

Химия Элементоорганических Соединений и Полимеров 2014

Химия Элементоорганических Соединений и Полимеров 2014

ИНЭОС РАН - 60 лет!

Институт элементоорганических соединений Российской академии наук (ИНЭОС РАН) был организован в 1954 году по инициативе академика А.Н. Несмеянова. В нём с самого начала предполагалось тесное сочетание исследований в различных областях – элементоорганической, физической и полимерной химии. Такой подход, по образному A.H. Несмеянова, создавал "точки роста" выражению технического прогресса. Так, на стыке органической и координационной химии появилось новое направление - химия металлоорганических соединений. Ученые ИНЭОС РАН внесли значительный вклад в развитие этой области и разработали её фундаментальные и прикладные аспекты. Работы на стыке элементоорганической химии и химии высокомолекулярных соединений привели к созданию неизвестных материалов c ранее полимерных неорганическими элементоорганическими цепями, а также к новым классам кардовых и сетчатых полимеров. Сочетание синтетической химии с теоретическими и экспериментальными методами физической химии способствовало установлению закономерностей строения, молекулярной динамики и реакционной способности полученных соединений.

Благодаря своим работам ИНЭОС РАН приобрел мировую известность и заслуженный авторитет. Здесь работали такие выдающиеся ученые как К.А. Андрианов, М.Е. Вольпин, М.И. Кабачник, А.И. Китайгородский И.Л. Кнунянц, В.В. Коршак, Д.Н. Курсанов, И.В. Обреимов, О.А. Реутов, Ю.Т. Стручков, Р.Х. Фрейдлина и многие другие. В настоящее время в Институте работает почти 500 научных сотрудников. Их исследования за последние 5 лет представлены в более чем 1800 научных статьях в ведущих российских и международных журналах.

Конференция «Химия Элементоорганических Соединений и Полимеров 2014» призвана обобщить результаты, полученные учеными института, в сравнении с наиболее яркими работами российских и зарубежных коллег.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

академик А. М. Музафаров – сопредседатель академик Ю. Н. Бубнов – сопредседатель Д. В. Алексанян – секретарь

| А. А. Аскадский | Я. С. Выгодский | А. А. Трифонов |
|-----------------|-----------------|-----------------|
| И. С. Ахрем | В. В. Киреев | О. А. Федорова |
| Ю. Н. Белоконь | В. И. Лозинский | А. Р. Хохлов |
| В. И. Брегадзе | В. И. Малеев | И. Т. Чижевский |
| П. М. Валецкий | В. С. Папков | 3. Б. Шифрина |
| В. Г. Васнев | А. С. Перегудов | Е. С. Шубина |
| Я. З. Волошин | В. И. Соколов | В. Б. Шур |

ПОЧЕТНЫЕ ЧЛЕНЫ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА

| академик Г. А. Абакумов | академик В. И. Минкин |
|--------------------------|-----------------------------|
| академик С. М. Алдошин | академик И. И. Моисеев |
| члкорр. В. П. Анаников | академик О. М. Нефедов |
| академик Н. Ф. Бакеев | академик И. А. Новаков |
| академик И. П. Белецкая | академик В. М. Новоторцев |
| академик А. А. Берлин | члкорр. А. Н. Озерин |
| академик В. М. Бузник | члкорр. Е. Ф. Панарин |
| академик А. Л. Бучаченко | академик О. Г. Синяшин |
| академик М. П. Егоров | академик К. А. Солнцев |
| академик И. Л. Еременко | члкорр. П. А. Стороженко |
| академик Н. С. Зефиров | академик В. А. Тартаковский |
| члкорр. А. Б. Зезин | академик Б. А. Трофимов |
| академик Е. Н. Каблов | члкорр. И. Л. Федюшкин |
| академик А. И. Коновалов | академик С. Н. Хаджиев |
| академик Н. Т. Кузнецов | академик А. Ю. Цивадзе |
| члкорр. В. Г. Куличихин | академик В. Н. Чарушин |
| члкорр. В. Ю. Кукушкин | академик О. Н. Чупахин |
| члкорр. А. В. Кучин | члкорр. В. П. Шибаев |
| академик В. В. Лунин | академик А. Е. Шилов |
| | |

ПРОГРАМНЫЙ КОМИТЕТ

| РАБОЧАЯ ГРУППА | | | |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|--|
| Я. С. Выгодский | О. А. Федорова | Е. С. Шубина | |
| В. В. Василевская | А. А. Трифонов | 3. Б. Шифрина | |
| В. И. Брегадзе | В. И. Лозинский | И. Т. Чижевский | |
| Ю. Н. Белоконь | В. А. Даванков | Н. А. Устынюк | |
| В. И. Малеев – председатель | | | |

| Н. В. Белкова | В. И. Малеев | Д. А. Сапожников |
|-----------------|-----------------|------------------|
| М. В. Герасимов | Д. С. Перекалин | 3. Б. Шифрина |

РАСПИСАНИЕ КОНФЕРЕНЦИИ

| | Понедельник 8 сентября | Вторник 9 сентября | Среда 10 сентября |
|-------|---------------------------|-------------------------|--|
| 09:30 | Открытие конференции | E. Meggers IL8 | А. Р. Хохлов IL16 |
| 10:00 | В. А. Даванков IL1 | О. Г. Синяшин IL9 | A. J. Welch IL17 |
| 10:30 | R. Poli IL2 | F. Winnik IL10 | K. Caulton IL18 |
| 11:00 | Кофе-брейк и стендов | вая сессия | |
| 11:50 | F. Svec IL3 | Е. С. Шубина IL11 | Л. М. Бронштейн IL19 |
| 12:20 | И. И. Пономарев IL4 | И. Т. Чижевский IL12 | А. Б. Колдобский IL20 |
| 12:50 | Д. Ф. Гришин IL5 | С. Н. Салазкин IL13 | А. Р. Кудинов IL21 |
| 13:20 | Обед | | |
| 14:20 | В. Ю. Кукушкин IL6 | С. Н. Чвалун IL14 | Ю. Г. Гололобов OL13 А. А. Назаров |
| 14:50 | А. С. Шаплов IL7 | А. П. Краснов IL15 | OL14 В. А. Крайкин OL15 |
| 15:20 | А. А. Трифонов OL1 | П. К. Сазонов OL6 | И. А. Черепанов OL16 |
| 15:40 | Б. А. Измайлов OL2 | В. И. Лозинский OL7 | М. А. Симонова OL17 |
| 16:00 | А. А. Пасынский OL3 | В. Е. Тихонов OL8 | А. А. Семиошкин OL18 |
| 16:20 | М. П. Шурыгина OL4 | Кофе-брейк | |
| 16:40 | С. И. Кучанов OL5 | Д. А. Чусов OL9 | А. Н. Лачинов OL19 |
| 17:00 | | С. В. Польщиков OL10 | Ю. Н. Бубнов IL22 |
| 17:20 | Фуршет | П. А. Панченко OL11 | — Закрытие |
| 17:40 | | Р. Р. Айсин OL12 | конференции |

СОДЕРЖАНИЕ

| ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ | 6 |
|-------------------------|-----|
| УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ | 27 |
| СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ | 46 |
| АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ | 298 |
| ИНФОРМАЦИЯ ОТ СПОНСОРОВ | 302 |

ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

IL1

PAST, PRESENT, AND FUTURE OF HYPERCROSSLINKED NETWORKS

V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa, L. A. Pavlova, Z. K. Blinnikova, A. V. Pastukhov, M. M. Il'in, S. E. Lyubimov, Yu. A. Davidovich

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS, Russia, 119991, GSP-1, Moscow V-334, Vavilov str. 28, INEOS E-mail: davank@ineos.ac.ru

As early as 1969 Davankov and Tsyurupa came up with an idea of preparing open-network-type rigid polymeric structures where numerous bridges-struts should maintain polymeric chains at a certain distance from each other in both swollen and dry states. In order to meet the latter condition, the network construction must be prepared in highly swollen state and acquire high rigidity. The first material of such type was hypercrosslinked polystyrene (HP). The general basic principle of preparation of HP network thus consists of intensive crosslinking of sufficiently long polystyrene chains in solution (or in a strongly swollen gel of a styrene-DVB copolymer) with numerous rigid bridges.

Figure 1. Principal scheme of hypercrosslinked polystyrene synthesis.

This approach results in obtaining uniformly crosslinked single-phase open-network polymers with developed intrinsic nanoporosity and unique ability to swell in any liquid and gaseous media. Noteworthy, HP is characterized by a non-typical physical state, it belongs neither to glassy, nor rubber-like polymers. Owing to particular structure and properties HP represents an excellent adsorbing material for large-scale purification and separation of organic or inorganic compounds, solid-phase extraction of trace components in analytical chemistry, as matrix for catalytically active nanocomposites, etc. Very impressive are the results of using hypercrosslinked polydivinylbenzene and polystyrene-type hemosorbents for efficient detoxification of blood. Quite unusual are newly prepared HP materials with ultimate crosslinking densities of up to 500% where each phenyl ring is involved into formation of five methylene bridges. These sorbents are black in color and strongly retain small polar molecules as urea and even mineral electrolytes. Monodispersed microbeads of HP can also be obtained for packing HPLC columns, but this technique still remains to be optimized.

Hypercrosslinked non-styrenic networks, i.e. polyvinylpyridine, polysilsesquioxane etc. can also be prepared but their properties are barely examined thus far.

V.A. Davankov, M.P. Tsuyrupa. Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials. Synthesis, Properties, Structure, and Application. Elsevier, 2010, 672p.

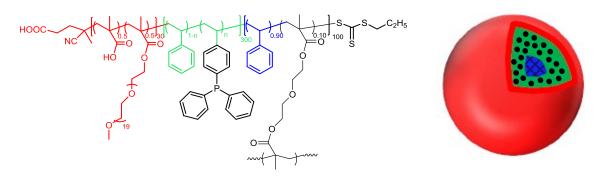
PRECISION POLYMER SYNTHESIS IN SUPPORT OF INNOVATIVE CATALYSIS

E. Manoury, ^a S. Chen, ^a F. Gayet, ^a R. Poli ^{a*}, X. Zang, ^b W. Zhang, ^b M. Lansalot, ^b F. D'Agosto, ^{b*} B. Charleux, ^b A. Cardozo, ^{a,c} C. Julcour, ^c J.-F. Blanco, ^c H. Delmas ^{c*}

^aLCC, 205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse, France. ^bUniversité de Lyon, LCPP Bat 308F, 43 Bd du 11 Novembre 1918, 69616 Villeurbanne, France. ^c LGC, 4 Allée Emile Monso, BP 84234, 31030 Toulouse Cedex 4, France.

E-mail: rinaldo.poli@lcc-toulouse.fr

Aqueous biphasic catalysis is a most convenient protocol for industry but is limited to the conversion of organic substrates with non zero water solubility when the catalyst is water soluble. The most famous example is the Ruhrchemie hydroformylation of propene catalyzed by Rh/TPPTS, which is not applicable to the less soluble higher olefins. Actively investigated stratagems include the use of additives (e.g. cyclodextrines), thermomorphic systems and micelles. The latter hold promise but are negatively affected by the formation of stable emulsions due to swelling, and catalyst loss at the water/organic interface. We propose an innovative solution consisting of core-cross-linked micelles to yield unimolecular amphiphilic core-shell catalytic nanoreactors. The presentation will highlight the synthesis and characterization of these nano-objects and their first catalytic application to the hydroformylation of 1-octene. Small organic molecules and the Rh precatalyst easily cross the hydrophilic polymer corona and interesting information was obtained on the intra- and interparticle Rh exchange dynamics. The 1-octene hydroformylation occurs efficiently in the core of the particles under aqueous biphasic conditions and the catalyst could be recycled several times by simple decantation with low Rh leaching.



¹ (a) R. Tudor and M. Ashley, *Platinum Met. Rev.*, 2007, **51**, 164-171. (b) R. Tudor and M. Ashley, *Platinum Met. Rev.*, 2007, **51**, 116-126.

This work was supported by the Agence National de la Recherche (project no. ANR-11-BS07-025-01).

HYPERCROSSLINKING: A NEW ROUTE TO POROUS POLYMER MONOLITHS WITH VERY LARGE SURFACE AREA

F. Svec

The Molecular Foundry, E.O. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720-8139, USA E-mail: fsvec@lbl.gov

The first generation of porous polymer monoliths emerged in the early 1990s. Their well known advantages included ease of the preparation, robustness, high permeability to flow, and mass transfer via convection. These features made them useful for the chromatographic separation of large molecules such as proteins, nucleic acids and synthetic polymers, and as supports for immobilized enzymes. However, these monoliths lacked mesopores. Therefore, they exhibited only a small extent of surface area. This problem then prohibited the polymerbased monolith from use for the highly efficient separations of small molecules. To avoid this weakness, we have developed and demonstrated the second generation monoliths prepared using method called hypercrosslinking developed by V.A. Davankov at INEOS in the late 1960s First, we hypercrosslinked poly(chloromethylstyrene-co-styrene-codivinylbenzene) monolithic polymers and obtained materials with a surface area as large as 600 m²/g that enabled the desired separation of small molecules. We also used two approaches to modulate the chemistry of these porous monolithic polymers: (i) chemical reactions of the hypercrosslinked polymers (2,3) and (ii) hypercrosslinking of copolymers containing functional styrene derivatives such as 4-acetoxystyrene and 4-methylstyrene (4). Recently, we used "plain" poly(styrene-co-divinylbenzene) monoliths and hypercrosslinked them with external crosslinkers including 4,4'-bis/chloromethyl)-1,1'-biphenyl, bis(chloromethyl)benzene, and dimethoxy-methane (5). Polymers with extremely large surface areas reaching up to 900 m²/g were obtained via hypercrosslinking precursor monolith polymerized for only 2.5 h. The chromatographic performance of monoliths modified using this new procedure was comparable with the performance obtained with monolithic polymers containing chloromethylstyrene. However, the optimization of the binary copolymer poly(styrene-co-divinylbenzene) precursor is simpler than that of ternary containing chloromethylstyrene. All our experiments were carried out with monoliths in capillary format (6) and thin layers (7).

- 1. V.A. Davankov, M.P. Tsurupa, Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials: Synthesis, Properties, Structure, and Applications. Elsevier, Amsterdam, 2011.
- 2. J. Urban et al. Anal. Chem. 2010, 82, 1621-1623.
- 3. J. Urban et al. J. Chromatogr. A 2010, 1217, 8212-8221.
- 4. F. Maya, et al. J. Chromatogr. A 2013, 1317, 32-38.
- 5. F. Maya, et al. Polymer 2014, 55, 340-346.
- 6. Y. Lv et al. Anal. Chem. 2012, 84, 8457-8460.
- 7. Y. Lv et al. J. Chromatogr. A 2013, 1316, 154-159.

ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНЫ ИНЭОС - из XX в XXI век

И. И. Пономарев

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: gagapon@ineos.ac.ru

Полигетероарилены (ПГА) — обширное семейство высокотехнологичных полимеров, содержащих чередующиеся ароматические и гетероциклические звенья, как в основной, так и боковой полимерных цепях. Школа академика В.В.Коршака стоит непосредственно у истоков этого важнейшего направления фундаментальных и прикладных исследований, начиная с 60-х годов XX века, когда в США, СССР, Англии и Франции начались работы по полициклоконденсации полифункциональных мономеров. ИНЭОС РАН занимал и занимает ведущие позиции в данной области, создав в XX веке выдающийся научный задел, который может и должен быть востребован в XXI веке высокотехнологичными и наукоемкими технологиями. Наиболее вероятными областями практического использования ПГА должны стать альтернативная энергетика, мембранные технологии, электроника, электротехника, авиационная и космическая отрасли.

В докладе будут рассмотрены далеко не все типы ПГА, синтезированные в ИНЭОС РАН, поскольку, это является предметом нескольких монографий [1-3]. В основу сообщения положен цикл работ, выполненных в лаборатории гетероцепных полимеров под руководством ближайшей соратницы В.В.Коршака — профессора С.В.Виноградовой, начиная с 70-х годов XX столетия и, лабораториях-продолжателях, руководимых профессорами В.А.Васневым, А.Л.Русановым и И.И.Пономаревым. Предполагается осветить проблемы синтеза, свойств и практической полезности ПГА

предполагается осветить проолемы синтеза, своиств и практической полезности III А следующих классов: полигексазоцикланов, полихиназолонов, полинафтоиленимидов, полинафтоиленбензимидазолов, полибензимидазолов, некоторых новых разновидностей лестничных и частично-лестничных ПГА.

- 1. В.В. Коршак Термостойкие полимеры. М., 1969. С. 411.
- 2. В.В. Коршак, Разнозвенность полимеров, М.:Наука, 1977, 301с.
- 2. С.В. Виноградова, В.А. Васнев. Поликондесационные процессы и полимеры. М.: Наука, 2000 -373 с.

CATALYTIC SYSTEMS BASED ON METALLOCOMPLEXES FOR PRECISION SYNTHESIS OF FUNCTIONAL POLYMERS

D. F. Grishin

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Gagarina Prospect, 23, 603950 Nizhny Novgorod, Russia, e-mail: grishin@ichem.unn.ru

More than 100 million tons of different homo- and copolymers or more than 20 kg per capita (!) are produced world-wide every year by means of conventional radical polymerization as the main methods of polymer synthesis. However, it's very difficult to achieve good control over macromolecular structure, molecular weight and molecular weight distribution during free radical polymerization because of free radicals are very active intermediates with dramatically short lifetime.

Providing a Controlled/Living Radical Polymerization (CLRP) is a possible solution of this problem. It is the most remarkable method for applying radical polymerization technique for precise polymer synthesis. The main direction of CLRP is Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) which is based on the use of organometallic species as catalysts. ATRP opens up new opportunities for obtaining well-defined polymeric architectures, inaccessible by other methods. In this report the complexes of ruthenium, iron, cobalt and some other metals were proposed as catalyst for obtaining precise polymers based on (meth)acrylic monomers.

The ruthenium compounds with carborane ligands were tested as catalysts for controlled radical polymerization of (meth)acrylic monomers. The polymerization preceded up to high monomer conversions (more than 80%) giving well-defined polymers with predicted molecular weights. The living nature of polymerization was proved by end-group analysis by MALDI-TOF mass spectrometry and by the results of post- and block-polymerization.

The influence of bis-[4,6-di-tert-butyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-o-iminobenzosemi-quinonato]cobalt(II) ($Co(ISQ-Me)_2$) on the radical polymerization of methyl methacrylate initiated by azobis(isobutyronitrile) or halogenated hydrocarbons (ethyl-2-bromoisobutyrate, CCl_4) in the presence of amines at 50-90°C was investigated. It was found that $Co(ISQ-Me)_2$ may as catalyst in ATRP process and trapping agent in Organometallic Mediated Radical Polymerization. The CLRP mechanism was confirmed by first-order of semilogarithmic plots of $ln([M]_0/[M])$ versus time, linear growth of molecular weight with conversion of monomer and synthesis of block copolymers.

Iron carbonyl complexes: [CpFe(CO)₂]₂, CpFe(CO)₂Cl, CpFe(CO)₂Br and Fe(0), in combination with various organohalide compounds were tested as the initiating systems in vinyl chloride (VC) and acrylonitrile (AN) polymerization provided at different temperatures (50-70°C). It was shown that such initiating systems allow conducting polymerization without self-acceleration up to high conversions. The molecular weight (M_n) of synthesized polyVC and polyAN increased in direct proportion to monomer conversion. The use of the synthesized polyVC as the macroinitiator led to the formation of post-polymer. Synthesis the block-copolymers with monomers of various activity (vinyl acetate, methyl methacrylate, acrylonitrile, styrene) of the basis of the synthesized polyVC was investigated. The systems based on iron complexes allowed to synthesize polyVC and polyAN in soft temperature conditions and to modify its properties.

The work was supported by Russian Foundation of Basic Researches (project N_2 14-03-00064a).

EVERYTHING NEW IS THE WELL-FORGOTTEN OLD. THE 1,3,5-TRIAZAPENTADIENE CASE

V. Yu. Kukushkin

Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, Universitetsky Pr. 26, 198504 Stary Petergof, Russian Federation kukushkin@VK2100.spb.edu

Despite their discovery more than a hundred years ago, the chemistry of 1,3,5-triazapentadienes (TAP), which comprise the class of nitrogen analogues of β -diketones, is much less developed as compared to the related oxygen-containing species. Unlike the other *N*-derivatives of β -diketones, such as β -iminoketones and β -diimines, TAPs bear one additional donor site at the central N atom, and recent DFT calculations indicated that these species possess an even greater potential for sequestering various metal centers (e.g., Cu^{II}, Zn^{II}, and Pd^{II}) than the related β -diketones. Until now, the experimental approaches to TAP metal complexes were poorly developed, in spite of the fact that some members of this family are known to exhibit useful properties.

$$\beta$$
-diketones β -iminoketones β -diimines β -diimines β -diimines

1,3,5-triazapentadienes

In the framework of our ongoing project on reactions of metal-activated nitriles and based on our interest in the chemistry of TAP transition metal complexes (see references below), we have elaborated novel general protocols for metal-mediated generation of TAP species. Neutral bis-chelated platinum(II)-TAP complexes were found to exhibit intensive phosphorescent properties. In addition, TAP-based metal complexes support weak interactions of small molecules (e.g., solvents) and allow the identification of unusual hydrogen- and halogen bondings. All these issues will be presented, along with a brief overview of the literature on excising TAP systems and their properties.

Publications from Kukushkin's group on (*i*) metal-mediated generation of TAP complexes: *Inorg. Chem.*, **52** (2013) 6378; **48** (2009) 8678; **48** (2009) 2583; **47** (2008) 3088; **44** (2005) 5152; **42** (2003) 7239; *Dalton Trans.*, 2008, 5220; *Chem. Eur. J.*, **13** (2007) 786; *JACS*, **126** (2004) 15040; (*ii*) phosphorescent properties of (TAP)Pt^{II} systems: *Inorg. Chem.*, **47** (2008) 11487; *Dalton Trans.*, 2006, 3798; (*iii*) weak molecular interactions supported by TAP species: *J. Phys. Chem.*, *A*, **117** (2013) 2827; *Dalton Trans.*, **41** (2012) 6922; *Crystal Growth & Design*, **10** (2010) 4839; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 4621.

The speaker is deeply indebted to his coworkers, first of all to Dr. P.V. Gushchin and Dr.Sc. N.A. Bokach, for their enthusiasm in developing the triazapentadiene project as well as for all stimulating discussions. Financial support from Russian Foundation of Basic Research (grants 12-03-00076 and 13-03-12411) and Saint Petersburg State University (research grant 12.38.781.2013; 2014–2016) is gratefully acknowledged.

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

<u>A. С. Шаплов</u>^a, Я. С. Выгодский^a, Е. И. Лозинская^a, Д. О. Понкратов^a, Frederic Vidal^б

^аИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия, ^бLaboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Interfaces (LPPI), Universite' de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay-Lussac, 95031 Cergy-Pontoise Cedex, France. E-mail: shaplov@ineos.ac.ru

Принимая во внимание уникальность свойств ионных жидкостей (ИЖ), введение их фрагментов в полимеры открывает пути к созданию новых полиэлектролитов, в которых сочетаются свойства как ИЖ, так и высокомолекулярных соединений. Проведен направленный синтез мономерных ионных жидкостей (МИЖ) с различным строением катиона и аниона, природой и количеством ионных центров, концентрацией функциональных групп, строением мостиковых фрагментов. Установленные зависимости между строением полиэлектролита, его T_c и ионной проводимостью позволили оптимизировать природу ионного мономера и синтезировать полимер с электропроводностью до 3×10^{-5} См/см (25°C) .

Изучено формирование плёнок полимеров, представляющих собой наполненные полувзаимопроникающие (полу-ВПС) полимерные сетки, содержащие ионогенные группы. Установлено, что оптимальное сочетание свойств, а именно, высокая проводимость и удовлетворительные прочность и эластичность ($\sigma = 1.3 \times 10^{-4}$ См/см (25°С), прочность при разрыве - 80 кПа, разрывное удлинение - 60%), демонстрируют полу-ВПС, полученные сополимеризацией ионного мономера - N-[2-(2-(2-(метакрилоилокси)этокси)-этокси)этил]-N-метилпирролидиний бис-(трифторметан-сульфонил)-имида с (ди)метакрилатами полиэтиленгликоля (ДМПЭГ и МПЭГ) в присутствии бутадиен-акрилонитрильного каучука, ИЖ и литиевых солей.

Показана возможность использования ПИЖ и наполненных ионных полу-ВПС в электрохимических устройствах различного назначения:

- 1. На основе полимерных ионных жидкостей (ПИЖ) и поли(3,4-этилен-диокситиофена) (ПЭДОТ) впервые созданы твердотельные тонкопленочные симметричные электрохромные устройства. ПИЖ выполняли функцию полимерного электролита. Полимерные электроды получали двумя способами: полимеризацией мономера ЭДОТ и формированием ионного сшитого сополимера в присутствии линейного ПЭДОТ. Преимуществами собранных электрохромных устройств являются быстрое время переключения (3,0 ÷ 4,5 c), высокий коэффициент эффективности окрашивания (390 ÷ 430 см²/Кл), удовлетворительный оптический контраст Δ Т (до 28,5%), способность работать в вакууме и высокая стабильность работы (не менее 1000 циклов переключения без изменения характеристик).
- 2. Наполненная ионная полу-ВПС в виде тонкой плёнки была испытана в качестве сепаратора в литиевых источниках тока. Собранный аккумулятор продемонстрировал 75 заряд-разрядных циклов при 40° C со средней удельной ёмкостью мА·ч/г (скорость заряда 7,8 μ A·ч).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-03-00343-а, 14-03-31953_мол_а и 14-03-00523_офи) и программы Европейской Комиссии (ЕС) по международному обмену ученых FP7- PEOPLE-2012-IRSES (код проекта 318873 «IONRUN»).

STEERING ASYMMETRIC CATALYSIS WITH METAL CENTROCHIRALITY

E. Meggers^{a,b}, H. Hao^a, L.-A. Chen^b, L. Gong^b

^aDepartment of Chemistry, Philipps-University Marburg, Hans-Meerwein-Straße, 35043 Marburg, Germany, ^bCollege of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China

E-mail: meggers@chemie.uni-marburg.de

This presentation will give an overview of recent contributions from the laboratories of the authors to exploit octahedral stereochemistry for the design of novel asymmetric catalysts.

1.) Metal-templated asymmetric "organocatalysts": 1,2 While the central transition metal serves as a structural ankerpoint and provides metal centrochirality, catalysis is mediated through the organic ligand sphere. Applications to asymmetric hydrogen-bond-mediated catalysis and chiral Brønsted base catalysis are provided.

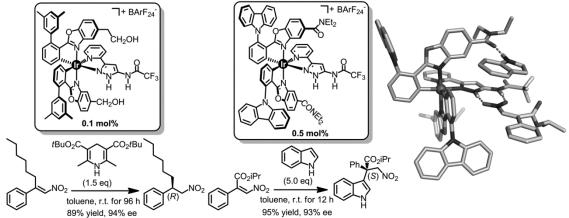


Fig. 1. Asymmetric hydrogen bonding catalysis with inert Ir^{III} complexes.

2.) Octahedral chiral-at-metal Lewis acid catalysts:³ In this design, the metal fulfills a dual function by coordinatively activating a substrate and at the same time serving as the sole source of chirality. Applications to asymmetric Michael additions and enolate chemistry are provided.

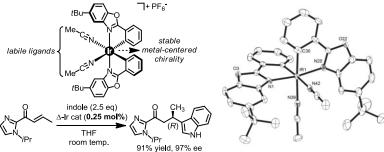


Fig. 2. Substitutionally labile yet configurationally stable chiral-only-at-metal Ir^{III} complex as asymmetric Lewis acid catalyst.

- 1. L.-A. Chen et al. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 10598-10601.
- 2. L.-A. Chen et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 14021–14025.
- 3. H. Huo et al. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 2990–2993.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА: ОТ МОЛЕКУЛЫ К НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ И ТЕХНОЛОГИЯМ

О. Г. Синяшин

Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, ул. Арбузова, дом 8, 420088, г. Казань, Республика Татарстан, Россия

THE SELF-ASSEMBLY OF AMPHIPHILIC POLYMERS IN WATER: WHAT HAVE WE LEARNED OVER THE LAST 30 YEARS?

F. M. Winnik*

Faculty of Pharmacy and Department of Chemistry, University of Montreal, CP 6128
Succursale Centre Ville, Montreal QC H3Z 3J7 Canada
WPI Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science,
1-1 Namiki, 1-1,Tsukuba, Ibaraki, 305-0044 Japan
Department of Chemistry and Faculty of Pharmacy University of Helsinki, A. I. Virtasen
Aukio 1, 00560 Helsinki Finland
E-mail: francoise.winnik@umontreal.ca

In the early 1990's, water-soluble polymers carrying a small number of long alkyl or perfluoroalkyl groups, known as associating polymers or hydrophobically-modified polymers, were intensely studied in industrial laboratories. This interest was driven by the growing emphasis on replacing oil-based industrial fluids by environmentally benign water-borne paints, coating fluids, or enhanced oil recovery fluids. It turned out that associating polymers added in minute amounts to water act as excellent thickeners, gelating, and viscosifying agents in industrial fluids as well as in foodstuff, cosmetics, and pharmaceutical formulations. The useful macroscopic functions of amphiphilic polymer are a consequence of the intra- and interpolymeric association of their hydrophobic substituents into small clusters. These hydrophobic domains are fragile and can be disrupted reversibly by external stimuli, such as heat, changes in solution pH or ionic strength. These phenomena led the way to the thriving field of responsive polymers, an important topic in contemporary fundamental and applied polymer science.

I will discuss current work in my group on the solution properties of amphiphilic derivatives of polysaccharides, poly(N-isopropylacrylamide), and poly(2-isopropyl-2-oxazoline) studied by scattering techniques, photophysics, microcalorimetry, and NMR spectroscopy (1, 2, 3).

- 1. X.P. Qiu et al. Polymer Chem. 2014, 5(11), 3656-3665.
- 2. E. Korchagina et al. Macromolecules 2013, 46(6), 2341-2351.
- 3. N. Morimoto et al. Chem. Commun. 2014, DOI, 10.1039/C4CC03199G

I am greatly indebted to my students and coworkers for their dedicated research efforts, especially Dr. X. P. Qiu who prepared several precisely designed polymers necessary for the studies I will discuss, and Dr. P. Kujawa and E. Korchagina for their thorough physicochemical studies of complex solutions.

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (Discovery Programme), the Canadian Foundation for Innovation, and the World Premier International Research Centre initiative (WPI) MEXT, Japan.

WEAK INTERACTIONS AND M-H BOND ACTIVATION

Elena Shubina, Natalia Belkova, Oleg Filippov, Lina Epstein

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, RUSSIA E-mail: shu@ineos.ac.ru

Proton transfer involving transition metal hydrides and/or heterolytic splitting of dihydrogen are important steps in many catalytic processes, including ionic hydrogenation and reduction of H⁺ to H₂. Being a weak interaction, hydrogen bonding is a good tool to probe the electron density distribution in the molecule ground state. At that its formation is a first, incipient step of proton transfer reaction. In this contribution we will discuss an important role, which hydrogen bonds play in the chemistry of transition metal hydrides. Transition metal hydrides can act as proton donors or proton acceptors in hydrogen bonding.[1- 4] Formation of M-H $^{\delta-\dots\delta^+}$ HA or M-H $^{\delta+}\dots$ B hydrogen bonds entails an additional polarization (repolarization) of an M-H bond and, thus, activates it (tunes its reactivity). At that M-H bonds are easier polarized and more reactive than C-H^{δ+} bonds of similar proton donating strength [3] or X-Y bonds of organic bases: proton transfer to or from transition metal hydrides takes place at substantially lower hydrogen bond formation energy.[3, 4] The reaction mechanisms and the possible types of potential energy profiles will be discussed on the basis of experimental and computational results[4,5]. The peculiarities of proton transfer between the two transition-metal hydrides with opposite polarities will be also considered. Formation of M-H^δ····δ+</sup>H-M' dihydrogen bond, detected only recently [6], precedes the proton transfer and formation of very unusual $\mu, \eta^{1:1}$ -H₂ species featuring an end-on coordination mode between the two transition metals. Such complexes could be regarded as models for the heterolytic H₂ splitting by transition metal based frustrated Lewis pairs. Finally the examples of the crucial role of weak solute-solvent interactions will be given to discuss the specific and non-specific solvent effects in proton transfer involving transition metal hydrides. Overall, the knowledge acquired opens the possibility for tuning the reactivity of hydride and dihydrogen complexes and for governing the reaction pathway.

- 1. E. Shubina, *The Silver/Gold Jubilee International Conference on Organometallic Chemistry Celebratory Book*, First Edition. Ed.: A. J. L. Pombeiro. John Willey & Sons, Inc. **2014** chapt.8, 97
- 2.V. A. Levina, J. Am. Chem Soc., 2006, 128, 3486
- 3. V. A. Levina, J. Am. Chem Soc., 2010, 132, 11234
- 4. G.A. Silantyev,. Inorg. Chem. 2013, 52, 1787
- 5. O.A. Filippov, ChemPhysChem 2012, 13, 2677
- 6. 7. V. A. Levina, Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 6, 1367

This work was supported by the RFBR (No 14-03-00594) and by Division of Chemistry and Material Sciences of RAS.

СТЕРЕОХИМИЧЕСКИ НЕЖЕСТКИЕ МЕТАЛЛАКАРБОРАНОВЫЕ КЛАСТЕРЫ – ОСНОВА ДЛЯ МЕТАЛЛАКАРБОРАНОВОГО КАТАЛИЗА

И. Т. Чижевский

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия

Направленно синтезированы ди- и моноуглеродные металлакарборановые кластеры платиновой группы металлов (Rh, Ir, Ru, Os) с лигандами различного типа (циклические и ациклические π-диен/диенильные и π-аллильные терминальные и мостиковые гидриды, фосфины/дифосфины и др.), большинство из которых проявляют динамические свойства в растворах и/или обладают склонностью к внутримолекулярным перегруппировкам. Строение стереохимически нежестких комплексов в твердом состоянии и растворах изучено с применением современных физических методов (низкотемпературный РСА, динамический ЯМР на разных ядрах, методы двумерной спектроскопии ЯМР). В работе исследованы процессы, связанные с внутримолекулярной динамикой кластеров. Обсуждаются: (а) экзо-нидо-жлозо перегруппировка и Н/Н внутримолекулярный обмен терминальных МН₂ и мостиковых $\{B-H\}_2$ М атомов водорода в экзо-нидо-металлакарборанах²; (б) процессы миграции металлсодержащих группировок по карборановому остову и треугольным граням в комплексах с 2-х электронными, 3-х центровыми связями В-Н...М³; (в) процессы агостического водорода в металлакарборанах с циклическими и миграции лигандами^{4,5}; ациклическими (L) процессы структурной перегруппировки карбоциклических лигандов в комплексах с агостической С-Н...М связью и (д) низкотемпературные полиэдрические перегруппировки, происходящие металлакарборанах с изменением положения остовных углеродных атомов и заместителей в карборане относительно друг друга .

В докладе приводятся примеры совместно исследованных каталитических процессов, в которых металлакарборановые кластеры выступают в качестве катализаторов или их прекурсоров⁸⁻¹⁰.

- 1. I. T. Chizhevsky Coord. Chem. Rev. 2007, 251, 1590-1619.
- 2. E. V. Balagurova et al. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 3745-3753.
- 3. I. V. Pisareva et al. Inorg. Chem., 2004, 43, 6228-6237.
- 4. A. V. Safronov et al. J. Organomet. Chem., 2003, 680, 111-123.
- 5. A. V. Safronov et al. Organometallics, 2004, 23, 4970-4979.
- 6. А. В. Сафронов и др. Изв. АН, Сер. хим., 2004, 1875-1879.
- 7. A. V. Safronov et al. Organometallics, 2005, 24, 2964-2970.
- 8. L. S. Alekseev et al. Organometallics, 2011, 30, 1942-1950.
- 9. I. D. Grishin et al. Inorg. Chem., 2011, 50, 7574-7585.
- 10. K. I. Galkin et al. Organometallics, 2012, 31, 6080-6084.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ Π -8 Президиума РАН и РФФИ (проект 12-03-00102).

СТАНОВЛЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В ИНЭОС И СОЗДАНИЕ НОВОГО НАПРАВЛЕНИЯ - СИНТЕЗ КАРДОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

С. Н. Салазкин а, В. В. Шапошникова

^а Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия

^b Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, проспект Октября, д. 71, 450054, Уфа, Россия E-mail: snsal@ineos.ac.ru

Пионерские исследования Карозерса пробудили огромный интерес к изучению поликонденсации и они были инициированы П.П. Шорыгиным в ИОХе, в котором в 1938 году была организована лаборатория высокомолекулярных соединений (с 1954 года лаборатория в составе ИНЭОС). Особенно необходимо отметить исследование синтеза полиамидов, выполненное в 1938-1941 гг.. С.Р. Рафиковым. Широкие исследования поликонденсации, выполнявшиеся в лаборатории высокомолекулярных соединений под руководством В.В. Коршака, несмотря на большие трудности военных и послевоенных лет привели к новым ценным результатам в области исследования поликонденсации, в том числе в области синтеза сложных полиэфиров и полиамидов. В середине 50-х годов были синтезированы полиарилаты (В.В. Коршак и С.В. Виноградова), а в 1960-1961 гг.. - кардовые полиарилаты (В.В. Коршак, С.В. Виноградова и С.Н. Салазкин) и развитие этих исследований привело к созданию нового направления – химии кардовых полимеров. В результате исследований школы В.В. Коршака в 60-70-ые годы были синтезированы впервые кардовые полимеры многих классов, прежде всего в лаборатории гетероцепных полимеров, возглавляемой С.В. Виноградовой: полиарилаты (С.Н. Салазкин, Л.А. Беридзе, В.А. Панкратов), ароматические простые полиэфиры (С.Н. Салазкин, А.А. Кульков) и для сравнения полимеризационные полимеры (прежде всего, полиметилиденфталид; С.Н. Салазкин, Г.Ш. Челидзе), полиамиды и полиимиды (Я.С. Выгодский), полиоксадиазолы и полиариленэфиркетоны (Д.Р. Тур), полиангидриды (В.А. Васнев); а также в других подразделениях учениками В.В. Коршака: фенолформальдегидные полимеры (В.А. Сергеев, В.К. Шитиков), полибензоксазолы (Г.М. Цейтлин, А.И. Павлов, С.Н. Забельников), полибензимидазолы (А.А. Изынеев).

В дальнейшем был разработан принципиально новый подход к синтезу кардовых фталидсодержащих полимеров, основанный на использовании в поликонденсации псевдохлорангидридов, приведший к получению кардовых полимеров нового типа. Наиболее ценные полимеры получены селективной каталитической поликонденсацией, протекающей по механизму реакции электрофильного замещения (ИХ БФ АН СССР, С.Р. Рафиков, С.Н. Салазкин, М.Г. Золотухин, В.А. Ковардаков и др.).

Более подробное исследование синтеза полиариленэфиркетонов (в том числе кардовых) поликонденсацией, протекающей по механизму реакции нуклеофильного замещения (С.Н. Салазкин, В.В. Шапошникова), привело к синтезу кардовых полимеров с уникальным сочетанием высокой температуры стеклования и механических свойств (особенно удельной ударной вязкости).

Исследования в УНЦ РАН (А.Н. Лачинов) показали, что фталидсодержащие полимеры, особенно полидифениленфталид и гомо- и сополиариленэфиркетоны, обладают многими свойствами, ценными для электроники и радиотехники.

БИОСОВМЕСТИМЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ: ОТ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ К КРУПНОТОННАЖНОМУ ПРОИЗВОДСТВУ

С. Н. Чвалун

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

Биоразлагаемые и биосовместимые полимеры широко используются как медицине (средства доставки, хирургические нити и штифты), так и для производства экологически чистой упаковки, одноразовых изделий и т.п. Полилактид один из немногих полимеров, стереохимическая структура которого может быть легко модифицирована за счет контролируемого изменения соотношения L- и D- изомеров, с получением аморфного или кристаллического высокомолекулярного полимера. Используемые в настоящее время промышленные методы производства полилактида не позволяют добиться достаточно низкой стоимости этого полимера, что препятствует его массовому использованию. Показано, что варьируя оптическую чистоту мономера и температурно-временной режим полимеризации, можно получать различные по своим физико-химическим свойствам образцы полилактида: от высокоэластичных волокон до твердых пленок. Для создания полимерных и композиционных матриксов с заданной морфологией и комплексом свойств были разработаны и применены различные методы: электроспиннинга, сублимационной сушки, совмещенные с иммобилизацией активных соединений, лекарственных средств, факторов роста и Введение различных активных соединений в полимерную матрицу позволяет придать получаемым материалам широкий спектр функциональных свойств (антимикробные, гемостатические, ростостимулирующие). Примененные подходы и методы позволили получать материалы широкого биомедицинского применения, в частности, для покрытий на раны и ожоги, исключающих образование рубцов и шрамов, гемостатирующих губок и тампонов, наноструктурированных матриц для тканеинженерных конструкций, пригодных для коррекции и восстановления различных органов и тканей при разнообразных заболеваниях и травмах.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА САМОСМАЗЫВАНИЯ – НАЗРЕВШАЯ ЗАДАЧА ТРИБОХИМИИ ПОЛИМЕРОВ

А. П. Краснов^а, А.В. Наумкин^а, Д. И. Буяев^б, О.В. Афоничева^а, А.С. Юдин^а

^аИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия. ⁶ООО «ОВИТЭК» E-mail: krasnov@ineos.ac.ru

Способность к самосмазыванию является уникальным свойством полимерных твердых тел, зависящим от их химического строения и комплекса физических показателей. В литературе этот показатель трибологии-механики с середины XX века связывают со способностью политетрафторэтилена «переноситься» металлическую контрповерхность, образуя пару с низким показателем коэффициента трения. В докладе на основе обширных трибохимических исследований это явление рассмотрено как свойство, присущее большому отряду полимеров. При изучении методами массспектрометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) трения сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), фенолоформальдегидных полимеров, полиимидов, полифенилхиноксалинов, полиариленэфиркетонов и др. по стальному контртелу было показано, что первичными актами взаимодействия во всех случаях являлись деструктивные процессы в полимерах, причем в некоторых случаях образующиеся продукты играют роль «трибохимической смазки». Полученные результаты не оставляют сомнения в том, что при трении не происходит «механический» перенос полимера на контрповерхность.

Исследования методом РФЭС поверхностей ряда полимеров и металлов на различных этапах трения показали, что первичными актами взаимодействия являются сложные процессы, приводящие к модификации поверхности металла, а в ряде случаев и к образованию железо-содержащих элементоорганических фрагментов. В зависимости от строения полимеров период «модификации» имеет химического температуру и продолжительность, составляя, например, для СВМПЭ – 20 мин, а для фенолоформальдегидных полимеров - около 3 мин. Изменения в процессе модификации практически не отражаются на весе образцов, но резко сказываются на свойствах поверхности, приводя к значительному увеличению краевого угла смачивания. Полученные результаты способствовали поиску новых трибоокислительных стабилизаторов, что важно для создания материалов медицинской трибологии. Анализ методом РФЭС трения полимерной сетки – фф-полимера показал четко выраженный окислительный характер взаимодействия полимера со сталью, так, что за первые несколько минут трения количество кислорода на стальной поверхности увеличилось почти в два раза. Модификация поверхности способствует интенсивному окислению полимера и его быстрому изнашиванию, что требует создания специальных трибоокислительных стабилизаторов. На примере различных полимерных структур самосмазывание представляет собой результат показано, что сложных трибохимических процессов модификации стальной поверхности и не является продуктом «механического переноса» полимера.

В докладе приводятся данные о практическом применении материалов, разработанных на основе исследований трибохимических процессов в полимерах.

УСПЕХИ В КОМПЬЮТЕРНОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

А. Р. Хохлов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, 119991, Москва, Россия Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: khokhlov@polly.phys.msu.ru

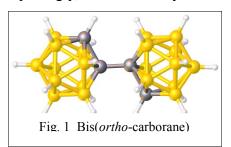
В докладе будет представлен обзор достижений в области моделирования структуры и динамики полимеров на современных суперкомпьютерах. В частности, будут рассмотрены следующие задачи: дизайн последовательностей в функциональных сополимерах, моделирование самоорганизации в полимерных системах (включая ультратонкие наноструктурированные пленки и биоинспирированные молекулярные гибриды), моделирование нанокомпозитных материалов (включая термо- и реактопласты), моделирование мембран и химических реакций в топливных элементах. Используемые методы моделирования: классическая молекулярная динамика, реакционная молекулярная динамика, диссипативная динамика частиц, методы самосогласованного среднего поля, динамический функционал плотности, квантовая молекулярная динамика, Монте-Карло, RISM, мультимасштабное моделирование.

TWO CLUSTERS ARE BETTER THAN ONE: DEVELOPING THE CHEMISTRY OF BIS(CARBORANES)

A. J. Welch^a, G. Sivasubramaniam, W. Y. Man, A. P. Y. Chan, D. Ellis

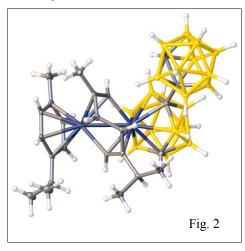
Institute of Chemical Sciences, Heriot-Watt University, Edinburgh EH14 4AS, UK E-mail: a.j.welch@hw.ac.uk

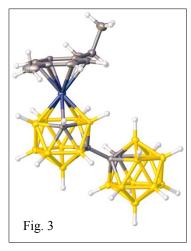
At 52 years old the chemistry of carboranes¹ is only slightly younger than the A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds and consequently it is often regarded as a mature field.² Bis(carboranes), e.g. Fig. 1, in which two carborane clusters are connected by a single C–C, C–B or B–B bond, also have a long history³ but, somewhat surprisingly, their chemistry is in comparison very poorly developed.



This talk will summarise some of our recent results in developing the chemistry of bis(carboranes), particularly bis(ortho-carborane). In two areas, reduction/metallation and decapitation/metallation, the talk will focus on the sometimes surprising differences in the chemistries of bis(carboranes) and carboranes, including in the former area the formation of a compound in which an aromatic C–C bond has been cleaved under ambient

conditions (Fig. 2),⁴ and in the latter area some examples of unusual isomers and isomerisations (e.g. Fig. 3). Finally, some very recent research being developed in collaboration with Igor Sivaev will be described that uses bis(*ortho*-carborane) to capture both transition-metal and main group fragments, the latter building upon initial studies done in the A. N. Nesmeyanov Institute in the late 1970s.⁵





- 1. First reference: T. P. Onak, R. E. Williams and H. G. Weiss, J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 2830.
- 2. R. N. Grimes *Carboranes 2nd Ed*. Academic Press, Oxford, UK, 2011.
- 3. J. A. Dupont and M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 1964, 86, 1643;
- 4. D. Ellis, D. McKay, S. A. Macgregor, G. M. Rosair and A. J. Welch, Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49, 4943.
- 5. A. I. Yanovsky, N. G. Furmanova, Yu. T. Struchkov, N. F. Shemyakin and L. I. Zakharkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1979, 1523.

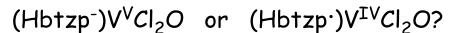
This work was supported in part by the Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC), UK, under project EP/I031545/1.

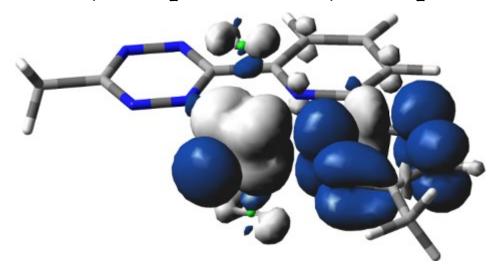
PUTTING TO WORK REDOX ACTIVE LIGANDS FOR TRANSITION METAL ORGANOMETALLIC CHEMISTRY

K. G. Caulton

Indiana University

This talk will explore the idea that ligands have until now been lazy, passive spectators and that we should expect more from them: storage of redox equivalents. The electronic characteristics of a number of nitrogen heterocycles, chosen to be robust in the anticipated catalytic chemical reaction environment, are analyzed for their potential to support reduction or, in other cases, oxidation. This leads to the provocative idea that a ligand, typically thought of as simply a Lewis base donor, can be an oxidizing agent or a reducing agent when it encounters a metal of appropriate complementary character. Once the metal ligand assembly is charged with, for example, reducing equivalents, then the question of "where are those electrons?" must be explored, both experimentally and computationally. Finally some examples testing whether these "electron shuttles" can accomplish challenging transformations with normally refractory substrates will be discussed, together with the possibility of accompanying *proton transfer* for proton responsive ligands. Examples will be chosen from among the metals iron, copper, vanadium and ruthenium. The use of x-ray photoelectron spectroscopy will be discussed for its potential to serve as the elusive, but highly desirable, "oxidation state-ometer."





MAGNETICALLY RECOVERABLE NANOCATALYSTS: SYNTHESIS, STRUCTURE, AND PROPERTIES

L. M. Bronstein^{a,b,c}

^aA.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, 28 Vavilova St., Moscow 119991, Russia. ^bIndiana University, Department of Chemistry, 800 E. Kirkwood Av., Bloomington, IN 47405, USA. ^cKing Abdulaziz University, Department of Physics, Jeddah, Saudi Arabia.

E-mail: lybronst@indiana.edu

Magnetically recoverable catalysts attracted considerable attention due to combination of catalytic properties with easy catalyst recovery from reaction mixtures and their repeated use. Magnetically recoverable catalysts allow conservation of energy, more environmentally friendly processes and cheaper target products. Normally, these catalysts consist of functionalized magnetic nanoparticles (NPs). Among various magnetic materials, magnetite and maghemite are often preferred due to their strong magnetic response and stability in ambient conditions. Functionalization of these NPs can be carried out in several ways involving surfactants, polymers, or other functional capping molecules. One of the approaches is the post-syntheses functionalization, i.e., iron oxide NPs are first synthesized and then functionalized either by ligand exchange reaction or by placement of polymer chains on the nanoparticle surface. The other method is direct formation of magnetic NPs in the presence of functional ligands followed by incorporation of catalytic species in the ligand shells.

In this talk I will discuss both methods of magnetic NP functionalization as well as their advantages and disadvantages. Formation of magnetically recoverable catalysts and their catalytic properties will be also discussed. The post-synthesis functionalization allows one to employ monodisperse magnetic NPs synthesized in optimal conditions and in general, it is a robust procedure, however, it is difficult to control the distribution of functional ligands on the NP surface. The direct NP synthesis in the presence of functional ligands allows uniform distribution of functional capping molecules on the NP surface. Figure 1 shows an example of such magnetically recoverable catalyst based on the third generation polyphenylenepyridyl dendrimer and containing Pd NPs. These capping molecules lead to the formation of ferrimagnetic multicore mesocrystals with an ambient blocking temperature, allowing easy magnetic switching.

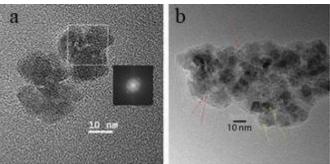


Figure 1. High resolution transmission electron microscopy images of multicore magnetite mesocrystal (a) and the magnetically recoverable catalyst (b). Inset in (a) shows a Fast Fourier Transform image. In (b) smaller particles represent Pd NPs (red arrows), while larger particles are the iron oxide NPs (yellow arrows).

1-ГАЛОГЕН-2-ТРИФТОРАЦЕТИЛАЦЕТИЛЕНЫ -НОВЫЕ УНИВЕРСАЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

А. Б. Колдобский, В. Н. Калинин, О.С.Шилова, И. А. Годовиков

Институт Элементоорганических Соединений РАН им. А. Н. Несмеянова, 119991, Москва, ул. Вавилова 28, Россия E-mail: andikineos@rambler.ru

Нами разработан общий препаративный метод получения ранее неизвестных 1-галоген-2-трифторацетилацетиленов (3), позволяющий синтезировать данные соединения в количествах до нескольких десятков граммов. На первой стадии проводится трифторацетилирование бис(триметилстаннил)ацетилена (1), после чего образующийся кетон (2) галогенируется (схема 1).

Соединения (3) являются чрезвычайно активными диенофилами в реакции Дильса-Альдера, а также обладают необычной способностью в отсутствие освещения и катализатора вступать в орбитально запрещенную реакцию [2+2]-циклоприсоединения с простыми алкенами (схема 2).

$$X-C \equiv C-COCF_3 + R^1CH_2$$

$$R^2 \longrightarrow CHR^3 \longrightarrow R^3 \longrightarrow X$$

$$R^3 \longrightarrow X$$

$$Cxema 2$$

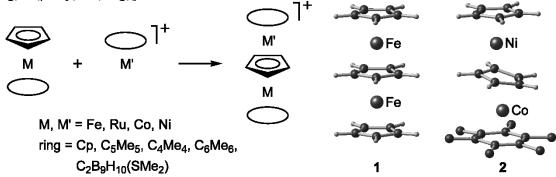
Циклобутены (4) являются универсальными гетероциклизующими реагентами и открывают доступ к ранее неизвестным трифторметилированным циклогетеробутаренам (5,6) (схема 3).

ТРЕХПАЛУБНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С МОСТИКОВЫМ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫМ ЛИГАНДОМ: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

А. Р. Кудинов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: arkudinov@ineos.ac.ru

В 1987 г. мы сообщили о синтезе первых μ -пентаметилциклопентадиенильных трехпалубных комплексов металлов подгруппы железа $[Cp^*M(\mu-Cp^*)M'(C_5R_5)]^+$ (M, M' = Fe, Ru, Os) [1]. Эти соединения были получены в результате стэкинга декаметилметаллоценов с катионными частицами $[M(C_5R_5)]^+$. Используя реакции электрофильного стэкинга нам удалось также синтезировать ряд трехпалубных комплексов с двусторонне связанным незамещенным циклопентадиенильным лигандом $[(ring)M(\mu-Cp)M'(ring)]^+$:



Например, фотохимическая реакция ферроцена с $[CpFe(C_6H_6)]^+$ привела к родоначальному трехпалубному катиону $[CpFe(\mu-\eta^5:\eta^5-Cp)FeCp]^+$ (1), а реакция никелоцена с $[Co(C_6Me_6)_2]^+$ – к несимметричному кобальто-никелевому катиону $[CpNi(\mu-\eta^3:\eta^3-Cp)Co(C_6Me_6)]^+$ (2) [2]. Следует однако отметить, что комплексы с незамещенным мостиковым Cp-лигандом обладают низкой стабильностью, что затрудняет их исследование с помощью метода PCA. К счастью, DFT-расчеты полезны как для идентификации этих соединений, так и для понимания их строения и природы связи. Например, катион 1 имеет лишь один синглет в спектре PCA в спектре PCA и согласуется с очень близкими PCA и PCA и PCA протонов мостикового и терминальных колец, рассчитанными на уровне PCA в PCA и P

Согласно данным метода разложения энергии на уровне BP86/TZ2P, стабильность трехпалубных комплексов металлов подгруппы железа $[CpM(\mu\text{-}Cp)MCp]^+$ возрастает в ряду: Ru < Fe < Os < Hs. Притягивающие взаимодействия между фрагментами MCp2 и $[MCp]^+$ имеют преимущественно ковалентный характер (55%). Основной вклад в ковалентное связывание вносит π -донирование (49–59%), а вклады σ -донирования и обратного донирования δ -типа составляют 15–25% и 25–28%, соответственно. Интересно, что стэкинг пентаметилметаллоценов CpMCp* (M = Fe, Ru) с частицами $[M(ring)]^+$ происходит по незамещенному кольцу, что объясняется ростом стерического отталкивания в случае стэкинга по Cp*-кольцу (4 ккал моль $^{-1}$ в случае железа).

- 1. A. R. Kudinov et al. J. Organomet. Chem. 1987, 336(1-2), 187-197.
- 2. A. R. Kudinov et al. *H*36. *AH. Cep. xum.* 1999, (4), 798–799; 1999, (7), 1364–1367.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

OL1

АЛКИЛЬНЫЕ, ГИДРИДНЫЕ И АЛКИЛ-ГИДРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ N,N-, N,N,N-, N,N,O- И N,N,S-ЛИГАНДАМИ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СЕЛЕКТИВНАЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ С-Н АКТИВАЦИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ГИДРОАМИНИРОВАНИЯ, ГИДРОФОСФИНИРОВАНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

<u>А. А. Трифонов</u>, Д. М. Любов, А. А. Кисель, А. О. Толпыгин, В. Ю. Радьков, Т. В. Махрова

Институт металлорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, ул. Тропинина, д. 49, 603950, Нижний Новгород, Россия E-mail: trif@iomc.ras.ru

Синтезирован и охарактеризован ряд бис(алкильных), смешанноалкильных, катионных алкильных, алкил-арильных, алкил-бензильных и алкил-гетероалкильных комплексов редкоземельных металлов, содержащих различные полидентатные n,n-, n,n,n-, n,n,o- и n,n,s-лиганды. Проведено сравнительное исследование реакционной способности различных связей М-С и обнаружено, что в зависимости от природы реагента все реакции протекают исключительно селективно по $M-C(sp^3)$ или $M-C(sp^2)$ связи. На комплексов бисалкильных иттрия И лютеция, координированных амидопиридинатным лигандом с бензтиофенильным заместителем в положении 6 пиридинового обнаружена кольца, реакция селективного раскрытия бензтиофенильного фрагмента, приводящая К образованию моноалкильных производных, содержащих амидотиолятный фрагмент. Синтезирован ряд новых гидридных и алкил-гидридных комплексов редкоземельных металлов, исследовано их строение, поведение в растворе и реакционная спосбрость.

На основе полученных бисалкильных комплексов редкоземельных металлов, содержащих полидентатные амидинатные и амидопиридинатные лиганды, разработаны высокоэффетивные каталитические системы полимеризации изопрена, позволяющие проводить процесс с высокими скоростями при комнатной температуре и добиваться высокой степени его регио-, и стереоселективности, а также контроля над молекулярно-массовыми характеристиками образующихся полимеров.

Металлациклические алкильные комплексы иттрия и лютеция проявили высокую активность в катализе реакций межмолекулярного гидроаминирования и гидрофосфинирования неактивированных алкенов, позволяя проводить их в мягких условиях со стопроцентной селективностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-13-00742).

НОВЫЕ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛАСТОМЕРЫ. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ

Б.А. Измайлов^a, Qi Shicheng^b, Г.Д. Маркова^a, В.А. Васнев^a

^a Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, ул. Вавилова, д. 28, Москва, Россия

^b Beijing University of Chemical Technology, Beijing, China izmailov38@yandex.ru

Разработан способ получения новых полиорганосилоксановых эластомеров с 1,7-бис(диметилсилилметил)-м-карборановыми звеньями конденсацией 1,7-бис(гидроксидиметилсилилметил)-м-карборана с бис(диметиламино)диорганосиланами и -силоксанами:

где $R = CH_3$, C_6H_5 , $CH_2=CH$, H, $CF_3CH_2CH_2$; x = 1-80

Варьирование длины диорганосилоксанового блока между 1,7-бис(диметилсилилметил)-м-карборановыми звеньями и природы органических радикалов у атомов кремния дает возможность изменять в широких пределах физикомеханические свойства и температуру стеклования полимеров от -40 до -122 0 C.

Новые полимеры обладают высокой термостойкостью. Так, температуры начала разложения и температуры, при которых отмечены максимальные потери массы, лежат в узких интервалах температур: на воздухе при 340-380 и 430-570 С соответственно.

Получены новые вулканизаты, содержащие на 100 вес. частей полимера 30 вес. частей диоксида кремния или силиката магния и установлено, что первые имеют более высокие начальные механические свойства, чем вторые.

Определена зависимость механических свойств вулканизатов от температуры и установлено, что при достижении температуры, близкой к температуре стеклования полимера, модуль упругость вулканизата и его предел прочности при растяжении возрастают, а относительное удлинение падает.

CHEMICAL DESIGN OF CHALCOGEN-CONTAINING ORGANOMETALLIC CLUSTERS

A.A. Pasynskii, Yu.V. Torubaev, I.V. Skabitsky, S.S. Shapovalov, A.V. Pavlova

N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, Russia aapas@rambler.ru

The chalcogen-containing organometallic complexes were used as ligands to complexes of different transition metals (M). X-Ray analyses data showed the common features: a) sharp shortening (from 0.15 to 0.3 A) of formally ordinary M-E bonds (E = S, Se, Te) and M-P bonds[1] compared to the covalent radii sum (CRS) [2]; b) electron-compensating rearragment of clusters.

1. The coordination of CpFe(CO)₂TePh as ligand:

2. The cyclization of CpFe(CO)₂TeFc:

3. The coordination and transmetallation of $[CpMn(CO)_2]_2E_2$ (E = S, Se, Te)

$$[CpMn(CO)_{2}]_{2}(E_{2}) \xrightarrow{Cr(CO)_{5}(THF)} [CpMn(CO)_{2}]_{2}(E_{2})[Cr(CO)_{5}]_{2}$$

$$(PPh_{3})_{2}Pt(Ph_{2}C_{2})$$

- [1]. A.A. Pasynskii, Russ. J. Coord. Chem., 2011, Vol. 37, No. 11, p. 801
- [2]. Cordero, B., Gomez, V., Platero-Prats, A.E., et al., Dalton Trans., 2008, p. 2832

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА С ОПТИЧЕСКИ УПРАВЛЯЕМЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ О-ХИНОН(МЕТ)АКРИЛАТОВ

М.П. Шурыгина, Н.А. Леньшина, М.В. Арсеньев, С.А. Чесноков, Г.А. Абакумов

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН ул. Тропинина, 49, 603950, Нижний Новгород, Россия, E-mail: shurygina mp@mail.ru

Одной из проблем синтеза металлосодержащих полимеров является получение градиентных гетерометаллических полимеров. Вариантом решения является создание заданного градиента концентрации в объеме материала лигандов с различной хелатирующей способностью. Для данных целей подходящим структурным блоком полимерного материала являются реакционно-способные о-бензохиноны. редокс-состояния Фотолитическим лиганда. изменением именно. фотовосстановлением о-бензохинонов до пирокатехинов, можно варьировать способ введения, количество и природу металла в полимере. Был синтезирован о-бензохинон, метакрилатной функционализированный группой, 2,5-ди-трет-бутил-3,4диоксициклогекса-1,5-диенил метакрилат (QMEG) активный в реакции полимеризации. Найден оптимальный для получения полимерных пленок состав композиции, содержащей МЭГ: ДМПЭГ-550 (1:1) и 1,6 масс.% QMEG. Установлено, что охиноновый фрагмент в молекулах QMEG и поли-QMEG под действием видимого света восстанавливается до пирокатехина, как в растворителе, так и в полимерном слое. При этом донором водорода может быть молекула QMEG, или введённого амина (пзамещенные N,N-диметиланилины). При неоднородном облучении полимерного слоя на основе ОМЕС в полимере формируется также неоднородное распределение пирокатехиновых и хиноновых фрагментов Исследованы два варианта избирательного такие полимерные слои. Первый введения металлов В формирование металлокомплексов на облучённых участках слоя по реакции фотогенерированных пирокатехинов с солями металлов. Данный способ реализован с использованием солей Мо, V и Fe. Разработаны методики введения ионов металла из водных растворов в облучённые участки такого полимера с образованием в объёме слоя полимерных металлокомплексов. Установлено, что концентрация металлокоплексов в слое увеличивается с ростом времени облучения. При этом экспозиционная характеристика имеет период индукции и насыщения. Второй вариант - синтез металлокомплексов на необлучённых участках слоя хинонсодержащего полимера по реакции окислительного присоединения хиноновых фрагментов с металлоорганическим соединением реализован с использованием трифенилсурьмы. Показано, что на необлучённом участке такого слоя, помещённого в раствор SbPh₃ в ТГФ идёт реакция о-хиноновых фрагментов полимера SbPh₃. При этом, образующиеся полимерные сурьмусодержащие катехолатные комплексы, находящиеся в объеме полимерной матрицы обладают свойством многократного обратимого присоединения кислорода. Таким образом, в ходе работы было показана возможность на одном участке плёнки сополимера введения в структуру полимера двух различных металлов на основании комплексообразования фрагментов механизмов о-бензохиноновых сополимера и продуктов их фотовосстановления - пирокатехиновых фрагментов сополимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-97064-р поволжье а, 13-03-12225-офи м, 14-03-31256-мол а, 14-03-31361 мол а).

OL₅

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

С.И. Кучанов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: kuchanov@orc.ru

Любой образец синтетического полимера состоит из огромного набора разнообразных макромолекул, отличающихся числами мономерных звеньев разных типов и способом их соединения. Так, число изомеров во многих реальных сополимерах может превышать число Авогадро. Очевидно, что строгое количественное описание такого рода полимерных образцов может быть осуществлено только с помощью вероятностного подхода. Его идеи, наряду с методами решения конкретных практических задач расчёта характеристик состава и строения продуктов синтеза полимеров, составляют предмет статистической химии полимеров. Её основополагающие общие принципы и их применение к описанию полимеризационных и поликонденсационных полимеров изложены в обзорных статьях "Principles of the quantitative description of the chemical structure of synthetic polymers" [1] и "Principles of statistical chemistry as applied to kinetic modeling of polymer-obtaining processes" [2].

Следует заметить, что актуальность проблем статистической химии полимеров была отмечена в своё время В.В. Коршаком, который ещё в семидесятые годы обратил внимание на важность фактора разнозвенности, присущей в той или иной степени всем синтетическим полимерам [3]. Им в эти годы было инициирован цикл экспериментальных работ по изучению зависимости микроструктуры продуктов поликонденсации от кинетических параметров поликонденсации. Использование химии статистической позволило мне теоретически экспериментальные данные, полученные сотрудниками отдела В.В. Коршака. В результате были опубликованы несколько совместных статей и обзоров по этой тематике (например, обзор [4]). Приведённые в них результаты могут служить одним из конкретных примеров эффективности использования методов статистической химии Помимо поликонденсационных полимеров эти методы нашли успешное применение при количественном описании продуктов радикальной сополимеризации [5] и модификации полимеров [6]. Эти химической методы, вследствие универсальности, позволяют исследователю устанавливать теоретические зависимости всевозможных характеристик химической структуры линейных и разветвлённых полимеров от условий их синтеза. Это обстоятельство открывает широкие перспективы для прогнозирования оптимальных условий получения полимерных материалов с заданными свойствами (см., например, "Theoretical approaches to prediction of polymer properties" [7]).

В своём обзорном докладе я предполагаю в популярной форме познакомить участников конференции с общими идеями статистической химии полимеров и привести некоторые примеры конкретных результатов её практического применения.

- 1. S.I.Kuchanov Adv. Polym. Sci. 2000, 152, 157-201.
- 2. S.Kuchanov Adv. Chem. Eng. 2010, 39, 166-199.
- 3. В.В.Коршак «Разнозвенность полимеров», Наука, Москва, 1977.
- 4. V.V.Korshak et al. Journ.Macromol.Sci. 1976, C14(1), 27-63.
- 5. S.I.Kuchanov Adv. Polym. Sci. 1992, 103, 1-101.
- 6. S.I.Kuchanov In: "Mathematical Methods in Contemporary Chemistry", Ed. S.I.Kuchanov, Gordon & Breach Publ., Amsterdam, 1996, Chapter 5, pp.268-368.
- 7. S.I.Kuchanov Russian Journ. of General Chem. 2011, **81** (1), 268-276.

НОВАЯ РЕАКЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ВИНИЛ- И АРИЛГАЛОГЕНИДОВ К АНИОНУ [Re(CO)₅]⁻

П. К. Сазонов, Е. Г. Двуреченская, Д. С. Птушкин, И. П. Белецкая

Химический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия E-mail: petr@elorg.chem.msu.ru

Взаимодействие металлоцентрированного нуклеофила ['M'] с органическим галогенидом (RX) является одним из наиболее общих подходов к созданию связи углерод-металл. Хотя формально такую реакцию можно всегда рассматривать как окислительное присоединение (степень окисления металла в продукте R'M' увеличивается на две единицы), окислительное присоединение в собственном смысле термина (образование R'M'X) типично для координационно ненасыщенных 16е комплексов. Для 18е анионов карбонилов переходных металлов такие реакции известны не были.

Недавно нами была обнаружена реакция карбонилата рения с E- α -бромстильбеном, которая приводит к продукту окислительного присоединения винилгалогенида, Na[VinReBr(CO)₄], с одновременной диссоциацией СО-лиганда. Такие признаки как стереоконвергенция, фотостимулирование, возможность ингибирования реакции в присутствии *орто*-замещённого хинометана и её инициирования сплавом Na/K указывают на радикально-цепной механизм процесса:

Схема 1. Радикально-цепной механизм окислительного присоединения винилгалогенида к [re(CO)₅]

Как будет показано, аналогичная реакция происходит и с некоторыми другими винилгалогенидами, в том числе циклическим бромвинилкетоном (схема), а также с n-бромбензонитрилом.

1. P.K. Sazonov, D.S. Ptushkin, V.N. Khrustalev, I.P. Beletskaya, *Dalton Trans.* 2013, **42**, 4223-4231. *Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН (№ 1-ОХ)*.

CERTAIN OF THE APPROACHES TO GOVERN THE PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS AND MACROPOROSITY OF POLY(VINYL ALCOHOL) CRYOGELS – THE GELS WITH WONDERFUL PROPERTIES AND WIDE APPLIED POTENTIAL

V. I. Lozinsky

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilov street 28, 119991, Moscow, Russian Federation. E-mail: loz@ineos.ac.ru

Physical poly(vinyl alcohol) cryogels (PVACG) are formed as a result of consecutive freezing, storing frozen and thawing of concentrated solutions of the polymer. The resultant cryogels are of practical interest in various applied fields, e.g. in biotechnology (carriers of immobilized molecules and cells, etc.) and in medicine (artificial cartilages, covers on wounds and burns, gel standards (so-called phantoms) for the verification of MRI and ultrasound apparatus). Principal characteristic feature of PVACGs is their macroporosity, i.e. the presence of interconnected large (1-5 µm) pores in the gel bulk. Such pores are generated by the crystals of frozen solvent (ice in case of aqueous PVA solutions freezing); therefore the size and morphology (architecture) of macropores in such cryogels depend on many factors capable of influencing the solvent crystallization behaviour. These factors can be subdivided in to three groups: (i) properties of the gel-forming polymer (molecular weight characteristics of the PVA itself, tacticity of its chains, the amount of residual O-acyl groups) and its concentration in the initial feed solution; (ii) conditions of the cryogenic processing (freezing rate, temperature and duration of frozen storage, thawing rate, the number of freeze-thaw cycles); (iii) the presence of low- or/and high-molecular additives that possess the poremodifying abilities.

All these factors were considered throughout the studies performed in the author's laboratory. It was shown that the gel's strength and heat endurance increase with the initial polymer concentration growth. The same is also true for the influence of PVA molecular weight, whereas the increased amount of residual O-acyl groups is the unfavourable factor. The freezing rate within rather wide diapason ($\sim 0.1 - \sim 17$ °C/min) affects weakly on the rheological properties and porous morphology of PVACGs, while frozen storage temperature biases a bell-like influence. The most principal significance has the regime of defrosting: the slower the thawing rate, the stronger the resultant cryogels and the more uniform and perfect is their macroporous structure. At last, the increase in the number of freeze-thaw cycles results in the growth of gel's rigidity and heat endurance with simultaneous certain widening of macropores. The additives of various low- and high-molecular weight solutes in the initial PVA solutions was found to exert more sophisticated influence on the properties of the PVACGs. Thus, the effects of simple anions and cations correlate well with their order in the Hoffmeister's series. The solutes with chaotropic abilities cause weakening of PVACGs and decrease in their fusion temperature, whereas kosmotropic agents strengthen PVA cryogels. Low-molecular solutes capable of dehydrating PVA chains (e.g., low-molecular alcohols) induce the microcoagulation of the polymer thus resulting in the decrease in the gel strength and in the formation of very heterogeneous macroporosity. Rather specific effects were observed in the case of surfactant additives whose presence caused "rounding" of the macropores due to a decrease in the surface tension at the solid-liquid interface upon the ice crystals growth. In turn, the presence of certain macromolecular additives in the initial PVA solution was able to induce the liquid-liquid phase segregation, and this, after freeze-thaw processing of similar feeds, resulted in the formation of spongy cryogels possessing the system of interconnected gross (100-250 µm) pores in addition to smaller those usual for PVACGs.

ОЛИГОХИТОЗАН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ – НОВЫЙ ПОДХОД И ПЕРСПЕКТИВЫ

В. Е. Тихонов, И. В. Благодатских

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail:tikhon@ineos.ac.ru

Хитозан, поли- $[\beta$ –2-амино-2-дезокси-D-глюкопираноза], основное производное хитина, получают щелочным деацетилированием хитина. в зависимости от условий реакции получаются хитозаны, обладающие различным молекулярным весом и различной степенью деацетилирования.

С практической точки зрения использование олигохитозана по сравнению с хитозаном имеет ряд преимуществ: а) низкая вязкость и высокая растворимость, б) повышенная биошилная активность, в) лучшая совместимость с ПАВ, амфотерными и нейтральными полимерами, сахарами и полисахаридами, спиртами, солями, глицерином, рядом органических и неорганических кислот, красителями и др. В настоящее время используется ряд методов получения олигохитозана путем деполимеризации высокомолекулярного хитозана: а)окислительный метод, включающий использование нитрита, периодной кислоты или перекиси водорода, б) ферментативный метод с использованием специфических или неспецифических ферментов и в) кислотный гидролиз. При этом неоднородность деполимеризованного хитозана на молекулярном уровне является причиной различия его физико-химических и биологических свойств. Целью наших исследований является использование олигохитозана для частичной замены и/или снижения использования классических антибиотиков, т.е. применения олигохитозана в медицинских, пищевых и косметических средствах, а также в композициях с классическими антибиотиками для снижения их дозировок за счет аддитивного/синергического эффекта. Также перспективным представляется применение олигохитозана (и его производных) в качестве адьюванта для повышения эффективности инактивированных и живых вакцин против ряда социально значимых заболеваний (полиомиелит, грипп).

В процессе исследований нами разработана улучшенная методика кислотного гидролиза хитозана, позволяющая получать высококачественный олигохитозан с высокими выходами (70-90%), избежать использования дорогих ферментов и ферментных комплексов, минимизировать химические изменения структуры олигохитозана, получать узкодисперсные образцы олигохитозана молекулярного веса. Это, в частности, позволяет выявить оптимальную по биоцидной активности степень полимеризации олигохитозана. К настоящему времени проведен цикл работ по изучению свойств растворов олигохитозана и ряда его производных, а также образованию и разрушению надмолекулярных структур в растворах олигохитозана. Кроме того, полученный нами олигохитозан показал высокую биоцидную активность по отношению к ряду низших грибов (Fusarium oxysporum, Verticillium dahlia, Rhizoctonia solani и др.), бактерий (Mycobacterium tuberculosis, Staphylococcus aureus, S. epidermis, E.coli, Klebsiella pneumoneae и др.), дрожжей (Saccharomyces cerevisiae), а также патогенных, устойчивых к классическим антибиотикам штаммов C.albicans, C.kruisei, C. parapsilosis, C. scotti, C. toropsis. Также преимущество олигохитозана В подавлении гифообразования дрожжеподобных грибов *С. albicans* (основного фактора патогенности), причем в концентрациях значительно ниже МИК.

СТРАТЕГИЯ АТОМ-ЭКОНОМНОГО ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Д. А. Чусов^а, П. Н. Колесников^а, Н. З. Ягафаров^а, В. И. Малеев^а

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: chusov@ineos.ac.ru

В данной работе рассматривается концепция использования монооксида углерода в качестве восстановителя в органических реакциях. В частности, реакции восстановительного присоединения-деоксигенирования без внешнего источника водорода ¹. Эта идея была применена с использованием в качестве источника водорода одного из реагентов, содержащего N-H и C-H (Рис. 1).

Рис. 1. Различные реакции с использованием стратегии атом-экономного восстановительного присоединения

1. D. Chusov et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53, 20, 5199-5201, DOI: 10.1002/anie.201400059.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

<u>Польщиков С.В.</u>^a, Недорезова П.М.^a, Комкова О.М.^a, Клямкина А.Н.^a, Аладышев А.М.^a, Щеголихин А.Н.^b, Шевченко В.Г.^c, Мурадян В.Е.^d

^а Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, д. 4, 119991, Москва, Россия ^b Институт биохимической физики им. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, д. 4, 119991, Москва, Россия ^c Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ул. Профсоюзная, д. 70, 117393, Москва, Россия ^d Институт проблем химической физики РАН, пр. академика Семенова, д. 1, 142432, Черноголовка, Ногинский район, Московская область, Россия E-mail: sid 06@bk.ru

Полимеризацию пропилена в присутствии наноуглеродных частиц различного типа проводили в среде жидкого пропилена при использовании высокоэффективных гомогенных каталитических систем на основе анса-цирконоценов рац- $Me_2Si(2-Me-4-PhInd)_2ZrCl_2$ и $Ph_2C(CpFlu)ZrCl_2$, активированных метилалюмоксаном (MAO). Эти системы обеспечивают получение изо- или синдиотактического полипропилена (ПП) с высоким содержанием стереорегулярных последовательностей.

В работе использовали графеновые нанопластины, смесь фуллеренов C_{60}/C_{70} и наноразмерный графит. Методика предварительного нанесения МАО на поверхность начастиц обеспечивает взаимодействие МАО с кислородсодержащими группами или дефектами поверхности. Введение наноуглеродных частиц в реакционную среду приводит к уменьшению активности обеих каталитических систем, при этом отмечается более стационарный характер изменения скорости полимеризации от времени. Численные значения индексов стереорегулярности исходного и наполненного ПП, определенные из ИК спектров, близки, что указывает на сохранение высокой стереоспецифичности каталитических систем при введении углеродных наполнителей. Использование каталитических систем на основе высокоэффективных цирконоценов позволило направленно регулировать микроструктуру полимерной цепи и получить композиционные материалы с содержанием нанонаполнителей от 0.1 %мас до 17 %мас. Исследован характер распределения наноразмерных наполнителей в полимерных матрицах и комплекс свойств полученных композитов.

Показано, что энтальпия и температура плавления как изо-, так и синдиотактического ПП в композитах меняется мало и практически не зависит от типа и содержания нанонаполнителя. Введение углеродных наночастиц приводит к увеличению температуры кристаллизации ПП, что говорит об их нуклеирующем действии.

Таким образом, использование металлоценовых катализаторов различного типа перспективно для получения широкого круга новых нанокомпозиционных материалов на основе полипропилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-03-31099 и № 13-03-00948).

CATION-INDUCED SWITCHING OF FRET IN CROWN CONTAINING NAPHTHALIMIDE DYADS

P. A. Panchenko^a, O. A. Fedorova^a, Y. V. Fedorov^a, G. Jonusauskas^b

^aA. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, 119991, Vavilova str., 28, Moscow, Russian Federation Tel.: +7 499 135 80 98, E-mail: pavel@ineos.ac.ru ^bLaboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA), UMR CNRS 5798, Bordeaux 1 University, 33405, Cours de la Libération 351, Talence, France

1,8-Naphthalimide derivatives with EDG at the 4-th position of naphthalene ring are well known organic chromophores and fluorophores showing good photostability and strong emission and absorption bands in the visible region. Due to versatile photophysical characteristics, compounds of this type have been successfully used as signaling units for the design of ion-active optical molecular systems [1].

Absorption
$$340 \text{ nm}$$
 1a R^1 , $R^2 = H$

The second of the second o

Fig. 1. Structure of compounds 1a-c

In our previous work we have demonstrated that the presence of benzo-15-crown-5 and *N*-phenylaza-15-crown-5 groups as an *N*-aryl substituent in 4-amino- and 4-amido-*N*-arylnaphthalimides results in fluorescent PET (Photoinduced Electron Transfer) sensors in CH₃CN solutions [2–3]. The present paper reports synthesis and inverstigation of cation-dependent spectral properties of bis(chromophore) naphthalimide derivatives **1a–c** (Fig. 1). The compounds under study exhibited resonance energy transfer between donor (D) 4-amidonaphthalimide and acceptor (A) 4-aminonaphthalimide fragment. The efficiency of FRET was calculated using both time-resolved and steady-state experiments. It was shown that the introduction of crown ether substituents decreases FRET efficiency in ligands **1b,c** and thereby emission output at 520 nm, which is a result of competition between FRET and PET processes occurring in the initially excited 4-amidonaphthalimide fragment.

The addition of Ca²⁺, Mg²⁺ and H⁺ to acetonitrile solutions of **1b,c** resulted in pronounced enhancement of emission intensity of acceptor 4-aminonaphthalimide chromophore due to inhibition of PET quenching process. The study performed has shown compounds **1b,c** to be advantageous to development of probes for monitoring cations with ratiometric fluorescent methods.

- 1. P. A. Panchenko et al. Russ. Chem. Rev. 2014, 83(2), 155-182.
- 2. P. A. Panchenko et al. J. Phys. Chem. A 2010, 114, 4118–4122.
- 3. P. A. Panchenko et al. Dyes Pigm. 2013, 98, 347–357.

The work was supported by RFBR program № 14-03-31935

ORGANOMETALLIC NONBENZENOID AROMATIC SYSTEMS. VIBRATIONAL SPECTRA AND QUANTUM CHEMISTRY STUDY

R.R. Aysin, L.A. Leites, S.S. Bukalov

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Scientific and Technical Center on Raman spectroscopy, the Russian Academy of Sciences,

Vavilova 28, 119991, Moscow, Russia, E-mail: buklei@ineos.ac.ru

The idea on metal-containing nonbenzenoid aromatic systems was born in INEOS RAS by Mark Vol'pin. Namely, a complex $Cp_2Ti(PhC_2Ph)$ not containing additional ligands was synthesized by his group in 1982. The three-membered metallacycle of this complex was considered as aromatic, its π -electron delocalizes system involving two π -electrons of carbon atoms and the vacant orbital of the Cp_2Ti species .

In this study, vibrational spectra of three types (I-III) of aromatic compounds, in which a metal atom participates in cyclic π -electron delocalization, will be presented and discussed. These are two-electron metallacyclopropenes (I) as well as six-electron metallacyclocumelenes (II)² and Arduengo type N-heterocyclic unsaturated compounds (III): silylene ³ and germylene⁴ and stannylenes⁵

Aromaticity of compounds of these types will be estimated using different modern criteria, both experimental and theoretical (calculations of NICS and ISE).

- 1. (a) V.B. Shur et. al., IInd All-Union Conf. Organomet. Chem., Abs., Gor'ky **1982**, p.178; (b) V.B. Shur et. al., J. Organomet. Chem. **1988**, 347, 77.
- 2. R.R. Aysin e.t al., Eur. J. Inorg. Chem. 2012, 922.
- 3. L.A. Leites et. al., J. Mol. Structure 2000, 550-551, 329.
- 4. L.A. Leites et. al., J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 4114.
- 5. T. Gans-Eichler, et. a.l., Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41(11), 1888-1891.

The authors acknowledge partial financial support from the Russian Academy of Sciences in the framework of the program "Theoretical and experimental study of chemical bonding and mechanisms of chemical reactions and processes".

ПРЕВРАЩЕНИЯ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ 1,4-БЕНЗДИАЗЕПИНОВ В СИНТЕЗЕ АКТИВНЫХ АНАЛЬГЕТИКОВ

Ю.Г. Гололобов, И.Ю.Краснова, С.В. Барабанов, М.В. Макаров, В.Н. Хрусталев.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: Yugol@ineos.ac.ru

С целью изучения связи "структура – свойство", нами проведен синтез новых 1,4-бензодиазепинов с фосфорсодержащими заместителями в 3-м и 5-м положениях гетероцикла.

Особенности строения изучаемого 1,4-бенздиазепина позволили обнаружить "аномальный" пример реакций азидов с трициклогексилфосфином 1 , новую схему алкоголиза илидов фосфора 2 , приводящую к хиназолинам, 1,5- "сопряженный" вариант тион-тиольной изомеризации 3 .

Особый интерес вызывают 3-5 миграции -O-PPh₂ группы в азааллильной триаде C^3 - $N=C^5$ 1,4-бензодиазепина 4 , которые сопровождаются изомеризацией фосфинитов 1 в окиси фосфинов 2, по-видимому, по механизму сигматропных перегруппировок.

Перегруппировка 3-дифинилокси-1,4-бензодиазепинов 1 в 5-дифенилфосфинокись-1,4-бензодиазепина 2

Во ФХИ им А. В. Богатского (Одесса) изучена биологическая активность (мыши) окисей 2. Обнаружена их высокая анальгетическая активность, существенно превышающая активность стандарта (диклофенак натрия), который используют в мелицине 5 .

- 1. Ю.Г.Гололобов и др., Изв.АН, сер.хим., в печати
- 2. Yu.G.Gololobov et al. Phosphorus, Sulfur and Silicon, in press.
- 3. Ю.Г.Гололобов и др. ЖОХ, в печати
- 4. Yu.G.Gololobov et al. Tetrahedron Letters, 2014 in press.
- 5. В.И.Павловский и др. Химико-фармацевтический журнал, в печати

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-90406)

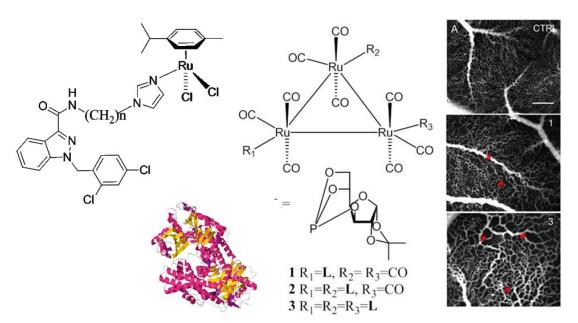
ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ И АНТИАНГИОГЕНЕЗНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ

А.А. Назаров ^а, Ю. Н. Носова^а, Е.Р. Милаева^а

^аХимический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия E-mail: alexey.nazarov@me.com

Комплексы платины (цисплатин, карбоплатин и оксалиплатин) являются единственными соединения металлов, используемые в качестве химиотерапевтических средств для лечения злокачественных новообразований. Основным недостатком платиновых лекарственных средств является их низкая избирательность и большое количество побочных эффектов, в том числе, высокая токсичность и устойчивость некоторых типов опухолей. Соединения рутения, и в особенности металлоорганические соединения рутения, показывают себя как перспективные лекарственные кандидаты для лечения раковых заболевании, лишенные недостатков их платиновых аналогов.

работе представлены новые данной системные подходы синтезу противоопухолевых соединений рутения, которые воздействуют на клеточные раковых новообразований, такие гликолиз как ангиогенез, несбалансированные злокачественных клетках. Представленные В соединения показывают высокую активность на различных типах раковых клеточных культур в экспериментах in vitro и являются хорошими ингибиторами ангиогенеза, что было подтверждено в экспериментах in vivo.



- 1. A. A. Nazarov et al. Dalton Trans. 2013, 42, 2347-2350.
- 2. A. A.Nazarov et al. Nat. Sci. Rep. 2013, 3, Article Number 1485.

Исследование выполнено при финансовой поддержке $P\Phi\Phi U$ (13-03-00513-а, 14-03-01101-а, 13-03-12460 офи-м2).

ДИ(ТРИ)БЛОЧНЫЕ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО-УПОРЯДОЧЕННЫЕ СОПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДЫ С ТЕРФЕНИЛЕНОВЫМИ И ДИФЕНИЛЕНОКСИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

В.А. Крайкин, И.И. Носовская, А.А. Фатыхов, Э.А. Седова, А.Е. Егоров

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, проспект Октября, д. 71, 450054, Уфа, Россия E-mail: kraikin@anrb.ru

Разработаны подходы к синтезу ди(три)блочных и последовательно-упорядоченных сополиариленфталидов с терфениленовыми (Т) и дифениленоксидными фрагментами в основной цепи. Изучены особенности гетрополиконденсации ппсевдодихлорангидридом 4',4"-бис-(2-карбоксибензоил)терфенила, терфенила которые позволили более целенаправленно подойти к синтезу терфениленфталидных блоков с заданным типом функциональных концевых групп и к получению ди- и триблочных сополимеров на их основе. Впервые по реакции электрофильного замещения Фриделя-Крафтса синтезированы самоорганизующиеся ди- и триблочные полиариленфталиды, при микрофазном разделении которых везикулярный тип морфологической структуры. Осуществлен синтез однородных и смешанных арилендифталидов - новых макромономеров для последовательноупорядоченных сополимеров периодического строения и на их основе получены теплополиариленфталиды термостойкие общей формулы $(TOOO)_n$. Разработан высокочувствительный метод хроматографического разделения гомо- и блоксополиариленфталидов, основанный на различной адсорбционной способности ионизированной формы этих полимеров. Разработан препаративный метод разделения блок-сополиариленфталидов, основанный растворимости на полидифениленфталида (ПДФОФ) и политерфениленфталида (ПТФФ) соответственно в серной кислоте и органическом растворителе, и адсорбции блочного сополимера на границе раздела фаз. На основании спектров ¹³С ЯМР низкомолекулярных соединений, моделирующих концевые группы, и полиариленфталидов с различной длиной терфениленфталидных и дифениленоксидфталидных последовательностей проведено полное структурное отнесение характеристических сигналов атомов углерода в концевых (ОО- и ОТ-) и внутренних (-ОО- и -ТТ-) диадах, а также на стыке двух блоков (-ОТ-) Предложена аддитивная схема расчета величины химических сдвигов, существенно облегчающая анализ микроструктуры периодических и ди(три)блочных сополиариленфталидов. Методами оптической и атомно-силовой микроскопии исследована морфологическая структура диблоксополиариленфталидов, установлено строение непрерывной фазы и доменов. Показано, что тонкие пленки микрофазно диблок-сополиариленфталида $\Pi T \Phi \Phi_{120}$ -блок- $\Pi D \Phi_{15}$, обладают эффектом электронного переключения и, в отличие от гомо-, статистических и полиблочных (со)полиариленфталидов (диэлектрики), проявляют полупроводниковые Продемонстрирована возможность применения последовательноупорядоченных сополиариленфталидов $(TO)_n$, $(TOO)_n$ и $(TOOO)_n$ с различным соотношением электроноакцепторных терфениленфталидных и электронодонорных дифениленоксидных фрагментов (1:1, 1:2 и 1:3) для модификации поверхности вольтамперометрических датчиков типа «электронный язык», которые могут быть использованы для распознания антиаритмических препаратов.

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ МЕЗОИОННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕИЙ

И. А. Черепанов, А. С. Самарская, В. Н. Калинин

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: cherepanov@ineos.ac.ru

Мезоионные гетороциклы привлекают к себе большой интерес своим строением и широким спектром биологической активности. В докладе обобщены методы синтеза различных металлоогранических производных мезоионных гетероциклических соединений — сиднонов 1 , мюнхнонов 2 и сиднониминов 3 . Показано использование металлоорганических производных в синтезе ранее недоступных представителей этих интересных соединений. Разработаны методы синтеза элементоорганических производных (фосфор- и серосодержащих) сиднонов и сиднониминов и показана возможность их использования в качестве бидентатных лигандов 6 .

- 1. I. A. Cherepanov, S. N. Lebedev, V. N. Kalinin. Synlett 1998, 667-668.
- 2. S. N. Lebedev, I. A. Cherepanov, V. N. Kalinin. Mendeleev Commun. 2003, 215-216.
- 3. I. A. Cherepanov, V. N. Kalinin, Mendeleev Commun. 2000, 181-183.
- 4. С. Н. Лебедев, И. А. Черепанов, В. Н. Калинин. *Изв. академии наук. Серия хим.* 2002, 826-828.
- 5. I. A. Cherepanov, S. N. Lebedev, A. S. Samarskaya, I. A. Godovikov, Y. V. Nelyubina, V.N. Kalinin. *Mendeleev Communications*, 2009, 322-323.
- 6. V.N. Kalinin, S.N. Lebedev, I.A. Cherepanov, I.A. Godovikov, K.A. Lyssenko, E.Hey-Hawkins *Polyhedron*, 2009, 2411-2417.

СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ЛИНЕЙНО-ДЕНДРИТНЫХ ПОЛИМЕРОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

М. А. Симонова^а, А. А. Симонова^с, О. Г. Замышляева^b, А. П. Филиппов^а

^а Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Большой пр. д. 31, 199004, Санкт-Петербург, Россия

^b Нижегородский государственный университет им Н.И. Лобачевского, Проспект Гагарина д. 23, 2, 60395, Нижний Новгород, Россия

^c Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров ул. Ивана Черных д. 4, 198095, Санкт-Петербург, Россия тагіаsітопоva1983@mail.ru

Актуальное направление современной науки о полимерах — получение и изучение сополимеров, построенных из блоков, различающихся и химическому строению, и по архитектуре. Сочетание таких компонентов в макромолекуле обусловливают появление новых свойств. Например, дифильность блоков по отношению к растворителю может приводить к самоорганизации на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Описанные в литературе исследования относятся, в основном, к изучению самоорганизации линейно-дендритных структур, в то время как вопрос о конформации изолированных гибридных молекул остается в значительной степени открытым. В связи с этим представляется актуальным исследовать линейно-дендритных блоксополимеров в истинных молекулярных растворах.

Методами рассеяния света и вискозиметрии исследованы гидродинамические и конформационные свойства гибридных сополимеров ПФГ-ПС и ПФГ-ПММА сверхразветвленного полифениленгермана (ПФГ) с линейными полистиролом (ПС) и полиметилметакрилатом (ПММА), а также модельные линейные ПС и ПММА, функционализированные по концам цепи фенилгермильными группами. В качестве растворителя использовали хлороформ, который является термодинамически хорошим для линейных блоков и Θ -растворителем для $\Pi\Phi\Gamma$.

Установлено, что конформационное и гидродинамическое поведение гибридных блоксополимеров функционализированных ПС И ПММА различается. функционализированных полимеров оно полностью соответствует линейных ПС и ПММА в хороших растворителях. В случае гибридных сополимеров наблюдается уменьшение характеристической вязкости и гидродинамических размеров макромолекул по сравнению с линейными аналогами той же молекулярной массы. Эти изменения указывают на компактную и симметричную форму макромолекул ПФГ-ПС, ΠΦΓ-ΠΜΜΑ. Установлена конформационная модель макромолекул архитектуры, адекватно описывающая поведение гибридных сополимеров селективном растворителе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-222.2014.3).

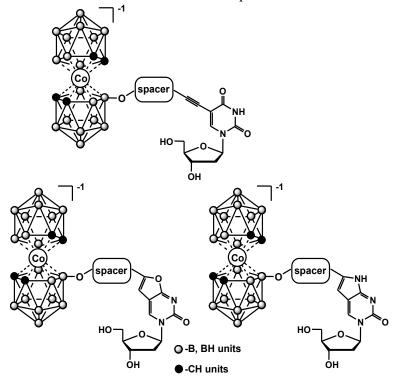
СИНТЕЗ НОВЫХ КОНЪЮГАТОВ *БИС-*(1,2-ДИКАРБОЛЛИД)КОБАЛЬТА С 5-ЭТИНИЛДЕЗОКСИУРИДИНОМ И ЕГО ЦИКЛИЧЕСКИМИ ПРОИЗВОДНЫМИ.

А. Семиошкин, В. И. Брегадзе. А. А. Ильинова, И. А. Лобанова

^аИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: semi@ineos.ac.ru.ru

5-Этинил-2'-дезоксиуридин и его производные — неприродные нуклеозиды, которые в последние годы широко исследуются ведущими химиками и биологами. Среди большого числа модифицированных по пятому положению 2'-дезоксиуридинов именно алкинильная модификация занимает особое место, так как планарность тройной связи не создаёт стерических препятствий к включению подобных молекул в ДНК при репликации. 2

Борсодержащие производные 5-этинил-2'-дезоксиуридина и его производных до нашего исследования были практически не изучены. Ранее нами были синтезированы первые конъюгаты 5-этинил-2'-дезоксиуридина с клозо-додекаборатом и бис-(1,2дикарболлид) кобальтом исходя из оксониевых производных этих борных кластеров. В данной работе представляем синтез бис-(1,2-МЫ новых конъюгатов дикарболлид)кобальта с 5-этинил-2'-дезоксиуридином путём реакции Соногаширы 5терминальными йод-2'-дезоксиуридина c алкинами основе бис-(1,2дикарболлид)кобальтаб а также их циклических производных.



- 1. E. De Clercq, Nat. Rev. Drug Discov., 2002, 1, 13-25.
- 2. I. Luyten et. al., Eur. J. Med. Chem., 1998, 33,. 515-576.
- 3. A. Semioshkin et. al., Tetrahedron, 2013, 69, 8034-8041.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00042).

ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДЫ – ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ИНТЕРФЕЙСНОГО ДИЗАЙНА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Н. Лачинов

Уфимский научный центр Российской академии наук Проспект Октября, 71 Уфа, 450054, Россия Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы ул. Октябрьской революции 3, Уфа, 450000, Россия lachinov@anrb.ru

Полиариленфталиды (ПАФ) представляют собой уникальные полимерные материалы, относящиеся по своей химической природе к изоляторам с большой шириной запрещенной зоны, в тонких пленках могут демонстрировать высокую управляемую электропроводность [1]. Как правило, такие свойства были реализованы в экспериментальной структуре типа металл/полимер/металл. Необходимо подчеркнуть. что отличительной чертой ПАФ является наличие боковых функциональных фталидных групп. Склонность таких групп к преимущественной ориентации на поверхности пленок позволяет развивать новый подход к созданию электропроводящих органических материалов на основе полимерных диэлектриков. В частности, реализовать один ИЗ вариантов квантово-размерной структуры содержащей квазидвумерный электронный газ. Для неорганических материалов подобный подход был реализован на границе раздела кристаллов из класса перовскитов -LaAlO₃/SrTiO₃ [2].

В докладе обсуждаются результаты экспериментальных исследований электронных свойств, которыми обладают границы раздела полимер/полимер на полидифениленфталида. Показаны условия возникновения аномально электропроводности [3], представлены результаты металлической подвижности носителей заряда вдоль такой границы и обсуждается природа аномально высокой подвижности до 10^2 см²·(B·c)⁻¹. Представлены результаты исследования влияния на транспорт носителей заряда в многослойной полимер/../полимерной пленке границ раздела между полимерными пленками. Обсуждается удивительный эффект нарушения принципа «аддитивности» последовательно включенных сопротивлений в такой структуре. Создание органической структуры с высокой подвижностью носителей заряда имеет большие практические перспективы. В докладе приводятся конкретные примеры реализации полевого и вертикального транзисторов, химических и биологических сенсоров и другие. Обсуждаются перспективы использования данного подхода для создания электропроводящих органических материалов с уникальными электронными свойствами.

- 1. А.Н.Лачинов,и др УФН 2006, т. 176, №12., с.1249.
- 2. A. Ohtomo, and others. Nature 427 (2004) 423.
- 3. R.M.Gadiev, and others Appl. Phys. Lett. 98, 173305 (2011).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-02-97009).

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

P1

ФОСФОРНОКИСЛЫЕ КАТИОНИТЫ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ СОПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА

<u>Н.А. Бектенов</u>^а, К.М. Калмуратова^а, <u>Г.Е. Абдралиева</u>^b

^аИнститут химических наук им. А.Б.Бектурова ул.Ш.Уалиханова, 106, 050010, Алматы, Казахстан ^bКазахстанско-Британский Технический Университет ул. Толе Би, 59, 050000, Алматы, Казахстан

В последние годы интенсивно проводятся исследования в области синтеза комплексообразующих ионитов, а также в области их применения [1]. Среди комплексообразующих ионитов фосфорнокислые катиониты выгодно отличаются такими практически важными свойствами, как достаточно высокая обменная емкость, термохимическая и радиационная стойкость, механическая прочность полимерной матрицы, повышенная селективность ко многим металлам Периодической системы Д.И.Менделеева [2]. Благодаря этим свойствам такие иониты начали находить применение для разделения и концентрирования ионов в гидрометаллургии, ядерной технологии. Они, очевидно, приобретут большое практическое значение в различных областях науки и техники.

Целью работы является исследование новых фосфорсодержащих катионитов на основе глицидилметакрилата и трипропиленгликольдиакрилата путем ее химической модификации ортофосфорной кислотой. Для установления оптимальных условий синтеза катионита изучали влияние соотношения исходных компонентов, температуры и продолжительности реакции на свойства соединений.

| $N_{\underline{0}}$ | Массовое соотношение | t°C | τ, минут | Выход | СОЕ по 0,1 н раствору |
|---------------------|----------------------|-----|----------|-------|-----------------------|
| | ГМА-ТПГДА: Н₃РО₄ | | | η, % | NaOH, мг-экв/г |
| 1 | 1:1 | 80 | 120 | 86,3 | 3,51 |
| 2 | 1:2 | | | 86,2 | 4,23 |
| 3 | 1:3 | | | 87,0 | 4,90 |
| 4 | 1:4 | | | 87,1 | 4,64 |
| 5 | 1:5 | | | 87,0 | 4,12 |

Таблица 1. Влияние соотношения реагирующих компонентов на COE макросетчатых катионитов (время отверждения $15 \text{ ч., } T=80^{0}\text{C}$)

Наиболее стабильными оказались фосфорнокислый катионит в массовым соотношение 1:3. Степень потери емкости ионита, полученного на его основе не превышает 8 % при обработке растворами кислот, щелочей, а при действии окислителей СОЕ практически не изменяется

- 1. Е.Е. Ергожин и др. А: ЭВЕРО, 2004. 271с.
- 2. Е.Е. Ергожин и др, Наука, 1986. 304с.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ ПОРИСТЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА МЕТОДОМ *BREATH FIGURES*

М. А. Солдатов^а, Н. А. Шереметьева^а, О. А. Серенко^b, А. М. Музафаров^b

^а Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН, ул. Профсоюзная, д. 70, 117393, Москва, Россия
^b Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: SoldatovMA@ispm.ru

Одним из способов создания пористых упорядоченных полимерных покрытий является метод Breath Figures [1], который основан на конденсации капель влаги на поверхности плёнки, формирующейся из раствора полимера, из-за её охлаждения при испарении растворителя. Далее эти капли упорядочиваются на поверхности и погружаются в объем плёнки. В зависимости от условий процесса можно получать плёнки, в которых поры будут преимущественно находиться в объёме или на поверхности. Одним из способов стабилизации капель и предотвращения их коалесценции является добавление гидрофобизаторов [2]. Также на образование пор преимущественно на поверхности плёнки влияют такие факторы как молекулярная масса полимера, его концентрация, тип растворителя и т. д. Согласно литературным данным, большинство работ исследованию порообразования плёнках полистирола, полиметилметакрилата и их производных. Сведения по получению пористых плёнок на основе термореактивных полимеров этим методом крайне малочисленны.

Цель работы – исследование влияния различных факторов на формирование пористых покрытий на основе эпоксидного олигомера. Показано, что при использовании неотвержденного эпоксидного олигомера получение упорядоченной пористой пленки вероятностный изменение типа растворителя, характер, И гидрофобизатора и варьирование его концентрации не позволяет получить покрытие с упорядоченными поверхностными порами (рис. 1а, б). Введение отвердителя и, как способствует следствие, повышение вязкости системы, самоупорядочению поверхностных пор сформировавшейся плёнки (в). Использование гидрофобизатора способствует формированию более однородных по размеру пор (г).

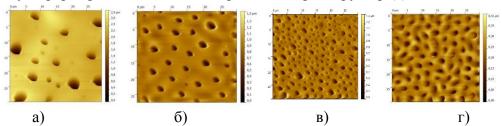


Рис. 1. АСМ-изображения плёнок, полученных из раствора эпоксидной смолы в хлороформе: неотверждённая смола без гидрофобизатора (а) и с гидрофобизатором (б); отверждённая смола без гидрофобизатора (в) и с гидрофобизатором (г).

- 1. M. Srinivasarao, D. Collings, A. Philips, S. Patel, Science, 2001, 292, 79.
- 2. M. Haupt, S. Miller, R. Sauer, K. Thonke, A. Mourran, M. Moeller, J. Appl. Phys., 2004, 96, 3065.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12230).

СИНТЕЗ НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ИМИДАЗО[1,2-а]-ПИРИ(МИ)ДИЛ ФОСФОНАТОВ

А.Ю. Аксиненко, Т.А. Епишина, Т.В. Горева, В.Б. Соколов

Институт физиологически активных веществ РАН, Северный пр-д. 1, Черноголовка, Россия, 142432 E-mail: alaks@ipac.ac.ru

Нами разработаны методы синтеза и получены производные фторсодержащих имидазо[1,2-a]пири(ми)дин фосфоновых кислот по реакции дефторциклизации. Имидоилхлориды **2**, полученные из пири(ми)дин амидов полифторкарбоновых кислот обработкой PCl₅, реагируют с одним, в случае Z = CH и $X = CF_3$, и/или двумя эквивалентами триэтилфосфита образуя 1-пири(ми)дилимино полифторалкилфосфонаты **3** и эфиры имидазо[1,2-a]пири(ми)дин фосфоновых кислот **4**, соответственно.

Таким образом, предложен новый подход к синтезу конденсированных 3-замещенных имидазолфосфоновых кислот.

- 1. A.Yu. Aksinenko et al. J. Fluorine Chem. 2012, 137, 105-107.
- 2. A.Yu. Aksinenko et al. Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 2013, 188(11), 1475-1477.
- 3. А. Ю. Аксиненко et al. XГС. 2013, (3) 450-453.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»

НОВЫЕ Pd(II) КОМПЛЕКСЫ БИДЕНТАТНЫХ P^{III}-N-P^{III} ЛИГАНДОВ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ СУЗУКИ

- 1 Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия, shipov@ineos.ac.ru
 - 2. Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

Комплексы бидентатных P^{III} -N- P^{III} лигандов с переходными металлами — предмет интенсивных исследований металлоорганической химии. Их использование открывает новые возможности для органического синтеза и играет важную роль в ряде промышленных процессов. Известно, что Pd(II) комплексы P^{III} -N- P^{III} лигандов проявляют каталитическую активность в реакциях Хека, Сузуки и некоторых других. Настоящее сообщение посвящено синтезу новых комплексов $[Pd\{(Ph_2P)_2NR\}Cl_2]$ (1a-c), на основе легкодоступных исходных P^{III} -N- P^{III} лигандов (2a-c). Состав и строение комплексов 1a-c подтверждены данными элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии, а также данными рентгеноструктурного анализа.

$$(Ph_2P)_2NR + (PhCN)_2PdCl_2 \xrightarrow{CH_2Cl_2, 20^{O}C} [Pd\{(Ph_2P)_2NR\}Cl_2]$$
2 a-c
$$R = Pr^i (a); \text{ цикло-} C_6H_{11} (b); Ph (c)$$

Комплексы **1а-с** были испытаны в качестве катализаторов кросс-сочетания Сузуки в модельных реакциях арилбромидов **3а,b** с фенилбороновой кислотой.

X—Br + PhB(OH)₂
$$\xrightarrow{\text{1a-c}, K_3PO_4}$$
 X—Ph

3a,b $X = C(O)Me (3a,4a), OMe (3b,4b)$

| 1 (0.1 моль.%) | арилбромид 3 | выход 4 , % (<i>T</i> , °C) |
|----------------|--------------|---|
| 1a | 3a | 98 (110), 96 (100) - |
| 1a | 3b | 96 (110), 81 (100) - |
| 1b | 3a | 100 (110), 99 (100), 98 (90) |
| 1b | 3b | 93 (110), 88 (100), 6 (90) |
| 1c | 3a | 100 (110), 96 (100), 96 (90) |
| 1c | 3b | 92 (110), 80 (100), 6 (90) |

Для активного субстрата **3a** процесс протекает с высоким выходом в интервале температур 90-110 °C, в то же время в случае менее активного арилбромида **3b** при 90 °C реакция практически не идет. Установлено, что в ходе процесса комплексы **1a-c** разрушаются. Рассматривается возможность участия в реакции мелкодисперсного Pd(0), предшественником которого могут служить соединения **1a-c**.

DFT РАСЧЕТЫ КОМПЛЕКСОВ CuCl₂ C ДЕНДРИМЕРОМ НИЗКОЙ ГЕНЕРАЦИИ G1-4S-Bu.

<u>А.И. Александров</u>^а, Е.В. Гетманова^а, И.Ю. Метленкова^а, А.Н. Тарасенков^а, Ю.А. Борисов⁶, А.М. Музафаров⁶

^аУчреждение Российской академии наук Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70. Факс: (495) 7183404. E-mail: <u>aleks@ispm.ru</u>; <u>alivaleksandr@mail.ru</u>
⁶Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН 119991 Москва, ул. Вавилова, 28.

Методом спектрофотометрического титрования было определено максимальное количество ионов меди, которые инкапсулируются в молекулу дендримера. В зависимости от структуры дендримера (внутри одной - первой - генерации) соотношение инкапсулированных ионов меди и числа атомов серы в молекуле дендримера $[Cu^{2+}]/[S]$ изменяется от 1:1 до 1:2 [1]. В частности, дендример первой генерации G1-4S-Bu, содержащий в своей структуре четыре атома серы и бутильные группы на периферии, образует комплекс с двумя молекулами хлорида меди, т.е. $[Cu^{2+}]/[S]$ составляет 1:2. По характеру кривой титрования можно было судить об образовании слабых комплексов, поскольку известно, что чем меньше прочность образующегося комплекса, тем излом на кривой насыщения менее четкий. Значительный научный интерес представляют данные о структуре этих комплексов. Наиболее полный ответ на этот вопрос может дать квантово-химический анализ возможных структурных моделей данных комплексов. В связи с этим впервые проведены DFT расчеты дендримера G1-4S-Bu ($Si_5C_{20}H_{132}S_4$) и его комплексов с одной, двумя, тремя и четырьмя молекулами CuCl₂. Расчеты выполнены методом Бекке-Ли-Янг-Парра с использованием атомных базисов LanL2DZ и проведением полной оптимизации геометрии [2-4]. Определено геометрическое строение комплексов, распределение зарядовой и спиновой плотности. Для изученных комплексов наиболее выгодны состояния с максимальной мультиплетностью. Вычислены энергии взаимодействия дендримера G1-4S-Bu с молекулами CuCl₂ и показано, что при стандартных условиях наиболее выгодно образование комплексов с одной или двумя молекулами CuCl₂, что согласуется с экспериментальными данными. Во всех четырех рассмотренных комплексах присутствуют парамагнитные центры, в которых неспаренный электрон «локализован» на четверке атомов: Cu, S, Cl, Cl.

^{1.}A. Tarasenkov, E. Getmanova, E. Tatarinova, N. Surin, A. Muzafarov, *Macromol. Symp.*, 2012, **317-318**, 293.

^{2.}A. D. Becke, J. Chem. Phys., 1993, 98, 5648.

^{3.}C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, 1988, 150, 785.

^{4.}P. J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys., 1985, 82, 270.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ИЗ ИОНОВ ПРИ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ В МАТРИЦЕ КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНА

В.А. Александрова, Л.Н. Широкова

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Ленинский пр-т, д. 29, 119991, Москва, Россия E-mail: alexandrova@ips.ac.ru

Карбоксиметилхитин (КМХ) — водорастворимое производное хитина, является нетоксичным, биодеградируемым и пленкообразующим полимером, что служит основанием для выбора этого полисахарида в качестве матрицы для синтеза наночастиц серебра.

Наличие карбоксильных групп в боковой цепи КМХ обуславливает способность этого полиэлектролита формировать комплексные самоорганизующиеся рН-зависимые системы с ионами металлов. С учетом этого в настоящей работе было изучено влияние степени ионизации карбоксильных групп КМХ на размер и форму наночастиц серебра, образующихся при радиационно-химическом восстановлении ионов. В качестве исходной матрицы использовали КМХ, синтезированный в трех различных формах: солевой (КМХ-Nа), кислой (КМХ-H) и смешанной (КМХ-50H), содержащей звенья с группами -COONа и -COOH в макромолекуле КМХ в равном соотношении. Изучено влияние рН-среды для трех форм КМХ, имеющих разную степень ионизации карбоксильных групп, на сорбционную способность КМХ по отношению к ионам Анализ полученных данных позволяет заключить, что заполнение макромолекул ионами серебра наиболее эффективно происходит в матрице КМХ-Na и КМХ-50Н. Известно, что исходная концентрация ионов Ag⁺ оказывает существенное влияние на процесс формирования наночастиц серебра. Учитывая это, в работе были исследованы три степени заполнения макромолекул KMX в трех формах -0.2, 0.4 и 0.6от максимально возможного, согласно кривым сорбции.

Электронные спектры наносистем, полученных с использованием в качестве исходной матрицы КМХ в трех формах, подтверждают, что радиационно-химическое восстановление ионов Ag^+ в наночастицы серебра происходит эффективно, при этом достигается оптическая плотность 2.3, 2.4 (при λ =420 нм) для всех форм КМХ.

Однако анализ данных ПЭМ этих систем позволяет заключить, что для оптимальной матрицы КМХ-Na (pH 8.5) при степенях заполнения — 0.2 и 0.4 образуются наночастицы серебра размером 1-5 нм сферической формы. При увеличении степени заполнения до 0.6 формируются уже более крупные частицы, достигающие 10-15 нм с появлением частиц овальной формы. Увеличение размеров частиц, а также образование фрактальных структур отмечено для других форм КМХ.

В результате восстановления ионов Ag^+ в матрице КМХ-Na при дозе γ -облучения 10 кГр получали коллоидный раствор наночастиц серебра, проявляющий бактерицидную активность по отношению к штаммам как грамположительных Staphilococcus aureus, так и грамотрицательных Salmonella tythimurium бактерий [1].

1. В.А. Александрова, Л.Н. Широкова Коллоидный раствор наночастиц серебра, металл-полимерный нанокомпозитный пленочный материал, способы их получения, бактерицидный состав на основе коллоидного раствора и бактерицидная пленка из металл-полимерного материала / Патент России № 2474471. 2013. Бюл. № 4.

ДВОЙНЫЕ И ТРОЙНЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОЛИСАХАРИДАМИ

К. В. Алекснян, С. З. Роговина, Э. В. Прут

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, д. 4, 119991, Москва, Россия E-mail: aleksanyan.kristine@gmail.com

Одним из приоритетных направлений современной полимерной химии является создание биоразлагаемых материалов на основе смесей синтетических и природных полимеров. Особый интерес среди подобных композиций представляют смеси на основе промышленных крупнотоннажных полиолефинов и легко разлагающихся в естественных условиях, постоянно воспроизводящихся полисахаридов. Полученные таким образом материалы должны сочетать в себе, с одной стороны, хорошие механические свойства и возможность переработки, а с другой — способность к биодеструкции. В общем случае введение биоразлагаемых добавок облегчает разложение полимерного материала под действием микроорганизмов.

В данной работе были исследованы особенности процесса получения в условиях сдвиговых деформаций двойных смесей полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), содержащих до 50 мас.% полисахаридов (целлюлозу, крахмал, хитин, этилцеллюлозу, хитозан), и изучены их структура и свойства. С целью установления способности композиций полисахарид-ПЭНП к биодеструкции были проведены испытания на грибостойкость. Согласно полученным данным, максимальная интенсивность развития плесневых грибов наблюдалась для смесей крахмал-ПЭНП и хитин-ПЭНП. С целью увеличения этой способности и расширения возможных потенциальных областей применения подобных материалов в двойную систему в качестве третьего компонента был введен еще один полисахарид. Впервые были получены композиции крахмал-ПЭНП-хитин/хитозан и целлюлоза-ПЭНП-хитин/хитозан (30:40:30 мас.%). Сравнение гистограмм распределения частиц по размерам для двойных и тройных композиций показало, что введение второго полисахарида приводит к появлению новой более мелкой фракции и увеличению общей доли мелких фракций. Несмотря на то, что в тройных композициях суммарная доля неплавких полисахаридов выше, чем в двойных системах и составляет 60%, такие порошковые композиции более однородны и мелкодисперсны. Наблюдаемый эффект может быть связан с протекающим параллельно со смешением процессом соизмельчения частиц. Для изучения способности композиций к биодеструкции образцы выдерживались в почве в течение нескольких месяцев. Оказалось, что добавление второго полисахарида в двойную композицию приводит к росту биодеструкции. Исследование методом СЭМ морфологии пленок до и после выдерживания в почве показало, что процесс биодеструкции затрагивает не только полисахариды, но и ПЭНП, что является принципиально важным результатом. При изучении механических свойств было установлено, что с введением второго полисахарида значение модуля упругости тройных композиций возрастают, а значения предела прочности и удлинения при разрыве несколько падают, однако этих значений достаточны для изготовления пленок, упаковочных материалов и изделий кратковременного назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-13-00803).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСОАЛКИЛДИАРИЛФОСФИНОКСИДОВ И ИХ НЕНАСЫЩЕННЫХ АНАЛОГОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

А.А. Амбарцумян, А.Э. Байкова, Т.Т.Васильева, М.А.Галкина, А.С. Кузнецов, А.С. Шерстнева, А.Б.Урюпин, К.А. Кочетков

^аИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия e-mail: asmik@ineos.ac.ru

Азотсодержащие гетероциклические системы распространенные биологически активных веществ, их получению, разработке методов синтеза, изучению активности уделяется пристальное внимание. Особый интерес представляют структуры, содержащие дополнительные потенциальные фармакофорные группы, такие как фосфиноксидные, однако сочетание их с гетероциклами осуществлено лишь единичных примерах [1]. работе осуществлено взаимодействие В оксоалкилдиарилфосфиноксидов [1,2], а также их ненасыщенных аналогов 1а, в с активными аминосодержащими соединениями – аминами, гидразинами 2, азотистыми гетероциклами 3, что привело к ряду новых азотфосфорсодержащих веществ, например:

Установлено, что присоединение по Михаэлю ряда азотистых гетероциклов: имидазола, бензимидазола, 3,5-диметилпиразола к ненасыщенному 4-(дифенилфосфорил)бут-3-ен-2-ону(1b) идет и в отсутствие катализаторов с выходами до 80%.

$$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ PPh_2 \\ + \text{ AzoINH} \\ O \text{ (1b)} \end{array} \begin{array}{c} O \\ \parallel \\ PPh_2 \\ \\ NHAzoI \\ O \text{ (6)} \end{array}$$

Присоединение идет региоселективно по β -углеродному атому, ближайшему к дифенилфосфорильной группировке, причем наличие второго возможного региоизомера не обнаружено. Состав всех полученных соединений установлен на основании данных элементного анализа, а строение – с помощью методов ЯМР- и ИКспектроскопии.

Таким образом, получены новые производные ряда азотистых гетероциклов, содержащие в боковой цепи диорганилфосфорильную группу.

- 1. Амбарцумян А. А. и др. ДАН. 2013, 448(4), 413-416.
- 2. Горюнов Е.И. и др. ДАН. 2012, 447(4),401-406.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00944) и РАН (OX-9)

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ПОЛИМЕРОВ

А.А. Амеличев^а, Е.Н. Родловская^а, И.А. Грицкова^b, В.А. Васнев^а, Б.А. Измайлов^а

^аИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия ^bМосковский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, проспект Вернадского, д. 86, 119571, Москва, Россия E-mail: amelichev.88@mail.ru

Конкретная научно-исследовательская задача данной работы заключается в разработке метода поверхностной наноразмерной надмолекулярной надстройки силоксановым покрытием известных функциональных полимеров с целью изменения физико-химических свойств их поверхности. Например, придания полимерным слоям гидрофильных, гидрофобных, олеофобных свойств и т.п.

где R = CF₃(CF₂)₇CH₂-; CF₃CF₂CFCF₃CH₂CH₂CH₂-; CF₃(CF₂)₅CH₂-; -CH₂(CF₂)₄CH₂-; CF₃CH₂-

Гидрофобизация поверхности любого синтетического или природного полимера подразумевает ориентированную химическую адсорбцию кремнийорганического вещества на поверхности материала с образованием гидрофобных моно- или полислоев модификатора. При этом гидрофобная часть молекул – фторсодержащие радикалы – направлены в окружающую среду, а полярные функциональные группа направлены к модифицируемой поверхности. Такая ориентация молекул гидрофобизатора обусловлена адсорбционными силами, а в процессе формирования защитного гидрофобного покрытия происходит химическая прививка кремнийорганического соединения к поверхности с образованием химических ковалентных связей. Образование защитного силоксанового покрытия основано на взаимодействии функциональных групп кремнийорганического соединения с гидроксильными, карбоксильными, аминогруппами поверхности текстильного материала, а также с адсорбированной там водой с образованием полисилоксанового покрытия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00204).

ПОВЕДЕНИЕ В РАСТВОРАХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ 4- И 8-ЛУЧЕВЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИ(2-ИЗОПРОПИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ)

А.И. Амирова, М.М. Дудкина, А.В. Теньковцев, А.П. Филиппов

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр., д. 31, 199004, Санкт-Петербург, Россия E-mail: aliram.new@gmail.com

Поли(2-изопропил-2-оксазолин) (ПИПОЗ) является структурным аналогом поли-N-изопропилакриламида и полипептидов; он биосовместим и стабилен в биологических средах. При этом нижняя критическая температура растворения (НКТР) полимера близка к температуре человеческого тела. В настоящее время активно синтезируются полимеры сложной архитектуры на его основе.

В настоящей работе сопоставляется поведение звездообразных термочувствительных полимеров с 4 (ПИПОЗ₄) и 8 лучами (ПИПОЗ₈) и окта-трет-бутилкаликс[n]ареном в качестве ядра:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ H_3C \stackrel{\longleftarrow}{\longrightarrow} CH_3 \\ \\ \downarrow \\ O \\ C=O \\ CH_2 \\ (N-CH_2 \cdot CH_2) \\ \hline \\ N-CH_3 \\ \\ O \\ CH_3 \\ \end{array}$$

Рис. 1. Звездообразный ПИПОЗ с каликс[п]ареновым ядром

Молекулярные массы исследованных образцов $\Pi U\Pi O3_4$ и $\Pi U\Pi O3_8$ определены методами молекулярной гидродинамики и оптики в растворах в хлороформе. НКТР определяли из концентрационной зависимости температуры помутнения раствора. Поведение $\Pi U\Pi O3_4$ и $\Pi U\Pi O3_8$ в водных растворах изучено методами статического и динамического рассеяния света в интервале концентраций от 0.2 до 3.2 г/дл при температурах T от 22 до 52° С. Определены температурные и концентрационные зависимости интенсивности рассеянного света I, гидродинамических размеров R_h рассеивающих объектов и их доля S_r в растворе. Исследовано изменение I, R_h и S_r во времени и показано, что времена установления их равновесных значений могут достигать 20000 секунд.

Показано, что при сохранении общих закономерностей поведения $\Pi U\Pi O3_n$ при вариации числа лучей наблюдаются существенные количественные различия. В частности, при фиксированной концентрации раствора температура помутнения для $\Pi U\Pi O3_4$ ниже, чем для $\Pi U\Pi O3_8$. Также изменяются гидродинамические размеры агрегатов и температурные области из существования. Наблюдаемые различия связаны с изменением гидрофильно-гидрофобного баланса при вариации структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-13-00231).

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНА ПРОСТЫМ ДИАЛИЗОМ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

С.М. Андреев, Д.Д. Пургина, Е.Н. Башкатова

ГНЦ Институт иммунологии, Каширское шоссе, д. 24-2, 115478, Москва, Россия

Многочисленные исследования показали, что водные растворы фуллерена (нанодисперсии, обладают биологической активностью (например, nC_{60} противовирусной, радиопротекторной, противовоспалительной и др.) и представляют большой интерес для медицины, учитывая его низкую токсичность. Поскольку фуллерен полностью нерастворим в воде, то известные способы получения растворов основаны на его переносе из органического раствора (бензол, толуол) в водную фазу с использованием ультразвуковой обработки, нагревания или очень длительного перемешивания в воде.

Нами неожиданно обнаружено, что стабильные водные растворы фуллерена могут быть легко получены путем простого смешивания раствора фуллерена в N-метилпирролидоне с водой, с последующим исчерпывающим диализом такой смеси против деионизованной воды. Последняя процедура обеспечивает удаление низкомолекулярных соединений через поры диализной мембраны, то время как сформированные кластеры фуллерена остаются в диализате. Для улучшения стабильности nC_{60} , в качестве стабилизирующих агентов (CA) могут быть использованы низкомолекулярные вещества , такие как аминокислоты, сахариды, пептиды, глицерин.

Образование нерастворимых агрегатов наблюдались только в тех случаях, когда в качестве СА использовали сильно основные и кислотные органические соединения. УФ-ВИД спектры таких дисперсий содержат пики, характерные для водных дисперсий C_{60} , полученных ранее с помощью обычных процедур (пики при 220 , 265, 340 и 450 нм). Измерения размера и дзета-потенциала частиц C_{60} , выполненных методом динамического светорассеяния, показали достаточно узкое распределением частиц по размерам, ~ 100 нм, и наличие на них отрицательного заряда -30 mV. Просвечивающая электронная микроскопия показала, что высушенные образцы дисперсии представляют собой агрегаты как из крупных частиц, содержащих мелкие частицы (около 20 нм), которые содержат кристаллическую и аморфные фазы. Результаты Фурье-ИК-спектроскопии и масс-спектрометрия (MALDI) говорят о том, формирование n C_{60} сопровождается частичным гидроксилированием молекулы фуллерена.

Оказалось, что данный метод пригоден и для получения растворов эндофуллеренов $(Gd@C_{82})$, и мы также предполагаем, что солюбилизация более тяжелых фуллеренов также возможна этим способом. Следует подчеркнуть, что данный подход не предполагает использования токсичных компонентов и, следовательно, подходит для биомедицинских применений [1].

[1] Башкатова Е.Н., Андреев С.М., Шершакова Н.Н., Бабахин А.А., Шиловский И.П., Хаитов М.Р. Изучение модулирующей активности производных фуллерена C_{60} на реакцию гиперчувствительности замедленного типа. Физиология и патология иммунной системы, 2012, N2, 17-27.

КАТИОННЫЕ РЕАКЦИИ 2-АРИЛИДЕНИНДОКСИЛОВ В СИНТЕЗЕ 9-ОКСОПИРРОЛО[1,2-А]ИНДОЛОВ И ПСЕВДОИНДОКСИЛОВ

А.А. Анисимов, А.А. Ходак, М.А. Грин, А.С. Перегудов, В.С. Вележева

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: alex anisimov 86@mail.ru

В состав многих природных алкалоидов и их синтетических аналогов, проявляющих спектр биологической активности входит [1], (3-индолиноновый) фрагмент. Недавно было показано [2], что кетоны индольного ряда являются ингибиторами фермента индоламин-2,3-диоксигеназы (ИДО) и поэтому могут использоваться в качестве скаффолдов при конструировании потенциальных противораковых и противотуберкулезных препаратов. В данной работе осуществлен синтез представителей би-, три-, и тетрациклических функционально замещенных кетоиндолов 2-6 путем взаимодействия NH-2-арилидениндоксилов 1 с некоторыми амбидентными нуклеофильными реагентами в кислой среде. В зависимости от природы нуклеофила и условий проведения реакции данные превращения протекают с образованием 9-оксопирроло[1,2-а]индолов 2-4 – аналогов биологически активных пирролоиндолов флуоразонового типа или псевдоиндоксилов 5-6. Структура полученных соединений установлена методами 1D и 2D ЯМР спектроскопии, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

$$X = CH_3(2), OC_2H_5(3)$$

$$Y = CH_3(2), OC_$$

Рис. 1. Получение кетонов флуоразонового 2-4 и псевдоиндоксильного 5-6 типов

Региоселективность реакций определяется типом интермедиата, генерируемого в кислой среде из 2-арилидениндоксилов 1 — карбениевых ионов **A** или иминиевых ионов **B**. Как результат, в первом случае нуклеофил вводится в терминальное положение экзометиленовой группы 2-арилидениндоксилов 1 с последующим образованием пирролоиндолов 2-4, во втором — в ее интернальное положение с образованием псевдоиндоксилов 5-6.

Продукты реакций представляют интерес в качестве структурной основы для конструирования потенциальных биологически активных кетонов индольного ряда и продуктов их последующей функционализации, в том числе, ингибиторов ИДО.

[1]. a) N. Kishore et al. Fitoterapia 2004, 80, 149–163; b) J. Kim et al. Chem. Sci. 2012, 3, 2849–2852.

[2]. a) E. Dolušić et al. Eur. J. Med. Chem. 2011, 46, 3058–3065; b) S. Yang et al. J. Med. Chem. 2013, 56, 8321-8331.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ: МЕТАЛЛО-ПАРОВОЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АВТИВНОСТЬ

<u>Д.А. Апаршов</u>^а, А.Ю. Васильков^а, А.В. Наумкин^а, Ю.В. Максимов^b, В.Ф. Третьяков^b

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия ^bИнститут химической физики им.Н.Н. Семёнова РАН, ул. Косыгина д.4, 119991, Москва, Россия E-mail: Aparshov Dima@mail.ru

Железо-палладиевые нанокомпозиты эффективны в качестве катализатора для переработки хлорорганических соединений и при изготовлении компьютерных жёстких дисков высокой плотности. Металло-паровой синтез (МПС), основанный на взаимодействии паров металла с органическим растворителем и последующей модификацией ими матриц (см. рис. 1), является эффективным методом для получения моно- и биметаллических наночастиц, которые могут быть использованы для получения материалов с магнитными и каталитическими свойствами.

Рис.1. Схема получения моно- и биметаллических нанесённых систем.

В данном сообщении представлены синтез монометаллических (Pd/SiO_2 , Fe/SiO_2 , Au/SiO_2) и биметаллических ($Pd-Fe/SiO_2$, $Au-Fe/SiO_2$) нанесённых систем. Полученные наносистемы изучены методами электронной микроскопии, рентгеновской диагностики и мессбауэровской спектроскопии. Каталитические свойства всех нанесённых систем исследованы в реакции окисления CO.

Изменение энергии связи Pd $3d_{5/2}$ с 336.3 эВ для исходной Pd-Fe/SiO₂ системы до 335.6 эВ для образца после катализа, может свидетельствовать о том, что в процессе окисления CO, происходит восстановление Pd.

Мессбауэровские спектры нанокомпозита Au- Fe/SiO_2 позволили зарегистрировать наличие интерметаллида AuFe и присутствие суперпарамагнитных нанокластеров γFe_2O_3 с размером частиц 8-10 нм.

Для Pd- Fe/SiO_2 показано, что природа органического реагента, используемого в условиях металло-парового синтеза, существенным образом влияет на каталитическую активность полученных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-03-01074).

АЛЮМОИТТРИЕВЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ОРГАНОИТТРИЙОКСАНАЛЮМОКСАНОВ

Т.Л. Апухтина, Г.И. Щербакова, Д.В. Сидоров, Н.С. Кривцова, М.С. Варфоломеев

ГНЦ РФ Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементорганических соединений»

(ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС»), ш. Энтузиастов, д. 38, 105118, Москва, Россия *E-mail*: tatiana.apukhtina@yandex.ru

Непрерывные оксидные керамические волокна на основе Al_2O_3 обладают высокой термической и химической стабильностью в широком диапазоне температур, низким удельным весом, поэтому они являются весьма перспективными для использования в качестве матричных и упрочняющих фаз при конструировании композиционных керамических теплозащитных, теплоизоляционных или конструкционных материалов, способных выдерживать высокие температуры в окислительной среде. Однако волокна на основе Al_2O_3 склонны к высокотемпературной ползучести (крипу), при введении в них Y_2O_3 даже в количестве около 1 масс % последний препятствует зернограничному проскальзыванию, что снижает крип [1 - 3].

Основные способы получения тугоплавких волокон $(Y_2O_3\text{-}Al_2O_3)$ основаны на достаточно сложном с технологической точки зрения золь-гель методе, так как получение волокон путем переработки расплавов Al_2O_3 и Y_2O_3 затруднено вследствие их высокой температуры плавления, соответственно T_{nn} =2044 °C и T_{nn} =2410 °C.

Нами проведены работы по получению тугоплавких алюмоиттриевых волокон методом формования из расплава впервые синтезированных в ГНИИХТЭОС волокнообразующих органоиттрийоксаналюмоксанов [4] при температурах $60-150\,^{\circ}\text{C}$ с дальнейшим отверждением и пиролизом в атмосфере воздуха. В результате получены керамические оксидные волокна состава ${}_kY_2O_3 \cdot {}_mAl_2O_3$.

Проведены физико-химические исследования полученных алюмоиттриевых волокон методами СЭМ, РФА и др. Установлено, что в фазовый состав волокон входят корунд – α -Al₂O₃ и алюмоиттриевый гранат — Y_3 Al₅O₁₂. Оксидная система из оксида алюминия и алюмоиттриевого граната обладает не только высокими температурами плавления и прочностью, но и сложной кристаллической структурой с плотной упаковкой анионов кислорода, имеющей низкую скорость ползучести при высоких температурах (>1000 °C). Таким образом, подобные волокна могут быть использованы для создания нового поколения высокотермостойких, химически инертных алюмоиттриевых керамокомпозитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12014 офи м).

- 1. Ю.А. Балинова и др. Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012, 4, 24-29.
- 2. E.A. Aguilar et al. J. Europ. Ceram. Soc. 2000, 20, 1091-1098.
- 3. Y. Liu et al. J. Am. Ceram. Soc. 1998, 81(3), 629-645.
- 4. Г.И. Щербакова и др. Заявка N 2013107667 от 21.02.2013 на выдачу патента $P\Phi$.

THE PECULIARITIES OF TRI(*O*-TOLYL)ANTIMONY AND TRI(*M*-TOLYL)ANTIMONY REACTIONS WITH 2-HYDROXYBENZALDOXIME. THE MOLECULAR STRUCTURES OF TRI(*O*-TOLYL)ANTIMONY *BIS*(2-HYDROXYBENZALDOXIMATE) AND *BIS*(μ₃-2-HYDROXYBENZALDOXIMATO-O,O',N)-(μ₂-OXO)-*BIS*[DI(*M*-TOLYL)ANTIMONY]

E.V. Artemyeva, M.S. Makerova, V.V. Sharutin, O.K. Sharutina

Chemistry faculty, South Ural State University, Lenin prospect, 76, building 1a, 454080, Chelyabinsk, Russian Federation

E-mail: katriona-art@yandex.ru, marina.mms74@mail.ru

To study the possible ways of 2-hydroxybenzaldoxime coordination we investigated its interaction with tri(o-tolyl) and tri(m-tolyl) antimony in the presence of an oxidizing agent. The reactions of tri(o-tolyl)antimony with 2-hydroxybenzaldoxime, going at room temperature in diethyl ether in the presence of 30% aqueous hydrogen peroxide solution or in heptane in the presence of tert-butil hydroperoxide, resulted in the formation of tri(o-tolyl)antimony dioximates.

$$(2-CH_3C_6H_4)_3Sb + 2 \text{ HON=}CHC_6H_4OH-2 + H_2O_2 \rightarrow (2-CH_3C_6H_4)_3Sb(ON=CHC_6H_4OH-2)_2 + 2 H_2O_4 \rightarrow (2-CH_3C_6H_4)_3Sb(ON=CHC_6H_4OH-2)_3 + 2 H_2O_4 \rightarrow (2-CH_3C_6H_4)_3Sb(ON=CHC_6H_4)_3 + 2 H_2O_4 \rightarrow (2-CH_3C_6H_4)_3 + 2 H_2O_4 \rightarrow (2-CH_3C_6H_4)_3 + 2 H_3O_4 \rightarrow (2-CH_3C_6H_4)_3 + 2 H_3O_5 \rightarrow (2-CH_3C_6$$

As it has been found out, the interaction of tri(*m*-tolyl)antimony with hydroxybenzaldoxime in the presence of an oxidizing agent (hydrogen peroxide or *tert*-butil hydroperoxide), irrespective of the mole ratio of the reactants (1:2:1 or 1:1:1), proceeds by another scheme – with the formation of a binuclear organoantimony compound 2 with the bridging oxygen atom:

$$2 \text{ Ar}_3 \text{Sb} + 2 \text{ HON=CHC}_6 \text{H}_4 \text{(OH-2)} + 2 \text{ H}_2 \text{O}_2$$

Ar

 $Ar = \text{C}_6 \text{H}_4 \text{CH}_3 - 3$

Ar

 $Ar = \text{C}_6 \text{H}_4 \text{CH}_3 - 3$
 $Ar = \text{C}_6 \text{H}_4 \text{CH}_3 - 3$

According to the X-ray analysis data, the antimony atom is bound to oxygen atoms of axial oximate ligands in the trigonal bipyramidal coordination in the molecule $\bf 1$. In the binuclear complex $\bf 2$ antimony atoms are connected by two tridentate bridging ligands and the oxygen atom; they have the deformed octahedral coordination with C_2O_3N surroundings.

Thus, it has been found that the direction of the oxidative addition reaction of 2-tritolylantimony with 2-hydroxybenzaldoxime in the presence of an oxidizing agent is determined by the position of the methyl groups in phenyl radicals at antimony atom.

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ

М.А. Бабушкина, Н.С. Кушакова, А.И. Ковалев, А.С. Горская, И.А. Хотина

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: marina.babushkina@gmail.com

Быстрые темпы развития молекулярной электроники обусловили значительный научный и практический интерес к синтезу и изучению сопряженных полимеров [1-3]. Возможность варьирования молекулярной структуры соединений введением различных функциональных групп является преимуществом полимерного синтеза [4], так как позволяет получать вещества с широким спектром оптических и электрических свойств.

В работе предложен синтез и рассмотрены спектральные свойства разветвленных полифениленов ($\Pi\Phi$) с различными хромофорными группами (рис. 1) в растворе и в твердом состоянии, показана зависимость оптических свойств от длины межузловых ароматических фрагментов, а также от природы групп, входящих в состав макромолекул.

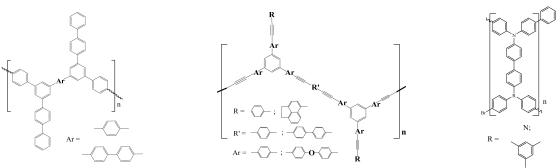


Рис. 1. Приближенная структура полифениленов

На основе синтезированных полимеров были изготовлены прототипы светодиодов различной конструкции (рис. 2-3), показано влияние различных добавок на вид спектров электролюминесценции (ЭЛ) и эффективность устройств.

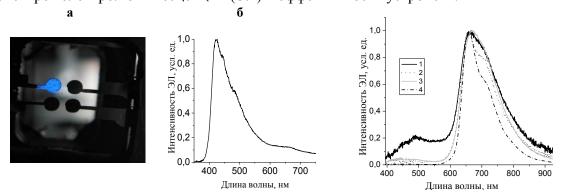


Рис. 2. Фотография (a) и спектр ЭЛ светодиода (приложенное напряжение 5B) (б) на основе азотосодержащего ПФ

- Рис. 3. Спектры ЭЛ светодиодов с допированным активным слоем (матрица: 1-ПФ, 2,3-азотосодержащие ПФ, 4 ПВК)
- 1. А. В. Ванников, Российский Химический Журнал. 2001, XLV(5-6), 1-50.
- 2. X. Guo et al. Progress in Polymer Science, 2013. 38(12), 1832–1908.
- 3. I.A. Khotina et al. Key Engineering Materials. 2013.. 559, 63-68.
- 4. J. A. Mikroyannidis. *Journal of Luminescence*. 2008, **128**, 1137–1142.

КОМПЛЕКСЫ МАКРОМОЛЕКУЛ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ЗОЛЕЙ ЙОДИДА СЕРЕБРА

М.В. Базунова, А.З. Аскарова, Д.Р. Валиев

Химический факультет, Башкирский государственный университет ул. Заки Валиди, д. 32, 450076, Уфа, Россия E-mail: mbazunova@mail.ru

В последние годы все больше появляется работ, связанных с синтезом и исследованием свойств поликомплексов смешанной органо-минеральной природы, например, металлполимерных нанокомпозитных материалов, водорастворимых металлосодержащих флокулянтов, координационно-сшитых гелей для увеличения нефтеотдачи пластов [1]. Получение поликомплексов органо-минеральной природы представляется интересным и в связи с возможностью их применения при создании полимерных матриксов для тканевой инженерии и заместительной хирургии. К подобным матриксам предъявляется ряд требований, среди которых биосовместимость, биорезорбируемость и подобие биологическим структурам с точки зрения пористости и шероховатости. Например, на основе полиэлектролитов и противоположно заряженных неорганических частиц, могут быть получены полимер-коллоидные комплексы (ПКК). В качестве коллоидной частицы могут выступать наночастицы мицелл AgI, которые в зависимости от условия получения, могут быть как отрицательно, так и положительно заряжены. Важно то, что в зависимости от соотношения компонентов в смеси полиэлектролит-неорганическая коллоидная частица и их концентрации в растворе могут быть получены наноразмерные комплексы, а на их основе - матриксы определенной структуры.

В связи с этим, целесообразным является исследование и количественное описание взаимодействия водорастворимых полимеров (сукцината хитозана (СХТЗ), пектина) с золями галогенидов серебра в водных растворах и определение перспективных областей практического применения образующихся ПКК.

Размеры частиц исходных мицелл AgI, определённые турбидиметрически и с помощью анализатора размеров частиц «Shimadzu Salid – 7101», составляют, в среднем, 95-120 нм. Следовательно, можно ожидать образование поликомплексов на основе золей AgI с водорастворимыми полимерами с размерами частиц, близкими к нанометровым. Чтобы взаимное влияние друг на друга макромолекулярных полисахаридов, концентрацию растворов полимеров приняли в 2-5 раз меньше концентрации "кроссовера". Установлено, что в случае взаимодействия отрицательно заряженных коллоидных частиц золя AgI с макромолекулами СХТЗ, несущими мольном соотношении $[Ag^{+}]$:звено полимера, положительный заряд, при составляющем от 0,25:1 до 0,75:1, образуются растворимые ПКК. Об этом говорит совпадение оптической плотности золя AgI и смесей раствора полимера и золя AgI. При эквимолярном соотношении данные ПКК становятся нерастворимыми. Размер частиц полученных ПКК находится в пределах от 110 до 375 Нм.

Таким образом, предложен способ получения устойчивых ПКК на основе смесей растворов СХТЗ с золями AgI. Наноструктурированные гели на основе полученных ПКК перспективны для создания гибридных нанокомпозитов, применяемых в качестве полимерных матриксов в тканевой инженерии и заместительной хирургии.

1. I.A. Novakov et al. Colloid & Polymer Science. 2011, 289(11), 1197–1203.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИГЕТЕРОФЕНИЛСИЛОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ ХРОМА В СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ +6

М.И. Баланов, С.Г. Красицкая, А.В. Аликовский, А.А. Моронцев, В.В. Васильева

Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, д.8, 690950, Владивосток, Россия E-mail: balanov.m@ya.ru

Альтернативными катализаторам Филипс могут быть соединения, которые содержат в своем составе атомы хрома в степени окисления +6 в виде гетеросилоксанового фрагмента [1]. Каталитическую активность проявляет соединение близкое по своему характеру к полиметаллоорганилоксанам, синтезированное Feher F.J. и Blanski R.L [2]. Ранее нами были синтезированы полихромфенилсилоксаны, содержащие атомы хрома в степени окисления +6, взаимодействием хромата калия и фенилтрихлорсилана в присутствие карбоната калия [3]. В большинстве полученных соединений соотношение Si/Cr практически равно исходному. Присутствие в реакционной системе хлорид-ионов может в некоторой степени способствовать восстановлению Cr⁺⁶ в Cr⁺³. Поэтому для синтеза аналогичных соединений мы использовали несколько видоизменненую схему согидролиза исходных соединений, когда наряду с хроматом калия были использованы моно- и тринатриевые соли фенилсилантриола. Для образования реакционноспособных соединений использовали раствор серной кислоты. Синтез проводили по следующим схемам:

 $xK_2CrO_4 + yPhSi(O)ONa + H_2SO_4 \rightarrow (PhSiO_{1.5})_y(CrO_3)_x + K_2SO_4 + Na_2SO_4$ $xK_2CrO_4 + yPhSi(ONa)_3 + H_2SO_4 \rightarrow (PhSiO_{1.5})_y(CrO_3)_x + K_2SO_4 + Na_2SO_4$

Однако в этом случае соотношение Si/Cr также отличалось от исходного. Тем не менее, все полученные образцы полимеров содержат в своем составе именно хром в степени окисления +6. Так в УФ-ВИД спектре гетерофенилсилоксана, содержащего атомы хрома в степени окисления +3 (который был синтезирован в качестве модельного соединения), наблюдаются полосы около 630, 450 нм. В спектрах же всех синтезированных образцов, содержащих атомы хрома в степени окисления +6, эти полосы отсутствуют, зато присутствует полоса при 350 нм (отвечающая Cr^{+6}) [4].

- 1. K. Cann et al. Macromol. Simp. 2004, 213, 1305-1308.
- 2. F.J. Feher et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1990, 22, 1614-1616.
- 3. С.Г. Красицкая. Бутлеровские сообщения. 2013, 36(12), 82-84.
- 4. М.Г. Воронков. Гетеросилоксаны. Новосибирск: Наука, 1984. С. 495.

Работа выполнена при финансовой поддержке научного фонда ДВФУ (проект № 12-03-1302-м-17)

СВЕРХРАЗВЕТВЛЁННЫЕ ПОЛИГЛИЦЕРИНЫ – НОВЫЕ ГРАДИЕНТНЫЕ АМФИФИЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

О.В. Баранов, В. В. Истратов, В.А. Васнев

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: kafedraafkx@mail.ru

Сверхразветвлённые полиглицерины, получаемые в ходе одностадийного синтеза, относятся к сравнительно новому классу сополимеров, для которых характерны такие ценные свойства, как низкая вязкость, высокая гидрофильность, большое количество реакционноспособных функциональных групп и высокая биосовместимость [1]. Сверхразветвлённые полиглицерины были интенсивно исследованы в последние годы, при этом основное внимание уделялось получению амфифильных производных полиглицеринов. Тем не менее, несмотря на проведённые работы, до сих пор не систематических исследований поверхностных свойств полимеров. В то же время известно, что подавляющее большинство гидроксильных групп, придающих полиглицеринам гидрофильные свойства, расположены на периферии макромолекулы[2]. В результате этого различие в гидрофильности между ядром макромолекулы, практически не содержащим гидроксильных групп, и периферией макромолекулы, является весьма существенным. Таким образом, незамещённые полиглицерины являются градиентными амфифильными полимерами. Однако, несмотря на использование сверхразветвлённых полиглицеринов при создании различных поверхностно-активных систем, до настоящего времени не проводилось исследований зависимости поверхностной активности полиглицеринов от их строения. Решению данной задачи и посвящено данная работа.

- 1. Rajesh K. Kainthan et al, Biomaterials 2007, 28, 4779–4787
- 2. Daniel Wilms et al Accounts of chemical research l.v., 2010, 43(1), 129-141.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №. 14-03-00521).

КОМПЛЕКСЫ YB(II), SM(II) и CA(II) В КАТАЛИЗЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ГИДРОАМИНИРОВАНИЯ И ГИДРОФОСФИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ И АЦЕТИЛЕНОВ

И.В. Басалов, Д.М. Любов, А.А. Трифонов

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН ул. Тропинина д. 49, 603950, Нижний Новгород, Россия E-mail: basalov.vania@yandex.ru

Реакции гидрофункционализации — это формальное присоединение связи X-H к ненасыщенным C-C связям, которое являются привлекательным и эффективным путем получения азот- и фосфорсодержащих молекул. Ввиду атом-экономности реакций и отсутствию в реакторе растворителей, эти процессы полностью согласуются с концепциями "Зеленой химии" и "Устойчивого развития", что в перспективе использования в тонком органическом и фармакологическом синтезе благоприятно скажется на состоянии окружающей среды.

Скорости реакций внутримолекулярного гидроаминирования аминоолефинов и межмолекулярного гидрофосфинирования карбодиимидов, катализируемых комплексами лантаноидов, обычно увеличиваются с увеличением ионного радиуса металлоцентра. Поэтому использование соединений двухвалентных лантаноидов, имеющих большие ионные радиусы, является перспективным направлением развития химии каталитических реакций межмолекулярного гидроаминирования и гидрофосфинирования олефинов.

С целью изучения каталитической активности в реакциях гидроаминирования и гидрофосфинирования синтезирован ряд амидных и гидридных комплексов Yb(II), Sm(II) и Ca(II) стабилизированных различными лигандными системами. Обнаружено, что полученные соединения проявляют каталитическую активность в реакциях межмолекулярного гидроаминирования и гидрофосфинирования олефинов, ацетиленов и диенов.

Рис.1. а) Реакция гидрофосфинирования стирола фенилфосфином; б) Реакция гидрофосфинирования толана фенилфосфином.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (12-03-93109-НЦНИЛ а).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕННЫХ ГРАНИЦ ГЕТЕРОФАЗНОГО СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ФПК НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРА ОКМ-2

М.А. Батенкин^а, С.Н. Менсов^{а,b}, Ю.В. Полуштайцев^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, ул. Тропинина, д. 49, 603950, Нижний Новгород, Россия ^bНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского пр. Гагарина, д. 23, 603950, Нижний Новгород, Россия E-mail: mensov@iomc.ras.ru

Известно, что полифункциональные мономеры, образующие сетчатый полимер, ограниченно совместимы с собственным полимером. Если на начальном этапе полимеризации систему мономер—полимер можно считать гомофазной, то с ростом конверсии полимеризующаяся среда переходит в гетерофазное состояние. Диффузионная модель процесса полимеризации фотополимеризующейся композиции (ФПК), учитывающая наличие области с гетерофазным состоянием, показала, что процессы микрофазового расслоения оказывают существенное влияние на амплитуду концентрационных неоднородностей, самиформирующихся в объеме ФПК [1]. Однако для эффективного управления амплитудой этих неоднородностей необходимо знать не только динамку развития неоднородностей на участках гомофазного и гетерофазного состояний, но и временные границы этих областей.

В работе предложен способ экспериментального определения временных границ, при которых полимеризующаяся среда переходит из гомофазного состояния в гетерофазное и обратно, для ФПК на основе различных полифункциональных мономеров. сконструирована экспериментальная установка, осуществлять динамическую регистрацию угловых спектров рассеяния излучения, прошедшего через слой полимеризата, и тем самым отслеживать кинетику развития неоднородностей ФПК в ходе ее полимеризации. экспериментального исследования показали, что в зависимости от продолжительности экспонирования полимеризующаяся среда может находиться в гомофазном или гетерофазном состоянии. Если система мономер-полимер находится в гомофазном состоянии, то концентрационные неоднородности релаксируют, и, соответственно, рассеяние на них будет уменьшаться. А если полимерзат находится в гетерофазном состоянии, то микрофазовое расслоение приводит к усилению неоднородностей, т.е. к увеличению рассеивающих свойств слоя ФПК. Таким образом, можно определить границы гетерофазного состояния полимеризующейся среды. Например для ФПК на основании олигомера ОКМ-2 с инициирующей системой замещенный орто-бензохинон (0.05 мас.%) и N,N-диметилэтаноламин (1 мас.%) при инициировании излучением полупроводникового лазера с $\lambda = 0.635 \, \text{мкм}$ и $I = 6 \, \text{мВт/см}^2$ микрофазовое расслоение наблюдалось в интервале 60 - 240 c.

1. М.А. Батенькин, С.Н. Менсов *Высокомолек. соед. Б*, 2012, **54**(10), 1576 – 1584.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 13-03-12225-офи_м, № 12-03-01092-а, № 13-03-97064-р_поволжье_а, № 13-02-97044-р_поволжье_а, № 14-02-31042-мол а) и гранта Президента РФ № НШ.1113.2012.3.

IR - SPECTROSCOPIC RESEARCH OF HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF INHIBITED POLYETHYLENE

H.S. Beknazarov, A.T. Djalilov

Tashkent chemical and technical institute, Navoi 32, 100011 St., Tashkent, Uzbekistan e-mail: hasan74@mail.ru

For the purpose of giving to polymers of resistance to thermooxidizing influences, and also sacred and weather-proof are widely used special additives – low-molecular stabilizers. They are entered into polymer directly in the course of processing.

In work PE with a molecular weight \sim 200000, received in the Shurtan gas-chemical complex was used. Therefore as model not heat-resistant polymer we used PE of low density of the F-Y-720 and R-Y-342 brand.

We developed oligomer antioxidants on the basis of gossypol and were called as: GAG (an oligomer of gossypol with allele halogen).

When using an oligomer antioxidant of GAG in number of 0,05–0,2% size τ polymer changes practically in proportion to its contents and makes at 448 K in the presence of 0,05, 0,1 and 0,2% of an oligomer antioxidant of 50, 65 and 118,5 min. according to. Dependence of the induction period τ from temperature in coordinates of the equation of Arrhenius has linear character. With increase in temperature size τ decreases. The identical tilt angle of straight lines of this dependence at the different maintenance of an antioxidant testifies to identity of the mechanism of inhibition of oxidation of PE at change of quantity of an antioxidant. At the same time character of kinetic curves of absorption of oxygen and accumulation of carbonyl groups (in IR spectrum an absorption strip at 1720 cm⁻¹) in samples at their high-temperature processing significantly depends on quantity of the entered antioxidant. At its contents <1% is observed usual nature of oxidation of PE with the induction period, during which absorption of oxygen insignificantly. At higher maintenance of an antioxidant intensive absorption of oxygen by polymer begins at more high temperature in spite of the fact that its physicmechanical properties thus significantly don't change. The amount of absorbed oxygen and C=O which were formed in a film of groups quickly reaches a maximum, and then is slowed down, usual intensive destruction of PE is thus observed.

Features of kinetics of oxidation of PE and absence thus essential changes of physic-mechanical properties of films (durability and relative lengthening at a gap) testify to process braking oxidation by the entered antioxidant. With increase in quantity of an antioxidant, obviously, the role of structural transformations of PE with formation of the intermediate active products which are easily oxidized by oxygen increases.

The analysis of results of the conducted research showed that oligomer antioxidants on the basis of derivatives of gossypol are effective inhibitors of oxidation of PE.

1. Serenkova I.A. *High-temperature oxidation of some aromatic and heterocyclic polymers*. PhD. IHF of Academy of Sciences of the USSR. M.: 1979. –152 pages.

СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА

Н.А. Бектенов, К.А. Садыков, С. Ж. Ашимова

AO «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы E-mail:kanat sadykov 80@mail.ru

В последние годы иониты на основе различных мономеров находят широкое применение в очистке сточных вод, хроматографии, гидрометаллургии для выделения ионов металлов, пищевой и фармацевтической промышленности, медицине и других отраслях производства.

На предприятиях цветной металлургии и металлоперерабатывающей промышленности в технологических процессах образуются сточные воды, загрязненные солями тяжелых металлов, которые оказывают весьма вредное влияние на экосистему [1].

Ионы свинца входят в группу наиболее опасных экотоксикантов, накапливающихся в окружающей среде из-за выбросов при сжигании углей на электростанциях, стоков промышленных предприятий (обогатительных фабрик, металлургических химических заводов, шахт), a также вследствие длительного применения тетраэтилсвинца как антидетонатора моторного топлива[2].

В связи с этим исследование сорбционных свойств по отношению к ионам тяжелых металлов новых сульфокатионитов представляет научный и практический интерес. Нами изучено возможности получения сульфокатионита на основе сополимера глицидилметакрилата (ГМА). Найдены оптимальные условия синтеза и исследованы физико-химические свойства катионита. В статических условия изучено сорбция ионов тяжелых металлов Co^{2+} , Pb^{2+} новым сульфокатионитом из модельных раствором в сравнении промышленным сульфокатионитом $\mathrm{KY}\text{-}2x8$.

Сорбционные свойства новых сульфокатионитов в сравнении с промышленным ионообменником КУ -2x8 по отношению к ионам тяжелых металлов приведены в таблице.

Как видно из таблицы, при извлечении ионов тяжелых металлов из сульфатных растворов, содержащих 1,9-2,3 г-л $^{-1}$ металлов (pH 3,39-6,05), сорбционная емкость (CE) сульфокатионита по ионам Co^2+ (383 мг/г) и Pb^2+ (518 мг/г) выше, чем у промышленного КУ-2х8 (CE, 236 мг/г) .

Сорбционные характеристики сульфокатионитов по отношению к ионам тяжелых металлов

| Катионит | СОЕ по 0,1н | СЕ, мг/г | | |
|-----------------------------|-----------------|----------|-----------|-----------|
| | раст-у NaOH мг- | Pb^2+ | Co^{2+} | Zn^{2+} |
| | экв/г | | | |
| КУ-2х8 | 4,60 | 372,8 | 236,0 | 195,6 |
| ГМА-ТПГДА-SО ₃ Н | 5,83 | 518,0 | 383,0 | 137,0 |

^{1.} Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А., Лилин С.А. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов // Химия растительного сырья. 2009, №1. С. 5-14.

^{2.} V.V. Simonov, Y.V. Tamarkin , V.A. Kucherenko, T.G. Shendrik. Adsorption of lead ions nanoporous materials obtained by alkaline activation of brown coal// Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1 2012, (5) 113-122.

POLYETHYLENIMINE BASED POLYMERS AS EFFICIENT ANTIMICROBIAL AGENTS

I.V.Bessonov^a, A.V.Polezhaev^a, A.V.Nuzhdina^b, A.S.Morozov^a

^aBauman Moscow State Technical University, 2nd Baumanskaya str. 5, Moscow, 105005 Russia

^bD. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq. 9, Moscow, 125047 Russia

E-mail: ivanbessonov@gmail.com

Infections by pathogenic microorganisms are of great concern in many fields, particularly in medical applications. In general there are two strategies to prevent infecting humans or deteriorating materials—disinfection and antimicrobial surfaces. The polymeric antimicrobial agents have certain advantages such as long-termed service and hindered development of microbial resistance.

In the present work the series of quaternized polyethylenimine based polymers were synthesized using conventional and microwave assistant techniques using polyethylenimine as starting material. We used ethylene glycol derivatives and alkyl halides as alkylating agents. Quaternization was carried out using dimethyl sulfate or methyl iodide. All synthesized compounds were characterized by IR, UV-Vis, NMR spectroscopy and thermogravimetry. These polymeric compounds showed significant bactericidal activity against *E.coli* and *S.aureus* (log 3-6 colony forming unit reduction). Zone of inhibition growth was found to be absent and UV spectrum of water extract had no peaks, which confirms the contact-active mechanism of bactericidal activity. These antimicrobial compounds were found to be stable up to 220°C. Thus the antimicrobial polymeric agent based on synthesized polyethylenimine derivative could be very useful in many applications such as preparation of packing material, implants and filters.

It was shown that quaternized polyethylenimines could be used as effective additive to common commercially available materials such as polystyrene and poly(methyl methacrylate) to produce antimicrobial properties of films, so the addition of 5-8% polyethylenimine based polymer to polystyrene matrix ensured total kill of pathogenic microorganisms at the surface. T Also it was determined that there was no release of antimicrobial agent from surface he films were also analyzed by UV-Vis, IR spectroscopy, optical and electronic microscopy. It was discovered that the character of antimicrobial polymer distribution is largely depends on polymeric matrix. We expect that antimicrobial coatings on implants for osteosynthesis would be very useful for preventing secondary infections associated with biofilm formation in orthopedic surgery.

SELF-HEALING EPOXY COMPOSITE BASED ON THERMOREVERSIBLE DIELS-ALDER REACTION

A. V. Polezhaev^a, A. S. Morozov^a, E. S. Ahmetova^a, I. V. Bessonov^a

^aBauman Moscow State Technical University, Engineering Research and Education Centre "New materials, composites and nanotechnology",
Moscow, Russia, 105005, 2nd Baumanskaya str, 5
e-mail: ivb@emtc.ru

Self-healing materials have the capability of repairing or recovering themselves when suffering mechanically or thermally induced damage, which can occur autonomously or be activated by external stimuli once or multiple times. The Diels-Alder (DA) cycloaddition and the retro Diels-Alder (rDA) cycloreversion reaction are simple and powerful tool for design self-healing materials. In the present work we used furan-maleimide DA reaction for self-healing.

To provide material with crack healing capability, an epoxy containing both furan and epoxide groups (FuEp) was synthesized and fully characterized by IR and NMR-spectroscopy (Fig. 1) Diels-Alder reaction between FuEp and BIM was investigated by NMR and DSC (Fig. 2)

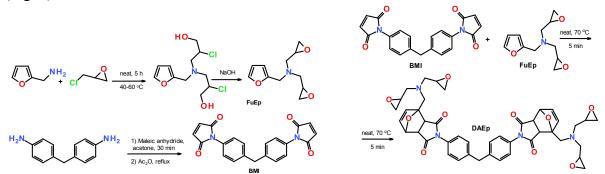


Fig. 1. The synthesis of basic components: epoxy Fig.2 Diels-Alder reaction between FuEp and BMI. (FuEp) and bismaleimide (BMI).

The series of multicomponent epoxy compositions were developed. All compositions contains FuEp, BMI and hexahydro-4-methylphthalic anhydride (MHHPA) polymerized at 70°C for 8-48 h. We also used triethylene glycol (3G) as catalyst for the reaction between MHHPA and FuEp and demonstrated that 15% w/w of 3G in compositions results in faster self healing 48 h instead 72h. We used DSC to tune self-healing properties of epoxy composition.

НАНОГАФНИЙОЛИГОКАРБОСИЛАНЫ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ ГАФНИЯ КРЕМНИЙКАРБИДНЫХ ВОЛОКОН

М. Х. Блохина, Г.И. Щербакова, Д. Г. Сидоров, Д. В. Жигалов

ГНЦ РФ ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», ш. Энтузиастов, д. 38, 105118, Москва, Россия

E-mail: mariya blokhina@mail.ru

Наногафнийолигокарбосиланы были получены в процессе термической соконденсации олигокарбосилана (продукт термической перегруппировки полидиметилсилана) и амидных производных гафния [1]. Установлено, что предлагаемый способ синтеза наногафнийолигокарбосиланов позволяет получать растворимые плавкие волокнообразующие кремнийорганические олигомеры с гомогенным распределением наноразмерных (10-20 нм) гафнийсодержащих частиц в матрице олигомера.

Общая формула синтезированных наногафнийолигокарбосиланов представлена на схеме и отражает химический состав и основные структурные звенья полимерной молекулы.

$$\begin{bmatrix} H \\ CH_3 - Si \\ CH_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} H \\ CH_2 - Si \\ CH_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} H \\ Si \\ CH_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} CH_3 \\ Si \\ CH_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} CH_2 - Si \\ CH_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} CH_2 - Si \\ CH_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} CH_3 - Si \\ CH_3 \end{bmatrix}$$

Для получения модифицированных соединениями гафния кремнийкарбидных волокон наногафнийолигокарбосиланы должны обладать волокнообразующими свойствами в интервале их термической стабильности, содержать минимальные количества кислорода и близкое к стехиометрии с кремнием количество углерода. Прочностные характеристики волокон существенно зависят от размера кристаллитов керамики. Наноразмерная структура определяется свойствами исходного наногафнийолигокарбосилана и оптимизацией режимов процессов его сшивки и пиролиза.

Для формования полимерных волокон из наногафнийолигокарбосиланов использовался капиллярный вискозиметр SR20, под ним была установлена машина для намотки сформованного волокна на приёмную шпулю. После отверждения и пиролиза полимерных волокон из наногафнийолигокарбосиланов были получены кремнийкарбидные волокна, модифицированные соединениями гафния. Образцы керамических волокон исследовали методом СЭМ.

1. G.I. Shcherbakova et al. Inorganic Materials 2014, **50**(4), 423–630.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12014 офи м).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТИТАНАДИГИДРОФУРАНОВОГО И ЦИРКОНАФУРАНОНОВОГО МЕТАЛЛАЦИКЛОВ С ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙГИДРИДОМ

<u>В.С. Богданов</u>^a, В.В. Бурлаков^a, О.О. Соколова^a, П. Арндт^b, А. Шпанненберг^b, В. Бауман^b, К.А. Лысенко^a, И.А. Ананьев^a, У. Розенталь^b, В.Б. Шур^a

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия

^bИнститут катализа им. Лейбница, Университет Ростока ул. Альберта Эйнштейна 29а, Д-18055 Росток, Германия E-mail: novard@mail.ru

Взаимодействие титанадигидрофуранового металлацикла (1) с эквимолярным количеством i Bu₂AlH в гексане при 20°C приводит к образованию цвиттерионного комплекса (2). По данным PCA молекула i Bu₂AlH в этом комплексе координирована своим льюисовокислотным алюминиевым центром с атомом кислорода металлацикла, в то время как гидридный атом водорода образует мостик с атомом титана. В результате комплексообразования 1 с i Bu₂AlH связи Ti–C(SiMe₃) и Ti–O в 2 сильно удлиняются.

Цирконафураноновый металлацикл **(3)** реагирует c двухкратным диизобутилалюминийгидрида В циклогексане при комнатной температуре с образованием комплекса с триизобутилалюминием, который, по-видимому, получается в результате диспропорционирования исходного ¹Ви₂АІН в ходе реакции. Молекула ¹Ви₃А1 в выделенном комплексе (4) связана через атом алюминия с карбонильным атомом кислорода. Комплексообразование ⁱBu₃Al с **3** приводит к существенным структурным изменениям в металлацикле, но эти изменения не такие сильные как в случае комплекса 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00036).

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ЦИАНГИДРИНОВ ИЗ ГЕКСАХЛОРАЦЕТОНА.

В. Э. Бойко, А. А.Тютюнов, А.В. Синько, С. М. Игумнов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия e-mail: bovkii@mail.ru

В последнее время галогенированные полимерные материалы (фтори и хлорсодержащие) все более широко используются для формирования различных оптических устройств, благодаря их высоким функциональным возможностям и технологичности.

Использование комбинированных фтор- и хлорсодержащих материалов позволяет получать мономеры с регулируемым (высоким и низким) показателем преломления, а также улучшить адгезионные свойства композиций к различным подложкам.

Нами разработаны представленные на схеме 1 двухстадийный способ получения галогенсодержащих циангидринов из гексахлорацетона.

Схема 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №14-19-01659)

МЕЖФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОДАНДОВ НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛ- И ДИБУТИЛФОСФИНИЛМЕТИЛОВОГО СПИРТОВ

А. В. Харламов^а, О. И. Артюшин^b, Н. А. Бондаренко^a

^а ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ» (ИРЕА), ул. Богородский вал, 3, 107076, Москва, Россия.

е-mail: bond039@mail.ru

^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия.

С целью поиска новых высокоэффективных экстрагентов, а также изучения влияния строения соединений на их комплексообразующие свойства синтезированы моно- (1) и бисфосфинилзамещённые аналоги (2,3) диамидов дигликолевой кислоты, проявляющих высокую экстракционную способность по отношению к ионам редкоземельных элементов [1].

Карбамоильные производные **1a,b** были получены путём последовательных реакций: межфазного алкилирования фосфинилзамещённых спиртов **4a,b** метилхлорацетатом в присутствии безводного Cs₂CO₃ (диоксан, 60-65°C, 10 ч), гидролиза образующихся с высоким выходом промежуточных эфиров (90-95%) и амидирования [2] выделенных кислот **5a,b** трис(дибутиламидо)фосфитом в условиях *one-pot* синтеза. Выходы производных **1a,b** составляют 60-73%.

$$R_{2}P \xrightarrow{i} CTs (6\mathbf{a},\mathbf{b})/Cs_{2}CO_{3} \xrightarrow{Ph_{2}P} O \xrightarrow{O} COH \xrightarrow{(Bu_{2}N)_{3}P} R_{2}P \xrightarrow{O} CNBu_{2}$$

1,2,4,5: R = Ph(a), Bu(b); **6**: $R^1 = Ph(a)$, Bu(b) **Реагенты:** *i.* $Cl \cap COOMe / Cs_2CO_3$; *ii.* aq NaOH; *iii.* aq HCl

Для симметричных эфиров 2a,b разработан *one-pot* метод синтеза в межфазных условиях из соответствующих метиловых спиртов 4a,b и тозилхлорида в присутствии безводного Cs_2CO_3 (диоксан, 100- $105^{\circ}C$, 1-5 ч). Выходы эфиров 2a,b составляют 60-70%. Разработан простой способ получения тозилатов 6a,b — исходных соединений, используемых в синтезе несимметричного эфира 3 путём межфазного алкилирования метиловых спиртов 4a,b тозилхлоридом в присутствии безводного K_2CO_3 (ацетон, 56- $60^{\circ}C$, 1 ч, выход 70-80%). При взаимодействии как метилового спирта 4a с тозилатом 6b, так и спирта 4b с тозилатом 6a в присутствии Cs_2CO_3 (диоксан, 100- $105^{\circ}C$, 5 ч) в реакционной массе помимо образующегося с высоким выходом несимметричного эфира 3 (94 и 68%, соответственно) обнаружены симметричные эфиры 2a,b по 3 и 16%, соответственно. Избежать образования побочных продуктов позволяет использование в качестве шелочного агента NaH.

- 1. Sasaki, Y. et al. Anal. Chim. Acta. 2005, 543, 31-37.
- 2. Швецов, И.К. и др. Радиохимия. 1989, 31, 63-66.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ДИКАРБЕНА С $_2$ ($\mathrm{X}^1\Sigma_{\mathrm{G}}^{}$) С МОЛЕКУЛЯРНЫМ АЗОТОМ

Ю.А. Борисов^а, Ю.А. Колбановский^b

^аИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия

^b Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, 29, Москва, 119991 Россия E-mail: yuaborisov@mail.ru

Известно, что в продуктах горения углеводородов присутствует оксид азота NO, образование которого возможно не только в процессе термического окисления азота по реакции $O_2 + N_2 = 2NO$, но и как предполагалось в [1], при окислении продуктов реакции (1), например, по реакции (2):

$$C_2 + N_2 = 2CN$$
 (1)
 $CN + O_2 = CO + NO$ (2)

Заметим дополнительно, что присутствие CN и HCN в межзвездных молекулах давно известно и что принцип "от простого к сложному" часто выполняется в процессах, исследуемых в астрофизике и астрохимии. Так и в реакции (1) из двух гомоядерных двухатомных молекул происходит синтез двух двухатомных гетероядерных молекул. Экспериментально реакция (1) была изучена в [2]. Согласно [2] константа скорости реакции второго порядка $C_2 + N_2 \rightarrow 2CN$ имеет вид $2.49 \times 10^{-11} \ {\rm e}^{-41.8 \ [kcal/mole]/RT} [cm^3/molecule s]$

В рамках теории возмущения Меллера-Плессе MP2/aug-cc-pVDZ выполнено квантовохимическое исследование механизма реакции дикарбена C_2 ($X^1\Sigma_G^+$) с молекулярным азотом в газовой фазе. Потенциальная поверхность рассматриваемой реакции весьма сложна, несмотря на то, что в реакции участвуют всего четыре атома. Поэтому мы рассматривали сближение молекул C_2 ($X^1\Sigma_G^+$) и N_2 при их различной взаимной ориентации: линейной, перпендикулярной и параллельной. При линейной ориентации связи С-С и N-N лежат на одной прямой. При перпендикулярном сближении молекул N_2 и C_2 , когда связь C-C направлена перпендикулярно связи N-N в ее центр, образуется метастабильное состояние C_2N_2 , которое является локальным минимумом, лежащим выше свободных молекул С2 и N2 на 13.62 ккал/моль. При параллельной ориентации молекулы C₂ и N₂ размещали на двух параллельных плоскостях, расстояние между которыми варьировали. Последняя представляет наибольший интерес, поскольку при этом система проходит через переходное состояние с пороговой энергией 37.2 ккал/моль, имеющее форму искаженного тетраэдра, которое превращается в сильно колебательно-возбужденный дициан за времена порядка 10^{-13} – 10⁻¹⁴ с, распадающийся на два радикала CN.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы ОХНМ-01 "Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов" (координатор — академик О.М. Нефедов)

^{1.} Fenimore C.P. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. Thirteenth Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburg, Pennsylvanie: The Combust. Inst., 1971. 373.

^{2.} Sommer T., Kruse T., Roth P., Hippler H. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 3720.

СУЛЬФИРОВАННЫЕ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ - ОСНОВА НОВЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ИОНОМЕРОВ

<u>Е.Г. Булычева</u>, Н.М. Беломоина, В.Г. Васильев, М.И. Бузин, О.Ю. Антонова, Г.Г. Никифорова, В.С. Папков

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: bulvchev@ineos.ac.ru

Полифенилхиноксалины ($\Pi\Phi X$) – один из перспективных классов полигетероариленов, сочетающих высокую термическую и химическую стабильность, а также прекрасную растворимость и хорошие пленкообразующие свойства. Сульфированные полифенилхиноксалины (СП ΦX), образующиеся в результате полимераналогичного превращения $\Pi\Phi X$, можно рассматривать как потенциальные эффективные термостойкие полимерные полиэлектролиты и как основу термостойких ароматических иономеров, предназначенных для различных практических целей.

Мономерами для $\Pi\Phi X$ были выбраны 1,4-бис(фенилглиоксалил)дифенилоксид и 3,3г,4,4г-тетрааминодифенилоксид, который по сравнению с обычным 3,3г-диаминобензидином обладает меньшей токсичностью и более высокой устойчивостью к окислению. Процесс при 25°C в среде хлороформа с использованием метанола в качестве донора протонов приводил к получению высокомолекулярного пленкообразующего полимера, полностью растворимого в хлороформе, бензиловом спирте, N-МП, м-крезоле и H_2SO_4 . Сульфирование $\Pi\Phi X$ осуществляли при 120°C смесью серной кислоты с олеумом.

Превращение ПФХ в СПФХ сопровождается существенным изменением физикохимических свойств, в частности растворимости - так СПФХ, содержащие более 1.7% S, теряют растворимость в хлороформе, а при содержании более 8 % S начинают растворяться в этаноле и набухать в воде. Нейтрализация сульфогрупп в СПФХ ионами щелочных металлов приводит к образованию иономеров в соответствии со следующей схемой:

Электростатическое взаимодействие ионных пар, в свою очередь, возникновению мультиплетов, являющихся физическими узлами пространственной «Блокирование» сульфогрупп в таких узлах препятствует термохимического деструктивного процесса, сопровождающегося десульфированием. и приводит к повышению термической стабильности иономеров по сравнению с СПФХ. Иономеры на основе СПФХ хорошо набухают в воде. При исследовании методом ДСК таких равновесно набухших водных гелей при нагревании обнаружен необычный экзотермический эффект В области комнатной температуры, обусловленный, по-видимому, наличием обменных процессов между свободной (объемной) водой и сольватированной сеткой геля, имеющих релаксационный характер.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00701).

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗО[2,1-*b*]ТИАЗОЛА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ СОНОГАШИРЫ И СУЗУКИ-МИЯУРА

А. С. Бунев^а, Е. В. Сухоносова^b, Г. И. Остапенко^a

^аТольяттинский государственный университет, 445667 ул. Белорусская, 14, г. Тольятти, Россия ^bСамарский государственный университет, 443011 ул. Академика Павлова, 1, г. Самара, Россия E-mail: a.s.bunev@gmail.com

Сравнительно большое количество природных и биологически активных соединений содержит в своем составе имидазо[2,1-*b*]тиазольный фрагмент. Среди широкого спектра биологической активности, который проявляет данный класс веществ, следует выделить иммуносупрессивную, инотропную и антиаллергическую активность.

В представленной работе впервые продемонстрирована возможность вовлечения в качестве субстратов бромпроизводных имидазо[2,1-b]тиазола (1a-l) в реакцию Соногаширы и Сузуки-Мияура.

$$R_{2} \text{ (TMS or Ph)}$$

$$R_{1} = \text{Res} \text{ (TMS or Ph)}$$

$$R_{2} \text{ (TMS or Ph)}$$

$$R_{3} \text{ (TMS or Ph)}$$

$$R_{1} = \text{Suzuki-Miyaura}$$

$$R_{2} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{3} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{3} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{4} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{5} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{6} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{7} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{8} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{1} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{2} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{3} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{4} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{5} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{6} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{1} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{2} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{3} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{4} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{5} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{6} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{6} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{7} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{8} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{1} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{2} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{3} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{4} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{5} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{6} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{7} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{8} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{9} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{1} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{2} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{3} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{4} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{5} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{6} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{7} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{8} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{9} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{1} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{2} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{3} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{4} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{5} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{6} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{7} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{8} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{9} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{1} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{1} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{2} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{3} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{4} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{5} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{6} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{7} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{8} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{1} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{2} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{3} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{4} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{5} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{6} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{7} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{8} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{8} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{9} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{1} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{1} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{2} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{3} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{4} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{5} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{6} \text{ (Ph, 4-MePh)}$$

$$R_{6} \text{ (P$$

Представленный подход может служить удобным инструментом для широкой функционализации молекулы имидазо[2,1-b]тиазола, а полученные серии производных 3a-l, 4a-l представляют высокий интерес для исследований их полезной биологической активности.

Авторы благодарят Министерство образования и науки Российской Федерации за финансирование работы (гос. задание №426).

ЭЛЕМЕНТНЫЙ, ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ИНЭОС РАН

Буяновская А.Г., Каранди И.В., Китаева Д.Х., Дзвонковский С.Л., Гумилева Л.В., Таказова Р.У., Бараковская И.Г., Кабаева Н.М.,Булатникова Л.Н., Левинская О.А., Попова И.В., Чуранова Н.С.

Институт элементоорганических соединений им А.Н.Несмеянова РАН Россия, 119991, г.Москва, ул.Вавилова, д.28 E-mail: analyst@ineos.ac.ru

Элементный анализ. Наиболее надежным критерием чистоты органических веществ являются результаты элементного органического микроанализа. Определение элементного состава органических и элементоорганических соединений, полимеров и материалов в ИНЭОС РАН проводится с использованием классических и современных методов анализа. Автоматический СНN- и CHNS-анализ позволяет с высокой эффективностью, исходя из минимальных навесок (1-2 мг) проводить определение С. Н. N. и S в веществах разнообразного состава и строения. В ряде случаев использование автоматических методов анализа оказывается единственно возможным, исходя из проблем, возникающих перед аналитиком (неприменимость классических методов при определении низких содержаний С, Н, N, и S, мешающее влияние отдельных гетероэлементов, недостаточное количество вещества и т.д.). В последнее время все чаще возникает задача определения 5-6 элементов, исходя из минимального количества пробы. В таких случаях наиболее целесообразным является многоэлементный анализ вещества несколькими различными методами (автоматический анализ, экспресс-гравиметрия, титриметрия, спектрофотометрия и др.). На отдельных примерах показаны оптимальные варианты элементного анализа различных объектов (металло- и элементоорганические соединения, полимеры, ионные жидкости и др.) Приведены уникальные методики многоэлементного анализа методом экспрессгравиметрии. Представлены новые методики определения отдельных элементов, синтетических лабораторий разработанные ПО проблемам ИНЭОС спектрофотометрическое определение Co, турбидиметрическое определение S, потенциометрическое определение низких содержаний Ад.

Функциональный анализ. На протяжении многих лет методы функционального анализа широко применяются при исследовании синтезированных в ИНЭОС органических соединений и полимеров. Среди анализируемых соединений - органические кислоты, амины, спирты, фенолы, тиолы, ангидриды, карбонильные соединения, пероксиды и др. Проводится определение концевых карбоксильных, амино- и эпокси- групп в полимерах. Используются потенциометрические и спектрофотометрические методы. Постоянно выполняются анализы по кулонометрическому определению содержания воды по Фишеру в органических объектах. Разработаны новые методики функционального анализа — определение содержания пероксидов в полимерных пленках, определение солей полиметиленнафталинсульфокислот в пластификаторах, солей полигексаметиленгуанидина в бактерицидном препарате «Интерцид» и др.

Экологический анализ. Еженедельно анализируются пробы сточных вод на содержание тяжелых металлов после предварительной минерализации. Содержание ртути определяется беспламенным атомно-абсорбционным методом. Медь, свинец, кадмий и цинк определяют методом переменнотоковой инверсионной вольтамперометрии. Эти методы позволяют определять следовые количества элементов - от 10⁻⁴ мг/л. Определение в сточных и природных водах хлоридов, фторидов, сульфатов, нитритов, фосфатов, аммонийного азота, Fe, Cr, а также ХПК и рН проводится стандартными методами.

КЕРАМОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ

$M. C. Варфоломеев^a$, Г. И. Щербакова b , Д.В. Сидоров b , Н. С. Кривцова b

^аФГБОУ ВПО «МАТИ — Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского», ул. Оршанская, д. 3, 121552, Москва, Россия ^bГНЦ РФ Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Шоссе Энтузиастов, 38, 105118, Москва, Россия E-mail: varfolom2a@rambler.ru

В ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» разработаны методы получения компонентов керамокомпозитов оксидного состава (Al_2O_3 , Al_2O_3 – SiO_2 , Al_2O_3 – Y_2O_3): связующие, пропиточные композиции, керамические нанопорошки на основе керамообразующих элементоорганических олигомеров (органоалюмоксанов, органоалюмоксансилоксанов, органоиттрийоксаналюмоксанов) [1-6].

Методом высокотемпературного спекания образцов, оформленных холодным прессованием на гидравлическом прессе, из микропорошка $SiC\ c$ добавками промышленно-выпускаемых микропорошков $(Al_2O_3,\,Y_2O_3,\,MgO)$ и элементоорганическими связующими получена керамика с плотной структурой.

Изготовление керамического композиционного материала, включает приготовление шихты из микропорошков карбида кремния и 10% смеси из оксидов магния, иттрия и алюминия с добавлением элементоорганических связующих, формование заготовки на гидравлическом прессе, сушку в камере с повышенной влажностью и спекание при температуре $1400\text{-}1450^{\circ}\text{C}$, с выдержкой при указанной температуре в течение 60 ± 5 мин.

Были исследованы микроструктура, электрофизические свойства, прочность, микротвердость и плотность изготовленной керамики и определены технологические условия получения карбидокремниевой керамики, обеспечивающие оптимальное сочетание мелкозернистой структуры и высокой плотности.

Полученная керамика может быть использована для производства изделий из керамических композиционных материалов, работающих при повышенных температурах в агрессивных и абразивных средах, а также в условиях ударнодинамического воздействия.

- 1. Г.И. Щербакова и др. Пат. РФ 2276155. Опубл. 10.05.2006. Бюл. № 13.
- 2. P.A. Storozhenko et al. Inorganic Materials, 2007, 43(3), 320-328.
- 3. Г.И. Щербакова и др. Пат. РФ 2451687. Опубл. 27.05.2012 Бюл. № 15.
- 4. G.I. Shcherbakova et al. Inorganic Materials, 2012, 48(10), 1058–1063.
- 5. Г.И. Щербакова и др. Пат. РФ 2453550. Опубл. 20.06.2012 Бюл. № 17.
- 6. G.I. Shcherbakova et al. Inorganic Materials, 2014, 50(3), 306–313.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения базовой части Государственного задания при проведении научно-исследовательских работ (код проекта 3087) и РФФИ (проект №13-03-12014 офи м).

ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

В.В. Василевская^а, М. Э. Мачинская^b

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия

^bФизический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, д. 1, стр. 2, 119991, Москва, Россия
Е-mail: vvvas@ineos.ac.ru

Интерполимерные полиэлектролитные комплексы (ИПЭК) спонтанно возникают в смесях положительно и отрицательно заряженных макромолекул вследствие сильных электростатических взаимодействий между противоположно заряженными группами. ИПЭК чрезвычайно перспективны для различных применений в биомедицине, включая инкапсулирование биологических веществ, перенос лекарственных средств, генную трансфекцию и генную терапию. ИПЭК, внедренные в жидкости и ткани организма, оказываются в средах, содержащих различные, в том числе и заряженные, низкомолекулярные и высокомолекулярные вещества, и таким образом подвергаются достаточно значительному влиянию среды. В этой связи понимание особенностей взаимовлияния среды и интерполимерных комплексов представляется одной из наиболее важных задач современной наномедицины.

В данной работе был развит оригинальный теоретический подход, в рамках которого формирование ИПЭК рассматривается как процесс макрофазного расслоения в смесях макроионов (см. Рис. 1)

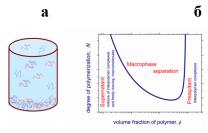


Рис 1. Макрофазное расслоение в смесях противоположнозаряженных макроионов. Схематическое изображение смеси (а) и спинодаль раствора (б).

макроионов, существенно Были изучены смеси отличающихся степенями полимеризации и степенями ионизации, исследовано влияние низкомолекулярной соли, стехиометрические смеси, предложено обобшение случай описаны на нестехиометрических смесей. Результаты теоретических исследований были сопоставлены с данными экспериментальных работ [1].

1. M. Boustta et al. Macromolecules 2014, 47 doi 10.1021/ma500447k

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ РАН и РНФ (проект № 14-13-00745).

РЕАКЦИИ ТАНДЕМНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ФТОРИРОВАННЫХ 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОВ С ДИЕНАМИ

<u>Н.В. Васильев</u> $^{a,6)}$, Д.В. Романов $^{6)}$, Г.В. Затонский $^{6)}$, Т.С.Кострюкова $^{a,6)}$

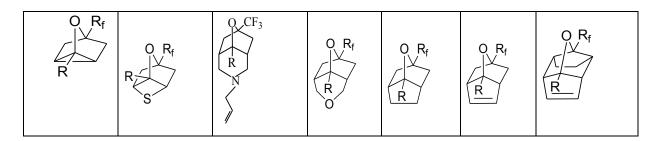
^{а)} ГОУ ВПО Московский государственный областной университет, 105005, Москва, ул. Радио, 10a.

⁶⁾ ФГУП Государственный научно-исследовательский институт биологического приборостроения, 125424, Москва, Волоколамское ш., 75, к.1. E-mail: nikolai-vasilev@mail.ru

В последние годы интерес к циклоприсоединению 1,3,4-оксадиазолов чрезвычайно вырос в связи с применением реакций типа в стереоселективном синтезе алкалоидов: Виндорозина, Винбластина и их синтетических аналогов. Кроме того, тандемное циклоприсоединение оксадиазолов является плодотворной методологией получения клеточных соединений. Циклоприсоединение 1,3,4-оксадиазолов с алкенами изучалось с использованием полифторированных представителей. Реакции осуществляются последовательно как [2+4]-циклоприсоединение, ретро-[2+3]-циклоприсоединение, [2+3]-циклоприсоединение [1].

$$\begin{array}{c|c} R & O & R \\ \hline N-N & R & \hline \\ R: CF_3 & C_2F_5 & C_3F_7 & CF_2H, CO(O)C_2H_5 \\ \end{array}$$

Взаимодействие фторсодержащих оксадиазолов с ациклическими, циклическими диенами и гетеродиенами приводят к образованию три- и тетрациклических соединений. Клеточные структуры образуются в этих процессах как результат внутримолекулярного циклоприсоединения промежуточного карбонилилилида.



В докладе обсуждаются региоселективность процессов циклоприсоединения и реакционная способность оксадиазолов и диенов.

Аминопроизводные полученных каркасных соединений изучаются в качестве антивирусных препаратов.

1. N.V. Vasil'ev et al. J.Fluor. Chem, 2007, 128, 740-747.

ЕНАМИНЫ 1,2- И 1,3-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

О. Л. Бабий, И. Н. Федорова, А. С. Перегудов, В. С. Вележева

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: vel@ineos.ac.ru

Енамины 1,3-дикарбонильных соединений (енаминоны 1) применяются практически во всех сферах органической химии, в том числе в синтезе различных гетероциклов природного происхождения. Особенно впечатляет роль енаминонов 1 в сложных биомиметических синтезах биологически активных бис-индольных индоксильных алкалоидов, которые нашли широкое применение в медицине. Между тем, енамины 1,2-дикарбонильных соединений (енаминоны 2) гораздо менее изучены и еще не нашли такого широкого применения, как енаминоны 1. В данной работе мы использовали енаминоны 1 и 2 для получения соединений бис-индольного и бисиндоксильного типов. В условиях катализируемой кислотами Льюиса реакции Неницеску нам удалось получить из бис-енаминонов 1 ранее недоступные полизамещенные 5,5'-бис-оксииндолы 3 и, тем самым, расширить область применения данной реакции.

Схема 1. Синтез бис-индолов.

С помощью новых катионных и анионных домино реакций циклических енаминонов - 2 нами получен целый ряд полициклов 4-7, что открывает простой путь к синтезу аналогов природных алкалоидов, представляющих интерес для последующего дизайна лекарственных средств.

Схема 2. Синтез диспиропсевдоиндоксилов **4**, спиропсевдоиндоксилпираноиндолов **5**, у-карболинов **6** и гидроксииндоленинов **7**.

Методами ЯМР 1D и 2D спектроскопии, а также квантово-химических расчетов показано, что направление реакций енаминонов 2 зависит не только от условий их проведения и электронных эффектов заместителей, но и геометрии исходных и промежуточных соединений.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ АЦЕТАМИДОВ

<u>Я. А. Верещагина^a, А. З. Алимова^a, О. И. Артюшин^b, Р.Р. Ханафиева^a, Е.В. Шарова^b, Э.А. Ишмаева^a</u>

^aКазанский (Приволжский) федеральный университет ул. Кремлевская, 18, 420008, Казань, Россия e-mail: yavereshchagina@yahoo.com

^bИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия

Фосфорилированные ацетамиды представляют интерес как прекурсоры эффективных комплексообразователей и фоточувствительных материалов [1]. Нами впервые определена полярность и осуществлен конформационный анализ соединений **1-3** методами дипольных моментов (ДМ), ИК спектроскопии и квантовой химии [DFT B3PW91/6-311++G(df,p)]. Энергетически предпочтительные конформеры **1-3** представлены ниже.

Из сопоставления данных по полярности, приведенных в табл. 1, установлено, что в растворе ацетамидов 1 и 3 возможно конформационное равновесие форм 1A и 1Б, 3A и 3Б в соотношении 40:60 и 80:20 % соответственно. Соединение 2 в растворе существует в виде одного конформера 2A. В конформерах 1 группа P=O и фенильные кольца имеют взаимную *цис*-ориентацию, тогда как в 2 и 3 наблюдается одновременно *гош*- и *цис*-ориентация. Во всех конформерах, кроме 3Б, группа P=X (X=O, S) и связь $C_{sp3}-C_{sp2}$ ориентированы *гош* относительно друг друга, при этом в последнем наблюдается взаимная *транс*-ориентация. В конформерах 1 и 2 возможна внутримолекулярная водородная связь P=X—H=N (X=O, S). Теоретические, вычисленные по векторно-аддитивной схеме (в.-а.с.) и экспериментальные значения ДМ качественно согласуются между собой.

Табл. 1. Относительные энергии (ΔE , кДж·моль⁻¹), теоретические ($\mu_{\text{теор}}$), вычисленные по в.-а. с. ($\mu_{\text{выч}}$) и экспериментальные ($\mu_{\text{эксп}}$) ДМ предпочтительных конформеров **1-3**

| Конформер | B3PW91/6-311++G(df,p) | | μ _{выч} , Д | μ _{эксп} , Д |
|-----------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| | ΔE | μ _{теор} , Д | мвыч, Д | мэксн, д |
| 1A | 0.0 | 6.63 | 6.60 | 7.40 |
| 1Б | 4.9 | 8.59 | 7.89 | 7.40 |
| 2A | 0.0 | 6.83 | 7.00 | 6.23 |
| 2Б | 5.2 | 8.63 | 8.93 | 0.23 |
| 3A | 0.0 | 3.24 | 2.61 | 3.37 |
| 3Б | 2.9 | 4.07 | 5.36 | 3.37 |

1. V. Yu. Aleksenko *et al. Polyhedron.* 2013, **51**(4), 168–179. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00067-а).

СИНТЕЗ ТРЁХЪЯДЕРНЫХ ВИНИЛИДЕНОВЫХ КЛАСТЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕНИЙ, ПЛАТИНУ И ЖЕЛЕЗО, ИЗ БИЯДЕРНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

<u>В. В. Верпекин</u>^а, О. С. Чудин^а, А. А. Кондрасенко^а, Н. И. Павленко^а, Г. В. Бурмакина^а, А. И. Рубайло^{а, b}, Д. В. Зимонин^а, Р. С. Ергаев^b

^а Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. Академгородок 50, стр. 24, 660036, Красноярск, Россия. E-mail: vvv@icct.ru

^b Сибирский Федеральный Университет
Свободный проспект, д. 79, 660041, Красноярск, Россия

Исследования закономерностей изменения структуры, химических и физикохимических свойств при образовании полиядерных гетерометаллических комплексов переходных металлов с винилиденовыми лигандами, сопровождающихся образованием новых связей металл-углерод представляют научный и практический интерес [1] [1].

Ранее изучена возможность последовательного наращивания металлического остова путем превращений соединения $Cp(CO)_2Re=C=CHPh$ (1) в биядерный комплекс $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(PPh_3)_2$ (2), на основе которого, затем, был получен трехъядерный μ_3 -винилиденовый кластер $CpReFePt(\mu_3-C=CHPh)(CO)_6(PPh_3)$ [2] [2]. В продолжение этих работ нами изучено взаимодействие комплекса 2 с $P(OPr^i)$ и реакции образующихся продуктов с нонакарбонилом железа.

Взаимодействием $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)(PPh_3)_2$ (2) с $P(OPr-i)_3$ получены два продукта: смешаннолигандный комплекс $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)[P(OPr-i)_3](PPh_3)$ (3) и бис-фисфитное соединение $Cp(CO)_2RePt(\mu-C=CHPh)[P(OPr-i)_3]_2$ (4).

Реакция комплекса **4** с Fe₂(CO)₉ приводит к образованию μ_3 -винилиденовых кластеров CpReFePt(μ_3 -C=CHPh)(CO)₆[P(OPrⁱ)₃] (**5**) и CpReFePt(μ_3 -C=CHPh)(CO)₅[P(OPrⁱ)₃]₂ (**6**) (Схема 1). Взаимодействие смешаннолигандного комплекса **3** с Fe₂(CO)₉ приводит к образованию только кластера **5**.

В сообщении обсуждается синтез, спектроскопические свойства и структурные особенности полученных соединений, а также их поведение в реакциях окисления.

[1] R.D. Adams, B. Captain, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2008, 47, 252-257.

[2] A.B. Antonova, O.S. Chudin, A.D. Vasiliev, N.I. Pavlenko, W. a. Sokolenko, A.I. Rubaylo, et al., *J. Organomet. Chem.* 2009, **694**, 127–130.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Проект № 8.15). Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности.

НЕОБЫЧНЫЕ 16-ЭЛЕКТРОННЫЕ ГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ И ИРИДИЯ (9-SMe₂-7,8-Me₂-7,8-C₂B₉H₈)MX₂ (M = Rh, Ir; X = Cl, Br, I)

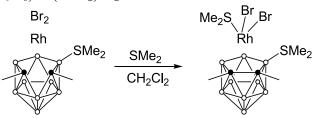
М. М. Виноградов, Д. А. Логинов, А. Р. Кудинов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: mmvngrdv@gmail.com

Большинство икосаэдрических рода- и иридакарборанов имеют 18-электронную конфигурацию. Однако, известно несколько примеров 16-электронных комплексов, содержащих η^3 - и σ,η^2 -циклоалкенильные лиганды. Электронодефицитность атома металла в этих комплексах обычно компенсируется агостическим С–Н··· М взаимодействием либо трансформацией структуры карборанового лиганда из клозо в псевдоклозо. Ошибка! Закладка не определена.

Циклопентадиенильные комплексы $[Cp*MX_2]_2$ (M = Rh, Ir; X = Cl, Br, I) известны давно. Эти галогенидные комплексы имеют димерную структуру и 18-электронную конфигурацию атома металла. В настоящей работе мы сообщаем о синтезе первых 16 электронных мономерных галогенидных комплексах родия и иридия, имеющих *псевдоклозо-*строение.

Реакции (циклооктадиен)металлакарборанов (η -9-SMe₂-7,8-Me₂-7,8-C₂B₉H₈)М(cod) (М = Rh, Ir) с галогеноводородными кислотами в уксусном ангидриде позволили нам синтезировать комплексы (η -9-SMe₂-7,8-Me₂-7,8-C₂B₉H₈)МX₂ (М = Rh (1), Ir (2); X: Cl (a), Br (b), I (c)) с высокими выходами. Наиболее интересной особенностью полученных галогенидов является отсутствие полиэдрической С–С связи, что позволяет причислить эти соединения к *псевдоклозо*-металлакарборанам. Реакцией диметилсульфида с бромидом (9-SMe₂-7,8-Me₂-7,8-C₂B₉H₈)RhBr₂ в CH₂Cl₂ был получен с практически количественным выходом 18-электронный *клозо*-металлакарборан (9-SMe₂-7,8-Me₂-7,8-Me₂-7,8-C₂B₉H₈)Rh(SMe₂)Br₂:



Также была показана возможность применения галогенидов 1a-c и 2a-c в качестве синтонов металлакарборановых фрагментов $[(9-SMe_2-7,8-Me_2-7,8-C_2B_9H_8)Rh]^{2+}$. В частности, исследованы реакции этих комплексов с CpTl и $[7,8-C_2B_9H_{11}]Tl_2$, что позволило получить новые циклопентадиенильные и бискарборановые производные.

- 1. a) F. Teixidor *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 1963–1973; b) I. T. Chizhevsky, *Coord. Chem. Rev.* 2007, **251**, 1590–1619.
- 2. a) D. M. Speckman *et al. Organometallics* 1985, **4**, 1692–1694; b) A. V. Safronov *et al. Organometallics* 2004, **23**, 4970–4979.
- 3. a) D. S. Gill et al. J. Organomet. Chem. 1975, 87, 359–364; b) P. M. Maitlis, Chem. Soc. Rev. 1981, 10, 1–48.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН (П-8).

СОСТАВ И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ СИЛОКСАН-УРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

<u>И. О. Волков</u>, Л. В. Филимонова, Е. М. Белавцева, Л. И. Макарова, О. В. Синицына, А. А. Бурмистров, А. А. Анисимов, Б. Г. Завин

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: io volkov@inbox.ru

Силоксан-уретановые блок-сополимеры представляют интерес благодаря своим дифильным свойствам; они могут сочетать в себе уникальные свойства полисилоксанов (гидрофобность, низкая поверхностная энергия, высокая газопроницаемость) с полезными свойствами органического блока. Отсутствие в их цепи связей Si-O-C повышает гидролитическую стабильность, а наличие уретанового блока способствует структурообразованию.

В работе исследовали силоксансодержащие полиуретаны (ПУ), полученные взаимодействием олигосилоксандиолов общей формулы:

с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом и органическими олигодиолами различной природы. В качестве органического блока использовали олигоэтиленоксиды (ОЭО), олигобутиленоксиды (ОБО) и олигокарбонаты (ОК) с различной молекулярной массой. Изученные образцы представляли собой пленки, отлитые из раствора в хлороформе на целлофановую подложку. Поверхность исследовали рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), а также атомно-силовой (АСМ) и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ).

С помощью рентгеновской дифракции было установлено, что ПУ на основе ОБО и ОК являются аморфными. АСМ и СЭМ исследования этих ПУ выявили глобулярные структуры двух типов: мелкие глобулярные частицы и крупные агломераты, которые, вероятно, являются следствием наличия ассоциатов в исходных растворах. Получены данные о распределении структурных элементов по размерам.

ПУ на основе ОЭО способны кристаллизоваться при длине блока ОЭО $m \ge 30$. АСМ поверхности частично кристаллизующихся ПУ показала наличие фибрилл высотой 1-5 нм и диаметром 40-100 нм. С помощью СЭМ установлено, что в зависимости от длины блока ОЭО и заместителя при атоме кремния (Ме или Et), фибриллы могут образовать снопы, агломераты снопов и сферолиты.

РФЭС анализ показал, что поверхность всех изученных образцов обогащается силоксановым компонентом, что обусловлено его низкой поверхностной энергией. На примере ОЭО-содержащих ПУ изучено влияние заместителя при атоме Si на состав поверхности. Показано, что в диметилсилоксановых ПУ степень обогащения поверхности силоксановым компонентом выше, чем в диэтилсилоксановых.

Имеет место корреляция полученных результатов и объемных характеристик исследованных полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-01202).

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ МЕТАЛЛОМОНОМЕРОВ – ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТИЛЕНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Н.Н. Волкова, В.А. Шершнев, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло

Институт проблем химической физики РАН, просп. Акад. Семенова, д. 1, 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия E-mail: nvolkova@icp.ac.ru

Получены и охарактеризованы металломономеры на основе ацетиленкарбоновых кислот – ацетилендикарбоксилаты цинка (ZnADC), кобальта (CoADC) и железа (FeADC), пропиолат и пентиноат цинка.

C помощью гравиметрического метода исследована кинетика деградации синтезированных металломономеров и полимеров на их основе в интервале температур 80 - 370°C при остаточном давлении 1.3 Па. Основными продуктами термических исследуемых карбоксилатов преврашений металлов при температурах, превышающих 140°C, являются вода и CO₂.

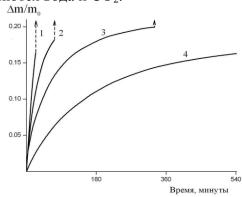


Рис. 1. Кинетические кривые относительного уменьшения массы ZnADC при температурах 140 (1); 122 (2); 102 (3) и 93°C (4).

Следует отметить важную особенность дегидратации ацетиленкарбоксилатных комплексов переходных металлов в интервале температур 90 – 140°C: при уменьшении массы образца до определенного критического значения $(\Delta m/m_0)_{\rm kp}$ происходит резкий выброс газообразных продуктов разложения комплекса (рис. 1). Наличие критических условий существования свидетельствуют 0 метастабильном состоянии дегидратированных комплексов: При малом изменении параметров, например, небольшом повышении температуры, незначительное уменьшение доли молекул воды в образце приводит к нарушению стабильности и резкой деградации комплекса. Повидимому, дегидратированные карбоксилаты содержат напряженные валентные углы и химические связи, которые рвутся при уменьшении доли Н₂О в комплексе до критического состояния. Деструкция комплекса может сопровождаться разрывом С – С - связей и образованием радикальных пар или других видов свободной валентности. Последние, в свою очередь, способны инициировать полимеризационные процессы. Калориметрические данные подтверждают этот вывод - критическим изменениям массы соответствуют экзотермические пики ДТА.

Таким образом, протекающая при повышении температуры полимеризация исследуемых металлокомплексов, по-видимому, инициируется не только и не столько тепловым воздействием, сколько образованием в критических условиях валентно активных частиц, способных инициировать радикально-цепные процессы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-92693-Инд а).

EXPERIMENTAL QTAIM, VORONOI TESSELLATION AND HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF [Cu₂(HPzOx)₂Cl₂Py₂]

A. V. Vologzhanina^a, S. V. Kats (Menkach)^b, L. V. Penkova^b, V. A. Pavlenko^b

^a A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Vavilova str., 28, 119991, Russian Federation

^b Taras Shevchenko National University, Kiev, UA-01601, Ukraine E-mail: vologzhanina@mail.ru

Interaction of (1H-pyrazol-5-yl)ethanone oxime (H₂PzOx) with copper(II) chloride in the presence of pyridine afforded the binuclear complex [Cu₂(HPzOx)₂Cl₂Py₂]. It was characterized by FTIR and EPR spectra, magnetochemical data and precise X-ray experiment. The experimental electron distribution function was derived and analyzed within the R. Bader's 'Atom in Molecules' theory (QTAIM, [1]). The similarity of atomic copper domains obtained within the QTAIM theory, as well as the Voronoi tessellation [2] and the Hirshfeld surface [3] approaches was demonstrated (Figure 1). The absence of direct intramolecular Cu....Cu bonding was confirmed. The volumes of copper atom, pyridine molecule and HPzOx⁻ anion estimated within the Voronoi (11.8, 113.3 and 151.2 Å³) and the Hirshfeld surface (12.4, 101.3 and 151.3 Å³) approaches represent well corresponding values obtained within the QTAIM methodology (12.4, 104.4 and 143.4 Å³). The energies of intermolecular interactions do not exceed 1.5 kcal/mol; and the molecular packing can be described by distribution of molecular electrostatic potential. The main types of intermolecular interactions coincide within all three methodologies. These are the C-H...π, C-H...H-C, C-H...Cl and C-H...O contacts, which cover from 37 to 20 % of full intermolecular energy calculated within the QTAIM approach, and more then 5 % of molecular surface estimated within both tessellations.

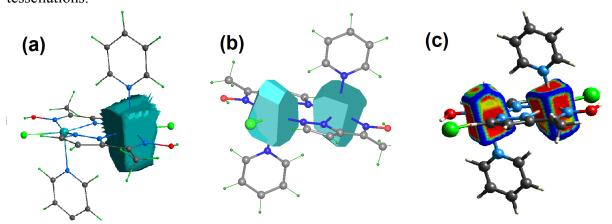


Fig. 1. The atomic domain of copper atom bounded by (a) the zero-flux surface, (b) the Voronoi polyhedron, and (c) the atomic Hirshfeld surface.

- 1. R. F. W. Bader, Atoms in Molecules A Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- 2. V. A. Blatov et al., Acta Cryst. 1995, A51, 909-916.
- 3. F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta*, 1977, 44, 129-138.

We are gratefully acknowledge the Council of the President of the Russian Federation (projects MK-5181.2013.3 and MD-3589.2014.3) and the Marie Curie International Research Staff Exchange Scheme (IRSES) of the 7th EU Framework Program (grant 295160) for financial support.

РОСТ КРИСТАЛЛА GaN МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПРИ ПСЕВДОГАЛИДНОМ ТРАНСПОРТЕ: МОДЕЛИРОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ РЕАКЦИЙ

О. Б. Гаджиев

^аХимический факультет, ННГУ им. Н. И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, корпус 5, 603950, Нижний Новгород, Россия ^bИнститут химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девятых РАН, ул. Тропинина, д. 49, 603950, Нижний Новгород, Россия E-mail: euriscomail@mail.ru

Разработка новых систем для химического осаждения из газовой фазы является актуальной задачей из-за наличия ряда проблем для применяемых в настоящее время ростовых систем и процессов, созданных на их основе (в частности MOCVD), а также ввиду важности для практических применений создаваемых материалов и изделий. Кристаллы GaN могли бы стать основой для создания медицинской лазерной техники. Однако для кристаллов GaN характерен малый выход фотолюминисценции. Решением данной проблемы могло бы стать допирование кристалла (пленки) GaN в процессе роста. Для предложенной ранее [1] системы Ga-HCN (С(графит)/NH₃) недавно [2] были предсказаны механизмы реакций, объясняющие появление в газовой фазе интермедиатов роста. Экспериментально обнаружены включения углеродсодержащих примесей. Т.о., псевдогалидная система может оказаться эффективной и для кристалла GaN. Рациональный легирования выбор реагентов такого комбинированного процесса требует специального изучения.

В представленном исследовании на основе квантово-химического моделирования с применением методов DFT-B3LYP и MRCI показано, что углеводороды (C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) не ускоряют рост пленки GaN. Однако C_2H_2 и C_2H_4 могут образовывать π -комплексы (Puc. 1). Изучены реакции интермедиатов псевдогалидной системы с C_2H_2 и C_2H_4 . Установлены структурные и энергетические параметры интермедиатов (некоторые представлены на Puc. 1). Образование комплексов $HGaCN...C_2H_2$ и $HGaCN...C_2H_4$ является термодинамически вероятным. Т.о., установлена возможность легирования кристалла GaN углеродом.

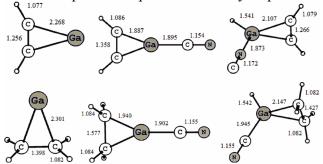


Рис. 1. Интермедиаты вторичных реакций, протекающих в атмосфере с примесью C_2H_2 и C_2H_4

- 1. K. Jacobs et al. J. Cryst. Growth 2010, 312, 750-755.
- 2. O.B. Gadzhiev et al. Cryst. Growth Des., 2013, 13(4), 1445–1457.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Министерства по науке и инновациям Нижегородской области (проект № 13-03-97088).

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕН - ПРОПИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ И МОДИФИЦИРОВАННОГО НАФЕНА

<u>А.Н. Галиуллин</u>, Н.М. Бравая, Е.Е. Файнгольд, А.Н Панин, С.Л. Саратовских, С.Г. Васильев

Институт проблем химической физики РАН, 142432. Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова 1 e-mail: 19gan91@mail.ru

В последние годы проявляется большой интерес к созданию полиолефиновых композиционных материалов, включающих разнообразные наноразмерные как нановолокна (целлюлоза), слоистые наполнители, (монтмориллонит), углеродные нанотрубки, наноразмерные оксиды металлов и т.д. Использование неорганических нанонаполнителей позволяет значительно повысить эксплуатационные характеристики полимерных композиционных материалов по сравнению с полиолефиновыми материалами без наполнителей при малом содержании нанонаполнителя [1].

Нафен (NafenTM, у-форма Al₂O₃) представляет собой новый наноматериал, обладающий уникальными свойствами: высокая прочность на растяжение, доступные методы модифицирования, химическая стабильность [2], что определяет актуальность его использования в качестве наполнителя полимерных матриц. Целью данной работы было введение нафенового наполнителя в полиолефиновые эластомеры. Для обеспечения совместимости полярного нанонаполнителя с неполярной полимерной матрицей проведено химическое модифицирование его поверхности было винилтриметоксисиланом. Полученные образцы анализировали методами спектроскопии и твердофазного ЯМР. Полиолефиновые нанокомпозиты были получены сополимеризацией этилена с пропиленом в присутствии модифицированного нафена на системах Et(2-MeInd)₂ZrMe₂/изобутилалюмоксан с разным отношением Zr/Al/нанонаполнитель. Полученные нанокомпозиты были исследованы электронной сканирующей микроскопией. Показана равномерность распределения нанонаполнителя в полимерном материале. Проведен сравнительный анализ теплофизических и физикомеханических свойств полимерных материалов с нанонаполнителем и без него.

1) D. Panaitescu, F. Ciuprina, M. Iorga, A. Frone, C. Radovici, M. Ghiurea, S. Sever, I. Plesa *Effects of SiO*₂ and Al_2O_3 Nanofillers on Polyethylene Properties J. Appl. Polym. Sci. 2011.**122**, 1921–1935 2) http://nafen.eu/

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-03-00974-а, 13-03-01011-а) и гранта Президента РФ (№ 14.122.13.5228-МК).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КВИНКИТИОФЕНОВ (5T) И ИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МУЛЬТИПОДОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

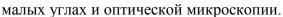
К. Л. Герасимов^а, Д. В. Анохин^{а,b}, С. А. Пономаренко, Д. А. Иванов^{а,d}

^аФакультет фундаментальной физико-химической инженерии, МГУ им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 51, 119991, Москва, Россия ^b Институт проблем химической физики Российской академии наук 142432, проспект академика Семенова, д.1, Московская область, г. Черноголовка, ^c Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН ул. Профсоюзная, 70, 117393, Москва, Россия ^d Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse, CNRS UMR 7361, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse CEDEX, France.

email: gerasimov.k.l@gmail.com

Олиготиофены и их производные являются перспективными материалами для органической электроники благодаря своим высоким показателям подвижности зарядов в органических тонкопленочных транзисторах (ОТПТ). Оптимизация молекулярной структуры позволяет синтезировать вещества, удачно сочетающие полупроводниковые свойства исходных олиготиофенов с растворимостью и хорошими пленкообразующими свойствами, характерными для полимеров.

В данной работе были исследованы синтезированные в Лаборатории функциональных материалов для органической электроники и фотоники под руководством Пономаренко в ИСПМ РАН новые линейные кремнийорганические сопряженные соединения на основе кватро- и квинкитиофенов с различными функциональными заместителями. Структура данных систем изучалась методом рентгеновского рассеяния в больших и



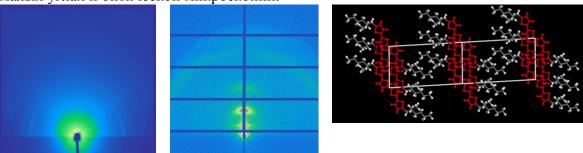


Рис. 1. Двумерные дифрактограммы олиготиофенов на основе квинкитиофенов: в больших углах – слева, в малых углах – в центре; пример модели соединения на основе квадратиофенов (справа)

Было показано, что в зависимости от молекулярной архитектуры данные соединения они могут формировать нанодомены трех типов: кристаллические домены из тиофеновых блоков, частично упорядоченные домены из линейных алкильных цепей, и аморфные домены из разветвленных алкильных и силоксановых фрагментов [1]. Предполагается, что понимание структурных особенностей подобной сложной надмолекулярной структуры позволит управлять функциональными свойствами данных систем.

1. Denis V. Anokhin et al. J. Phys. Chem. C 2012, 116, 22727-22736.

Работа выполнена в рамках программы Минобрнауки по поддержке ведущих ученых (госконтракт №11.31.0055G34 от 19 октября 2011r).

COARSE-GRAINED SIMULATION OF HYPERCROSSLINKED POLYSTYRENE NETWORKS

M. K. Glagolev, A. A. Lazutin, V. V. Vasilevskaya

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilov Str. 28, Moscow, 119991 Russia E-mail: mikhail.glagolev@gmail.com

Hypercrosslinked polystyrene networks were first reported in the early 1970s. Now the hypercrosslinked polymer gels are used in routine practice in many industrial applications and are prepared from variety of polymers of different chemical structure and composition. Hypercrosslinked polystyrene networks are well-known for large specific surface and ability to absorb various solvents. However, the phenomenological explanation of these properties was not until recently supported by theoretical or computational description. A multiscale approach to simulation of polystyrene hypercrosslinking was developed in our group [1]. The cross-linking reaction is simulated using the coarse-grained model, with the force field of coarse-grained interactions refined using the phase trajectories of the atomistic simulations. This works covers effects of polystyrene concentration, linker/polystyrene ratio, and reaction rate on the microscopic structure and bulk properties of hypercrosslinked polystyrene. Mechanical properties of the networks and specific surface were calculated in the framework of the coarse-grained model and were found to be in reasonable agreement with experimental data.

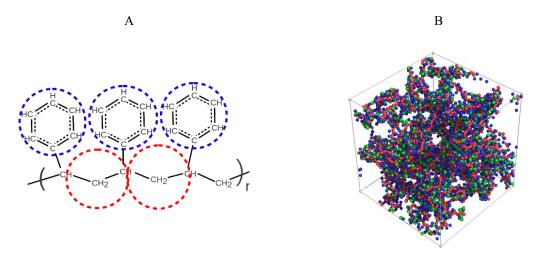


Fig. 1. a) Coarse-grained model of polystyrene chain b) hypercrosslinked network in coarse-grained representation

- 1. A.A. Lazutin et al. J. Chem. Phys. 2014, 140, 134903.
- 2. V. Sadovnichy, A. Tikhonravov, VI. Voevodin, and V. Opanasenko "Lomonosov": Supercomputing at Moscow State University. In Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale (Chapman & Hall/CRC Computational Science), pp.283-307, Boca Raton, USA, CRC Press, 2013.

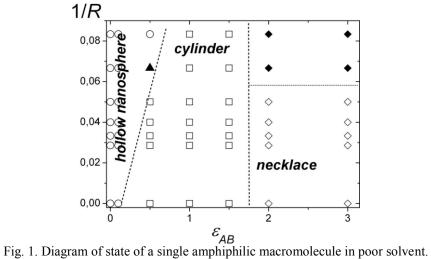
This work was supported by the Russian Foundation for Basic research (project no. 14-03-31616). The computations were performed using the resources of Supercomputing Center of Lomonosov Moscow State University.

SELF-ORGANIZATION OF AN AMPHIPHILIC MACROMOLECULE UNDER SPHERICAL CONFINEMENT

A.A. Glagoleva, V.V. Vasilevskaya, A.R. Khokhlov

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilov Str. 28, Moscow, 119991 Russia E-mail: starostina@polly.phys.msu.ru

In nature biopolymers are often confined within small cavities such as cell membranes and intracellular organelles. In general, biomacromolecules contain hydrophilic and hydrophobic moieties. In our work by means of computer simulations we have studied self-organization of comb-like macromolecules having groups with different affinities to solvents under spherical nano-scale confinement. Fig. 1 depicts the diagram of state for a single amphiphilic macromolecule in poor solvent: ε_{AB} is parameter of incompatibility between units A of main chain and side groups B; R is the radius of spherical confinement, where the macromolecule is placed.



The diagram contains such areas as hollow nanospheres, cylinders, ordered (open rhombi) and disordered (filled rhombi) necklace conformations. The most interesting structures from the perspective of possible applications are hollow nanospheres – spherical globules with a hollow interior. They could serve as nanosized containers for transport of substances through an outer matrix, in which they are otherwise soluble. The hollow nanospheres are stable and should be simple in preparation and varying of their size and the size of their hollow interior.

- 1. A. A. Glagoleva et al. J. Chem. Phys. 2013, 139, 244901.
- 2. V. Sadovnichy et al. In "Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale" (Chapman & Hall/CRC Computational Science), pp. 283-307, Boca Raton, USA, CRC Press, 2013.

The work was supported by Russian Science Foundation (project 14-13-00745). The computations were performed using the resources of Supercomputing Center of Lomonosov Moscow State University.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

О. В. Голуба, А. И. Амирова, И. Б. Мешков, Д. А. Мигулин, А. М. Музафаров

^aИнститут высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр., д. 31, 199004, Санкт-Петербург, Россия ^bИнститут синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН, Профсоюзная ул., д. 70, 117093, Москва, Россия E-mail: cuci-qween@rambler.ru

Кремнийсодержащие полимеры синтезируются и используются на протяжении многих лет, однако подходы к их получению и области их применения продолжают развиваться. Введение атомов кремния в полимерные цепи, как в основную, так и в боковые, определяет наличие у полимера ряда специфических свойств, таких как термостойкость, термостабильность, высокая гибкость цепей, гидрофобность и т.д. В работе изучены образцы сверхразветвленного полиметилсилсесквиоксана с соотношением звеньев [MeSiO_{1.5}] : [Me₃SiO_{0.5}] от 1:1.8 до 1:3.4 [1]. Методами молекулярной гидродинамики и в толуоле определены характеристическая вязкость [η], удельный парциальный объем $\overline{\nu}$, инкремент показателя преломления dn/dc, гидродинамический радиус макромолекул R_h и молекулярная масса (MM).

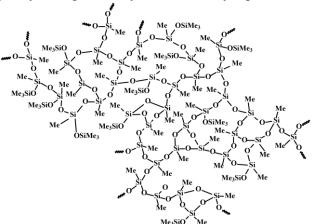


Рис. 1. Сверхразветвленный полиметилсилсесквиоксан.

Показано, что увеличение времени поликонденсации приводит к возрастанию содержания звеньев [MeSiO_{1.5}] и молекулярной массы полимера. Установлено, что рост доли этих звеньев приводит к уменьшению парциального удельного объема, то есть к увеличению внутримолекулярной плотности $\rho_{\bar{\imath}} \approx 1/\bar{\nu}$, которая изменялась от 1.05 до 1.14 г/см³. Получена зависимость инкремента показателя преломления dn/dc от состава исследованных полиметилсилсесквиоксанов, что позволит в дальнейшем определять состав новых синтезированных образцов по величине dn/dc.

1. *I.B. Meshkov*. Synthesis of hyperbranched polymethylsilsesquioxanes. 9th International Workshop on Siliconbased Polymers. Moscow, September 22-25, 2013.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-222.2014.3.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 3-ФТОРМЕТИЛ-2,1-БЕНЗИЗОКСАЗОЛОВ

А.С. Голубев, А. Ф. Шидловский, А.С. Перегудов, Н.Д. Каграманов, И.Г. Бараковская

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: golubev@ineos.ac.ru

2,1-Бензизоксазолы (антранилы) - важный класс гетероциклических соединений. Они нашли широкое применение в качестве синтонов в тонком органическом синтезе. В частности, антранилы были использованы в качестве исходных соединений для получения *о*-аминобензофенонов, которые являются промежуточными продуктами в синтезе транквилизаторов 1,4-бензодиазепинового ряда¹.

Нами разработан удобный метод синтеза неизвестных ранее 3-(трифторметил)- и 3-(дифторметил)-2,1-бензизоксазолов исходя из доступных 1-(2-галогенфенил)-2,2-трифтор- и 1-(2-галогенфенил)-2,2-дифторэтанонов соответственно (рис. 1).

$$CF_2X$$
 CF_2X
 $R = H, CI, Br$
 $DMF, 90-105 \circ C$
 $X = F, H$

Рис.1 Синтез 3-фторалкил-2,1-бензизоксазолов

1-(2-Галогенфенил)-2,2,2-трифтор- и 1-(2-галогенфенил)-2,2-дифторэтаноны реагируют с азидом натрия в диметилформамиде при 90-105 °C, образуя 3-(трифторметил)- и 3-(дифторметил)-2,1-бензизоксазолы с выходами 50-85%. Превращение представляет собой тандемный процесс, включающий нуклеофильное замещение атома фтора азидом натрия и последующее термическое разложение образовавшихся 1-(2-азидофенил)-2,2-дифтор- этанонов.

Изучены особенности реакционной способности 3-фторметил-2,1-бензизоксазолов, в частности, их поведение в реакциях электрофильного замещения в сравнении с их нефторированными аналогами. Дается сравнение спектральных характеристик (масс-спектры, ИК-спектры) 3-фторметил-2,1-бензизоксазолов и 3-метил-2,1-бензизоксазола. Изучена реакция гидрирования 3-фторметил-2,1-бензизоксазолов, приводящая к отрифторацетил- или о-дифторацетиланилинам (рис. 2) с хорошими выходами.

Рис.2 Синтез о-фторацетиланилинов

Обсуждаются преимущества нового способа синтеза o-фторацетиланилинов по сравнению с общепринятым синтезом через трифторацетилирование дилитиевых производных N-ацилированных анилинов².

- 1. В.Г. Граник *et al. Хим.-фарм. журн.* 1991, **25**, 57-66.
- 2. L. Zhu et al. J. Fluorine Chem. 2010, 131, 800.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИЛАКТИДОВ

<u>В. И. Гомзяк</u>^а, В. В. Истратов^b, А. И. Кулебякина^a, Е. В. Козлова^a, В. А. Васнев^b, С. Н. Чвалун^a

^aНациональный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, д. 1, 123098, Москва, Россия ^bИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: vkhz88@mail.ru

Алифатические полиэфиры на основе молочной кислоты широко используются в медицине из-за их высокой биосовместимости и способности к разложению до нетоксичных и легко выводимых из организма соединений. В течение последнего десятилетия внимание многочисленных исследовательских коллективов было посвящено амфифильным алифатическим полиэфирам вследствие их биосовместимости и хороших поверхностно-активных свойств. В частности, такие полимеры, имеющие гидрофобные полимерные блоки на основе гидроксикислот и гидрофильные блоки на основе полиэтиленоксида и полиглицерина, могут представлять собой новые биосовместимые и биоразлагаемые поверхностно-активные вещества, способные быстро и полностью выводиться из организма.

В данной работе синтезирован представительный ряд сополимеров, отличающихся составом, природой и количеством гидрофильных групп.

Было проведено сравнительное исследование поверхностных свойств ряда синтезированных блок-сополимеров на основе L- и D, L- лактида. Для исследованных полимеров варьировались молекулярная масса и количество гидрофильных блоков, а также их природа и соотношение масс гидрофильных и гидрофобных блоков макромолекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №. 14-03-00521).

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ХИРАЛЬНЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ CN-ПАЛЛА-ДАЦИКЛОВ: (1*R*,2*S*,5*R*)-МЕНТИЛОКСИДИФЕНИЛФОСФИН

О.Н. Горунова, И.М. Новицкий, М.В. Ливанцов, Ю.К. Гришин, И.П. Глориозов, В.Н. Хрусталев, К.А. Кочетков, В.В. Дунина.

^аИнститут Элементоорганических Соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28, Москва, 119991, Российская Федерация ^бХимический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, ГСП-2, Москва, 119991, Российская федерация E-mail: olg111@yandex.ru

Применение оптически активных CN-палладациклов в процессах хирального распознавания требует корректного определения их энантиомерной чистоты. Использование для этих целей спектроскопии ЯМР 1 Н становится проблематичным в случае структур с усложненным углеродным скелетом, а оптические методы ненадежны и неприемлемы для контроля энантиомерного состава $in\ situ$. Это определяет привлекательность идеи решения такой аналитической задачи методом ЯМР 31 Р. Для ее реализации мы использовали в роли хирального дериватизирующего агента фосфинит (1R,2S,5R)-ментилоксидифенилфосфин (L^*) , доступный из l-ментола.

Смесь энантиомеров CN-палладацикла переводили в смесь диастереомерных производных стандартной реакцией раскрытия хлоридных мостиков:

Несколько преимуществ предложенного нами подхода следует отметить: (i) диастереомерные фосфинитные аддукты (например, 2a и 2b) образуются количественно *in situ* при комнатной температуре; (ii) координация лиганда (1R)-L* с CN-палладациклами осуществляется региоспецифично в mpahc(P,N)-геометрии; (iii) прочная координация фосфинита (1R)-L* исключает осложнения от динамических процессов; (iv) дисперсия сигналов (S_C , 1R)/(R_C , $1R_C$)-диастереомерных аддуктов ($\Delta\delta$ 0.5-5.0 м.д.) обеспечивает корректное определение энантиомерного состава CN-палладацикла; (v) CN-палладацикл может быть регенерирован из его фосфинитного аддукта; (vi) энантиомерная чистота тестируемого палладацикла может быть повышена путем удаления минорного диастереомера кристаллизацией или хроматографически; (vii) разработанный нами метод универсален и применим к любым палладациклам CN-типа.

Неожиданным результатом наших аналитических исследований стало открытие четкой зависимости положения химических сдвигов (δ_P) фосфинитных аддуктов от абсолютной конфигурации CN-палладацикла. А именно, в спектрах всех производных (S_C)-палладациклов сигнал смещен в низкопольную область, по сравнению с таковым соответствующего производного (R_C)-димера. Это открывает возможность оценки абсолютной конфигурации α -C*-стереоцентра в палладацикле методом ЯМР 31 P. Pабота выполнена при частичной поддержке PФФИ (грант N2 13-03-01169).

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИ-(П-ФЕНИЛЕНВИНИЛЕН) – МЕДЬ: ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

<u>Горьков К.В.</u>^а, Морозов П.В.^b, Попов В.Г.^b

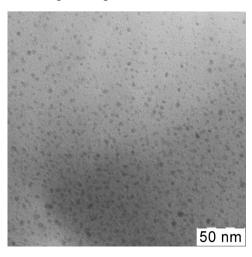
 a Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 52, 119991, Москва, Россия b Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, д. 29, 119991, Москва, Россия E—mail: gorkovk@yandex.ru

Поли-(п-фениленвинилен) (ПФВ) и его производные широко изучают благодаря возможности их применения в оптоэлектронных устройствах. Однако эффективность преобразования энергии достаточно низкая, поскольку инжекция дырок намного более выгодна чем инжекция электронов. Подвижность дырок в ПФВ в 200 раз выше подвижности электронов. Для улучшения свойств инжекция заряда, а также подвижность носителей заряда внутри излучающего слоя должны быть сбалансированы, этого, в частности, можно достичь введением в полимерную матрицу наночастиц металлов.

Впервые методом химического парофазного соосаждения были синтезированы гибридные нанокомпозиты на основе поли-(п-фениленвинилена) и меди, в качестве мономера использовали α,α' -дихлор-п-ксилол.

С помощью ПЭМ показано, что частицы распределены равномерно по образцам и их размер лежит в интервале от 3 до 6 нм. Данные электронной и рентгеновской дифракций позволяют сделать вывод, что это наночастицы меди.

Полимерная матрица, стабилизирующая наночастицы, является высококристалличной, с размерами кристаллитов от 10 до 24 нм. При этом вероятнее всего образуется полимер, который является блок-сополимером п-фениленвинилена и п-ксилилена.



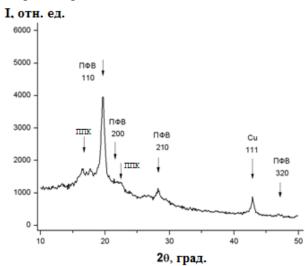


Рис. 1. ПЭМ изображение полученного композита. Размер наночастиц меди — 3-6

Рис. 2. Рентгенограмма пленки нанокомпозита.

- 1. Cho-Young Lee, Yong-June Choi, Hyung-Ho Park Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119, 811.
- 2. Kim, K.; Park, Y.; Lee, C. E.; Jang, J. W.; Jin, J. I. Macromol Symp, 2003, 192, 183.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ В ГОМОГЕННЫХ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

М. А. Градова^а, О.В. Градов^b

^aИнститут химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, д. 4, 119991, Москва, Россия ^bИнститут энергетических проблем химической физики имени В.Л. Тальрозе РАН, Ленинский проспект, д. 38, к. 2, 119334, Москва, Россия E-mail: m.a.gradova@gmail.com

Целый ряд биохимических превращений основан на автоколебательных реакциях, обеспечивающих согласованное протекание и гибкую регуляцию метаболических процессов за счет присутствия автокаталитической стадии и наличия обратной связи в механизме данного превращения. Обратная связь зачастую реализуется за счет обратимой химической или стереохимической трансформации молекулы фермента, обеспечивающей непосредственную регуляцию его каталитической активности в прямой или обратной реакции.

Также известен ряд модельных биомиметических автокаталитических процессов, протекающих in vitro с участием биокатализаторов или их синтетических аналогов. Одной из простейших автоколебательных систем неорганического состава является рНосциллятор, функционирующий на основе каталитического окисления гидросульфитаниона пероксидом водорода в присутствии гексацианоферрата(II) калия [1,2]. В более прогрессивной вариации данного химического осциллятора [3,4] при сохранении редокс-пары неорагнический катализатор был заменен более сложным комплексом железа - гемином, аналогичным по своему строению активному центру класса пероксидаз, обеспечивающих ферментов окисление различных субстратов пероксидом водорода. Помимо этого, описаны аналогичные биомиметические автоколебательные системы с участием биогенных субстратов и самих ферментов, работающие как *in vitro*, так и *in vivo* [5,6]. Это использовать подобные сравнительные данные в эволюционной позволяет биомиметике с целью поиска вероятных путей химической эволюции отдельных классов биокатализаторов. В этой связи перспективным представляется сравнительное исследование различных автоколебательных биомиметических систем и простейших химических осцилляторов, а также варьирование природы окисляемого субстрата и состава металлокомплекса в пределах выбранной системы.

Нами были изучены условия возникновения и кинетика концентрационных колебаний в модельных автоколебательных системах типа pH-осцилляторов с участием гемина (Fe(III)-протопорфирина IX) и родственных биогенных соединений, а также водорастворимых комплексов переходных металлов с тетрасульфофенилпорфирином в качестве катализаторов. Показана ведущая роль процессов агрегации металлопорфирина в обеспечении обратной связи в системе.

- 1. G. Rabai et al. J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 3870-3874.
- 2. G. Rabai et al. J. Phys. Chem., 1994, 98, 2592-2594.
- 3. M. J. B. Hauser et al. Faraday Discuss., 2001, 120, 229–236.
- 4. R. Straube et al. Phys. Rev. E, 2005, 72(4), 066205.
- 5. U. Kummer et al. Biochim. Biophys. Acta, 1996, 1289(3), 397-403.
- 6. V. K. Vanag et al. J. Chem. Phys., 2003, 125, 194515.
- 7. A. Goldbeter. FEBS Letters, 2013, 587(17), 2778-2784.

4-ГАЛОГЕН-2-МЕТИЛ-ФЕНОКСИАЦЕТАТЫ ТРИС-(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АММОНИЯ (ГАЛОГЕНКРЕЗАЦИНЫ)

О.Ю. Григорьева, Л.И. Белоусова, Н.Н. Власова, М.Г. Воронков

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН ул. Фаворского, 1, 664033, Иркутск, Россия E-mail: grigoreva o@irioch.irk.ru

Полученный ранее 2-метил-феноксиацетат трис-(2-гидроксиэтил)аммония — крезацин или трекрезан, зарекомендовал себя как эффективный адаптоген и иммуностимулятор [1]. Еще более эффективным в физиологическом отношении оказался 4-хлор-2-метил-феноксиацетат трис-(2-гидроксиэтил)аммония — хлоркрезацин [2]. Это соединение обладает ярко выраженной противоопухолевой активностью. В связи с этим возник интерес в получении других галогензамещенных крезацина и в создании удобного, безхлорного метода синтеза хлоркрезацина.

В результате проведенного исследования были разработаны удобные и эффективные методы синтеза 4-галоген-2-метил-феноксиацетатов трис-(2-гидроксиэтил)аммония (галогенкрезацины), где галоген хлор, бром, иод или фтор. 4-Хлор-2-метилхлоркрезацина, феноксиуксусная кислота, использованная получении при синтезирована разработанным нами способом, заключающимся в хлорировании 2метил-феноксиуксусной кислоты хлористым сульфурилом присутствии порошкообразного алюминия [3]. Бромкрезацин получен взаимодействием триэтаноламина с 4-бром-2-метил-феноксиуксусной кислотой, синтезированной бромированием 2-метил-феноксиуксусной кислоты элементным бромом [3]. Иод- и фторкрезацин были получены взаимодействием хлоркрезацина с иодистым натрием и фтористым калием соответственно.

- 1. Буров Ю.В. и др. Пат. РФ 2063749 (1993). Б.И. 1996, № 19.
- 2. Воронков М.Г. и др. А.с. 515742 (1973). Б.И. 1976, № 20.
- 3. Воронков М.Г. и др. Пат. РФ 2427568 (2009). Б.И. 2011, № 24.

Работа выполнена при финансовой поддержке ведущих научных школ $P\Phi$ Совета по грантам Президента $P\Phi$ (НШ-3649.2014.3).

КРИОГЕЛИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СФОРМИРОВАННЫЕ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ С ДОБАВКАМИ ОДНО- ИЛИ ДВУХАТОМНЫХ СПИРТОВ

<u>И.М.Грязнова</u> ^{а,b}, М.А.Савелова ^b, И.В.Бакеева ^b, В.И.Лозинский ^a

^а Институт элементоорганических соединений им.А.Н.Несмеянова РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова 28; E-mail: loz@ineos.ac.ru ^b Московский государственный университет тонких химических технологий им.М.В.Ломоносова, 119571 Москва, пр. Вернадского 86; E-mail: ir bak@mitht.ru

Криогели поливинилового спирта (КГПВС) образуются в результате замораживания растворов полимера, их выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания [1]. Если в исходной системе присутствуют и еще какие-либо добавки, то их химическая природа, концентрация и совместимость с раствором полимера оказывают существенное влияние на физико-химические свойства и микроструктуру образующейся гелевой фазы, а также на макропористую морфологию КГПВС.

В настоящей работе оценено влияние добавок серии одноатомных (метанол, этанол, *н*-пропанол и *н*-бутанол) и двухатомных (этиленгликоль, диэтиленгликоль) спиртов, вводимых в раствор ПВС в диметилсульфоксиде (ДМСО), на структуру и свойства получаемых КГПВС.

Исходную концентрацию ПВС в растворе варьировали от 80 до 140 г/л, а концентрацию спиртовых добавок от 0 до ~2.5 моль/л. Растворы замораживали при разных отрицательных температурах: -11.6, -21.6 и -31.6 °C (т.е. на 30; 40 и 50 градусов ниже температуры кристаллизации чистого ДМСО), выдерживали в замороженном состоянии 12 ч и оттаивали со скоростью 0.03 °C/мин. Показано, что с увеличением доли любого из указанных одноатомных спиртов, как и с ростом длины их алкильного радикала, так и в случаях введения многоатомных спиртов, возрастают теплостойкость и жесткость КГПВС, что, как оказалось, противоположно действию тех же добавок при криотропном гелеобразовании водно-спиртовых растворов ПВС [2,3]. Найдено, что с повышением концентрации добавки низкомолекулярного спирта сечение макропор в образующихся криогелях многократно увеличивается (см. примеры рис.1), при этом полимер концентрируется в тонких стенках этих пор, что свидетельствует о протекании процессов сегрегации фаз не только жидкое-твердое при замерзании исходных растворов, но и жидкое-жидкое в объеме незамерзшей части системы.

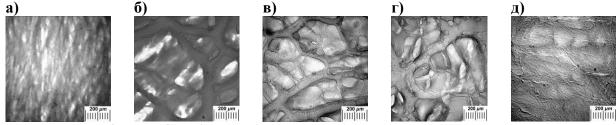


Рис.1. Микрофотографии (световой микроскоп) окрашенных Конго красным тонких срезов криогелей ПВС сформированных из раствора ПВС (100 г/л) в ДМСО без (**a**) и с добавками низкомолекулярных спиртов: метанола (**б**), этанола (**в**), *н*-пропанола (**г**) и *н*-бутанола (**д**).

- [1] В.И.Лозинский // Успехи химии 67 (7) 641-655 (1998).
- [2] V.I.Lozinsky, E.V.Solodova, A.L.Zubov, I.A.Simenel. // J.Appl.Polym.Sci. 58 (2) 171-178 (1995).
- [3] V.I.Lozinsky, L.G.Damshkaln, I.N.Kurochkin, I.I.Kurochkin // Eur.Polym.J. 53 (4) 189-205 (2014).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИТОПНЫХ КОМПЛЕКСОВ СИЛЕНОВ

С. Л. Гусельников

Институт Нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, д. 29, 119991, Москва, Россия E-mail: guselnikovsl@gmail.com

С тех пор, как квантово-химическими методами были обнаружены дитопные комплексы силенов $R_2Si=CH_2$ ($R=CH_3$, H) с бидентатными лигандами $Me_2N(CH_2)BF_2$ и Me₂N(CH₂)SiF₃ /1/, последние стали объектами пристального интереса в связи с стабилизацией стерически незатруднённых родительских силенов, возможной известных как промежуточные высокореакционные частицы в реакциях 2+2циклоприсоединения. /2/ Ранее было показано, что несмотря на достаточно высокие 64.4 ккал/моль. стабилизации. достигающие при комплексообразовании силенов также имеется другой путь реакции, при котором образуются более стабильные продукты присоединения по двойной связи силена (аддукты). Тем не менее, последнее не происходит в случаях образования дитопных диметилсилена и диметилсилафосфена с Me2N(CH2)SiF3 рассмотрении ряда гетеросиленов $R_2Si = X$ ($X = E^{14}H_2$, $E^{15}H$, E^{16}). В данной работе я хотел бы сообщить о теоретическом исследовании (MP4(SDQ(T))/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)+ZPE) дитопных комплексов гетеросиленов R₂Si=X (X =

В данной работе я хотел бы сообщить о теоретическом исследовании (MP4(SDQ(1))/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)+ZPE) дитопных комплексов гетеросиленов $R_2Si=X$ (X = $E^{14}H_2$, $E^{15}H$, E^{16}) с различными дитопными лигандами типа $Me_2N(CH_2)SiX_3$ (где X - электроноакцептарные заместители), чтобы прояснить их реакционную способность и потенциальную стабильность.

^{1.} V.G. Avakyan, S.L. Guselnikov, V.F. Sidorkin, E.P. Doronina, L.E. Gusel'nikov, Organometallics, 2009, 28, 978.

^{2.} L.E. Gusel'nikov, V.G. Avakyan, S.L. Guselnikov, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 662.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ СУРЬМЫ Ph₃Sb(III,V) С БРОМОМ

<u>А. В. Гущин^а</u>, О. С. Калистратова^а, А. И. Малеева^а, И. Ю. Степашина^а, В. И. Рыкалин^b

^аНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, д. 23, 603950, Нижний Новгород, Россия

^bГНЦ РФ «Институт физики высоких энергий», площадь Науки, д. 1, 142281, г. Протвино, Московская обл., Россия E-mail: gushchin4@yandex.ru

Металлосодержащие прозрачные пластики находят применение для получения рентгенозащитных стекол, покрытий, сцинтилляционных детекторов элементарных частиц. Перспективным методом введения металла в полимер является метод полимеризационного наполнения, в котором непредельное металлоорганическое соединение вводится в мономер и при нагревании вступает в реакцию сополимеризации с образованием металлосодержащего пластика.

Содержание остаточного мономера, строение и концентрация металлоорганического соединения являются важными факторами, определяющими свойства полученного композиционного материала. Для определения непрореагировавшего стирола в твердом полистироле приготавливают раствор полимера и далее используют метод газовой хроматографии либо определение бромного числа.

Установлено, что действие брома на раствор полистирола, содержащего ароматические производные сурьмы, вызывает не только бромирование остаточного стирола, но также реакции за счет металлоорганического соединения.

Производные Sb(III) очень быстро при обычных условиях вступает в реакцию окислительного присоединения с бромом в соотношении 1:1 с образованием соответствующего дибромида Sb(V). В случае трифенилсурьмы:

$$Ph_3Sb + Br_2 \rightarrow Ph_3SbBr_2$$

Если в пластике содержатся производные Sb(V), содержащие остатки непредельных карбоновых кислот, то они взаимодействуют с бромом в соотношении 1:2 по реакции электрофильного присоединения брома по двойной связи с образованием соответствующего тетрабромида Sb(V). В случае диакрилата трифенилсурьмы:

$$Ph_3Sb(O_2CCH=CH_2)_2 + 2 Br_2 \rightarrow Ph_3Sb(O_2CCHBr-CH_2Br)_2$$

Производные Sb(V), содержащие остатки предельных карбоновых кислот, не реагируют с бромом в мягких условиях при комнатной температуре.

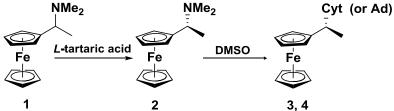
ENANTIOMERIC ENRICHED FERROCENE-CONTAINING NUCLEIC BASES

N.R. Davletbaeva, M.M. Ilyin Jr., Z.A. Starikova, L.V. Snegur

A.N. Nesmeyanov Institute of OrganoElement Compounds, Russian Academy of Sciences, 28
Vavilov St., 119991 Moscow, Russian Federation
E-mail:snegur@ineos.ac.ru

Well known that ferrocene compounds with *N*-heterocycle moieties connected through alkyl bridges, ferrocenylalkyl heterocycles, FcAlkHet, demonstrate significant antitumor activities compared with anticancer drug cisplatin [1]. Unlike cisplatin, ferrocene compounds take undeniable competitive advantage, they are not-toxic.

In development of our biological and synthetic research [1-4] enantiomeric enriched ferrocene-modified cytosine **3** (*ee* 97%) and adenine **4** (*ee* 97%) were synthesized *via* the reactions of the ferrocenyl amine (*S*)-FcCH(CH₃)N(CH₃) 2 (Fc = ferrocenyl) with nucleic bases in DMSO (Scheme) accordingly to the approach developed for racemic ferrocene heterocycles [3].



Just only (S)-N,N-dimethylaminoethyl ferrocene 2 was used instead of 1-(S)-ferrocenyl ethanol. This allows shortening two stages in preparing of initial ferrocene amine 2. 1-(S)-Ferrocenylethyl cytosine 3 (80%) and 9-(S)-ferrocenylethyl adenine 4 (72%) were prepared in good yields with enantiomeric excesses 97% that was evaluated by HPLC method. Columns Chiralpak AS-H with modified cellulose for (S)-Fc-adenine and Kromasil AmyCoat for (S)-Fc-cytosin were used as chiral selectors. Previously (S)-ferrocenyl amine 2 (ee 98%, so called Ugi's amine) was synthesized by Ugi and Gokel protocols. X-ray structural research for complex of amine 2 with L-tartaric acid was carried out.

- 1. L.V. Snegur, V.N. Babin, A.A. Simenel, Yu.S. Nekrasov, L.A. Ostrovskaya, N.S. Sergeeva, Antitumor activities of ferrocene compounds, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2010**, *59*, No 12, 2167.
- 2. L.V. Snegur, A.A. Simenel, A.N. Rodionov, V.I. Boev, Ferrocene-modification of organic compounds for medicinal applications, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2014**, *63*, No 1, 26.
- 3. A.A. Simenel, E.A. Morozova, L.V. Snegur *et al.*, Simple route to ferrocenylalkyl nucleobases. Antitumor activity in vivo, *Appl. Organomet. Chem.*, **2009**, *23*, 219.
- 4. L.V. Snegur, S.I. Zykova, A.A. Simenel et al., Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2013, 62, No 9, 2056.

This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (RFBR No 14-03-00980).

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ГЕННОЙ ТЕРАПИИ

<u>Н. К. Давыдова</u>^а, Э. Халаджова^b, С. Рангелов^b

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Москва, Россия

^b Институт Полимеров Болгарской академии наук, София 1113, Болгария E-mail: davydova@ineos.ac.ru

Генная терапия - это новая и успешно развивающаяся область биомедицины, имеющая большой потенциал для лечения наследственных и других заболеваний. Однако для широкого практического внедрения метода генной терапии необходимо решить проблему направленного и безопасного транспорта гена в клетки. Весьма перспективным инструментом для доставки генетического материала в клетки являются водорастворимые полимеры, способные взаимодействовать с нуклеиновыми кислотами.

В настоящее время изучено большое количество катионных полимеров, образующих комплексы с ДНК (полиплексы), которые могут найти свое применение для обеспечения высокоэффективной трансфекции экзогенной ДНК в определенные типы клеток [1-3]. В качестве катионных ДНК-связывающих полимеров могут быть использованы полиакриламиды, которые уже нашли широкое применение во многих областях науки, в том числе в биотехнологии и медицине.

Нами синтезированы новые мономеры - производные акриламида и на их основе получены N-замещенные полиакриламиды с определенным составом и строением цепи с целью последующего взаимодействия с ДНК [4-6]. Гомополимеры N-(3-диметиламинопропил) акриламида, N-фенэтилакриламида и N-пиридин-4-ил-метилакриламида были получены методом свободно-радикальной полимеризации в присутствии 2-меркаптоэтанола в качестве агента переноса цепи. Синтезированные гомополимеры имеют низкий индекс полидисперсности, их строение подтверждено методами ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Полученные нами полимеры потенциально способны образовывать полиплексы с нуклеиновыми кислотами за счёт электростатических взаимодействий.

- 1. Sh. Y. Wong et al. Prog. Polym. Sci. 2007, 32(8-9),799-837.
- 2. P. D. Petrov et al. RSC Advances 2013, 3(11), 3508-3511.
- 3. E. Haladjova et al. Soft Matter 2012, 8(10), 2884-2889.
- 4. N. K. Davydova et al. Abstract Book APME 2011, 5th 8th September, Cappadocia TURKEY, p.147.
- 5. N. K. Davydova et al. Macromolecular Symposia 2012, 321-322(1), 84-89.
- 6. N. K. Davydova et al. AIP Conf. Proc. 2012, 1459, 220-222.

Работа выполнена в рамках проекта №6/29 между Болгарской и Российской академиями наук.

НОВЫЕ МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В УЛЬТРАЗВУКЕ

<u>Дворикова Р.А.</u>^a, Хрусталев В.Н.^a, <u>Шандицев В.А.</u>^a, Пашунин Ю.М.^b, Нагорнова И.В.^b, Родловская Е.Н.^a

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия ^bМосковский государственный университет печати им. Ивана Федорова, Москва, Прянишникова, 2a E-mail: rad@ineos.ac.ru

Установлено существенное влияние ультразвукового воздействия на характер процесса синтеза и свойства ферроценсодержащих полифениленов, получаемых по реакции циклоконденсации ди- и моноацетилферроценов.

Исследование модельной реакции показало образование 1,3-диферроценилбензола наряду с 1,3,5-триферроценилбензолом. Инструментальные исследования полимеров и синтезированного модельного соединения подтверждают наличие ферроценовых ядер в молекулах полифениленов и заметное уменьшение содержания дефектных дипноновых фрагментов.

Структурные превращения полученных полимеров при термической обработке использованы в качестве оригинального подхода [1-4] для получения магнитоактивных композиционных материалов с максимальной намагниченностью до 23 $\Gamma c \cdot cm^3/r$ в магнитном поле 2,5 килоэрстед.

Сканирующая электронная микроскопия показала равномерное распределение наночастиц в однородной гомогенной морфологии полимерной матрицы.

Статистический размер магнитных наночастиц, по данным просвечивающей электронной микроскопии, колебался в диапазоне 12-19 нм.

- 1. Р. А. Дворикова *и др. Доклады Академии Наук*, 2008, **422**(3), 334–338.
- 2. Р. А. Дворикова *и др. Российские нанотехнологии*, 2010, **5**(9-10), 52–58.
- 3. R.A. Dvorikova et al. Journal of Characteriz. And Develop. of Novel Materials 2011 2,(2),191-206.
- 4. Р. А. Дворикова и др. Новое в полимерах и полимерных композитах 2012, **2**, 79–85.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00204).

ИММОБИЛИЗОВАННЫЙ БИСОКСОЗАЛИДИНОВЫЙ ЛИГАНД В АСИММЕТРИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ-КРАФТСА

В.Г. Десяткин, М.В. Анохин, И.П. Белецкая

Химический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия e-mail: desyatkinv@gmail.com

В настоящей работе мы осуществили синтез бисоксозалидинового лиганда 1, его иммобилизацию на полимерную матрицу и испытали его каталитическую активность.

В качестве полимерной матрицы мы выбрали коммерчески доступный Меррифилдовский полимер. Иммобилизация ВОХ-лиганда 1 на полимерную матрицу была проведена с помощью «click»-реакции. После обработки полимерного ВОХ-лиганда 2 трифлатом меди был получен катализатор 3.

Полимерный катализатор **3** был использован в асимметрической реакции Фриделя-Крафтса индолов и с различными акцепторами Михаэля (арилиденмалонатами, арилиденпируватами, трифторпируватами). Продукты реакции получены с высокими выходами (до 99%) и энантиомерными избытками (вплоть до 99%). Кроме того показана возможность рециклизации катализатора **3**.

ТРОЙНОЙ СОПОЛИМЕР МАЛЕНОВОГО АНГИДРИДА КАК ОТВЕРДИТЕЛЬ ЭД-20 В ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Джафаров В.Д., Бабаева Г.Р., Бекташи С.А.

Институт Полимерных Материалов НАН Азербайджана Az. 5004. Сумгайыт, ул. С.Вургуна, 124 valeh ani@mail.ru

Синтезирован тройной сополимер малеинового ангидрида с гептеном-1 и акриловой кислотой (MA - Гп-1 - АК) со следующей структурой:

Наличие в составе исследуемого тройного сополимера (МА - Гп-1 - АК) функциональных карбонильных, карбоксильных, ангидридных групп и двойных связей дало основание полагать, что композиционные материалы разработанные с применением его в качестве аппрета, должны обладать высокими эксплуатационными, в том числе адгезионными и прочностными свойствами [1-3].

Разработаны композиции с двумя составами, в первую который входит отработанный ПЭВД, минеральный наполнитель на основе цеолита (Айдагского месторождения Таузского района Азербайджана), а также тройной сополимер (МА – Гп-1 – АК) используемой в качестве аппретирующей добавки, а во вторую в идентичный состав композиции добавлен 5 % ЭД-20. Параллельное изучение физико-механических показателей композиции показало, что в обоих случаях они характеризуются сравнительно высокими прочностными свойствами, чем композиция без ввода аппрета. Так ввод аппрета в состав композиции приводит к увеличению предела прочности при разрыве от 12,7 МПа к 13,8 и 15,3 МПа соответственно.

Установлено, что гораздо высокая прочность в случае композиции с добавкой ЭД-20 объясняется способностью к отверждению применяемого аппрета характеризующийся полифункциональностью. Так, указанное качества тройного сополимера (МА – Гп-1 – АК) подтверждено при использовании его в качестве отвердителя эпоксидной смолы ЭД-20. Выявлено, что по этому качеству он ближе к традиционным ангидридам используемых при отверждении эпоксидных смол.

- 1. В.Д.Джафаров *Химический журнал Грузии* 2005, **5**(1), 32-35.
- 2. В.Д.Джафаров и др. Доклады НАНА 2005, (1), 50-58.
- 3. В.Д.Джафаров и др. Пласстические массы,2013, (11), 61-63.

ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ НОВОЛАКИ, СОДЕРЖАЩИЕ ОДНОВРЕМЕННО ФТАЛИДНЫЕ И ФТАЛИМИДИНОВЫЕ ГРУППЫ, И СШИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НА ИХ ОСНОВЕ

С.А. Донецкая, Л.Н. Мачуленко, С.Н. Салазкин, З.С. Клеменкова, М.И. Бузин

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: machul@ineos.acl.ru

Фенолформальдегидные сополимеры представляют интерес при создании термостойких, теплозащитных, пожаробезопасных, электроактивных материалов для авиционной и космической промышленности, строительства, электроники и других областей народного хозяйства. За последние годы в ИНЭОС РАН синтезирована серия фталидсодержащих и фталимидинсодержащих резолов, которые показали высокие для данного класса прочностные характеристики, термо- и теплостойкость, а так же способность проявлять эффект электронного переключения [1,2,3].

Залачей данного исследования являлось создание новых соолигофенолформальдегидных новолаков, содержащих в своём составе одновременно фталидные и фталимидиновые группы и изучение взаимного влияния этих групп. В качестве фталидсодержащих бисфенолов мы использовали 3-фенил-3(4'-гидроксифенил)-фталид (МФ), а в качестве фталимидинсодержащих бисфенолов: 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталимидин (ИФФ), 2-фенил-3,3-бис(4'-гидроксифенил)-фталимидин (АФФ) и 2-(βгидроксиэтил)-3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталимидин (ГИФФ). Образование фенолформальдегидных соолигомеров новолачного типа на основе тройных смесей фенола с МФ и фталимидинсодержащими бисфенолами, взятых в различном соотношении, с формальдегидом в присутствии кислого катализатора представлена на схеме1:

где R_1 =- $H(И\Phi\Phi)$, - $C_6H_5(A\Phi\Phi)$ или - CH_2 - $CH_2OH(\Gamma U\Phi\Phi)$

Схема1. Образование фенолформальдегидных соолигомеров новолачного типа на основе тройных смесей фенола с МФ и фталимидинсодержащими бисфенолами

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

- 1. С.Н.Салазкин и др.Высокомолек.соед. А.2008.50.№3.399
- 2. Л.Н.Мачуленко и др.Пластические массы. 2011.№6.24
- 3. Л.Н.Мачуленко и др.Патент РФ №244279. 20.02.2012

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00331) и программы Президиума РАН №8П.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕХАНОХИМИИ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ НА ОСНОВЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

А.В. Душкин $^{\rm a}$, Т.Г.Толстиков $^{\rm b}$, Халиков С.С. $^{\rm c}$, Поляков Н.Э. $^{\rm d}$, Мордвинов В.А. $^{\rm e}$, Гайдуль К.В. $^{\rm f}$, Архипов И.А. $^{\rm g}$

"Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, д.18, 630128, Новосибирск, Россия, ^bНовосибирский институт органической химии им Н.И.Ворожцова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, д. 9, 630090, Новосибирск, Россия, ^cИнститут элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия, ^dИнститут химической кинетики и горения СО РАН, ул. Институтская, д.3, 630090, Новосибирск, Россия, ^eИнститут цитологии и генетики СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, д. 10, 630090, Новосибирск, Россия, ^fНИИ клинической иммунологии СО РАМН, ул. Ядринцевская, д.14, 630099, Новосибирск, Россия, ^g ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт гельминтологии им. К.И. Скрябина РАСХН, ул.Б. Черемушкинская, д.28, 117218, Москва, Россия

dushkin@solid.nsc.ru

В работах [1-4] институтов РАН, РАМН и РАСХН исследованы фармакологические и физико-химические свойства механохимически синтезированных супрамолекулярных систем/комплексов типа «гость-хозяин», где «гость» - молекулы лекарственных веществ, а «хозяин» - это частица носитель - макромолекула полисахарида, мицелла гликозида, частицы диоксида кремния и пр. Усиленный фармакологический эффект таких структур, вероятно, достигается за счет «адресной» доставки молекул лекарств к активным центрам соответствующих рецепторов организма. Наиболее эффективными «хозяевами» из исследованных носителей являются растительные вещества глицирризиновая арабиногалактан, кислота И полисахарид также наноструктурированные нано- и микроразмерные частицы коллоидного диоксида кремния.

Для получения таких супрамолекулярных систем разработана оригинальная твердофазная механохимическая технология получения твердых дисперсий компонентов. При этом супрамолекулярные комплексы образуются в процессе твердофазного синтеза, либо при растворении полученных дисперсий в водных средах. исследований нескольких десятков широко использующихся веществ различных фармакологических классов показано, включение лекарственных молекул в указанные супрамолекулярные системы позволяет значительно повысить эффективность и безопасность их действия - существенно (в 2-150 раз) снизить терапевтически активную дозу лекарства, уменьшить (вплоть до полного исчезновения в некоторых случаях) вредные побочные эффекты и в некоторых случаях усилить нетипичные, так называемые, плейотропные свойства препаратов.

^{1.} A.V. Dushkin et al. The Complex World of Polysaccharides, ed.by Dr. D.N.Karunaratn, Publisher: InTech., 2012, 573-602.

^{2.} А.В.Душкин и др. ДАН, 2013, 451(1), 107-109.

 $^{3.\} Yu.S.\ Chistyachenko\ et\ al.\ Drug\ Delivery,\ Early\ Online:\ 1-8,\ 2014\ Informa\ Healthcare\ USA,\ Inc.\ DOI:\ 10.3109/10717544.2014.884655.$

^{4.} Yu.S. Chistyachenko et al. Doklady Akademii Nauk, 2014, 456 (6), 617-619.

НОВАЯ МЕТОДОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПИРОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ЖЕЛЕЗА

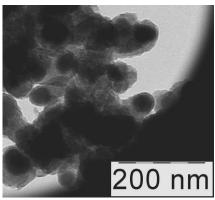
В. И. Дяченко, О. А. Мельник, Л. Н. Никитин, С. М. Игумнов, Я. С. Выгодский, академик А. Р. Хохлов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail:vic-d.60@mail.ru

Композиционные материалы имеют большое значение в инновационном развитии современной экономики. Они нашли свое применение в радиотехнике, электронике, электрохимии, биологии, а также медицине. Важное место среди них занимают железосодержащие нанокомпозиты, обладающие магнитными свойствами.

Нами разработана новая методология получения композиционных пироуглеродных материалов, допированных наночастицами железа (Fe^0). Она заключается в синтезе ферроценсодержащих мономеров - 1-трифторметил-1-ферроценил-2,2,2-трифторэтилового эфиров (мет)акриловой кислоты $\mathbf{1a,b}$ [1], получении на их основе гомо- и сополимеров [2], и последующим воздействии на данные (со)полимеры высоких температур (500-1000 °C).

Пироуглеродная матрица полученных композитов содержит в своем составе наночастицы железа (Fe^0) со среднестатистическим размером 50 нм (Puc.1).





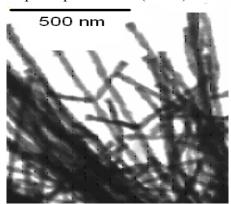


Рис 2

Она состоит из углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, 80% которого представляет собой графит. В полученных нанокомпозитах также обнаружены многослойные углеродные нанотрубки (Рис.2). Намагниченность данных материалов составляет 59 Гс х см 3 /г. Обсуждаются аспекты стабилизации наночастиц железа (Fe 0).

- 1. V. I. Dyachenko et al. Fluorine Notes. 2011, 79(6).
- 2. О. А. Мельник и др. Высокомолек. соед., А, 2013, 55(11), 1315-1320.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа П8).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕНТААРИЛСУРЬМЫ С МОЧЕВИНОЙ

<u>И. В. Егорова^а</u>, В. В. Жидков^а, И. П. Гринишак^а

^аБлаговещенский государственный педагогический университет, ул. Ленина, д. 104, 675000, Благовещенск, Россия E-mail: bgpu.chim.egorova@mail.ru

Производные пятивалентной сурьмы используются в качестве антиоксидантов, добавок к маслам, лекарственных препаратов, биоцидов и фунгицидов, инициаторов полимеризации, изомеризации олефинов, находят применение в машиностроении, сельском хозяйстве, фармакологии и других областях народного хозяйства [1].

Цианамиды пятивалентной сурьмы общей формулы $Ar_4SbNCNH$, где $Ar = C_6H_5$, $4-CH_3-C_6H_4$ впервые получены взаимодействием пентаарилсурьмы Ar_5Sb , где $Ar = C_6H_5$, $4-CH_3-C_6H_4$ с мочевиной в интервале температур $180-190^{\circ}C$ в течение не менее 10 минутного перемешивания с последующей 3-x кратной отмывкой сначала 30 мл воды, а затем 30 мл ацетона и выделением цианамидов тетраарилсурьмы из ацетона. Выход целевого продукта составил 41-62 %.

Цианамиды тетраарилсурьмы представляют собой неокрашенные кристаллы, хорошо растворимые в полярных органических растворителях.

Цианамиды тетраарилсурьмы синтезированы также из галогенидов тетраарилсурьмы, аренсульфонатов тетраарилсурьмы общей формулы Ar_4SbX , где $Ar = C_6H_5$, 4- CH_3 - C_6H_4 , X = Cl, Br, $OSO_2C_6H_4CH_3$ -4, $OSO_2C_6H_3(CH_3)_2$ -2,5 и мочевины.

Температуры плавления, ИК-спектры цианамидов тетраарилсурьмы, полученных из пентаарилсурьмы или галогенидов тетраарилсурьмы, аренсульфонатов тетраарилсурьмы и мочевины, идентичны.

Как следует из литературных данных, органические цианамиды элементов 15 группы в Кембриджском центре кристаллографических данных [2] структурно охарактеризованы на примере бензоилцианамида тетрафенилсурьмы Ph₄Sb{BCA}, образование которого имело место при взаимодействии бромида тетрафенилсурьмы и бензоилцианамида серебра в растворе ацетонитрила [3].

Строение цианамида тетрафенилсурьмы установлено методом рентгеноструктурного анализа. По данным рентгеноструктурного анализа, атом сурьмы имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с экваториально расположенными тремя фенильными лигандами. Цианамидный заместитель находится в аксиальном положении. Аксиальный угол CSbN равен 177.76°. Экваториальные углы составляют 115.02-122.22°. Экваториальные связи С—Sb (2.107-2.118 Å) не лежат в одной плоскости. Аксиальная связь С—Sb (2.167 Å) несколько больше экваториальных расстояний. Связи С—N практически коллинеарны, угол NCN равен 178.3°.

Таким образом, установлено, что в интервале температур 180-190°С пентаарилсурьма или галогениды тетраарилсурьмы, аренсульфонаты тетраарилсурьмы взаимодействуют с мочевиной с образованием неизвестных ранее цианамидов тетраарилсурьмы.

^{1.} *Химическая энциклопедия*: В 5 т.: Т. **4** / Под ред.: Зефирова Н.С. – М.: Большая Российская энцикл., 1995, 477.

^{2.} Cambridge Crystallografic Database. Release 2013. Cambridge.

^{3.} Пономарева В.В. и др. ЖНХ. 1995. 5, 1863–1868.

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ЭФФЕКТА НА СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Н. Егорочкин, О. В. Кузнецова, Н. М. Хамалетдинова, М. Г. Воронков

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ул. Тропинина, д. 49, 603950, Нижний Новгород, Россия *E-mail*: egor@jomc.ras.ru

| 1. | Анализ | возможнос | тей | корреляці | ион | ного | анализ | а для | изучения |
|----|------------|------------|---------|-----------|-----|--------|-------------|----------|--------------|
| | внутримол | екулярных | взаимо | действий | В | элем | ентооргани | ических | соединениях; |
| | недостатки | классическ | ого и э | ффективно | СТ | ь совр | ременного 1 | подхода. | |

- 2. Корреляционный анализ свойств Р систем $R_c^{\delta}X$ и $R_c^{\delta}BX$ (около 400 серий), которые несут избыточный заряд δ на реакционном центре R_c , могут иметь мостик В (, -C=C-, -C=C-, ...) между R_c и заместителями X, содержат атом непереходного или переходного элемента в R_c или X. Заряд δ возникает в результате фотоионизации, комплексообразования или разрыва связей в R_c .
- 3. Изучение влияния X на физические (параметры ИК-, УФ-, ЯМР-, ЭПР-, ФЭС-, РЭС-, ЯКР-, ЯГР-спектров) и химические (константы скорости, активационные параметры реакций) свойства P, на длины и энтальпии разрыва связи, а также на токсичность элементоорганических соединений.
- 4. Выявление систем, в которых влияние X на P сводится только к индуктивному эффекту и сопряжению. Это наблюдается для так называемых классических систем 1,4- R_c $^{\delta}C_6H_4X$:

$$P = P_0 + a\sigma_I + b\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-),$$

где σ_I и $\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-)$ – индуктивная и резонансные константы заместителей X.

- 5. Доказательство важной роли поляризационного и в ряде случаев стерического эффектов в системах $R_c^{\ \delta}X$ и $R_c^{\ \delta}BX$ (мостик B короче, чем фрагмент): $P = P_0 + a\sigma_I + b\sigma_R(\sigma_R^{\ +}, \sigma_R^{\ -}) + c\sigma_\alpha + dE_s$ ', где σ_α и E_s ' поляризационная и стерическая константы X.
- 6. Установление основных особенностей поляризационного эффекта. Этот эффект как короткодействующее электростатическое притяжение между δ и диполем, индуцируемым зарядом δ в X, резко усиливается при уменьшении расстояния между $R_c^{\ \delta}$ и X, зависит от величины δ и для некоторых систем типа $R_c^{\ \delta} X$ преобладает над индуктивным, резонансным (сопряжение) и стерическим эффектами заместителей X.

КАРКАСНЫЕ ФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПЯТЬ ATOMOB НИКЕЛЯ И МАРГАНЦА.

М.А. Еськова, А.А. Корлюков, А.Н. Биляченко, А.И. Ялымов.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: marinaeskovskaya@gmail.com

Каркасные металлосилсесквиоксаны, содержащие нечетное количество ионов поливалентного металла(ов), почти не описаны в литературе.

Нами синтезированы Мп-фенилсилсесквиоксан (1) и Ni-фенилсилсесквиоксан (2) (рис. 1), и изучена их кристаллическая структура. Оба соединения имеют сэндвичевую структуру и содержат по пять атомов Ni и Mn, связанных с двумя пентафенилциклосилоксанолятными лигандами. Координационные полиэдры марганца и никеля отвечают искаженным октаэдрам. Межатомные расстояния Mn-Mn в соединении 1 больше, чем Ni-Ni в соединении 2 на ~0,1 Å, что не согласуется с величинами соответствующих ионных радиусов (ионный радиус Ni больше, чем Mn (0.69 и 0.67 Å соответственно)). По-видимому, это обусловлено координированными растворителями (в 1 – ДМФА и вода, в 2 – вода) и природой инкапсулированных частиц (в 1 – вода, в 2 – ОН). Влияние растворителей и природы инкапсулированных частиц для 1 и 2 детально изучено при помощи квантовохимических расчетов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 14-03-31772 и 14-03-00713) и Совета президента РФ по поддержке ведущих молодых ученых (грант МД-3589.2014.3).

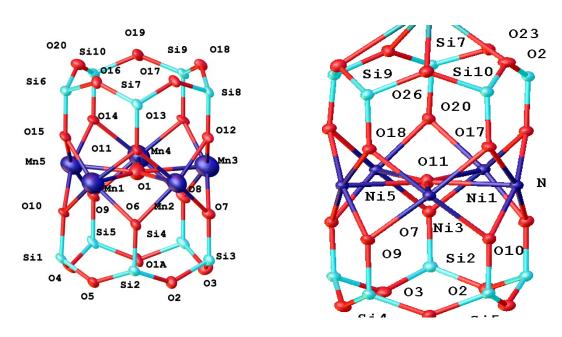


Рис. 1 Общий вид металлосилсесквиоксанового каркаса соединений 1 и 2

НЕОБЫЧНОЕ ПРОТЕКАНИЕ ГИДРОЛИЗА АРИЛОКСИДОВ ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ

И.В. Жарков, Е.Е. Файнгольд, Н.М. Бравая

Институт проблем химической физики РАН, 142432. Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова 1 e-mail: igor.zharkov@phystech.edu

Продукты гидролиза алюминийорганических соединений играют важную роль в металлоорганическом катализе полимеризации олефинов. Постоянно идут поиски новых активаторов металлоценовых каталитических систем, альтернативных традиционному полиметилалюмоксану, а так же ведутся исследования структуры и состава различных продуктов гидролиза алюминийорганических соединений.

По результатам опытов по гидролизу арилоксидов диизобутил-алюминия со стерически объемными арильными группами было начато теоретическое изучение процесса гидролиза. С помощью квантово-химических методов были проанализированы элементарные стадии реакции. На первой стадии вода занимает четвертую координационную вакансию алюминия. Далее происходит водорода либо на углерод, либо на кислород, что соответствует гидролизу по Al-C и Al-O связям соответсвенно. Сопоставлением энергетических барьеров было показано, что гидролиз идет по Al-O связи, а не по Al-C, что косвенно подтверждается экспериментальными результатами. Прохождение реакции по такому пути необычно, и, по всей видимости, объясняется образованием водородных связей при наличии кислородосодержащего заместителя при алюминии.

Были рассмотрены и дальнейшие процессы: 1) вторичный гидролиз 2) ассоциация продуктов гидролиза с образованием олигомеров 3)ассоциация продуктов гидролиза с непрореагировавшим веществом. Такой подход необходим из-за неоднозначности спектроскопических (ЯМР) данных в подобных системах.

Для сопоставления величин энергетических барьеров был проведен расчет первых стадий гидролиза триизобутилалюминия. Кроме того, результаты расчетов вторичного гидолиза и ассоциации гидроксильных форм экстраполируются и на случай триизобутилалюминия и других триалкилалюминиев, что полезно для описания процессов образования алюмоксанов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-03-00974-а, 13-03-01011-а) и гранта Президента РФ (№ 14.122.13.5228-МК).

НЕОБЫЧНОЕ ПРОТЕКАНИЕ ГИДРОЛИЗА АРИЛОКСИДОВ ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

И.В. Жарков, Е.Е. Файнгольд, Н.М. Бравая

Институт проблем химической физики РАН, 142432. Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова 1 e-mail: igor.zharkov@phystech.edu

Продукты гидролиза алюминийорганических соединений играют важную роль в металлоорганическом катализе полимеризации олефинов в качестве активаторов металлоценовых комплексов. Наиболее распространенным активатором такого типа является полиметилалюмоксан (МАО), получаемый контролируемым гидролизом триметилалюминия. Для улучшения ряда свойств МАО используют замещенные фенолы. В связи с этим представляло интерес получение и изучение свойств арилоксиалюмоксанов, которые могут быть получены гидролизом арилоксиалкилов алюминия. Однако предварительные эксперименты показали, что гидролиз арилоксидиизобутилалюминия сопровождается не разрывом связи Al-C, как ожидалось, а по связи Al-O с образованием фенола и алкилалюмоксанов. В связи с этим, целью данной работы было квантово-химическое моделирование процессов гидролиза арилоксидов диизобутилалюминия с объемными арильными группами.

Рассмотрены и оптимизированы структуры двух типов переходных состояний, соответствующих прохождению гидролиза по связи Al–C и Al–O. Показано, что энергетический барьер гидролиза по Al–C связи значительно выше, чем по Al–O (14.7 и 26.1 ккал/моль, соответственно), чем и объясняется необычное прохождение гидролиза в эксперименте. Меньший барьер реакции по связи Al–O обусловлен водородной связью между протоном воды и кислородом арилокси фрагмента. В случае Al^iBu_3 барьер составляет 24.0 ккал/моль, что близко к экспериментальным данным (20 \pm 2.5 ккал/моль) [1].

В работе рассмотрены и оптимизированы структуры продуктов дальнейших процессов: вторичного гидролиза, ассоциации продуктов гидролиза с образованием олигомеров и ассоциации продуктов гидролиза с непрореагировавшим веществом. Для сопоставления величин энергетических барьеров был проведен расчет первых стадий гидролиза триизобутилалюминия. Кроме того, результаты расчетов вторичного гидолиза и ассоциации гидроксильных форм экстраполируются и на случай триизобутилалюминия и других триалкилалюминиев, что полезно для описания процессов образования алюмоксанов.

Расчеты проводили методом DFT, функционал ωB97XD, базис 6-311+G(d,p).

1. Г.А. Разуваев с соавт., Изв. АН СССР Сер. Хим., 1975, 2547.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-03-00974-а, 13-03-01011-а).

НОВЫЕ *Р,Р*-БИДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ ДИАМИДОВ ШАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

<u>С.В. Жеглов</u>^а, В.К. Гаврилов^а, И.М. Новиков^а, Н.Н. Грошкин^а, А.А. Ширяев^b, М.С. Бочелюк^а, К.Н. Гаврилов^а

^аФГБОУ ВПО Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, ул. Свободы, д. 46, 390000, Рязань, Россия ^bФГБОУ ВПО Рязанский государственный радиотехнический университет ул. Гагарина, д. 59/1, 390005, Рязань, Россия E-mail: s.zheglov@rsu.edu.ru

На основе соответствующих диолов получены неизвестные ранее серии хиральных P,P-бидентатных лигандов фосфитной природы, содержащие фрагменты (S)-BINOL и 1,3,2-диазафосфолидиновые циклы, в том числе располагающие P^* - стереоцентрами.

Полученные соединения были исследованы в Pd-катализируемых реакциях асимметрического аллилирования (E)-1,3-дифенилаллилацетатом диметилмалоната (1), пирролидина (2), n-толуолсульфината натрия (3) и циклогексенилпирролидина (4), десимметризации N,N'-дитозил-бискарбамата циклопентендиола (5), асимметрическом алкилированим циннамилацетата этил-2-оксоциклогексанокарбоксилатом (6), асимметрическом аминировании циклогексенилэтилкарбоната дибензиламином (7). Полученные максимальные значения асимметрической индукции представлены на 20 21.

Рисунок 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00396-а и Минобрнауки России в рамках НИР по госзаданию № 2014/378.

ГИДРАТАЦИОННАЯ ОБОЛОЧКА МОЛЕКУЛЫ ПЭГ И ЕЁ РОЛЬ В УЛУЧШЕНИИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНОЙ СТРУИ И В СТАБИЛИЗАЦИИ БИОКРИСТАЛЛОВ

Е. А. Желиговская, Н. А. Бульенков

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, 119071, Москва, Ленинский просп., д. 31, к. 4 E-mail: lmm@phyche.ac.ru

Ранее [1, 2] из тетраэдрических атомов был построен некристаллический кластер, принадлежащий к икосаэдрической симметрии (точечная группа симметрии T-23, 27 атомов). Одной из составных частей этого T-кластера является так называемый триплет (группа D_3 , 20 атомов), а также в нём можно выделить 12 одинаковых спиралей 30/11, которые за один период, состоящий из 30 повторяющихся элементов, совершают 11 оборотов. Оказалось [2], что крупные спирали, повторяющиеся элементы которых состоят из триплетов и спиралей 30/11, могут служить моделями структур гидратационных оболочек различных биомолекул, так как по своим геометрическим параметрам и положению свободных водородных связей они соответствуют экспериментально определённым конформациям биомолекул в водном растворе.

В молекуле ПЭГ расстояние между атомами О последовательности ОССО в гошконформации составляет 2.8–2.9 Å, а длина водородной связи между молекулами воды в жидкости 2.75–2.85 Å. Показано, что спираль молекулы ПЭГ, раскрученная примерно в два раза по сравнению с состоянием в кристаллическом ПЭГ, может полностью заменить одну из двух спиралей 15/4, составляющих спираль 30/11 воды, так что атом О каждого мономера (—СН₂—СН₂—О—) займёт позицию атома О молекулы воды в спирали 15/4. Экспериментально наблюдаемое увеличение дальности полета водной струи более чем в два раза при добавлении малых количеств ПЭГ можно объяснить наличием в объёме воды таких «стержней», что увеличивает ламинарность потока, и возможностью упрочнения ими поверхности водной струи, так как они могут встраиваться в структуру поверхностного слоя воды.

ПЭГ широко используется как стабилизатор биокристаллов. Содержание водного раствора в них может достигать 75 об.% [3], а размеры их элементарных ячеек можно представить как суммы псевдопериодов спирали 30/11. Это позволяет предположить существование в биокристаллах соответствующей решётки из спиралей 30/11 связанной воды с расстояниями между рёбрами, равными этим псевдопериодам. На этой основе логично объясняются полиморфизм биокристаллов, связанный с многообразием таких решёток, и возможность наличия в них больших полостей и широких каналов. Стабилизация рёбер (спиралей 30/11) ячеек, занятых биомолекулами, происходит за счёт самих биомолекул и мелких ионов-осадителей; наличие для этого более крупных молекул, подобных ПЭГ, не обязательно. Стабилизация спиралей 30/11 связанной воды в больших полостях или широких каналах требует присутствия достаточно длинных молекул ПЭГ и происходит за счёт их встраивания в структуру спирали 30/11 в качестве одной из двух составляющих её спиралей 15/4. Тем самым положение молекулы ПЭГ внутри большой полости или широкого канала фиксируется, и она становится видима на карте электронной плотности [3].

^{1.} N.A. Bulienkov. Fields Inst. Monographs. V. 10. Quasicrystals and Discrete Geometry. Ed. J. Patera. Providence, Rhode Island: Am. Math.Soc., 1998. PP. 67–134.

^{2.} Н.А. Бульенков. Биофизика 1991. 36(2), 181-243.

^{3.} D.C. Carter et al. Science 1989. 244, 1195-1198.

P74

СИНТЕЗ ДИЦИАНАМИДОВ ТРИАРИЛСУРЬМЫ

<u>И. В. Егорова</u>^а, В. В. Жидков^а, И. П. Гринишак^а

^аБлаговещенский государственный педагогический университет, ул. Ленина, д. 104, 675000, Благовещенск, Россия E-mail: bgpu.chim.egorova@mail.ru

Замещенные цианамида применяют как азотные удобрения, дефолиант для хлопчатника, гербицид для зерновых и некоторых овощных культур, а также для получения меламина, дициандиамида и других важных азотистых соединений [1].

Дицианамиды триарилсурьмы общей формулы $Ar_3Sb(NCNH)_2$, где $Ar = C_6H_5$, 4- $CH_3-C_6H_4$ впервые получены взаимодействием дигалогенидов триарилсурьмы Ar_3SbHlg_2 , где $Ar = C_6H_5$, 4- $CH_3-C_6H_4$, Hlg = Cl, Br с карбамидом при температуре 186°C в течение не менее 10 минутного перемешивания. Выход целевого продукта реакции достигает 71%.

Дицианамиды триарилсурьмы представляют собой неокрашенные кристаллы, хорошо растворимые в полярных органических растворителях.

$$Ar_3SbHlg_2 + (NH_2)_2CO \rightarrow Ar_3Sb(NCNH)_2$$

 $Hlg = Cl, Br$

Замена дигалогенидов триарилсурьмы на оксид триарилсурьмы не меняет схемы реакции. Выход дицианамида триарилсурьмы составляет 78%.

Согласно литературным данным, при температуре 150-190°C продуктами разложения мочевины являются: аммиак, биурет, изоциановая и циануровая кислоты [1, 2].

В работе [3] авторами показано, что в интервале температур 600-947°С изоциановая кислота образует димер, который разлагается с образованием цианамида и углекислого газа.

В работе [4] и патенте [5] сообщается о каталитическом разложении мочевины до цианамида и воды при температурах 450-550°С.

Нами установлено, что образование производных цианамида из мочевины и дигалогенидов или оксида триарилсурьмы имеет место при более низких температурах.

- 1. $\it Химическая$ энциклопедия: В 5 т.: Т. **5** / Редкол.: Зефиров Н.С. и др. М.: Большая Российская энцикл., 1995, 355.
- J. Chen et al. Korean J. Chem. Eng. 2012, 29(3), 288–290.
- 2. Y. He et al. J. Mass Spectrom. Soc. Ipn. 1998. 46(4). 299-303.
- 3. Y. He et al. Int. J. Chem. Kinetics. 1991, 23, 1129–1149.
- 4. Liu Yan et al. iCBBE. 2011, 1-4.
- 5. J. Weitkamp et al. US005166432A.

КАТИОН-РАДИКАЛЬНАЯ СОЛЬ СЕЛЕНОРГАНИЧЕСКОГО π-ДОНОРА (BETS)₄C₀Br₄(DCB) – НОВЫЙ ДВУМЕРНЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ МЕТАЛЛ

<u>Е. И. Жиляева</u>, Г. В. Шилов, А. М. Флакина, Р. Б. Любовский, С. И. Песоцкий, Р. Н. Любовская

Институт проблем химической физики РАН, пр. акад. Семенова, д. 1, 142432, Черноголовка, Россия E-mail: zhilya@icp.ac.ru

Ранее нами синтезированы на основе Se-содержащего электронодонорного соединения BETS квазидвумерные органические металлы (BETS)₄HgBr₄(C_6H_5X) [1,2] и (BETS)₄HgBr₄(DCB) (DCB = 1,2- $C_6H_4Cl_2$) [3] с различным характером проводимости в кристалле: металлическим — вдоль проводящих слоев и полупроводниковым — перпендикулярно слоям. Столь разный характер проводимости позволяет говорить о некогерентном электронном транспорте в этих соединениях [4].

BETS = бис(этилендитио)тетраселенафульвален

В данной работе получен и исследован новый двумерный органический металл (BETS)₄CoBr₄(DCB) с различным характером проводимости вдоль и поперек проводящих слоев.

Монокристаллы получены электрохимическим окислением BETS в 1,2- $C_6H_4Cl_2$, содержащем 10 % EtOH, в присутствии электролита $[Bu_4N]_2CoBr_4$. Изучена температурная зависимость электрической проводимости в направлении, параллельном проводящим слоям, и перпендикулярно слоям. При понижении температуры проводимость вдоль слоев носит металлический характер, возрастая в 4-5 раз к гелиевым температурам, тогда как поперек слоев она имеет полупроводниковый характер вплоть до 28K, ниже этой температуры поперечная проводимость растет. При нагревании кристалла выше комнатной температуры происходит структурный фазовый переход (T~320-321K), в результате которого сопротивление скачком возрастает на 10%.

Методом РСА установлено, что при 300 К кристалл (BETS)₄CoBr₄(DCB) принадлежит к триклинной сингонии, выше фазового перехода — к тетрагональной. В кристаллической структуре триклинной модификации имеются два независимых катион-радикальных слоя, I и II, в тетрагональной - только один. Катион-радикальные слои триклинной фазы различаются направлением проводящих стопок, периодом вдоль стопки и величиной двугранного угла θ между катион-радикалами из соседних стопок. Фаза изоструктурна сера-содержащему аналогу, (BEDT-TTF)₄CoBr₄(DCB) {BEDT-TTF = бис(этилендитио)тетратиафульвален}, для которого расчетами электронной зонной структуры показан металлический характер слоев II и неметаллический — слоев II [5].

- 1. D. Vignolles et al. Solid State Sci., 2007, 9(12), 1140–1148.
- 2. E. I. Zhilyaeva et al. Synth. Met. 2011, 161, 799–805.
- 3. Е. И. Жиляева и др. Изв. РАН Сер. Хим. 2011, (7), 1334–1339.
- 4. R. N. Lyubovskaya et al. Eur. J. Inorg. Chem. 2014, DOI: 10.1002/ejic.201402041.
- 5. A. Audouard et al. Europhysics Letters (EPL) 2012, 97, 57003.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №8.

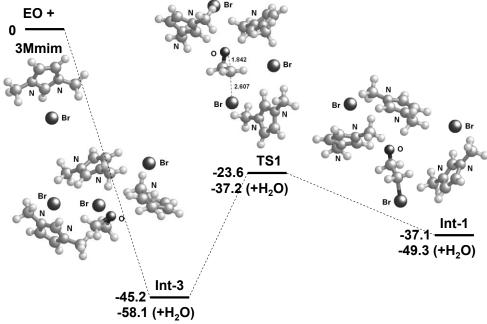
МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ФИКСАЦИИ СО₂ ЭПОКСИДАМИ С ОБРАЗОВАНИЕМ ЦИКЛОКАРБОНАТОВ

М. В. Забалов, Р. П. Тигер

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, д. 4, 119991, Москва, Россия E-mail: zabalov@chph.ras.ru

Выбросы парниковых газов, среди которых главное место занимает CO_2 , являются весьма острой проблемой современного мира. Наиболее перспективным методам утилизации можно назвать использование CO_2 в качестве источника углерода для получения химических соединений. Среди таких методов, синтез органических циклокарбонатов из CO_2 выглядит наиболее привлекательным. Циклокарбонаты находят применение в синтезе полиуретанов, что позволяет отказаться от применения ядовитых реагентов (фосген, изоцианаты). Это новое направление Green Chemistry активно развивается в последние годы.

Нами исследован механизм реакции этиленоксида с CO_2 с использованием метода DFT (PBE/TZ2P) в присутствии различных катализаторов (BF₃, SbCl₃, SbCl₅, H₂O, Py, Py/H₂O, Py/PhOH, Py/ZnBr₂, Py/Py₂ZnBr₂, PMe₄Br, PMe₄Br/H₂O, MmimBr, MmimBr/H₂O). Наиболее эффективным катализатором по данным расчета (и эксперимента) оказалась комбинация ионной жидкости с водой (MmimBr/H₂O).



Рассчитанные энергии активации хорошо согласуются с относительной экспериментальной активностью катализатора, выведенной на основании условий реакций (температура, давление, время, выход), что позволяет теоретически предсказывать наиболее эффективный катализатор в рассматриваемом процессе. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00026-а).

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИ-СШИТЫХ КРИОГЕЛЕЙ ПРИ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ N,N-ДИМЕТИЛ-АКРИЛАМИДА В ЗАМОРОЖЕННОЙ ВОДНОЙ СРЕДЕ

О. Е. Заборина, Р. Г. Гасанов, В. В. Новиков, А. С. Перегудов, В. И. Лозинский

Институт элементорганических соединений им.А.Н.Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Российская Федерация E-mail: sterfff@mail.ru

В ранее проведенных исследованиях обнаружено, что при гомополимеризации N, Nдиметилакриламида (ДМА), инициируемой окислительно-восстановительной парой персульфат/третичный амин и осуществляемой в неглубоко замороженной водной среде, после оттаивания системы получается не раствор линейного полимера, а нерастворимый сшитый криогель, хотя дополнительные кросс-агенты в исходный раствор не вводились [1]. При этом, как оказалось, образование криогеля свойственно полимеризации ДМА в замороженной только водной среде (при криополимеризации этого мономера в замороженном формамиде получается несшитый полимер), а полимеризация структурно-близких акриловых мономеров (акриламид, изопропилакриламид, N,N-диэтилакриламид) в замороженной водной среде приводит к растворимым полимерным продуктам [2]. В этой связи целью настоящего исследования являлось выяснение механизма гелеобразования при криогенной гомополимеризации ЛМА.

Анализ чистоты использованного в работе мономера методами ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии, а также капиллярной газовой хроматографии, показал отсутствие в ДМА каких-либо примесей, что позволяет с высокой вероятностью исключить возможность образования сшитой трехмерной структуры за счет каких-то примесей в используемом нами мономере.

Для выяснения химической природы гелеобразования были проведены исследования продуктов криополимеризации с помощью ЯМР-, и ЭПР-спектроскопии. В спект-рах ЯМР наблюдались сигналы ядер углерода 13 С поли(N,N-диметилакриламида) (δ =35÷37,2 м.д. (CH и CH₃), δ =34,7 м.д. (CH₂) и δ =175,8 м.д. (C=O)), и отсутствуют сигналы (детектируемые на максимальной чувствительности прибора), относящиеся к иным атомам углерода, чем те, сигналы которых имеются в спектре растворимого полимера, что, скорее всего, указывает на очень малое количество точек химической сшивки в криогеле.

Используя метод спиновых ловушек на основании полученных ЭПР спектров было установлено, что помимо основных радикалов в исходной реакционной системе дополнительные радикалы, образующиеся при присоединении инициирующего анион-радикала к карбонильной группе мономера, что разветвляет растущую цепь и при химическом взаимодействии с соседними цепями в объеме высококонцентрированной незамерзшей жидкой микрофазы приводит к формированию сшитого полимерного криогеля. Таким образом, к факторам, способствующим образованию сшитых структур, относятся: криоконцентрирование реагентов, пониженная температура реакции, обеспечивающая бо́льшую разветвляющих радикалов, и использование в качестве растворителя воды, молекулы которой также по-видимому участвуют в стабилизации таких «побочных» радикалов.

- 1. Лозинский В.И., Заборина О.Е. // Патент РФ 2011. № 2467017.
- 2. Заборина О.Е. // Дис. ... канд. хим. наук. М: ИНЭОС РАН. 2013.

СВЕРХНАБУХАЮЩИЕ КРИОГЕЛИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ N,N-ДИМЕТИЛАКРИЛАМИДА

О. Е. Заборина^а, О. И. Лобан^b, В.И. Лозинский^а

⁴Институт элемент органических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Российская Федерация ^bВысший Химический колледж РАН, Миусская площадь, д. 9, 125047, Москва, Российская Федерация E-mail: sterfff@mail.ru

Редокс-инициируемая гомополимеризация N,N-диметилакриамида (ДМА) в неглубоко замороженных водных средах приводит к образованию слабосшитых полимерных криогелей, степень набухания которых составляет 60-100 г воды на 1 г сухого полимера [1]. Формирование пространственной сетки имеет место из-за возникновения побочных радикалов в боковой группе мономера. Поскольку сильнонабухающие сетчатые полимеры являются основой так называемых суперабсорбентов, широко применяемых в сельскохозяйственной практике и при производстве изделий санитарногигиенического назначения, то представляло интерес исследовать возможность синтеза суперабсорбентов, используя указанный феномен криотропного гелеобразования ДМА с добавками сомономеров, введение которых в состав сополимерного криогеля приводило бы к существенному повышению его водоудерживающей способности.

В данной работе показано, что инициируемая окислительно-восстановительной парой "персульфат — третичный амин" сополимеризация ДМА с акрилатом натрия, (3-сульфопропил)-метакрилатом калия или винилсульфонатом натрия в неглубоко замороженной (-15...-25°С) водной среде приводит (при содержании ионного сомономера до 20 мольн.%) к получению сшитых сополимерных криогелей, степень набухания которых в воде (600-1850 г/г) более чем на порядок превышает степень набухания полиДМА-криогелей, не содержащих ионных группировок.

Также в аналогичных условиях криополимеризации были синтезированы термочувствительные криогели, когда в исходный раствор ДМА вводились добавки N,N-диэтилакриламида (ДЭА) или N-изопропилакриламида (ИПА) (при содержании последних до 75 мольн. %). Показано, что после термоиндуцируемого коллапса степень набухания для криогелей ДМА-ИПА уменьшается в 29-40 раз, а для криогелей ДМА-ДЭА – в 44-55 раз.

Отличительной особенностью процесса синтеза таких сшитых криогелей на основе сополимеров ДМА является то, что при криополимеризации ДМА в замороженной водной среде для образования сшитой сетки не используются дополнительные кроссагенты (например, дивинильный сомономер); основные мономеры, т.е. ДМА и ионные добавки, практически полностью расходуются во время реакции, что делает полученный продукт безопасным в применении; а поскольку процесс происходит в водной среде, то данный метод [2] получения полимерных криогелей, проявляющихся свойства суперабсорбентов, является экологически достаточно чистым.

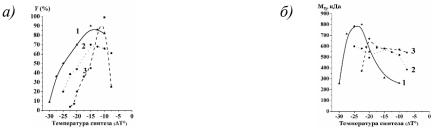
- 1. Заборина О.Е. // Дис. ... канд. хим. наук. М: ИНЭОС РАН. 2013.
- 2. Лозинский В.И., Заборина О.Е. // Патент РФ 2011. № 2467017.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ РЕАГИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА РЕЗУЛЬТАТЫ КРИОПОЛИМЕРИЗАЦИИ N,N-ДИМЕТИЛАКРИЛАМИДА В СРЕДЕ УМЕРЕННО ЗАМОРОЖЕННОГО ФОРМАМИДА

О. Е. Заборина ^а, К. В. Злуницына ^b, А. М. Курамшина ^c, В. И. Лозинский ^а

^а Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28, 119991, Москва, Российская Федерация; E-mail: sterfff@mail.ru ^b PXTУ им. Д.И. Менделеев и ^c Высший Химический колледж РАН Миусская пл. 9, 125047, Москва, Российская Федерация

Процессы полимеризации различных мономеров в среде неглубоко замороженных наряду с твердофазной низкотемпературной растворителей, полимеризацией кристаллических или стеклообразных мономеров, относятся к криополимеризации [1]. Особенностью полимеризации в умеренно замороженных растворах является то, что соответствующие химические процессы протекают в объеме «незамерзшей жидкой микрофазы» [2], которая представляет собой часть системы, остающуюся жидкой при определенной отрицательной температуре, и где в результате кристаллизации основной массы растворителя концентрируются растворенные вещества. Поэтому термическая предыстория реагирующей системы, т.е. путь, по которому образец «приводится» к заданной отрицательной температуре может оказывать заметное влияние на результат такой криополимеризации. В данной работе такое влияние изучено на примере полимеризации N,N-диметилакриламида в среде умеренно замороженного формамида. Синтез полимера проводился в интервале температур -2,1...-27,1°C (т.е. на 5...30° ниже кристаллизации использованием точки формамида) метолик: c замораживание» (реакционная система замораживалась при заданной отрицательной температуре в камере криостата), «быстрое замораживание» (образец погружали на 30 с в жидкий азот для того, чтобы произошла кристаллизация основной массы растворителя, и затем инкубировали в криостате при заданной отрицательной температуре) и «низкотемпературная закалка» (образец погружали на 30 мин в жидкий азот и затем инкубировали в криостате при заданной отрицательной температуре). Найдено, что зависимости выхода (рис. 1а) и молекулярной массы (рис. 1б) полимерных продуктов имеют экстремальный характер, но абсолютные значения этих показателей и положение максимумов в существенной степени определяются термической предысторией реагирующей системы. В частности, полимер с наибольшей молекулярной массой получается при использовании «обычного замораживания».



<u>Рис. 1</u>. Зависимости выхода и молекулярной массы поли(N,N-диметилакриламида) от температуры синтеза при использовании методик: 1 — «обычное замораживание», 2 — «быстрое замораживание», 3 — «низкотемпературная закалка».

^{1.} *Лозинский В.И., Иванов Р.В.* // В кн. «Синтез и модификация полимеров» Под ред. Монакова Ю.Б. М.: Химия, 2003. С. 68.

^{2.} Сергеев Г.Б., Батюк В.А. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 5. С. 793.

NANOSTRUCTURED VANADIUM OXIDES DECORATED WITH METAL PHTHALOCYANINES

G.S. Zabrodina, S.Yu. Ketkov, S.G. Makarov, L.V. Kalakutskaya

G. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Tropinina st., 49, 603950, Nizhnii Novgorod, Russia E-mail: kudgs@mail.ru

New hybrid nanostructured materials based on metal phthalocyanines and vanadium oxide have attracted extensive attention because of interest in electrochemical devices (solar cells, modified electrodes, optical sensors) and heterogeneous catalysts. Vanadium pentoxide exhibits remarkable electronic, electrochemical and catalytic properties associated with intervalence electron transfer and ion transport. Vanadium oxide nanostructures were synthesized in this work via a hydrothermal treatment of $(AAC)_{0.2}V_2O_5 \cdot H_2O$ intercalates, where AAC – alkylammomium cations, as templates (fig.1, 2).

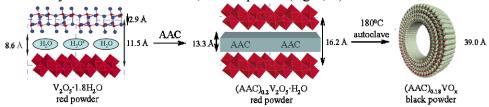


Fig. 1. Schematic presentation of a synthesis of the nanostructured vanadium oxides.

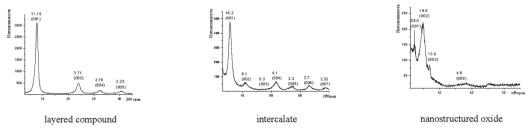


Fig. 2. X-ray diffraction of the V(V) precursors and nanostructured VO_x .

Hydrothermal treatment of $(AAC)_{0.2}V_2O_5 \cdot H_2O$ intercalates lead to a great increase of the interlayer distance (d) and a decrease of interaction between vanadium oxide layers, resulting in the rolling of the V-O layers to tubular morphology. Phthalocyanine decoration of the nanostructured vanadium oxides is possible by electrostatic interaction between negatively charged phthalocyanines and the alkylammonium cations, intercalated into vanadium oxide layers (fig. 3).

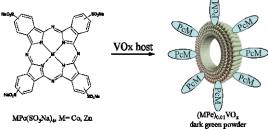


Fig. 3. Schematic presentation of the vanadium oxides, modified with metal phthalocyanines.

The new materials were characterized by X-ray diffraction, TGA, IR-spectroscopy, SEM- and TEM-microscopy. These organic-inorganic nanostructured systems (MPc) $_{0.01}$ VO $_{x}$ attract great interest because the new hybrid materials possess highly developed surfaces, thermal stability and catalytic activity towards toxic aromatic compounds and mercaptans.

This work was carried out under financial support of RFBR (project № 14-03-31101мол_а).

ОСОБЕННОСТИ ОКРАШЕННЫХ ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ ОЛИГОМЕР/МОНОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

$\frac{A.\ A.\ Заводчикова}{}^1$, В. Б. Иванов 1 , В. В. Сафонов 2 $MX\Phi$ РАН, ул. Косыгина, д.4, 119991, Москва, Россия

¹ИХФ РАН, ул. Косыгина, д.4, 119991, Москва, Россия ² ФГБОУ ВПО «МГУДТ», ул. Садовническая, д. 33, стр. 1, 117997, Москва, Россия E-mail: zavodchikova.anna@gmail.com

Окрашенные фотополимеризующиеся олигомер/мономерные композиции (ФПК) широко используются в полиграфической и в других отраслях промышленности. Выявленные в результате исследования и использования экологические и экономические преимущества таких композиций делают актуальным усовершенствование и поиск новых перспективных путей их использования.

В докладе рассмотрены преимущества и недостатки композиций на основе олигоуретанметакрилатов, окрашенных дисперсными красителями, органическими пигментами или нанопигментами.

Изучено влияние структуры и содержания основных компонентов ФПК (олигомеров, мономеров, сшивающих агентов, красителей и пигментов, фотоинициаторов), а также ряда вспомогательных веществ (наполнителя, ПАВ, загустителя и др.) на светочувствительность ФПК и устойчивость окрасок.

Показаны преимущества ФПК, окрашенных нанопигментами (НП), полученными путем нанесения красителей одного или разных классов на модифицированный катионным ПАВ монтмориллонит (МКПМ).

Установлено, что на основе МКПМ можно получать НП с высоким содержанием окрашивающего компонента (вплоть до 40 мас.%), при сохранении хорошей совместимости с олигомерами и полимерами. Проанализировано влияние природы ПАВ, а также структуры красителей на количество наносимого красителя в НП и их цветометрические характеристики.

Рассмотрены преимущества использования в качестве окрашивающего компонента НП на основе смесей красителей, включая существенное снижение времени фиксации, а также улучшение физико-механических и физико-химических характеристик окрашенного материала (табл.). Установлено, что введение смесей красителей позволяет не только варьировать в широких пределах цвет НП, но и во многих случаях увеличивать общее содержание окрашивающего компонента. Масштаб синергического эффекта зависит от структуры красителей и природы ПАВ-модификатора. Оценен вклад эффекта экранирования в общее повышение светостойкости НП. Показано, что при использовании НП на основе смесей красителей в некоторых случаях наблюдается отрицательное влияние менее светостойкого красителя на более светостойкий.

Комплексом физико-химических методов, включающих спектрофотометрию, рентгеноструктурный анализ и атомно-силовую микроскопию, подтверждена наноразмерная структура НП и окрашенных композиций.

Таблица. Физико-механические характеристики материала, окрашенного ФПК

| Ognopour | Разрывная | нагрузка, Н | Относитель | Относительное удлинение, % | | |
|---|-----------|-------------|------------|----------------------------|--|--|
| Образец | Основа | Уток | Основа | Уток | | |
| Неокрашенный материал | 387 | 277 | 7 | 15 | | |
| Окрашенный ФПК с нанопигментом ^а | 647 | 314 | 6 | 15 | | |
| Окрашенный ФПК с пигментом 6 | 551 | 301 | 5 | 15 | | |

^а НП- дисперсный сине-зеленый/ Cloisite 10A

^б Пигмент - Irgalite Blue NGA

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ТРИАЗОЛИЙСОДЕРЖАЩИХ КАРБОРАНИЛПОРФИРИНОВ

А.В. Зайцев, А.В. Макаренков, В.А. Ольшевская, В.Н. Калинин

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия E-mail: porphyrin@yandex.ru

В настоящее время для получения биологически активных соединений широко используется методология 1,3-диполярного [2+3]циклоприсоединения азидов к алкинам. Реакция медь катализируемого 1,3-диполярного [2+3]циклоприсоединения протекает в очень мягких условиях и может осуществляться в водной среде, что делает возможным использование чувствительных биологических субстратов.

Используя этот подход, мы разработали эффективный метод синтеза двух типов катионных карборанилпорфиринов 1 и 2.

$$H_3C$$
 BF_4
 H_3C
 BF_4
 H_3C
 BF_4
 BF_4

Реакции пропаргильных производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина или 5,10,15,20тетракис(пентафторфенил)порфирина с 1-азидометил-о-карбораном при катализе системой ацетат меди(II) – аскорбат натрия в двухфазной системе CH₂Cl₂-H₂O с количественными выходами приводили к образованию тетракарборанзамещенных порфиринов, в которых карборан связан с порфириновым макроциклом через триазольный спейсер. Алкилирование атомов азота триазольных гетероциклов в полученных соединениях триметилоксоний тетрафторборатом с количественным выходом дает растворимые в воде тетракатионные порфирины 1 и 2. Наличие атомов фтора в структуре порфиринов 2 приводит к улучшению их биомедицинских характеристик (повышает их устойчивость к метаболизму, биодоступность, снижает цитотоксичность и т.д.) по сравнению с нефторированными аналогами. Биологические испытания показали, что синтезированные соединения обладают низкой темновой токсичностью; механизм их действия фотодинамическая активность являются предметом исследований.

¹⁰В-СОДЕРЖАЩИЙ ФТОРЗАМЕЩЕННЫЙ ХЛОРИН -ЭФФЕКТИВНЫЙ СЕНСИБИЛИЗАТОР ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ И БОРНЕЙТРОНОЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ РАКА

А.В. Зайцев^а, В.А. Ольшевская^а, В.Н. Калинин^а, Н. Мийоши^b, А.А. Штиль^с

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия

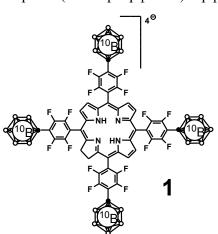
^bНациональный Университет Фукуи, 910-1193, Фукуи, Япония

^cРоссийский онкологический научный центр им. Н. Н. Блохина, РАМН, Каширское шоссе, 24, 115478, Москва, Россия

E-mail: porphyrin@yandex.ru

Ранее нами было показано на моделях животных in $vivo^{1,2}$, что введение борных полиэдров на периферию тетрапиррольных макроциклов приводит к улучшению их эффективности при Φ ДТ [1].

Для дальнейшей оптимизации борированных порфиринов для комплексного противоопухолевого лечения нами был разработан эффективный и простой метод синтеза фторсодержащих борированных порфиринов и хлоринов, исходя из 5,10,15,20-тетракис(пентафторфенил)порфирина и литийкарборанов [2]. Введение фтора в



карборанилпорфирины привело к существенному улучшению биомедицинских характеристик этих соединений, таких как водорастворимость, быстрое и селективное накопление в опухоли. Общерезорбтивная токсичность практически отсутствовала.

В данной работе осуществлен синтез карборанилхлорина, 5,10,15,20-тетракис[4-(1-карба-клозо-додекаборан-1-ил)тетрафторфенил]17,18-дигидропорфирин)натрия (1), борные полиэдры которого полностью модифицированы изотопом ¹⁰В, что необходимо для проведения борнейтронозахватной терапии (БНЗТ). Установлено,

что хлорин 1 накапливается в мембранах опухолевых клеток, и активация тепловыми нейтронами генерирует токсические частицы в этих компартментах. Введение фторборхлорина мышам с трансплантированными опухолями (1-5 мг/кг веса) и последующее облучение опухолей тепловыми нейтронами приводит к выраженному уменьшению размеров опухолевых очагов. В терапевтических концентрациях хлорин (1) не вызывает признаков острой токсичности у мышей с опухолями. Комбинирование ФДТ с последующей БНЗТ или протонной лучевой терапией приводило к существенному уменьшению опухоли, а в некоторых случаях к полному ее исчезновению. Увеличилась продолжительность также жизни мышейопухоленосителей. Полученные результаты позволяют считать новый модифицированный хлорин перспективным доклинического ДЛЯ детального исследования.

- 1. V.A. Ol'shevskaya et al. Org. Biomol. Chem., 2006, 4, 3815 3821.
- 2. В.А. Ольшевская *и др. ДАН*, 2010, **435**(6), 755 759.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДВОЙСТВЕННОЙ ПРИРОДЫ 2-(4'-ФТОРБЕНЗОИЛ)БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАРДОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Н.Д. Звукова, В.В. Шапошникова, С.Н Салазкин

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: natalya zvukova@mail.ru

Развитие современной техники требует получения новых типов полимерных материалов, способных сохранять высокие эксплуатационные свойства в экстремальных условиях. Перспективным направлением для решения этих проблем является химия кардовых полимеров [1-3].

В данной работе осуществлен синтез новых мономеров, основанный на использовании двойственной природы 2-(4'-фторбензоил)бензойной кислоты (I) и ее хлорангидрида, с целью дальнейшего получения различных классов полиариленов, содержащих кардовые фрагменты. Синтез мономеров состоял из нескольких этапов:

Конденсация 2-(4'-фторбензоил)бензойной кислоты с бис- или монофенолами по механизму реакции нуклеофильного замещения.

Синтез хлорангидридов производных 2-(4'-фторбензоил)бензойной кислоты, полученных на первом этапе.

Взаимодействие хлорангидридов с 2,6-ксиленолом в нитробензоле при комнатной температуре с образованием целевых соединений (II - VI).

В качестве примера ниже представлена схема синтеза мономера ІІ.

Аналогичным образом были получены бисфенолы (III, IV) и другие монофенолы (V, VI):

Таким образом, на данном этапе работы разработана методика синтеза ряда новых мономеров для синтеза кардовых полимеров разных классов.

- 1. С.В. Виноградова и др. Успехи химии 1973, **42**(7), 1225–1264.
- 2. С.В. Виноградова *и др. Успехи химии* 1996, **65**(3), 263–295.
- 3. С.Н. Салазкин. Высокомолек. соед. Б. 2004, 46(7), 1244-1269.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН 8П.

ШИРОКОПОРИСТЫЕ КРИОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ПИРИДИЛФЕНИЛЕНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ТРЕТЬЕЙ ГЕНЕРАЦИИ

М. С. Зинатуллина, З. Б. Шифрина, В. И. Лозинский

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28 ,119991, Москва, Россия E-mail: masha vyatkina@mail.ru

Дендримеры — регулярные и высокоразветвленные макромолекулы с четко определенными характеристиками — в настоящее время находят применение в катализе, оптоэлектронике, различных биомедицинских приложениях и других областях.

В данном исследовании методом криотропного гелеобразования [1] получены новые полимерные материалы с устойчивой пространственной сеткой на основе жестких пиридилфениленовых дендримеров. Широкопористые криогели синтезированы по реакции Фриделя-Крафтца пиридилфениленового дендримера третьей генерации с п,п'-дихлорметилдифенилом в среде замороженного нитробензола в присутствии SnCl₄. Полученный материал оказался протекаем для различных органических растворителей (рис.1), что свидетельствует о наличии в нем взаимосвязанных макропор.

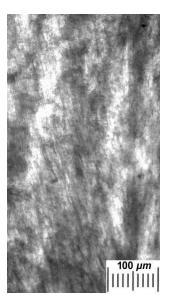
Морфологии синтезированных дендримерных криогелей изучена с помощью световой микроскопии, что позволило подтвердить широкопористый характер материала (Рис. 2 и 3).



Рис.1 Проточная колонка с дендримерным криогелем (стрелка)



<u>Рис.2</u> Микроструктура дендримерного криогеля в хлороформе



<u>Рис.3</u> Микроструктура дендримерного криогеля в толуоле

[1] В.И.Лозинский // Успехи химии 71 (6) 559-585 (2002).

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ УЛЬТРАУСКОРЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

<u>В. Б. Иванов</u> 1 , А. А. Заводчикова 1 , О. А. Белова 2 , И. А. Крючков 2 , О. Л. Лазарева 2 , Е. И. Попова 2

¹ИХФ РАН, ул. Косыгина, д.4, 119991, Москва, Россия ² ФГУП ВНИИА, ул. Сущевская, д. 22, 127055, Москва, Россия E-mail: ivb@chph.ras.ru

Несмотря на значительный прогресс в исследовании термо- и термоокислительной деструкции с использованием методов ДСК и ТГА, вопрос об их применимости для прогнозирования устойчивости полимерных материалов в обычных условиях эксплуатации и хранения остается дискуссионным. Связано это со значительными различиями температурных интервалов, в которых осуществляются процессы, и с возможностью протекания при высоких температурах сильно эндотермических процессов, не реализующихся в обычных условиях. Выбранный в качестве объекта исследования поливинилбутираль (ПВБ) в этом отношении практически не анализировался. В ряде красивых работ по исследованию высокотемпературной деструкции обсуждаются лишь вероятные механизмы и оцениваются кинетические параметры процессов, протекающих в различных температурных диапазонах.

В данном исследовании методом ТГА выявлена и изучена 1-ая макроскопическая стадия термоокислительной деструкции ПВБ марки ПП, наблюдающаяся в области 170-360 °С и характеризующаяся энергией активации (Ea) 60-70 кДж/моль (табл.). Методами ГХ, ИК-спектроскопии и спектрофотометрии в УФ- и видимой области установлено, что в области более низких температур (70-120 °С) термоокислительная деструкция протекает также с заметной, хотя и с существенно меньшей скоростью. Величины Еа образования низкомолекулярных продуктов (бутаналя) и накопления функциональных групп значительно отличаются (табл.), что отражает различия в механизмах их образования. Близкими к значению Еа 1-ой макроскопической стадии, являются Еа образования бутаналя (60 кДж/моль), а также диенов и α,β-ненасыщенных карбонилов (78 кДж/моль). Важно, что образование именно этих продуктов непосредственно связано с процессами превращения свободных радикалов ПВБ.

Таблица. Энергии активации основных процессов термоокислительной деструкции ПВБ.

| Процесс | Температурный | Метод анализа | Ea |
|--|---------------|------------------------|------------|
| | интервал (°С) | | (кДж/моль) |
| Потеря массы | 264-346 | ТΓА | 68 |
| Потеря массы | 184-300 | ТΓА | 70 |
| Потеря массы | 172-361 | ТΓА | 61 |
| Образование газообразных продуктов | 80-120 | ГХ | 60 |
| (бутаналь) | | | |
| Накопление карбонильных групп | 80-100 | ИК-Фурье-спектроскопия | 11 |
| Образование диенов и α,β-ненасыщенных | 70-90 | УФ-спектрофотометрия | 78 |
| карбонилов | | | |
| Накопление триенов и диенов карбонилов | 70-90 | УФ-спектрофотометрия | 137 |
| Образование полиенов | 80-100 | Спектрофотометрия | 201 |

Таким образом, применение метода ТГА позволяет быстро и достаточно точно определить Еа термоокислительной деструкции ПВБ. Зная Еа, можно оценить устойчивость в области невысоких температур (10-40 °C) по данным о скорости процесса при средних температурах (70-120 °C).

СИНТЕЗ ПОЛИИМИДНЫХ ЩЕТОК МЕТОДАМИ «NORMAL» ATRP И AGET ATRP

Иванов И.В., Кашина А.В., Якиманский А.В.

Институт высокомолекулярных соединений РАН Большой пр., д. 31, 199004, Санкт-Петербург, Россия E-mail: gangspil@gmail.com

В последнее десятилетие в полимерной химии наблюдается бурный рост числа исследований в области контролируемой радикальной полимеризации (КРП), позволяющей получать в частности полимеры разнообразной архитектуры, например, полимерные щетки. Для синтеза таких регулярных привитых сополимеров активно используют контролируемую радикальную полимеризацию с переносом атома (ATRP) в сочетании с методом прививки боковых цепей «grafting from». Для этого используют ATRP на мультицентровых макроинициаторах различных виниловых мономеров в основном под действием каталитичеких систем на основе комплексов солей одновалентной меди («normal» ATRP). В последние годы активно развиваются новые синтетические подходы к проведению ATRP, позволяющие снизить чувствительность реакционной системы к кислороду, тем самым существенно упростить процедуру приготовления, а также заменить соли меди на менее токсичные и более дешевые соли железа. Среди этих новых методик ATRP наиболее перспективной для получения полимерных щеток является AGET ATRP, основанная на концепции использования активаторов, генерируемых одноэлектронным переносом (Activators Generated by Electron Transfer).

В настоящей работе проведен поиск контролируемых условий проведения на полиимидном макроинициаторе AGET ATRP метилметакрилата (MMA) и трет-бутиметакрилата (TБМА), проведено сопоставление этого процесса с «normal» ATRP этих метакрилатов. Были синтезированы привитые сополимеры ПИ-прив-ПММА и ПИ-прив-ПТБМА на полиимидном мультицентровом макроинициаторе, а также сопоставлены результаты проведения КРП двумя способами: «normal» ATRP и AGET ATRP.

 $R=-CH_3, -C(CH_3)_3$

В результате кинетических исследований и изучения молекулярно-массовых характеристик выделенных боковых цепей установлен первый порядок реакций по активным центрам и линейность зависимостей среднечисленной молекулярной массы выделенных боковых цепей от конверсии мономера. Это в совокупности с узкодисперсностью боковых цепей свидетельствует о контролируемом характере проведения изучаемых процессов в найденных условиях. На основе данных ГПХ определена плотность прививки боковых цепей полимерных щеток, полученных двумя методами.

ГИБРИДЫ ФЕРРОЦЕНОВ ИЛИ ИНДОЛОВ И ГИДРАЗИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: КОНСТРУИРОВАНИЕ И ПРОТИВОТУБЕРКУЛЁЗНАЯ АКТИВНОСТЬ

<u>П.Ю. Иванов</u>^а, А.Г. Корниенко^а, С.Е. Любимов^а, К.Б. Майоров^b, Б.В. Никоненко^b, А.С. Апт^b, В.С. Вележева^a

^аИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия.

^bЦентральный научно-исследовательский институт туберкулёза РАМН, Яузская аллея, д. 2, 107564, Москва, Россия. E-mail: velivanov@mail.ru

Исследования последних лет показали принципиальную возможность модификации одного из главных противотуберкулезных препаратов первого ряда изониазида (INH) путем изменения механизма его ингибирующего действия на фермент еноилредуктазу (InhA) Mycobacterium tuberculosis - компонента FAS-II системы элонгации жирных кислот (type II fatty acid synthase) до миколевых кислот, которые обеспечивают вирулентность и защитные свойства клеточной стенки M. tuberculosis. Этот энзим главная мишень для INH. Ингибиторы InhA с отличным от INH механизмом действия оказались активными против резистентных к изониазиду штаммов M. tuberculosis. Особый интерес вызывает тот факт, что ингибирование еноилредуктаз лежит в основе действия не только противотуберкулезных, но и антималярийных препаратов. данные о высоком уровне противотуберкулезной активности *in vivo* у Учитывая появившихся соединений индольного ряда, многообещающие результаты испытаний гибридного ферроценсодержащего антималярийного кандидата-препарата ферроквина и комплекса IOG607, полученного на основе INH, а также данные относительно общности некоторых мишеней (не только еноилредуктаз FAS-II системы, но и других энзимов, участвующих в окислительном метаболизме) в клетках M. tuberculosis и Plasmodium Falciparum, мы пошли по пути модификации INH путем введения в его структуру таких редокс-активных компонентов как фрагменты индола или ферроцена. Нами был синтезирован ряд соединений с различной комбинацией функционально замещенных индолов, ферроценов и изониазида изоникотиновой кислоты), а также ряда гидразидов других кислот пиридинового ряда. Тестирование соединений проводилось в ЦНИИТ РАМН in vitro, а также в легочных макрофагах в отношении как чувствительных, так и резистентных к изониазиду штаммов микобактерий. Было показано, что ~7% из числа испытанных веществ (5 из 70) проявили существенную противотуберкулезную активность *in vitro* при минимальной подавляющей концентрации между 0,2 и 0,4 мкг/мл в отношении изониазид-чувствительного штамма и несколько ниже (до 1,25 мкг/мл) против изониазид-резистентного штамма M. tuberculosis. Приведенные данные свидетельствуют о высокой результативности выбранного нами подхода к конструированию молекул-кандидатов и являются основанием для перехода к доклиническим испытаниям in vivo ряда отобранных (наименее токсичных и наиболее активных) гибридных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 14-04-01688.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СЕРИИ ПОЛИМЕРНЫХ КРИОГЕЛЕЙ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ШИРОКОПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ ПРИ 3D-КУЛЬТИВИРОВАНИИ КЛЕТОК ЖИВОТНЫХ И ЧЕЛОВЕКА.

<u>Р.В.Иванов</u>^а, В.К.Кулакова ^а, М.И.Михайловская ^b, В.И.Лозинский ^а

^a Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Российская Федерация E-mail: rom_ivanov@yahoo.com

^b OOO «Клеточные системы», Москва, Российская Федерация

Полимерные криогели — гетерофазные гелевые системы, формирование которых осуществляется в неглубоко замороженной среде. Характерной морфологической особенностью криогелей является их макропористость, которую можно варьировать, меняя химическую природу полимерных предшественников, их концентрацию, режимы криотропного гелеобразования; при этом поры взаимосвязаны. Такой характер пористости делает данные материалы перспективными носителями для объемного (3D) культивирования клеток животных и человека.

Была разработана серия носителей, при формировании которых использовались как мономерные, так и полимерные предшественники. В частности, к первой группе относятся поли(N,N-диметилакриламид-со-аллилглицидильные) криогели (рис.1), по эпоксидным группам которым вводились различные биоаффинные лиганды, способствующие адгезии клеток. Примерами второй группы являются широкопористые альгинатные криогели (рис.2), в качестве подобных лигандов содержавшие ковалентно пришитой к стенкам макропор макромолекулы желатины, и губчатые криогели на основе только желатины (рис.3).

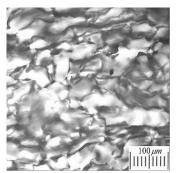


Рис.1 Микрофотография поли(N,N-диметилакриламидсо-аллилглицидильного) криогеля

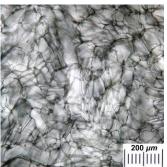


Рис.2 Микрофотография Саальгинатного криогеля

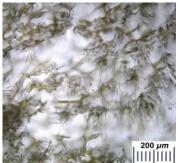


Рис. 3 Микрофотография желатинового криогеля

Широкопористые криогели, синтезированные из мономерных предшественников (рис.1), оказались высокоэффективными носителями для культивирования клеток-продуцентов рекомбинатных вирусов, что позволило в несколько раз увеличить выход вирусного материала с единицы объема биореактора. Губчатые подложки, сформированные из полимерных предшественников (рис. 2 и 3), успешно использованы для культивирования и дифференцировки мезенхимальных стволовых клеток, что необходимо при разработке тканеинженерных конструкций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы РАН «Фундаментальные исследования для разработки биомедицинских технологий».

НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФОТОВОЛЬТАИКИ

О.Н. Абрамова^а, <u>И. А.Изделиева</u>^б

 $^a X \Phi \Phi \Phi \Gamma F O V B \Pi O « Ч \Gamma V им. И.Н. Ульянова, пр-т Московский, д. 15, 428015г. Чебоксары, Чувашская Республика <math>^6 \Phi$ акультет биоинженерии и биоинформатики, МГ V им.М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия E-mail: inessaizd@gmail.com

Растущая глобальная энергетическая потребность делает актуальным вопрос об изменении структуры современной мировой энергетики. Особая роль отводится солнечной энергетике. Наиболее эффективный и проверенный путь использования солнечной энергии в условиях длительной эксплуатации на Земле и в космосе фотоэлектрический метод преобразования в полупроводниковых фотоэлементах. На сегодняшний день не появилось конкурентоспособных органических солнечных элементов: КПД лучших лабораторных образцов составляет около 10-17%. Настоящая направлена на реализацию поиска пути повышения органических фотоэлементов с впервые синтезированным новым классом металлокомплексов фуллеренов в качестве электронного акцептора: фуллеренсодержащие тетрацианопропениды K, Co, Zn, La и других металлов исследование зависимости эффективности СФЭ на основе нанокомпозитов сопряженный полимер/металлокомплекс фуллерена от лигандообразующего металла.

Для задач органической фотовольтаики наиболее исследованы метанофуллерены. Однако все предпринятые попытки найти более эффективный фуллереновый акцептор для использования в органических фотоэлементах, чем (1-(3-метоксикарбонилпропил)-1-фенил[6,6]метано $[C_{60}]$ фуллерен (PCBM), пока не были успешными. В настоящей работе впервые будут синтезированы и исследованы свойства металлокомплексов фуллеренсодержащих тетрацианпропенидов (МФТП). Имеющиеся данные о металлокомплексах различных пропенидов (с фенильным и тиофеновыми заместителями) К, Со, Zn, и др. позволяют предположить, что использование их фуллеренсодержащих производных в качестве компонентов активного слоя в фотоэлементах может привести к существенному увеличению КПД органических фотоэлементов на основе полимерфуллереновых нанокомпозитов. Разработана методика получения фотоэлементов на основе нанокомпозитов сопряженный полимер/фуллерен, методы их исследования: квантово-химические расчеты электрохимических ИЗ экспериментальных данных, измерение и анализ вольтамперных характеристик, морфологии методом атомно-силовой микроскопии, и Синтезированы др. металлокомплексы циклопропановых тетрацианпропенидов.

Перспективность использования (МФТП) в органических фотоэлементах определяется их структурными особенностями. Во-первых, ион металла, экранированный пропениданионом, предположительно, даст необходимую пленочную морфологию и, как следствие, высокую подвижность зарядов. Пропенид-анион, вероятнее всего, в зависимости от используемого металла, будет влиять на распределение электронных плотностей в сторону уменьшения электронного сродства фуллерена, что должно положительно сказаться на напряжении холостого хода. Во-вторых, соответствующим подбором лигандов можно обеспечить хорошую растворимость в органических растворителях, что важно для получения оптимальной наноморфологии полимерфуллеренового композита.

НОВЫЕ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛАСТОМЕРЫ. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ

Б.А. Измайлов^a, Qi Shicheng^b, Г.Д. Маркова^a, В.А. Васнев^a

^а Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, 119991, ул. Вавилова, д. 28, Москва, Россия

^b Beijing University of Chemical Technology, Beijing, China izmailov38@yandex.ru

Разработан способ получения новых полиорганосилоксановых эластомеров с 1,7-бис(диметилсилилметил)-м-карборановыми звеньями конденсацией 1,7-бис(гидроксидиметилсилилметил)-м-карборана с бис(диметиламино)диорганосиланами и -силоксанами:

где $R = CH_3$, C_6H_5 , $CH_2=CH$, H, $CF_3CH_2CH_2$; x = 1-80

Варьирование длины диорганосилоксанового блока между 1,7-бис(диметилсилилметил)-м-карборановыми звеньями и природы органических радикалов у атомов кремния дает возможность изменять в широких пределах физикомеханические свойства и температуру стеклования полимеров от -40 до -122°C.

Новые полимеры обладают высокой термостойкостью. Так, температуры начала разложения и температуры, при которых отмечены максимальные потери массы, лежат в узких интервалах температур: на воздухе при 340-380 и 430-570°C соответственно.

Получены новые вулканизаты, содержащие на 100 вес. частей полимера 30 вес. частей диоксида кремния или силиката магния и установлено, что первые имеют более высокие начальные механические свойства, чем вторые.

Определена зависимость механических свойств вулканизатов от температуры и установлено, что при достижении температуры, близкой к температуре стеклования полимера, модуль упругость вулканизата и его предел прочности при растяжении возрастают, а относительное удлинение падает.

СВОЙСТВА ПРИВИТЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С ПОЛИИМИДНОЙ ОСНОВНОЙ И ПОЛИТРЕТБУТИЛМЕТАКРИЛАТНЫМИ БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ В РАСТВОРАХ

Д. М. Ильгач, Н. В. Захарова, Е. В. Беляева, Е. Б. Тарабукина, Т. К. Мелешко, Н. Н. Богорад, М. А. Симонова, А. П. Филиппов, А. В. Якиманский

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Большой пр. д. 31, 199004, Санкт-Петербург, Россия rus-spb@inbox.ru

С целью установления корреляции «структура-свойства» для полимеров сложной архитектуры методами статического и динамического рассеяния света, скоростной седиментации, поступательной диффузии и вискозиметрии в разбавленных растворах были исследованы полимерные щетки с полиимидной (ПИ) основной цепью и политретбутилметакрилатными (ПБМА) боковыми цепями.

Полимеры различались плотностью прививки боковых цепей $z = n_1/(n_1 + n_2)$ к основной цепи ($z = 0.5 \div 1.0$) и степенью полимеризации P боковых цепей ($P = 50 \div 150$). В качестве растворителей для блок-сополимеров были выбраны хлороформ и толуол. Толуол является хорошим по термодинамическому качеству для сополимеров и боковых цепей. Основная ПИ цепь в толуоле не растворяется. Хлороформ, плохой растворитель для основной ПИ цепи.

Определены значения молекулярных масс, второго вириального коэффициента, характеристической вязкости, гидродинамических и статистических радиусов макромолекул.

Принимая во внимание термодинамическое качество растворителя можно предположить, что ПИ основная цепь стремиться «уйти» от растворителя внутрь молекулярного клубка боковых ПБМА цепей. С использованием модели червеобразного сфероцилиндра проанализированы молекулярно-массовые зависимости характеристической вязкости, гидродинамических и статистических радиусов. Показано, что длина сегмента Куна и гидродинамический диаметр сфероцилиндра возрастают с увеличением длины боковых цепей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-31809 мол а

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ БИЦИРКОНИЕВОГО ИНТЕРМЕДИАТА В РЕАКЦИИ ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ЦИРКОНОЦЕНДИХЛОРИДОМ

Д. Н. Исламов, Т. В. Тюмкина, Л.В. Парфёнова, Л.М. Халилов, У. М. Джемилев

Институт нефтехимии и катализа РАН, Пр. Октября, д. 141, 450075, Уфа, Россия E-mail: islamov19@gmail.com

Изучению механизма реакции циклоалюминирования α -олефинов алюминий органическими соединениями, катализируемой Cp_2ZrCl_2 , в литературе посвящено ряд работ [1-3]. Сообщается, что в качестве интермедиата возможно образование бициркониевого комплекса с этилиденовым мостиком 1 [4]. Нами проведено моделирование возможных путей его образования методами квантовой химии (PBE/3z, Природа 6.0; MP2/3-21G + 6-31G(d,p), Gaussian 09). В качестве возможных маршрутов реакции рассмотрены два варианта. Первый предполагает взаимодействие двух молекул цирконоцен этилхлорида 2 согласно гипотезе Каминского [4]. В основу второго маршрута положена реакция гипотетического цирконоценциклопропанового интермедиата 3 [3] с катализатором Cp_2ZrCl_2 .

Схема. Маршруты реакции образования бициркониевого комплекса в реакции каталитического циклоалюминирования олефинов.

Показано, что межмолекулярный гидридный перенос по реакции (1) протекает со значительным энергетическим барьером, равным 65.2 ккал/моль (газовая фаза). Барьер, найденный для реакции (2) составляет $\Delta G_r^{\neq} = 18.3$ ккал/моль, при этом величина изменения свободной энергии Гиббса при 298 °К является отрицательной и составляет - 4.4 ккал/моль. Полученные данные свидетельствует о реальной возможности протекания процесса (2), который предложен нами в качестве наиболее термодинамически выгодного маршрута.

- 1. Халилов Л. М. и др. Изв. АН. Сер. хим. 2000, 12, 2086–2093.
- 2. Русаков С. В. и др. Изв. АН. Сер. хим. 2001, **12**. 2229–2238.
- 3. L. V. Parfenova J. Organomet. Chem. 2009, 694 (23), 1, 3725–3731.
- 4. W. Kaminsky et al. Liebigs Annalen der Chemie 1975, 424-437.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-33089 мол а вед).

БИОСОВМЕСТИМЫЕ И БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ АМФИФИЛЬНЫЕ СЛОЖНЫЕ СОПОЛИЭФИРЫ

В.В. Истратов^а, Е.В. Милушкова^b, Г.Д. Маркова^a, И.А. Грицкова^b, В.А. Васнев^a

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия
^bМосковский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 119571 Москва, пр. Вернадского, 86. E-mail: slav@ineos.ac.ru

Алифатические полиэфиры на основе гидроксикислот - молочной, гликолевой и т.д., широко используются в медицине из-за их высокой биосовместимости и способности к разложению до нетоксичных и легко выводимых из организма соединений. В течение последнего десятилетия внимание многочисленных исследовательских коллективов было посвящено амфифильным алифатическим полиэфирам вследствие их биосовместимости и хороших поверхностно-активных свойств. В ходе гидролиза таких полимеров образуются гидроксикислоты, являющиеся естественными для организма метаболитами, и алифатические простые эфиры, характеризующиеся высокой биосовместимостью; это делает использование таких сополимеров в медицине и биотехнологии особенно привлекательным. В частности, такие полимеры, имеющие гидрофобные полимерные блоки на основе гидроксикислот и гидрофильные блоки на основе полиэтиленоксида и полиглицерина, могут представлять собой новые биосовместимые и биоразлагаемые поверхностно-активные вещества, способные быстро и полностью выводится из организма.

В данной работе был синтезирован и изучен ряд новых блок-сополимеров на основе гидроксикислот, в частности были определены их физико-химические и поверхностные свойства. Установлено, что все синтезированные амфифильные блок-сополимеры обладают выраженными поверхностно-активными свойствами, зависящими соотношения гидрофильных и липофильных фрагментов макромолекулы, а также от сополимера. Показано успешное использование синтезированных алифатических биоразлагаемых сополиэфиров в качестве поверхностно-активных веществ в ходе получения микроэмульсий, микрокапсул и микрочастиц. Было установлено, что размер капель эмульсий, стабилизированных разветвленными сополимерами, увеличивался медленнее, чем у эмульсий, стабилизированных сополимерами. Микрокапсулы, полученные использованием разветвленных сополимеров в качестве поверхностно-активных веществ, показывают более высокую эффективность инкапсуляции по сравнению с те, сформированных с использованием линейных сополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №. 14-03-00521).

ПОЛУЧЕНИЕ И ФРОНТАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

К.С. Калинина, Н.Д. Голубева, Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло

Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, д. 1, 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия E-mail: kkalinina@bk.ru

В настоящей работе анализируются экспериментальные результаты по изучению фронтальной полимеризации акриламидных комплексов нитратов благородных металлов и свойств образующихся продуктов.

Как было показано ранее [1], акриламидные комплексы нитратов металлов способны полимеризоваться в конденсированной фазе во фронтальном режиме, то есть в условиях, когда процесс превращения мономера в полимер происходит в локализованной реакционной зоне и послойно распространяется по всему объему. Реакция протекает в наиболее мягких условиях, известных для процессов такого типа — при атмосферном давлении и термическом инициировании в отсутствие химических инициаторов и активаторов.

Нами впервые получены и охарактеризованы акриламидные комплексы нитратов благородных металлов Pd(II), Rh(III), Pt(IV). Установлено, что координирование акриламида в комплексах происходит по кислородному атому карбонильной группы, двойная связь при этом не затрагивается (рис.1). Осуществлена термически инициированная фронтальная полимеризация полученных акриламидных комплексов.

$$\begin{bmatrix} CH_2 = CH - C - NH_2 \\ O \\ Pd \\ O \\ H_2N - C - CH = CH_2 \end{bmatrix} (NO_3)_2$$

Рис. 1. Структура акриламидного комплекса нитрата Pd(II)

Разработан метод к получению металлополимерных нанокомпозитов непосредственно в ходе фронтальной полимеризации, заключающийся в совмещении синтеза наноразмерных частиц металла и стабилизирующей их полимерной оболочки in situ. Такой подход представляет интерес для конструирования полимер-иммобилизованных катализаторов смешанного (гибридного) типа «наночастицы металла-полимернеорганический носитель», что продемонстрировано на примере полученных наночастиц Pd/полиакриламид/ SiO_2 (Al_2O_3 , SnO_2 , C) как эффективных катализаторов в реакциях гидрирования непредельных соединений.

А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева. Высокомолек. соед. 2004, 46, 437-453.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00542).

КАТИОНИТ НА ОСНОВЕ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Н.А.Бектенов^а, К.М.Калмуратова^а, Г.Е.Абдралиева^b

^аИнститут химических наук им. А.Б.Бектурова ул. Ш.Уалиханова, 106, 050010, Алматы, Казахстан ^bКазахстанско-Британский Технический Университет ул. Толе Би, 59, 050000, Алматы, Казахстан

В настоящее время применяются разнообразные виды реакционно-способных полимеров, среди которых особый интерес представляют макромолекулы на основе непредельных эпоксидных производных метакриловых кислот. Исследована сополимеризация МАК с бутилакрилатом, БМА и метилметакрилатом в присутствии бинарных элементоорганических инициаторов. Указанные особенности сополимеризации обусловлены участием элементоорганических соединений в стадии роста [1].

Целью работы является исследование новых слабокислотных катионитов на основе ГМА-МАК с лимонной кислотой.

| No | Мас.соотн. ГМА-МАК:С ₆ Н ₈ О ₇ | t°C | | СОЕ по 0,1 н раствору NaOH, мг-экв/г |
|----|--|-----|-----|---|
| 1 | 1,0:1,0 | | | 2,60 |
| 2 | 1,0:2,0 | 80 | 130 | 3,10 |
| 3 | 1,0:3,0 | | | 3,80 |
| 4 | 1,0:4,0 | | | 4,55 |

Таблица №1. Влияние соотношения реагирующих компонентов на СОЕ катионитов

Как видно из таблицы 1, что с повышением массы кислоты, обменная емкость катионита повышается, что, вероятно, обусловлено дополнительным структуро-образованием полимеров, приводящего к уплотнению матрицы ионита при ионном обмене. Наиболее оптимальным оказался катионит в массовым соотношении 1:4.

Один из важнейших показателей ионитов — это химическая устойчивость по отношению к растворам кислот, щелочей и окислителей, результаты испытаний (табл.2) показывают, что полученный катионит достаточно устойчив в агрессивных средах.

| Mac. | соотн. | Исходная | СОЕ,СОЕ после обработки растворами, мг-экв/ г. | | | | | | |
|---------------------|--------|----------|--|---------|--|-----------------|--|---------------------|----------------|
| Сополимер: мг-экв/г | | ĺ | | | | | | | |
| Лим.кислот | a | | | 5н NaOH | | 5 н H_2SO_4 | | 1н HN0 ₃ | $10\% H_2 O_2$ |
| 1,0:4,0 | | 4,55 | | 4,30 | | 4,20 | | 4,15 | 4,18 |

Таблица №2. Химическая устойчивость катионитов

Полученные иониты в дальнейшем будут применены для сорбции тяжелых, редких и благородных металлов из водных растворов.

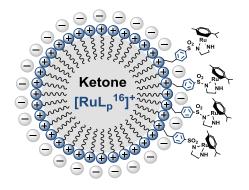
1. А.А. Мойкин u ∂p . Междун. конф. "Фундам.проб. науки о полимерах" Москва, 21-23 янв, 1997. Тез. докл. С.1-48.

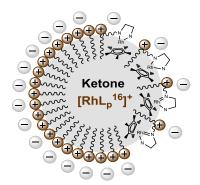
TRANSFER HYDROGENATION OF KETONES IN WATER CATALYZED BY RUTHENIUM AND RHODIUM SURFACE ACTIVE COMPLEXES

A.M. Kalsin, T.A. Peganova, V.N. Novikov, L. Gonsalvi, M. Peruzzini

^a A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Scieneces Vavilov Str. 28, Moscow, 119991 Russia

Catalytic transfer hydrogenation (TH) of ketones catalyzed by various ruthenium, rhodium and iridium complexes has been recognized as a powerful tool for synthesis of secondary alcohols. Particularly their complexes with chiral 1,2-disubstituted ethylenediamines are efficient catalysts for asymmetric reduction (ATH) of ketones. Recently we developed highly efficient surface active catalysts [(p-Cymene)MCl(H_2 NCH $_2$ CH $_2$ NTs *)] ($\mathbf{ML_p}^n$, M = Ru, Rh; $Ts^* = p-SO_2C_6H_4CH_2NMe_2C_nH_{2n+1}+Cl^-; n = 8, 16$ for reduction of hydrophobic ketones in aqueous HCOONa, which are up to 100 times faster compared to non-micellar analogues. Here we investigated the influence of the added surfactant (cationic, anionic, non-ionic) on the performance of $ML_p^{\ n}$ catalytic system. The sign and the extent of the effect depends on the type of mixed micelles formed, hence both the nature of the catalyst and the added surfactant as well as their mutual ratio contribute the overall effect. Anionic and non-ionic surfactants greatly affects the activity of micellar system. Interestingly, small amount (<1 equiv.) of the anionic surfactant improves the activity of $\mathbf{RuL_p}^{16}$ complexes, while significantly deactivates $\mathbf{RhL_p}^{16}$ catalyst. Also the hydrophobicity of ketones affects the activity of $\mathbf{RuL_p}^n$ and $\mathbf{RhL_p}^n$ differently. We studied the reasons that lie behind the diverse behavior of ruthenium and rhodium micellar systems by employing NMR Diffusion Oriented spectroscopy (DOSY) and Paramagnetic Relaxation Enhancement (NMR PRE) techniques. According to both NMR PRE and DOSY, the ruthenium and rhodium catalysts are distributed in different ways in the micelles: the organometallic moiety of $\mathbf{RuL_p}^{16}$ is located near the surface of the micelle, while in $\mathbf{RhL_p}^{16}$ micelles the metal centre is immersed in the hydrophobic phase. This results in hindered access of the formate ions to the hydrophobic phase and inhibits the fast regeneration of the active rhodium hydride species.





- 1. R. Noyori et al. Acc. Chem. Res. 1997, 30, 97.
- 2. Kalsin, A.M. et al. Chem. Eur. J. 2014, 20, 846.

The authors thank the Russian Fund for Basic Research (grant no. 14-03-00345) and a Marie Curie International Incoming Fellowship (grant no. PIIF-GA-2009-236423, MODUCAT) for financial support.

b Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici via Madonna del Piano 10, 50019 Sesto Fiorentino (FI) Italia kalsin@ineos.ac.ru

THE FIRST Eu³⁺(OOCCH₃) [15-MC_{Cu(II)Glyha}-5](NO₃)₂ METALLACROWN WITH ACETATE BINDED TO THE CENTRAL METAL ION

M. A. Katkova^a, G. A. Zabrodina^a, M. A. Samsonov^a, S. Yu. Ketkov^a, S. G. Makarov^a, D. Wöhrle^b

^aG. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences,
Nizhny Novgorod, Russia

^bBremen University, Bremen, Germany
E-mail: sketkov@jomc.ras.ru

3d-4f metallacrowns have received considerable attention as preorganized molecules that can be prepared in a variety of structural types. The Ln³⁺[15-MC_{Cu(II)}-5] complexes contain a planar metallamacrocycle with a central lanthanide ion surrounded by five Cu²⁺ ions forming a ring. Despite a large amount of systematic structural studies of the affinity of Ln complexes derived from α-aminohydroxamic acids for various organic carboxylates, there are no examples of metallacrowns based on the simple glycine hydroximate and acetate ligands. Such complexes represent a simple model for these systems. Note, that acetate ions have not been previously seen to bind to the 15-metallacrown-5. Herein, we present the first Eu³⁺(OOC CH₃)[15-MC_{Cu(II)Glvha}-5](NO₃)₂ metallacrown with acetate binding to the central lanthanide ion. X-ray crystallography revealed that this metallacrown is pseudo-fivefold symmetric as a consequence of the -Cu(II)Gglyha- repeat unit that rotates around the central Eu(III) ion. The Eu(III) ion is eight-coordinate and contains the bidentate acetate and inner-sphere coordinated water. All five copper(II) ions also have weakly bound H₂O molecules. This system possesses the network of hydrogen bonds surrounding the metallacrown, which may be a reason of the distorted planar geometry observed. The acetate ion bound to Eu(III) has hydrogen bonds to the H₂O species connected with the copper(II) ions. There are also hydrogen bonds between the water molecules coordinated to Eu(III) and Cu(II). Also a weak bond is formed between the acetate oxygen and an amine group of another molecule. Additional nitrate ions required for the charge balance are found in the lattice. Remarkably, they do not coordinate to the copper ions.

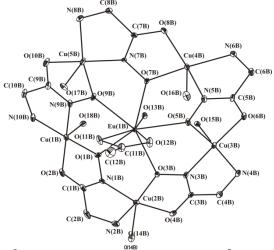


Fig.1 Molecular structure of $\{Eu^{3+}(OOCCH_3)[15-MC_{Cu(II)Glyha}-5]\}^{2+}$ (30% thermal ellipsoids probability). Hydrogen atoms and solvating water molecules are omitted for clarity.

This work was supported by RSF (Project 14-13-00832).

СУСПЕНЗИИ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ И ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ МИЦЕЛЛ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА

А. Л. Квятковский, В. С. Молчанов, О. Е. Филиппова

Физический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова Ленинские горы, д. 1, стр. 2, 119991, Москва, Россия E-mail: kvyatkovsky@polly.phys.msu.ru

Цилиндрические мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются объектом исследований ученых уже на протяжении более двадцати лет. Длина мицелл может достигать десятков микрон, поэтому в полуразбавленных растворах они переплетаются с образованием сетки зацеплений. На их основе создают вязкоупругие растворы с восприимчивыми свойствами, поскольку молекулы в мицеллах связаны относительно слабыми нековалентными взаимодействиями. Так же известно, что молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности наночастиц, более того, в литературе было показано, что цилиндрические мицеллы способны взаимодействовать с наночастицами. Таким образом, можно модифицировать реологические свойства растворов цилиндрических мицелл путем добавления наночастиц.

В данной работе изучалась адсорбция анионного ПАВ и катионного гидротропа (со-ПАВ) на поверхность наночастиц кремния и влияние добавления наночастиц на реологические свойства растворов цилиндрических мицелл ПАВ.

В качестве объектов исследования были выбраны отрицательно заряженные частицы оксида кремния Ludox ТМ-40, анионное ПАВ олеат калия и катионный гидротроп 1-гексилпиридиний бромид. С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии были получены электронные фотографии наночастиц без ПАВ и с оболочкой из ПАВ и со-ПАВ. По фотографиям были построены распределения по размерам. Максимум распределения в случае наночастиц в присутствие ПАВ смещается в область больших размеров, что доказывает факт адсорбции ПАВ на наночастицы.

Было показано, что при определенном соотношении между ΠAB и со- ΠAB система приобретает вязкоупругие свойства, что объясняется образованием сетки переплетенных цилиндрических мицелл.

При добавлении в раствор наночастиц, молекулы ПАВ и со-ПАВ адсорбируются на поверхность наночастиц, поэтому для корректного сравнения реологических свойств систем с наночастицами и без них необходимо учитывать данные процесс. Наночастицы с оболочкой были отделены центрифугированием от избыточного количества ПАВ и гидротропа. После чего супернатант и осадок изучали с помощью методов УФ спектроскопии и элементного анализа. Было получено соотношение между количеством частиц и адсорбированным ни них ПАВ и со-ПАВ.

Обнаружено, что добавление наночастиц кремния в раствор цилиндрических мицелл ПАВ приводит к увеличению вязкоупругих свойств системы, что может быть объяснено встраиванием наночастиц в мицеллярную сетку.

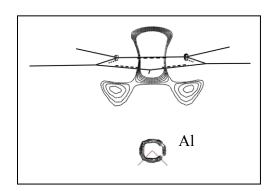
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12207).

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ И ГАЛЛИЯ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРА Fe₂S₂(CO)₆

С.Ю. Кетков^а, Н.А. Пушкаревский^b, М.А. Огиенко^b, А.И. Смоленцев^b, В.А. Надолинный^b, Л.В. Калакутская^a, С.Н. Конченко^b

^аИнститут металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, ул. Тропинина, д. 49, 603950, Нижний Новгород, Россия ^bИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН E-mail: sketkov@jomc.ras.ru

Электронное строение $[(Cp*M)Fe_2(\mu_3-S)_2(CO)_6]$ (M = Al, Ga) исследовано в рамках теории функционала плотности. Обнаружено, что η²-координация Ср*-лиганда в комплексе галлия на 3 ккал/моль более выгодна, чем координация по η^5 -типу. Причиной служит изменение энергий связывающих МО при гаптотропной перегруппировке η^5 - η^2 . Геометрия с η^5 -связанным лигандом отвечает переходному состоянию (одна мнимая колебательная частота), поэтому величину 3 ккал/моль можно рассматривать как активационный барьер перехода от одной η²-конфигурации к другой. В комплексе алюминия минимум энергии соответствует η^5 -координации Ср*лиганда. Геометрия молекул, определенная из рентгеноструктурного эксперимента [1], подтверждает сделанные выводы. Характер связывания карбоциклического лиганда с атомом металла изучен путем построения функций локатора локализованных орбиталей (LOL) и пониженного градиента электронной плотности (RDG). При этом выявлены качественные различия комплексов Al и Ga. В первом случае вид функций отвечает преимущественно ионному взаимодействию, во втором - ковалентному (рис.1). Действительно, заряд на атоме Al, рассчитанный путем интегрирования по атомному бассейну в рамках теории QT AIM ((+2.24 e), оказался существенно больше заряда на атоме Ga (+1.13 e).



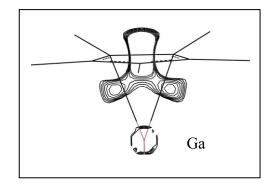


Рис. 1. Карта LOL комплексов [(Cp*M)Fe₂(μ_3 -S)₂(CO)₆] (слева) и [(Cp*M)Fe₂(μ_3 -S)₂(CO)₆] (справа) в плоскости ССМ (интервал значений 0.52-0.58, шаг 0.01).

1. M. A. Ogienko *et al.Organometallics*. 2014, doi 10.1021/om401237х. *Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00542)*.

ИЗМЕНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ АКТИВАЦИИ В МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА ЭФИРОВ ЭКЗО,ЭКЗО-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

<u>С. А. Киселев</u>^а, С. В. Семакин^а, Р. В. Аширов^b, А. А. Ляпков^b

^аНаучно-исследовательская организация Сибур-Томскнефтехим, Кузовлевский тракт, до 2, корп 270, 634067, г Томск, Россия ^bКафедра технологии органических веществ и полимерных материалов, ТПУ проспект Ленина, до 30, 634034, г.Томск, Россия E-mail: ksa@niost.ru

За последние годы метатезис олефинов зарекомендовал себя как мощный инструмент для формирования углерод-углеродных связей и нашел многочисленные применения в органическом синтезе и полимерной химии. Одним из важных направлений метатезиса является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла. На основе это процесса в настоящее время получают материалы, обладающие уникальными эксплуатационными характеристиками. В последнее время, существенно возрос интерес к производным 2,3дикарбокси-5-норборнена как к возможному сырью, предназначенному для получения полимеров посредством метатезисной полимеризации [1]. Поэтому изучение кинетических закономерностей полимеризации данных молекул является актуальной залачей. Кинетические данные, с одной стороны, обеспечивают исследователей информацией о механизме реакции, с другой - необходимы для подбора оптимальных условий и создания технологии производства.

Посредством ЯМР *in situ* исследовали реакционную способность четырех диэфиров экзо,экзо-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты на рутениевом катализаторе типа Ховейды Граббса II с N-хелатирующим лигандом [2].

Таблица Константы скорости роста цепи и параметры активации

| Мономер | $K_{\rm p}\cdot 10^3$ | Δ <i>H</i> [≠] , | ΔS≠ | ΔG≠ | |
|---------|--------------------------|---------------------------|--|------------------------|--|
| | Л·с-1-моль-1 (при 50 °C) | кДж∙моль⁻¹ | Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | кДж моль ⁻¹ | |
| Пропил | 52,0±5,5 | 77,9 | -62,0 | 96,3 | |
| Бутил | 75,3±11,4 | 88,4 | -36,8 | 99,3 | |
| Пентил | 132,4±18,8 | 90,1 | -12,3 | 96,5 | |
| Октил | 110,5±13,1 | 108,3 | 29,9 | 99,5 | |

Установлено, что удлинение алифатического радикала приводит к повышению скорости полимеризации. Одновременный рост энтальпии и энтропии активации обеспечивают практически неизменное значение энергии Гиббса. Изменение параметров активации при увеличении длины алифатического хвоста свидетельствует о реализации сразу двух независимых путей взаимодействия активного рутения с мономером. Один из которых является обменным, другой диссоциативным [3]. Таким образом, в данном ряду мы наблюдаем плавный переход от первого механизма взаимодействия ко второму. Такая смена механизма практически не оказывает влияния на скорость полимеризации.

- 1. R.V. Ashirov et al. Kinetics and Catalysis. 2013, 54 (4), 469-474
- 2. Пат. 2374269 РФ. БИ. 2009
- 3. V. Thiel et al. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134 (2), 1104-1114

АЛКИЛЬНЫЙ И ГИДРИДНЫЙ КОМПЛЕКСЫ ИТТРИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ЕН-ДИАМИДНЫЙ ЛИГАНД. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ГИДРОАМИНИРОВАНИЯ И ГИДРОФОСФИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ.

А. А. Кисель, Д.М. Любов, А. А. Трифонов

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН ул. Тропинина д. 49, 603950, Нижний Новгород, Россия E-mail: okishvegan@mail.ru

В связи с высокой биологической и промышленной важностью азотсодержащих и фосфорсодержащих молекул, большой интерес для научных и производственных исследований получила разработка эффективных методов синтеза данных молекул. Каталитические гидроаминирование и гидрофосфинирование, следует рассматривать как особенно перспективными, поскольку эти процессы предлагают одностадийное и атом-экономное получение сложных органических молекул с образованием связи С - N и С - Р.

Реакция хлоридного комплекса иттрия, содержащего дианионный ен-диамидный лиганд, с одним эквивалентном $LiCH_2SiMe_3$ позволяет получать соответствующий алкильный комплекс $[(2,6-iPr_2C_6H_3)NC(Me)]_2$ $Y(CH_2SiMe_3)(THF)_2$ (1).

С целью получения гидридного комплекса, который также представляет интерес в качестве катализатора превращений ненасыщенных субстратов, были исследованы реакции алкильного комплекса иттрия с молекулярным водородом и фенилсиланом. Было получено соответствующее дигидридное производное $\{[(2,6-iPr_2C_6H_3)NC(Me)]_2YH(THF)\}_2(THF)$ (2).

Установлено, что алкильный и гидридный комплексы иттрия проявляют каталитическую активность в реакциях межмолекулярного гидроаминирования и гидрофосфинирования олефинов. В ходе реакции образуется исключительно продукт присоединения против правила Марковникова. Каталитические реакции проходят при $70^{\circ}\mathrm{C}$ с количественными конверсиями без использования растворителя.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (12-03-93109-НЦНИЛ а).

НОВЫЕ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНЫ НА ОСНОВЕ ТИОФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2- И 3-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ

<u>И. Р. Князева</u>, В. И. Матвеева, В. В. Сякаев, Б. М. Габидуллин, А. Т. Губайдуллин, А. Р. Бурилов, М. А. Пудовик

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, ул. Акад. Арбузова, д.8, 420088, Казань, Россия E-mail: ihazieva@mail.ru

Конденсацией резорцина, 2-метилрезорцина и пирогаллола с тиофосфорилированными бензальдегидами **1а,6** были получены новые каликс[4]резорцины **2–6**, содержащие P=S-группу в составе ароматических заместителей. Важно отметить, что в зависимости от экспериментальных условий макроциклические продукты образуются в виде *rccc*-(конформация *конус* или *подка*) и/или *rctt*- (конформация *кресло*) диастереомеров. Строение и состав продуктов подтверждены методами ЯМР и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа, а также методом РСА (рис.1).

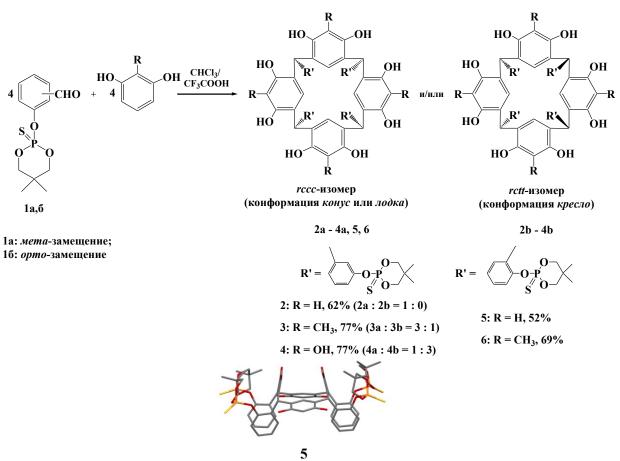


Рис. Геометрия каликсарена 5 в кристалле

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00191-а).

RHODIUM THIOFERROCENYLPHOSPHINES CATALYZED REACTIONS OF ALLYLIC ALCOHOLS: ISOMERIZATION AND HYDROGENATION

E. M. Kozinets^{a,b}, E. Manoury^b, R. Poli^b, N. V. Belkova^a, E. S. Shubina^a

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Vavilov str., 28, 119991, Moscow, Russia ^bCNRS, LCC, Université de Toulouse, UPS, INP, 205, route de Narbonne, F-31077, Toulouse, France E-mail: kat-uxa-@mail.ru

According to the literature data rhodium complexes with diene ligands are efficient catalysts for the isomerisation of allylic alcohols [1]. For example, the isomerisation of different primary allylic alcohols to the corresponding aldehydes in THF at 70°C, catalyzed by a [Rh(P,P)(COD)]⁺ (P,P = chiral phosphaferrocene) system, was found not only highly effective, but also enantioselective [2]. We have studied the activity of diene rhodium complexes with thioferrocenylphosphine ligand in allylic isomerisation of 1-phenyl-2-propene-1-ol as a model substrate (Scheme 1). The catalytic activity of the rhodium complexes was compared with the activity of their iridium analogues, which were previously found to be efficient catalysts for ketone hydrogenation [3].

R = Et, Bu^t, Ph, Bz

$$X = CI$$
, BF₄
 $X = CI$, BF₄

This reaction occurs via isomerization to the ketone, as the latter could be detected as an intermediate when varying the reaction conditions. Regardless of the catalyst amount, the solvent and the addition of base, the presence of a hydrogen source (dihydrogen or ⁱPrOH) is necessary to observe catalytic activities. Under these conditions, the isomerization reaction was generally followed by partial hydrogenation yielding mixtures of ketone and alcohol in various ratios.

- 1. N. Ahlsten, et al. Dalton Trans. 2012, 41, 1660-1670.
- 2. K. Tanaka et al. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 9870-9871.
- 3. E. Le Roux et al. Adv. Synth. Catal., 2007, 349, 309-313.

The work was supported by the RFBR grants (project N_2 12-03-93112, N_2 14-03-31828).

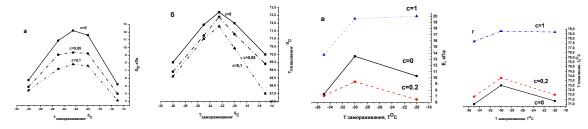
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СФОРМИРОВАННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ХАОТРОПНЫХ И КОСМОТРОПНЫХ АГЕНТОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ЗАМОРАЖИВАНИЯ

Колосова О.Ю¹., Е.А. Кондратьева², Лозинский В.И.¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия
²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь 9, 125047, Москва, Россия e-mail: kolosova@ineos.ac.ru

Криогели поливинилового спирта (ПВС) – нековалентные (физические) макропористые гели, образующиеся в результате замораживания-оттаивания концентрированных растворов ПВС. Такие свойства, как механическая прочность, биосовместимость, а также упруговязкое поведение, делают эти криогели схожими по ряду параметров с мягкими биологическими тканями, что открывает широкие перспективы для использования криогелей ПВС в биотехнологии, медицине, косметологии и других областях.

В данной работе исследованы криогели ПВС, сформированные в присутствии хаотропных (мочевина, гуанидин гидрохлорид) и космотропных (трегалоза, гидроксипролин) агентов при различных температурах замораживания исходных растворов полимера и разных концентрациях агентов. Оценены реологические и теплофизические характеристики, а также макропористая морфология полученных криогелей. Показано, что в случае образцов, сформированных в присутствии хаотропных агентов, зависимость реологических и теплофизических характеристик таких гелевых систем от температуры криогенного воздействия имеет куполообразный характер с экстремумом в области -20°C (рис.1а,б). В то же время, среди криогелей ПВС, сформированных в присутствии космотропных агентов, наиболее жесткими и теплостойкими были образцы, полученные замораживанием при -30°C (рис.1 в,г).



<u>Рисунок 1</u>. Зависимости мгновенного модуля сдвига (G_0) , сдвигового модуля (E) и температуры плавления $(T_{пл})$ криогелей ПВС, сформированных в присутствии добавок мочевины $(a, \ 6)$ и гидроксипролина $(B, \ \Gamma)$, от температуры замораживания исходного раствора полимера.

РОЛЬ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И КОБАЛЬТА С РЕДОКСАКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА

Е.В. Колякина, А.А. Ягнёнкова, Л.Н. Груздева, Д.Ф. Гришин

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина 23, корп. 5, 603950, Нижний Новгород, Россия E-mail: kelena@ichem.unn.ru

Синтез полиакрилонитрила (ПАН) с заданными характеристиками, определенной структурой и топологией является одним из приоритетных направлений развития химии полимеров. Качество полимеров достигается совершенствованием технологии полимеризации и разработкой высокоактивных каталитических систем. С этой целью в последние десятилетия наиболее широкое применение получили оригинальные методики контролируемой радикальной полимеризации, с помощью которых можно получать различные функциональные полимеры, в том числе полиакрилонитрил (ПАН) с четко заданной молекулярной массой (ММ) и полидисперсностью. Наиболее эффективные методы синтеза ПАН связаны с использованием металлсодержащих катализаторов. В частности, для этих целей широкое применение находят комплексы переходных металлов с различным лигандным окружением, в случае которых кинетика и контролируемость процесса полимеризации напрямую зависят не только от природы центрального атома металла, но и его лигандного окружения.

Нами изучены новые системы для полимеризации акрилонитрила (АН) на основе комплексов, содержащих в своем составе редокс-активные лиганды: (dpp-BIANCuCl)₂, где dpp-BIAN - 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]-аценафтен и Co(ISQ-Me)₂ (бис-[4,6-ди-трет-бутил-N-(2,6-диметилфенил)-о-иминобензосемихиноно] кобальта(II)). Процесс осуществляли при температуре 90°C в растворителях различной природы (бензол, ДМФА и ДМСО) в присутствии CCl₄ как инициатора и различных аминов (трет-бутиламин, диэтиламин и триэтиламин), выступающих в качестве активаторов инициирующей системы. Установлено, что в случае использования бинарных композиций [металлокомплекс + ССІ₄] полимеризация АН протекает с достаточно низкими скоростями. Введение в систему активаторов позволяет существенным образом повысить скорость полимеризации и увеличить выход ПАН. Полученные результаты по полимеризации АН в присутствии комплекса меди свидетельствуют о том, что независимо от применяемых растворителей ММ ПАН практически одинакова и лишь незначительно изменяется в интервале 8-14 тыс.у.е. При этом во всех случаях получаются полимеры, характеризующиеся унимодальным ММР и полидисперсностью 1.7-1.8. В случае использования систем на основе комплекса кобальта особое влияние на кинетические закономерности полимеризации оказывает не только наличие активатора, но и природа растворителя. Показано, что скорость полимеризации акрилонитрила на системах [комплекс кобальта + CCl₄ + амин] в бензоле достаточно низкая. Замена растворителя на ДМФА и ДМСО при наличии в системе трет.бутиламина позволила существенно повысить выход ПАН, но полидисперсности полимеров при использовании Co(ISQ-Me)₂ составляют достаточно высокие значения (≥ 1.8). В целом сравнение инициирующих систем на основе комплексов кобальта и меди показывает, что в случае Co(ISQ-Me)₂ удается синтезировать высокомолекулярный ПАН, чем при использовании комплексов меди, что хорошо согласуется с рассчитанными активностями систем на основе меди и кобальта. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-00064а).

НИТРОЗИРОВАНИЕ 1-БРОМ-1-ФТОРЦИКЛОПРОПАНОВ: СИНТЕЗ 5-ФТОРИЗОКСАЗОЛОВ

О. Б. Бондаренко, ^а <u>А. И. Комаров</u>, ^а Н. В. Зык^{а, б}

^aХимический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия E-mail:k527-5@mail.ru

^бИФАВ РАН, 142432, Московская область, Ногинский район, г. Черноголовка, Северный проезд, 1.

Фторорганические соединения находят все более широкое применение в науке и технике, фармацевтике и агрохимии, в частности. Наличие всего лишь одного атома фтора в структуре может кардинальным образом изменить химическую и биологическую природу вещества — стабильность, липофильность и биодоступность соединения.

Нами найдены условия для успешного превращения 1-бром-1-фторциклопропанов в замещенные 5-фторизоксазолы. Реакция нитрозирования-гетероциклизации реализована на широком круге субстратов и отличается высокой хемоселективностью. В случае арилированных 1-бром-1-фторциклопропанов превращение протекает высоко региоселективно и характеризуется хорошими выходами целевых продуктов.

Представленная реакция является фактически первым общим методом синтеза 5-фторизоксазолов.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ, грант № 11-03-00707-а и Президиума Российской Академии Наук (программа фундаментальных исследований «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»).

СОЗДАНИЕ ОГНЕСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ НА ХЛОПКОВОЙ ТКАНИ

Л.Г. Комарова, Б.А. Измайлов, В.А. Васнёв, Е.Н. Родловская,

Институт Элементоорганических соединений им А.Н.несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия

Было изучено влияние двух представителей фосфорилированных производных янтарной кислоты: 2-(диэтилфосфинил)янтарной кислоты, 2-(дифенилфосфинил)янтарной кислоты и N-триметиленфосфоновой кислоты на огнестойкость хлопковой ткани.

Для создания огнезащитного слоя на поверхности ткани был использован метод молекулярной микронаноразмерных функциональных сборки заключающийся В последовательной прививке на поверхности ткани органосилоксанового олигомера, содержащего аминометиленовые и алкоксильные группы и фосфорсодержащих кислот. Олигомер закрепляется на поверхности ткани за счёт образования ковалентных связей при взаимодействии алкоксильных групп олигомера и гидроксильных групп целлюлозы.

Затем аминометиленовая группа привитого олигомера реагирует с кислотной группой фосфорной кислоты, в результате чего образуется прочное слоистое наноразмерное органосилоксановое покрытие, химически связанное с тканевой основой, содержащее фосфор.

$$(HO)_{2}P CH_{2} \longrightarrow N \longrightarrow CH_{2}P(OH_{2} \\ CH_{2} \\ H_{3} \stackrel{?}{N} \cdot \stackrel{?}{O} \longrightarrow P \stackrel{?}{O} \stackrel{?}{N}H_{3} \\ (CH_{2})_{3} NH_{2} \\ O \longrightarrow Si \longrightarrow O \longrightarrow Si \longrightarrow O \longrightarrow Si \longrightarrow O \longrightarrow I0$$

Оценивалась зависимость огнестойкости хлопковой ткани от количества и толщины слоев. Определено фактическое соотношение олигомера и фосфорсодержащих кислот в каждом слое покрытия, которое составляет от 1:0.5 в случае фосфорилированных производных янтарной кислоты до 1:1 для N-триметиленфосфоновой кислоты.

Факт взаимодействия функциональных групп силоксанового олигомера и кислотной группы фосфоновой кислоты подтверждён данными ИК-спектроскопии.

Кислородные индексы, определенные для ткани с различным количеством и толщиной слоев, составляет от 35 до 47, что значительно превосходит этот показатель для хлопковой ткани (20-22).

РОЛЬ КАТАЛИЗА КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА В РЕАКЦИИ НЕНИЦЕСКУ

А.Н. Коновалов, А.Г. Корниенко, П.Ю. Цыганков, В.С. Вележева

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: solstorm@mail.ru

Реакция Неницеску - простейший способ получения производных 5-гидроксииндолов из β-енаминокарбонильных соединений и пара-хинонов. 5-Гидроксииндолы проявляют широкий спектр биологической активности и являются структурной основой многих веществ природного происхождения, а также многих лекарственных препаратов [1]. Ранее нами была разработана эффективная модификация реакции Неницеску, в основе которой лежит катализ кислотами Льюиса ZnCl₂ и ZnI₂ в малополярных растворителях [2,3]. Однако эффективность данного метода ограничена возможностью использования лишь небольшого числа катализаторов и таких β-енаминокарбонильных соединений, которые растворимы в малополярных растворителях. В данной работе в качестве катализаторов были взяты некоторые кислоты Льюиса, отличающиеся степенью оксофильности/азафильности. Влияние природы катализатора на реакцию Неницеску было показано на примере взаимодействия N-бензиламинокротонового эфира и бензохинона (рис. 1) в хлористом метилене и этаноле.

Рис. 1. Получение этил 1-бензил-5-гидрокси-2-метил-индол-3 карбоксилата 1 по реакции Неницеску в присутствии катализаторов.

Было установлено, что как жесткие оксофильные (AlCl₃, CAN), так и мягкие азафильные (Cu(OTf)₂, CuI, CuCl) кислоты Льюиса не эффективны для катализа реакции Неницеску (выходы индола 1 не превышают 35%). Низкие выходы индола 1 при этом объясняются тем, что соли CAN, Cu(OTf)₂, CuI и CuCl проявляют окислительную активность, тем самым, инициируя протекание побочных реакций. Наилучшие результаты, помимо катализа солями цинка, достигнуты в случае умеренно оксофильного $InCl_3$ [4]. Этот катализатор, в отличие от солей цинка, проявляет свою эффективность не только в среде малополярных растворителей, но и в этаноле, что позволит расширить область применения данной реакции.

Проведенное исследование показало, что эффективными катализаторами реакции Неницеску являются только такие кислоты Льюиса, которые обладают умеренной оксофильностью и не являются окислителями.

- 1. Yong-Jin Wu, Heterocyclic Scaffolds II: Reactions and Applications of Indoles in Top. Heterocycl. Chem., 2010, **26**, 1-29.
- 2. V. S. Velezheva et al, J. Heterocycl. Chem., 2006, 43(4), 873-879.
- 3. V.S. Velezheva et al, Tetrahedron Lett., 2008, 49, 7106-7109.
- 4. Padmakar A. Suryavanshi, Org. Biomol. Chem., 2010, 8, 3426–3436.

СИНТЕЗ НОВЫХ ИОННЫХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ю. Н. Кононевич, А. А. Анисимов, А. М. Музафаров

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: kononevich.vuriv@gmail.com

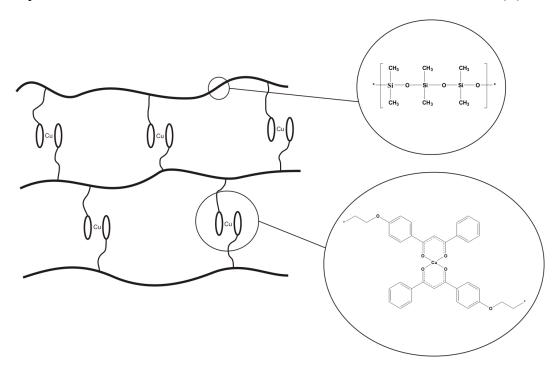
Полимерные сетчатые структуры являются одним из наиболее распространенных типов полимеров. Благодаря тому, что варьированием мономерными элементами полимерной сетки можно изменять свойства сетчатой структуры данный тип полимеров находит широкое применение в различных отраслях.

Среди большого разнообразия сетчатых структур особое место занимают ионно-координационные сетки. Особенность таких сеток заключается в возможности широкого варьирования морфологии посредством изменения концентрации и природы ионов металла. Следует также отметить, что данные сшивки являются обратимыми. Варьируя условиями можно получать как сшитый, так и растворимый продукт.

Хорошо известно, что дибензоилметан (DBM) и его производные являются широко используемыми лигандами для хелатирования различных ионов металлов.

Сочетание полиорганосилоксанов с хелатами на основе дибензоилметана может дать новые ионные сетчатые полимеры с комплексом уникальных физико-химических свойств.

В данной работе нами были синтезированы и изучены новые ионные сетчатые полимеры на основе полидиметилсилоксана и бис-дибензоилметаната меди (II).



NEW POLYMERIC, BINUCLEAR AND POLYNUCLEAR CYMANTRENECARBOXYLATE COMPLEXES OF LANTHANIDES

P.S. Koroteev, A.B. Ilyukhin, Zh.V. Dobrokhotova, V.M. Novotortsev

N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp. 31, GSP-1, 119991 Moscow, Russian Federation E-mail: pskoroteev@list.ru

Heterometallic 3d-4f-carboxylates containing transition metal as a part of an organometallic moiety remain the poorly studied class of compounds. Mostly the derivatives of ferrocene were known until recently [1]. Lately we have obtained and studied several series of 3d-4f-carboxylates containing the cymantrenyl (Cym = $(\eta^5$ -C₅H₄)Mn(CO)₃) moiety; most of those complexes are binuclear [2, 3]. By means of exchange reactions between Ln acetates and CymCO₂H in H₂O-THF-MeOH media the following isostructural complexes having polymeric structure based on tetradental acetate groups connecting three Ln³⁺ ions were obtained: [Ln(CymCO₂)₂(OAc)(MeOH)]_n (Ln = Nd(1), Gd(2), Dy(3)). The using of Ho, Er and Tm acetates under the same conditions gives isostructural binuclear complexes [Ln₂(μ_2 -O₂CCym)₂(η^2 -OOCCym)₂(η^2 -OAc)₂(H₂O)₄]·5H₂O (Ln = Ho(4), Er(5), Tm(6)). Crystallization of 5 from methanol results in polymeric complex 7 isostructural with 1-3 (Ln = Er). Thermolysis of the complexes under air atmosphere affords LnMn₂O₅ phases, some of which are multiferroics.

Recently we have shown a possibility of obtaining Ln-Mn carboxylates using cymantrenecarboxylate fragment both as a building block and a source of Mn²⁺ ions under oxidative photolysis conditions [4]:

 $2(CO)_3Mn(C_5H_4CO_2)^- + 3H_2O + 0.5O_2 \xrightarrow{hv} 6CO + 2Mn^{2+} + 4OH^- + [C_5H_5CO_2^-]_2$ The resulting Mn²⁺ and OH⁻ ions take part in the formation of the complexes. Tetranuclear complexes with "defective dicubane" structure, $[Ln_2Mn_2(\mu_3-OH)_2(\mu-O,\eta^2-O_2CCym)_2(\mu_2-O_2CCym)_6(THF)_4]$ (Ln = Dy, Ho), were prepared by such method [4]. Similarly, new polynuclear complexes were obtained, $[Tb_4(\mu_3-OH)_4(\mu_2-O,O'-O_2CCym)_6(H_2O)_3(THF)_4][MnCl_4]\cdot 4CH_2Cl_2\cdot 6THF$ (8) having cubane-like core, and linear heterometallic $[Er_2Mn(\mu_2-O_2CCym)_6(\eta^2-O_2CCym)_2((MeO)_3PO)_4]\cdot 2MePh$ (9) (Fig. 1, 2).

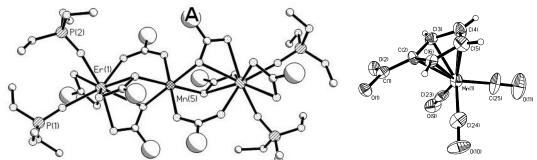


Fig 1. The molecular structure of 9.

Fig 2. The structure of CymCO₂ (A in Fig.1).

- 1. P.S. Koroteev et al. Russ. J. Coord. Chem., 2014, 40(7), 496–505.
- 2. P.S. Koroteev et al. Polyhedron, 2013, 65, 110–121.
- 3. P.S. Koroteev et al. Russ. Chem. Bull, 2012, 61(6), 1069–1078.
- 4. P.S. Koroteev et al. Inorg. Chim. Acta, 2014, 418, 157–162.

Acknowledgements: This study was financially supported by the Russian Science Foundation (grant 14-13-00938).

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ХИМИИ ФТОРИРОВАННЫХ 1,3 - ДИКЕТОНОВ ДЛЯ ИММУНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Т.С. Кострюкова a,6 , Н.П. Ивановская 6 , Д.В. Романов 6 , Н.С. Осин 6 , Г.В. Затонский 6 , Н.В. Васильев

^{а)} ГОУ ВПО Московский государственный областной университет, 105005, Москва, vл. Радио, 10a.

б) ФГУП Государственный научно-исследовательский институт биологического приборостроения, 125424, Москва, Волоколамское ш., 75, к.1. E-mail: nikolai-vasilev@mail.ru

Фторированные β-дикарбонильные соединения применяются в иммуноанализе в качестве хелатов - сенсибилизаторов люминесценции ионов лантаноидов (чаще всего ионов европия), и иммунофлуоресцентные методы являются в настоящее время одними из наиболее экспрессных и чувствительных при определении заболеваний и патологий. Возможности создания высокочувствительных флуоресцентных меток для медикобиологического применения определяются комплексом параметров используемых аналитических реагентов. Фторсодержащие бензо- и дибензоциклические 1,3-дикетоны 1,2, образуются в конденсации по Кляйзену с целью изучения их в качестве реагентов для иммунофлуоресцентного анализа [1-3]. Соединения 1,2 существуют в растворах преимущественно в енольной форме и образуют активно люминесцирующие комплексы с ионами европия.

R_f: (CF₂)_nY, где Y: H, F, CI, COOAlk, OR; n:1-6

Люминесцентно-спектральные свойства и константы устойчивости комплексов синтезированных лигандов с Eu^{3+} имеют существенные преимущества в сравнении с используемыми в настоящее время реагентами: высокие коэффициенты экстинкции и квантовый выход, длины волн возбуждения $\sim\!360$ и $\sim\!390$ нм, что позволяет использовать более экономичные источники энергии светодиодного типа.

Сорбционным допированием полученными комплексами европия наночастиц (на основе полистирола и поливинилкарбазола) получены дисперсии, состоящие из достаточно однородных частиц размера 40±5 нм и 25±4 нм. Нанодисперии обладают высокими значениями интенсивности люминесценции, устойчивостью при хранении и имеют хорошие перспективы для создания на их основе биочип-технологий иммунофлуоресцентного анализа.

- 1. Д.В. Романов и др. Патент РФ №2296756, Бюлл. № 10, 10.04.2007г.
- 2. Романов Д.В. и др. Патент РФ № 2373200. Бюлл. № 32, 20.11.2009г.
- 3. Кострюкова Т.С.и др. // ЖОХ 2012, **82** (3), 462-467.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ С ПОЛИКАТИОННЫМ ПОКРЫТИЕМ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

С. Ю. Кочев^а, А. С. Голубь^а, А.С. Головешкин^а, С. С. Абрамчук^а, А. В. Шаповалов^а, М. И. Бузин^а, П. М. Валецкий^а, Ю. А. Кабачий^а

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail:kochew@ineos.ac.ru

Хорошо себя зарекомендовавшим и широко применяемым до настоящего времени методом получения узкодисперсных наноразмерных частиц (НЧ), является термическое разложение элементоорганических соединений требующее, как правило, применения высококипящих органических растворителей и присутствия органических стабилизаторов, препятствующих агрегации НЧ. В качестве последних часто используются длинноцепные карбоновые кислоты, такие как, например, олеиновая кислота. Однако из-за наличия на их поверхности гидрофобных групп, получаемые этим методом НЧ не растворимы в полярных растворителях и воде, что ограничивает сферу их применения.

Для придания водорастворимости мы покрывали поверхность НЧ узкодисперсным амфифильным катионным сополимером метилсульфата 2-(метакрилоилокси)этилтриметиаммония и стеарилметакрилата, синтезированным методом контролируемой радикальной полимеризации. Его гребнеобразное строение способно обеспечить достаточную прочность полимерного покрытия на поверхности НЧ за счет кооперативного эффекта от Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия стеарильных групп полимера с олеатными группами, покрывающими НЧ. Таким образом, были получены устойчивые водные растворы НЧ оксида железа, сульфида кадмия и сульфида цинка размером от 5 до 12 нм.



На основе водных растворов НЧ впервые были получены гибридные органонеорганические композиты с несущими отрицательный заряд НЧ монослоевой дисперсии MoS_2 .

Исследована каталитическая активность НЧ оксида железа и его композита в реакции окисления сульфид ионов молекулярным кислородом. Полученный на основе НЧ оксида железа магниточувствительный нанокомпозит показал в 1.4 раза более высокую каталитическую активность, чем отдельно взятые входящие в него компоненты.

Функционализированные сополимером HЧ CdS и композит исследовались в реакции фотокаталитического разложения воды. Оказалось, что CdS активен в этом процессе в присутствии малых количеств Pt, как сокатализатора. Скорость выделения и квантовый выход Pt в сильной степени зависят от количества взятой Pt. Композит CdS с монослоевым Pt в присутствии избытка CdS катализирует разложение воды на свету с меньшей скоростью, тогда как отдельно взятые CdS и Pt моPt моPt не активны.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-01039а)

НОВЫЕ ЕНОЛЯТНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ В СИНТЕЗЕ ПИПЕРИДИНОНОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

<u>Н. Ю. Кузнецов</u>, Р. М. Тихов, Ю. Н. Бубнов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: nkuznff@ineos.ac.ru

Среди гетероциклов, составляющих все многообразие природных соединений пиперидины занимают одно из привилегированных мест. Подклассы пиперидин-2-онов и пиперидин-2,4-дионовых соединений является структурной составляющей многих алкалоидов, малых биологически активных молекул и пептидомиметиков. Кроме того, благодаря легкости функционализации в различные положения гетероцикла 2,4-дионы используются в синтезе фармакологически интересных веществ.

Нами были открыты две новые перегруппировки анионного типа^{1,2}, которые позволяют осуществить синтез (в том числе стереоселективный) замещенных пиперидин-2,4-дионов и 6-амино-2,3-дигидропиперидин-4-онов, исходя из гомоаллиламинных производных, ряд которых получают аллилированием соединениями бора, цинка или индия. Выходы веществ на стадии перегруппировки, как правило, превышают 90%.

$$Z = Boc-$$
or R^{1} , NHZ

$$R^{2}$$

$$R^{3}NH(C=O)-$$

$$R^{2}$$

$$R^{1}$$

$$R^{2}$$

$$R^{2}$$

$$R^{2}$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

$$R^{1}$$

$$R^{2}$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

$$R^{1}$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

$$R^{3}$$

$$R^{4}$$

$$R^{3}$$

$$R^{3}$$

$$R^{4}$$

$$R^{3}$$

$$R^{4}$$

$$R^{3}$$

$$R^{4}$$

$$R^{3}$$

$$R^{4}$$

$$R^{4}$$

$$R^{4}$$

$$R^{4}$$

$$R^{4}$$

$$R^{4}$$

$$R^{4}$$

$$R^{5}$$

$$R^{4}$$

$$R^{5}$$

$$R^{4}$$

$$R^{5}$$

$$R^{4}$$

$$R^{5}$$

$$R^{4}$$

$$R^{5}$$

$$R^{5}$$

$$R^{7}$$

$$R^{1}$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

$$R^{4}$$

$$R^{2}$$

$$R^{1}$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

$$R^{4}$$

$$R^{4}$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

$$R^{4}$$

$$R^{4}$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

$$R^{4}$$

$$R^{4}$$

$$R^{4}$$

$$R^{4}$$

$$R^{5}$$

Рис. 1. Новые енолятные перегруппировки

Протекают эти перегруппировки через промежуточное образование реакционноспособных енолят-изоцианатов или енолят-карбодиимидов. В последнем случае нам удалось получить прямые экспериментальные доказательства образования такого интермедиата.

- 1. N. Yu. Kuznetsov et al. Eur. J. Org. Chem. 2012, 334–344.
- 2. N. Yu. Kuznetsov et al. Tetrahedron: Asymmetry, 2014, 25, 667-676.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (прог. № 18, координатор — академик В.А. Тартаковский).

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

О. В. Кузнецова, А. Н. Егорочкин, Н. М. Хамалетдинова

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ул. Тропинина, д. 49, 603950, Нижний Новгород, Россия *E-mail*: olga@iomc.ras.ru

Проблема изучения влияния заместителей на реакционную способность элементоорганических соединений остается одной из важных проблем современной химии. Наиболее эффективным подходом к выявлению и количественной оценке таких внутримолекулярных факторов, как эффекты заместителей, в узких сериях с фиксированным реакционным центром и варьируемыми заместителями является корреляционный анализ.

В данной работе проанализированы константы скорости $log\ k$ реакций с участием производных бора, кремния, германия, олова и селена.

Установлено, что по сравнению с традиционными уравнениями

$$log k = log k_0 + a\sigma_I + b\sigma_R (\sigma_R^+, \sigma_R^-)$$

трех- и четырехпараметровые корреляционные уравнения

$$log k = log k_0 + a\sigma_I + b\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-) + c\sigma_\alpha,$$

$$log k = log k_0 + a\sigma_I + b\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-) + c\sigma_\alpha + dE_s^{'},$$

имеют более высокие статистические показатели. Показано, что в общем случае на logk влияют 4 эффекта заместителей X: индуктивный, резонансный, поляризационный и стерический, количественно характеризуемые, соответственно, константами σ_I , $\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-)$, σ_α и E_s .

На реакционном центре R_c в переходном состоянии возникает заряд q. Поляризационный эффект представляет собой ион-дипольное взаимодействие между зарядом q и диполем, индуцируемым этим зарядом в заместителях X. Величина вклада поляризационного эффекта в общее изменение параметра $log\ k$ под влиянием X зависит от типа серии и в отдельных случаях превышает 50%. Установление основных особенностей влияния поляризационного эффекта на реакционную способность элементоорганических соединений важно для понимания механизмов реакций.

ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ АНАЛОГИ ИЗОНИАЗИДА

В. Н. Куликов, А. Н. Родионов, Ю. А. Белоусов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: kulikov v n@mail.ru

Туберкулёз остаётся одной из основных глобальных проблем здравоохранения, причём всё большее распространение получают его формы со множественной лекарственной устойчивостью (МЛУ)¹. Наиболее эффективным противотуберкулёзным препаратом является изониазид (1) — неотъемлемый элемент схем комплексной терапии туберкулёза². Но микобактерии — возбудители заболевания — приобретают устойчивость к нему так же, как и к другим препаратам. Поэтому необходим поиск новых эффективных антимикобактериальных агентов.

Показано, что в ряду близких структурных аналогов изониазида встречаются соединения, превосходящие его по активности как в отношении обычных, так и в отношении МЛУ-штаммов микобактерий³⁻⁴. Возможные пути модификации изониазида – варьирование структуры гетероцикла (2,3) и преобразование гидразидной группы (4) приведены на Рис. 1.

Рис. 1. Изониазид и его возможные структурные аналоги.

Способность ферроцена к обратимому одноэлектронному окислению, а также низкая токсичность и относительная стабильность его производных послужили причиной выбора ферроцена в качестве модифицирующего фрагмента. Его липофильная восстановленная форма улучшит проницаемость вещества через миколовые оболочки микобактерий, а гидрофильная окисленная — облегчит транспорт в водных средах организма. Более того, в ряду производных ферроцена уже найдены соединения с выраженной активностью в отношении МЛУ-штаммов микобактерий⁴.

Нами проведены модификаций типа 2+3 и 4, представленные на Рис. 2:

Рис. 2. Ферроценсодержащие структурные аналоги изониазида.

Продукты получены с выходами от удовлетворительных (10) до хороших (6, 7) и высоких (8, 9).

- 1. World Health Organization, Global tuberculosis report 2013.
- 2. Co-Eds. W. Britton, B. D. Robertson Tuberculosis 2008, 88(2), 112-116.
- 3. M. Shaharyar et al. Bioorg. & Med. Chem. Lett. 2006, 16, 3947–3949.
- 4. G. M. Maguene et al. Eur. J. Med. Chem. 2011, 46, 31–38.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (проекты №14-03-00980 и №14-03-31469).

РЕДОКС СВОЙСТВА ЭФИРОВ 5-ФЕРРОЦЕНИЛ-1*H*-ПИРАЗОЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

<u>В. Н. Куликов</u>, О. М. Никитин, Ю. А. Борисов, А. С. Макаров, А. Н. Родионов, Ю. А. Белоусов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: kulikov v n@mail.ru

Методом циклической вольтамперометрии исследована серия ферроценилпиразолов с различными заместителями и положением сложноэфирной группы (Рис. 1, A). На всех вольтамперограммах наблюдается одноэлектронный обратимый пик в окислительной области потенциалов (Рис. 1, Б).

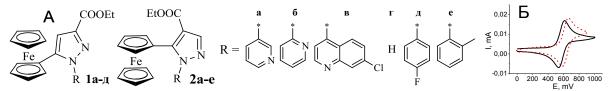


Рис. 1. (А) Строение соединений 1 и 2; (Б) ЦВА-кривые соединений 1е (пунктир) и 2е (сплошная).

Потенциалы окисления соединений **1** и **2** в нейтральной среде и в присутствие кислоты (2 экв. HBF₄) приведены в таблице 1.

Таблица. 1. Потенциалы окисления ферроценилпиразолов 1 и 2 в нейтральной и кислой средах.

| Среда | нейтральная | | | | | | | | 2 экв. HBF ₄ | | | | | | |
|-------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Соед. | 1a | 1б | 1в | 1г | 1д | 2a | 2б | 2в | 2г | 2д | 2e | 1г | 1д | 2Γ | 2д |
| Е, мВ | 645 | 630 | 670 | 560 | 625 | 595 | 595 | 625 | 530 | 590 | 595 | 640 | 625 | 595 | 605 |
| ΔΕ | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 70 | 70 | 60 | 60 | 60 | 70 | 60 | 60 | 60 | 60 |

В присутствие кислоты потенциал окисления пиразолов **1г** и **2г** возрастает на 60-75 мВ. В присутствие основания потенциал окисления ферроценового фрагмента не изменяется. Введение ароматических заместителей в первое положение пиразольного кольца увеличивает потенциал окисления ферроценового фрагмента на 60-110 мВ по сравнению с незамещёнными пиразолами **1г** и **2г**. Варьирование заместителя при атоме азота практически не оказывает влияние на потенциал окисления молекулы.

При переходе от **1** к **2** потенциал окисления уменьшается на 30-50 мВ. Это можно объяснить перераспределением положительного заряда с атома железа феррициниевого фрагмента на атом кислорода карбоксильной группы в изомерах **2**. Наличие короткого контакта Fe---O=C в пиразолах **2** подтверждается DFT-расчётами нейтральных молекул и катион-радикалов и данными PCA для пиразолов **1а** и **2a** (Таблица 2).

Таблица. 2. Расстояние Fe---O=C (Å) в нейтральных молекулах и катион-радикалах.

| Соединение | 1a | 1г | 1д | 2a | 2г | 2д | 2e |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| нейтральная молекула | 6,263 | 6,588 | 6,331 | 3,639 | 3,773 | 3,692 | 3,716 |
| катион-радикал | 6,169 | 6,599 | 6,319 | 3,462 | 3,537 | 3,498 | 3,550 |
| рентгеноструктурный анализ (РСА) | 6,686 | | | 3,586 | | | |

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №14-03-00980 и №14-03-31469).

ИЗУЧЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ТЕРМОСТОЙКОГО СВЯЗУЮЩЕГО ИП-5

Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Куперман А.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4 E-mail: viva@chph.ras/ru

Разработка нового поколения высокопрочных термостойких ПКМ, способных практически полностью сохранять свои эксплуатационные характеристики вплоть до температур 400...500°С, — задача весьма актуальная. В ИНЭОС РАН была создана полимерная матрица на основе бис-цианаминов и тетранитрилов ароматических тетракарбоновых кислот с температурой начала термоокислительной деструкции не ниже 450°С и с сохранением деформационной теплостойкости вплоть до 600°С. Разработанный лестничный полимер известен под маркой ИП-5. Цель настоящей работы — изучение температурной зависимости адгезионной прочности в системе термостойкое связующее ИП-5 — волокно. Температурный диапазон испытаний составлял 20...450°С. Измерение адгезионной прочности проводили методом pull-out на модельных образцах. Как видно из рис. 1 прочность образцов в значительной мере (50%) сохраняется при температуре до 450°С, что значительно превышает теплостойкость любых, используемых в настоящее время органических матриц для полимерных композиционных материалов.

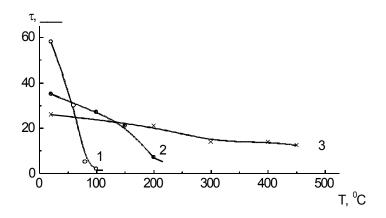


Рис. 1. Температурная зависимость адгезионной прочности систем полимер – волокно. Полимеры: 1 – эпоксидиановое связующее ЭДТ-10, 2 – полисульфон ПСК-1, 3 – ИП-5

Авторы благодарят сотрудников ИНЭОС РАН И ФГУП «ВИАМ» за предоставленные образцы материалов.

СИНТЕЗ НОВЫХ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ

Н. В. Кучкина, З. Б. Шифрина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: kuchkina@ineos.ac.ru

Сверхразветвленные полимеры (СРП) являются высокомолекулярными аналогами дендримеров и имеют в качестве общей особенности чрезвычайно высокую степень разветвленности. Обычно СРП получают одностадийным методом, что ограничивает возможности для контролирования молекулярной массы и ведет к «гетерогенным» продуктам с широким молекулярно-массовым распределением. Это основное отличие таких макромолекул от совершенных «нанообъектов» - дендримеров, синтезируемых методом «step by step» и являющихся монодисперсными макромолекулами. Так же как и для дендримеров, для сверхразветвленных полимеров характерна высокая растворимость, низкая вязкость растворов и расплавов. В случае ароматических сверхразветвленных полимеров к вышеописанным достоинствам добавляется высокая термическая стабильность. Основным преимуществом сверхразветвленных полимеров перед дендримерами является простота получения и, связанная с этим, достаточно низкая стоимость конечного продукта.

В настоящей работе описан метод синтеза новых сверхразветвленных полифениленов с пиридильными группами с использованием двух различных стратегий синтеза СРП. Первая основана на использовании одного мономера типа AB_n (single-monomer methodology (SMM)), а вторая - на использовании пары мономеров типа A_n и B_m (double-monomer methodology (DMM)). Для синтеза СРП была выбрана реакция Дильса-Альдера, которая успешно использована нами ДЛЯ синтеза пиридилфениленовых дендримеров Новые сверхразветвленные [1]. пиридинсодержащие полифенилены обладают хорошей растворимостью, сопоставимой растворимостью аналогичных Полимеры дендримеров. охарактеризованы различными методами физико-химического анализа. Определены основные характеристики макромолекул.

Z.B. Shifrina et al. *Macromolecules* 2005, **38**, 9920-9932.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00876).

МУЛЬТИМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

А.А. Лазутин, М.К.Глаголев, В.В. Василевская

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: lazutin@polly.phys.msu.ru

Сверхсшитые полимерные сетки были впервые получены в 70-х годах прошлого века. Они обладают рядом необычных по сравнению с классическими полимерными сетками свойств: набухают в любых растворителях, как хороших, так и плохих для исходных линейных полимеров, способны абсорбировать практически любые вещества и газы. В настоящее время сверхсшитые полимерные сетки уже используются в промышленности. Теоретические исследования таких систем начали проводится относительно недавно и изучены лишь простые модели, как например, сшивка одиночной полимерной цепи в вакууме.

Данная работа посвящена мультимасштабному компьютерному моделированию синтеза сверхсшитого полистирола. Проведены расчеты процесса сшивки линейных молекул полистирола в 1,2-дихлорэтане, который является для него хорошим растворителем. В качестве сшивающего агента выступает монохлордиметиловый эфир. В соответствии с мультимасштабным подходом, сначала проводилось атомистическое моделирование раствора полистирола в 1,2-дихлорэтане. Полученные траектории использовались для вычисления потенциалов мезоскопической модели, в рамках которой проводилась реакция сшивания. Полученные сверхсшитые сетки были с помощью метода "обратного картирования" преобразованы к атомистической модели и использовались в измерениях.

Модуль упругости и удельная поверхность полученных в компьютерном эксперименте сверхсшитых полистирольных сеток находятся в приемлемом количественном соответствии с экспериментальными данными. Исследование микроструктуры сеток показало, что в процессе сшивки происходит эффективное микрофазное расслоение, в структуре присутствуют как области плотно упакованной полимерной сетки, так и пустоты, заполненные растворителем. Такая структура сверхсшитого полистирола позволяет объяснить его высокий модуль упругости и высокую удельную поверхность.

- 1. A.A. Lazutin et al. J. Chem. Phys. 2014, 140, 134903.
- 2. Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад.В. Практика суперкомпьютера "Ломоносов" // Открытые системы. Москва: Издательский дом "Открытые системы", N 7, 2012. С. 36-39.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00073). Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова.

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ (РФА) В ИНЭОС РАН. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ОТ МАГНИЯ ДО УРАНА.

Лепендина О.Л., Таланова В.Н., Буяновская А.Г.

Институт элементоорганических соединений им А.Н.Несмеянова РАН Россия, 119991, г.Москва, ул.Вавилова, д.28 E-mail: analyst@ineos.ac.ru

Недеструктивный метод одновременного определения всех, кроме C, H, N, O, элементов состава однотипных образцов в геологии и металлургии впервые (в 1975 году) приспособлен к элементному анализу разнообразных элементоорганических соединений (ЭОС), полимеров, а также продуктов на основе графитов и неорганических носителей — оксидов алюминия и кремния. Метод используется как способ быстрого уточнения состава промежуточного и конечного продуктов реакции. В исходных реактивах быстро выясняется наличие примесей нежелательных элементов (до 10⁻³ %). В промежуточных продуктах - успешность проведения реакций замещения металлов и галоидов. В конечных продуктах - остаточных количеств хлорсодержащих растворителей и т. п. Для выполнения этих исследований достаточно нескольких крупинок или нескольких капель раствора вещества. В этих случаях нет необходимости брать навеску. Метод позволяет быстро установить атомные отношения металл металл, металл — галоид, используя раствор, приготовленный для ЯМР исследований. используется разработанная унифицированная Успешно нами количественного РФА малых (3-5 мг) проб ЭОС и полимеров с разбавлением эмульсионным полистиролом или целлюлозой. Спектрометр откалиброван для определения примерно 40 элементов, среди которых Pd, Pt, Ag, Au, Mo, Ba, Cd, W, Ru, Sn, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Cu, Hg, Pb, V, Ti, Si, Al, а также Br и I в присутствии Cl. Точность определения металлов зависит от чувствительности спектрометра, различной перечисленных элементов. Ошибка (воспроизводимость параллельных определений), как правило, не превышает 1,5% отн.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ДИФТОРИДА БОРА С КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ РАЗЛИЧНОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ В УСЛОВИЯХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

В.В. Либанов, А.А. Капустина, Н.В. Домбай, Н.П. Шапкин

Дальневосточный Федеральный университет, 690090, г. Владивосток, ул. Суханова, 8 E-mail: libanov.vv@dvfu.ru

В работе изучено взаимодействие ацетилацетоната дифторида кремнийорганическими соединениями различной функциональности. В качестве кремнийорганических соединений рассматривались производное трифункционального фенилсилантриола полифенилсилсесквиоксан $(C_6H_5SiO_{1.5})_n$ дифункциональный $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ монофункциональный дифенилсиландиол трифенилсиланол $(C_6H_5)_3SiOH$ и не содержащий гидроксил октафенилпентацикло $[9,51,1^{3,9},1^{5,15},1^{7,13}]$ октасилоксан (Кубан Ph_8T_8). гидроксильных групп

Механохимическую активацию проводили в планетарной мономельнице «Pulverisette 6» при рабочей частоте $10~\Gamma$ ц и соотношением массы насадки к массе полезной загрузке 1,8. Исходное соотношение Si/B во всех синтезах равнялось 1:1. Время активации -3 минуты.

Полученные соединения исследовались методами ЯМР 19 F, 11 B, 29 Si — спектроскопии, рентгенофазового и элементного анализов, хроматомасс-спектрометрии, гельпроникающей хроматографии.

В результате взаимодействия ацетилацетоната дифторида бора с ПФС было получено полимерное вязко-текущее вещество желтого цвета, элементарное звено которого формуле [(PhSiFO)OBAcAc]_n. При взаимодействии ацетилацетоната дифторида бора с дифенилсиландиолом получен димер, отвечающий формуле [(Ph₂SiOF)OBFAcAc]₂. Ряд мономерных соединений был получен в результате взаимодействия ацетилацетоната дифторида бора с трифенилсиланолом. Методом ГЖХ было достоверно установлено наличие шести соединений: 1,3-дифтор-1,1,3,3тетрафенилсилана, тетрафенил)-дисилоксана, трифенилфторсилана, трифенилформилсилана, трифенилового эфира муравьиной кислоты, борной кислоты. Расщепление силоксановой связи в кубане под действием ацетилацетоната дифторида бора не происходило. Было сделано предположение, что это связано с отсутствием воды либо гидроксильных групп. При введении в реакцию рассчитанного количества воды, реакция прошла успешно с образованием полимерного соединения, элементарное

Показано, что значительное влияние на характер процесса оказывает не только радикал фтора, образующийся в результате механохимической активации ацетилацетоната дифторида бора, но и гидроксо-радикал, образующийся как при активации кремнийорганического соединения, так и при активации молекул воды. Последний факт объясняет изменение характера продуктов, получающихся при использовании кремнийорганических соединений различной функциональности.

звено которого имеет формулу [(PhSiFO)BOAcAc]_n.

ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF MAGNESIUM PORPHINE. DIFFERENT POLYPORPHINE STRUCTURES WITH VARIOUS CENTRAL IONS

K. V. Lizgina¹, D. V. Konev², M. A. Vorotyntsev^{1,2}

¹Lomonosov Moscow State University, Faculty of Fundamental Physical Chemical Engineering, ² IPCP RAS, Russia <u>e-mail</u>: ks09@inbox.ru

Due to unique chemical and physicochemical properties porphyrin systems have been attracting much attention during the last decades [1]. A special area of this research activity is represented by polymers on the basis of porphyrin monomer units which are immobilized in the form of electroactive films on the surface of solid electrodes for their subsequent use as electrocatalysts and sensors.

During the last years first representatives of a new family of such electroactive materials were obtained. They consist of monomeric metalloporphine units, MP, M = Mg(II), connected by single meso-meso bonds ("poly(metallo)porphines of magnesium of type I", pMP-I) [2] or three (meso-meso and two β - β) bonds ("poly(metallo)porphines of magnesium of type II", pMP-II) [3].

In the actual study new members of popy(metallo)porphine family have been synthesized, in which the central ion, Mg(II), in the starting polymer of type I, pMgP-I, was replaced by other cations [4]. During the first stage the Mg(II) cation of each monomer unit was exchanged by two protons so that the "free-base polyporphine" has been obtained for the first time. Then, the remetallation stage was carried out, via the substitution of these protons by Zn(II) or Co(II) cations. At the last stage all novel polymers were subjected to the electrochemical oxidation, with their transformation from those of type I, pMP-I, into the corresponding poly(metallo)porphines of type II, pMP-II.

Properties of these new polymers were studied by means of various spectroscopic and electrochemical methods. Cobalt-containing polymeric films on the surface of the electrodes were tested in the reaction of oxygen electroreduction in neutral and alkaline solutions.

- 1. Kadish K.M. et al (ed.). The Porphyrin Handbook. Academic Press, vols. 1–20 (2000).
- 2. M.A. Vorotyntsev, D.V. Konev, D.V. Devillers, C.H. Bezverkhyy et al. Electrochim. Acta. 55 (2010) 6703-6714
- 3. M.A. Vorotyntsev, D.V. Konev, D.V. Devillers, C.H. Bezverkhyy et al. Electrochim. Acta. 56 (2011) 3436-3442
- 4. D. V. Konev, C. H. Devillers, K. V. Lizgina et al. Electrochim. Acta, 122 (2014) 3-10.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С УЧАСТИЕМ О-ИМИНОСЕМИХИНОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ОЛОВА(IV), СОДЕРЖАЩИХ *ТРЕТ*-БУТИЛЬНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

Л. Б. Ваганова^а, <u>О. С. Лизякина</u>^а, Е. А. Смирнова^а, М. Г. Чегерев^b, А. В. Пискунов^b, Д. Ф. Гришин^а

^а Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, корп. 5, Нижний Новгород, Россия; ^b Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, Россия. E-mail: oksana.94.02@mail.ru

Синтез полимерных продуктов с заданным комплексом свойств и характеристик в настоящее время является одним из приоритетных направлений развития химии высокомолекулярных соединений. Важная роль в развитии этого направления принадлежит разработке новых высокоэффективных инициирующих систем и композиций на основе комплексов металлов. В частности ранее нами было показано, что комплекс олова(IV) на основе 4,6-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-о-иминобензохинона способен инициировать и регулировать процессы полимеризации метилметакрилата (ММА), бутилметакрилата и стирола [1, 2].

Целью данной работы явилось изучение влияния различных по строению о-

иминосемихиноновых комплексов олова(IV), содержащих *трет*-бутильные заместители, на процессы полимеризации MMA.

Установлено, что в интервале 70-90°C комплексы 1-3 эффективно достаточно инициируют процесс полимеризации MMA. Так, при введении полимеризующуюся систему 0.1 мол.% комплексов 1-3 выход полимера достигает ~ 80%. При этом наблюдается линейное возрастание среднечисленных ММ полимера с увеличением степени превращения ММА. Коэффициенты полидисперсности $(K\Pi)$ синтезированного полиММА изменяются в пределах от 1.3 до 4.0. В случае 4 предельная конверсия мономера не превышает ~ 10%.

1:
$$R^1=R^2=Me$$
, $R^3=H$
A
2: $R^1=R^2=Et$, $R^3=H$
3: $R^1=R^2=Pr^i$, $R^3=H$
4: $R^1=R^3=Bu^t$, $R^2=H$

Bu^t

Bu^t

Sn Bu^t2 Cl

 R^2

Интересно, что при полимеризации ММА, инициируемой

ДАК при температурах 70-90°С, введение любого из комплексов **1-4** приводит к увеличению времени синтеза, необходимого для достижения высоких степеней превращения. При этом наблюдается пропорциональное возрастание среднечисленных ММ полиММА с ростом конверсии, а также достаточно низкие КП образцов полиММА (например, 1.40-1.66 при использовании комплекса **3**). Показано, что полиММА, полученный с участием *о*-иминосемихиноновых комплексов олова(IV) **1-4**, способен к реинициированию полимеризации ММА и стирола.

Полученные результаты свидетельствую о протекании полимеризации ММА с участием комплексов **1-4** в режиме обратимого ингибирования. При этом инициирующая и регулирующая способность *о*-иминосемихинонов олова(IV) с *трет* бутильными заместителями определяется строением редокс-активного лиганда.

- [1] Ваганова Л.Б. и др. // Доклады Академии наук. 2012. Т.447. №6. С.634.
- [2] Ваганова Л.Б. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. №3. С.740.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №14-03-00064 и №14-03-31032).

РЕАКЦИЯ БИС(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)АМИДА НАТРИЯ С ГАЛОГЕНБЕНЗОЛАМИ

А. В. Лис, И. П. Цырендоржиева, В. И. Рахлин, М.Г. Воронков

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д.1, 664033, Иркутск, Россия E-mail: aleksius89@yandex.ru

Нами было показано, что бромбензол реагирует с бис(триметилсилил)амидом натрия через промежуточное образование бенз-ина, приводя к образованию смеси N,N-бис(триметилсилил)анилина (1) и продукта перегруппировки с 1,3-миграцией триметилсилильной группы от атома азота к атому углерода в *орто*-положение бензольного кольца — N,2-бис(триметилсилил)анилина (2) [1].

С целью выяснения механизма и движущей силы миграции триметилсилильной группы было различных факторов протекание изучено влияние на бис(триметилсилил)амидов щелочных металлов (Me₃Si)₂NM с галогенбензолами PhX: природы атома галогена (X = F, Cl, Br) и атома металла амида (M = Li, Na), концентрации и соотношения реагентов, температуры, полярности растворителя (толуол, ТГФ), добавок гексаметилдисилазана. На основании анализа полученных результатов предложен наиболее вероятный механизм протекания данной реакции. Неожиданно было обнаружено, что иодбензол, в отличие от других галогенбензолов, реагирует с бис(триметилсилил)амидом натрия иначе. В ТГФ реакция протекает с образованием двух продуктов - (1) и 2-иод-N,N-бис(триметилсилил)анилина (3):

$$(Me_{3}Si)_{2}NNa + \underbrace{ \begin{array}{c} I \\ \hline \\ \hline \\ \hline \\ \end{array} } \underbrace{ \begin{array}{c} N(SiMe_{3})_{2} \\ \hline \\ \end{array} } \underbrace{ \begin{array}{c} N(SiMe_{3})_{2} \\ \hline \\ \end{array} } \underbrace{ \begin{array}{c} I \\ \hline \\ \\ \hline \\ \end{array} }$$

Аналогичная реакция в среде толуола неожиданно приводит к образованию смеси трех продуктов – 1, 3 и N,N-бис(триметилсилил)бензиламина (4):

Предложен механизм данной реакции, включающий в себя образование бенз-ина и распад соответствующих промежуточно образующихся иодатных комплексов.

1. А.В. Лис et al. ЖОрХ. 2013, 49(10), 1473-1475.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации НШ-3649.2014.3.

THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY OF STRUCTURAL ELEMENTS OF MACROMOLECULAR POLYIMIDE BRUSHES WITH POLYMETHACRYLATE SIDE CHAINS

L.S. Litvinova, I.P. Lezin, T.K. Meleshko, A. V. Kashina, L. V. Vinogradova, A.V. Yakimansky

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bolshoi pr. 31, 199004, Saint-Petersburg, Russia
E-mail: Larissa Litvinova@hotmail.com

The critical mode of chromatography of macromolecules is a specific separation regime on the boundary between exclusion and adsorption regimes that is based on the system properties in the vicinity of the critical adsorption point. Under this mode, macromolecules are no more separated according to their sizes, and this makes it possible to study various types of their structural and topological heterogeneities as well as to determine the distribution of different types of functional groups in macromolecules.

We used adsorption chromatography at the critical conditions (ACCC) for the analysis of polymethylmethacrylate (PMMA) and poly(tert-butylmethacrylate) (PTBMA) side chains cleaved from polyimide (PI) regular PI-graft-PMMA and PI-graft-PTBMA molecular brushes synthesized via atom transfer radical polymerization (ATRP) of methacrylates by polyimide multicenter macroinitiators. PMMA and PTBMA side chains were cleaved by means of alkaline hydrolysis of the PI backbone, and, therefore, they had to contain one terminal COOH group, and might also have one OH group at the opposite chain end. It could not be excluded beforehand that cleaved chains also contain a certain amount of non-terminal methacrylic acid units if the alkaline hydrolysis of the PI backbone would be accompanied by a partial hydrolysis of ester groups of PMMA and PTBMA side chains. Therefore, a careful analysis of molecular-weight characteristics of side chains and distributions of functional groups in side chains was necessary in order to verify a controlled character of the ATRP process of the synthesis of polyimide brushes and to prove that middle units of cleaved side chains remain intact under the alkaline hydrolysis of the PI backbone.

To this aim, mobile phases were composed in which either adsorption or exclusion regimes or ACCC are realized for 1) commercial PMMA and PTBMA homopolymers, containing neither COOH nor OH terminal functional groups, and 2) PMMA and PTBMA cleaved side chains with one or more polar terminal groups and possibly some middle COOH groups. It was shown that both PMMA and PTBMA cleaved side chains are functionally polydisperse (contain different sets of end functional groups), however, there are no carboxylic groups in their middle units. Temperature dependences of retention factors at the critical conditions are determined for the studied PMMA and PTBMA polymers and their thermodynamic sorption characteristics are determined.

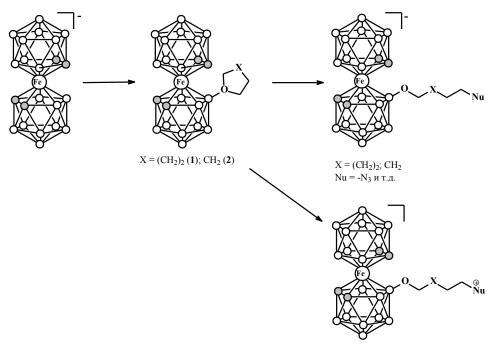
The work is supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant 14-03-31809-mol-a).

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БИС(1,2-ДИКАРБОЛЛИД)ЖЕЛЕЗА)

И. А. Лобанова, В. И. Брегадзе, И. Д.Косенко, А. А.Семиошкин, И. В.Ананьев

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: lobanova@ineos.ac.ru

Ранее был описан синтез парамагнитного комплекса 3,3'-Fe $(8\text{-O}(CH_2CH_2)_2\text{O-1},2\text{-}C_2B_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-}C_2B_9\text{H}_{11}).^1$ Мы синтезировали новые оксониевые парамагнитные производные бис(1,2-дикарболлид)железа (1, 2). Данные соединения являются перспективными для синтеза разнообразных как анионных, так и зарядкомпенсированных производных бис(1,2-дикарболлид)железа.



 $X = CH_2O$, $(CH_2)_2$; CH_2 $Nu = \phi$ осфино- (н-р $(Ph_2PCH_2-)_2)$ и аминогруппы

Мы также представляем синтез новых конъюгатов бис(1,2-дикарболлид)железа с производными дезоксиаденозина.

1. J. Plešek, B. Grüner, J. Macháček, I. Císařová, J. Čáslavský, J. Organomet. Chem., 2007, 692, 4801.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00042, 13-03-00581).

(ГАЛОГЕНИД)МЕТАЛЛАКАРБОРАНЫ: СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Д. А. Логинов, А. О. Белова, М. М. Виноградов, А. Р. Кудинов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: dloginov@ineos.ac.ru

Циклопентадиенильные комплексы родия и иридия $[Cp*MCl_2]_2$ проявляют высокую каталитическую активность в процессах окислительной C-H активации органических соединений. Нами были синтезированы родственные галогенидные комплексы на основе карборановых лигандов различных типов. В частности, реакции циклооктадиеновых производных $(\eta-1-{}^tBuNH-1,7,9-C_3B_8H_{10})M(cod)$ с галогенами привели к димерным трикарболлидным комплексам $\mathbf{1}$, имеющим closo-структуру. Напротив, при взаимодействии дикарболлидных производных $(\eta-9-SMe_2-7,8-Me_2-7,8-C_2B_9H_8)M(cod)$ с галогеноводородными кислотами были получены мономерные pseudocloso-металлакарбораны $\mathbf{2}$. В последнем случае реакции сопровождаются разрывом полиэдрической C-C связи.

Металлакарбораны 1 и 2 катализируют реакцию окислительного сочетания бензойной кислоты с дифенилацетиленом с образованием 1,2,3,4-тетрафенилнафталина в качестве единственного продукта. Максимальный выход был достигнут в случае трикарболлида $[(1-{}^{t}BuNH-1,7,9-C_{3}B_{8}H_{10})RhI_{2}]_{2}$ и составил 57%. В роли сокатализаторов (необходимых для регенерации катализатора) были использованы $Cu(OAc)_{2}$ (для комплексов Rh) и $Ag_{2}CO_{3}$ (для комплексов Rh) и $Cu(OAc)_{3}$ (для комплексов Rh) и $Cu(OAc)_{4}$ (для комплексов Rh) и $Cu(OAc)_{5}$ (для комплексов Rh) и $Cu(OAc)_{6}$ (для комплексов Rh) и $Cu(OAc)_{7}$ (для комплексов Rh) и Rh

- 1. G. Song et al. Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 3651-3678.
- 2. D. A. Loginov et al. Inorg. Chem. Commun. 2011, 14, 313-315.
- 3. M. M. Vinogradov et al. J. Organomet. Chem. 2013, 738, 59-65.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН (П-8).

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ФОТОХРОМИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИМАНТРЕНА

<u>Лойм Н. М.</u>, Езерницкая М. Г., Стрелкова Т. В., Келбышева Е. С., Локшин Б. В., Борисов Ю. А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail:Loim@ineos.ac.ru

В последнее время значительное развитие получило изучение металлоорганических фотохромных систем. Так, нами недавно было продемонстрировано интересное фотохимическое поведение монозамещенных монофункциональных производных цимантрена, содержащих карбаматную, амидную, кетонную и иминную группы, дающие двухкомпанентные фотохромные системы с высокими квантовыми выходами. Также нами было найдено, что наиболее эффективными и стабильными являются трехкомпанентные фотохромные системы основе на монозамещенных бифункциональных производных цимантрена, содержащих помимо описанных выше олефиновые и пропаргильные фрагменты. В данной работе представлены результаты исследования фотохимического поведения этих соединений методами ИК-, ЯМР-, УФ-Дикарбонильные спектроскопии. хелатные комплексы обладают термодинамической и кинетической стабильностью в растворах. В присутствии СО в реакционной смеси реализуются обратимые фотохромные системы. Так при УФоблучении бледно-желтых растворов исходных соединениях происходит резкое изменение окраски. В ходе темновой реакции окраска возвращается к исходной. Многие из этих фотохромных систем выдерживают несколько циклов цветовых переходов без изменения спектральных параметров. Обмен лигандов у атома Мп в производных цимантрена и родственных комплексах может проходить либо по ассоциативному, либо диссоциативному механизму. С целью установления пути взаимодействия ряда дикарбонильных хелатов с монооксидом углерода в работе изучена кинетика их реакций в темноте. Оказалось, что во всех случаях скорость исчезновения хелата при эквимолекулярных количеств реагентов описывается уравнением 1-ого порядка с величиной R^2 не меньше 0.999. Данные кинетики указывают, что стадией определяющей скорость термической реакции хелатов с СО является раскрытие хелатного цикла по связи Mn - n или π-донор с образованием дикарбонильного Экспериментальные сольватированного комплекса. данные подтверждаются результатами расчетов DFT методом.

Рис. 1. Стадия, определяющая скорость темновой реакции

- 1. L.N. Telegina et al. Eur. J.Inorg. Chem. 2009, (24) 3636-3643.
- 2. E.S. Kelbysheva et al. Organometallics 2011, (30) 4342–4353.
- 3. Е.С. Келбышева et al. Изв. Акад. Наук, Сер. Хим., 2013, (9) 2083-2085

Работа выполнена при финансовой поддержке Программ Президиума РАН П-8 и OX-1.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ТРИ-*H*-БУТИЛБОР – *П*-ХИНОН В СТАТИСТИЧЕСКОЙ И БЛОК-СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

<u>Д. В. Лудин^а</u>, Ю. Л. Кузнецова^а, С. Д. Зайцев^а

^aНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, д. 23, 603950, Нижний Новгород, Россия E-mail: dymass@rambler.ru

В последние годы наблюдается повышенный интерес к способам проведения (со)полимеризации, позволяющих одновременно контролировать молекулярную массу и состав сополимеров.

Одним из таких способов является использование каталитической системы три-*н*-бутилбор (ТНББ) – *п*-хинон, направляющей процесс (со)полимеризации стирола и ММА по псевдоживому механизму [1, 2]. Ранее было установлено, что ПС-макроинициаторы на базе 2,3-диметилбензохинона-1,4 и нафтохинона-1,4 проявляют высокую реакционную способность в пост-полимеризации [2], а также блок-сополимеризации с ММА. Аналогом таких ПС-макроинициаторов является ПММА-макроинициатор на базе дурохинона (ДХ), проявляющий высокую активность в пост-полимеризации. В процессе синтеза макроинициатора продукты присоединения ПММА-радикалов по С=С связи ДХ, приводящие к образованию "мертвого" полимера, по данным УФ-спектроскопии, присутствуют лишь в следовых количествах.

Полученный ПММА-макроинициатор был охарактеризован методами ГПХ и МАЛДИ. Блок-сополимеризация, инициированная 5 и 20 мас.% ПММА-макроинициатором, протекает до умеренных конверсий, $M_{\rm n}$ линейно повышается с ростом глубины превращения.

Совместная полимеризации стирола и ММА, инициированная 0.1 мол.% ДАК в присутствии 0.25 мол.% ДХ, 0.8 мол.% ТНББ, протекает с высокой скоростью, которая увеличивается с повышением мольной доли ММА в мономерной смеси. Во всем интервале составов $M_{\rm n}$ линейно повышается с конверсией, при этом большие значения $M_{\rm n}$ достигаются в смесях, обогащенных ММА, однако значения $M_{\rm w}/M_{\rm n}$ в этом случае могут достигать ~1.8. Более узкодисперсные сополимеры образуются в смесях, обогащенных стиролом. Состав сополимеров и диадно-триадный состав определяли по ЯМР-спектрам. Константы сополимеризации в присутствии ТНББ – ДХ, рассчитанные нелинейным методом наименьших квадратов, составили $r_{\rm S} = 0.66$, $r_{\rm MMA} = 0.59$.

- 1. V. A. Dodonov et al. Russ. Chem. Bull. 2007, 56(6), 1162-1166.
- 2. Yu. L. Kuznetsova et al. Polym. Sci. B. 2012, 54(9-10), 434-445.

1,1,3,3-ТЕТРАХЛОРДИОРГАНИЛДИСИЛОКСАНЫ

С. В. Басенко, А. А. Майлян

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1; E-mail: sv basenko@irioch.irk.ru

Выход 1,1.3,3-тетрахлордифенилдисилоксана при попытке получения его частичным гидролизом фенилтрихлорсилана в среде метилэтилкетона при температурах от 20 °C до - 70 °C составляет 5 - 20%, а в среде ацетона 15% [1]. Схожие результаты получены при гидролизе трихлорсилана. Выход 1,1.3,3-тетрахлордисилоксана не превышает 5-10% [2].

Высокий выход (до 75%) 1,1.3,3-тетрахлордифенилдисилоксан наблюдается только в условиях гидролитической конденсации фенилтрихлорсилана в парообразном состоянии (смесь перегретого водяного пара с азотом) при температуре 200-203 °С [1] или вдувание смеси паров воды и 1,4-диоксана в кипящий фенилтрихлорсилан при давлении в 3.3 килопаскаля [3]. Экстремальные условия данного метода синтеза очевидны.

Нами разработан новый эффективный подход к синтезу симметричных α , ω -тетрахлор-1,3-диорганилдисилоксанов Cl_2RSi -O-SiRCl $_2$, с выходом 53 - 91 %. Он основан на взаимодействии 3-4 кратного избытка соответствующего диорганилдихлорсилана $RSiCl_3$ с диметилсульфоксидом в среде органического растворителя (гексан, бензол, толуол, диоксан и др.). Реакция протекает при 0° С в течение 2-3 часов по схеме:

$$2 \text{ RSiCl}_3 + \text{Me}_2\text{S=O} \xrightarrow{0^{\circ}\text{C}, 3 \text{ y}} \text{Cl-Si-O-Si-Cl} + \text{ClCH}_2\text{SMe} + \text{HCl}$$

$$R = \text{ClCH}_2, \text{ Me, Et, Vin, Ph.}$$

$$53-91 \%$$

Выявлена зависимость выхода и состава продуктов реакции от соотношения и природы используемого растворителя и реагентов. Так, при соотношении 1:4-1:2 объема растворителя по отношению к суммарному объему органилтрихлорсилана и диметилсульфоксида, выход целевого продукта не превышает 30-40%, однако существенно возрастает при соотношениях 1:1. Основными побочными продуктами синтеза являются циклические органил(хлор)силоксаны [R(Cl)SiO]_n R = ClCH₂, Me, Et, Vin, Ph, n = 3-4. Последние, в основном, образуются, наряду с соответствующими гексаорганилсилсесквиоксанами, в реакциях органилтрихлорсилана RSiCl₃ с диметилсульфоксидом при мольном соотношении 1:1 или 2:1.

Предложен возможный механизм протекающих процессов с промежуточным образованием соответствующего лабильного органил(хлор)силанона.

- 1. К.А. Андрианов et al. *ДАН СССР*, 1969, **189**(1), 91-93.
- 2. R. West J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 1002-1003.
- 3. S. Ken-ichi et al. J. Organomet. Chem. 2007, 692(10), 2028-2035.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (HIII-3649.2014.3). Основные результаты получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования $CO\ PAH$.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАЗОЛОВ

А.В. Макаренков, В.А. Ольшевская, В.Н. Калинин

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия E-mail: olshevsk@ineos.ac.ru

Тетразолы находят широкое применение в различных областях, включая медицину, материаловедение, производство топлив и др. В медицине тетразолы используются как неклассические и метаболически стабильные аналоги карбоксильной группы или амидной связи. В синтетической органической химии тетразолы используются для получения других типов азотсодержащих гетероциклов.

Мы показали, что ацилирование 5-фенил-2H-тетразола 1 хлорангидридами карборанкарбоновых 2, 3 и карборанилуксусных 3-6 кислот, содержащих группу COCl при атоме бора или атоме углерода полиэдра с высокими выходами дает карборансодержащие тетразолы, в которых гетероцикл непосредственно связан с карборановым полиэдром 7, 8 или отделен от него метиленовым спейсером 9-11.

При УФ-облучении или при термолизе тетразолов 7-11 происходит их перегруппировка в карборансодержащие 1,3,4-оксадиазолы 12-16, сопровождающаяся выделением молекулярного азота. Оксадиазолы 14-16, содержащие метиленовый спейсер между гетероциклом и карборановым полиэдром, при действии 2,4-дихлоранилина 17 отщепляют воду и превращаются в соответствующие 1,2,4-триазолы $18-20^1$.

Другой подход, использованный нами для получения карборансодержащих тетразолов заключается в катализируемом кислотами алкилировании тетразола 1 бораллилкарборанами 21, 22:

Синтезированные карборановые тетразолы **23**, **24** при УФ-облучении взаимодействуют с этилакрилатом или акрилонитрлом, образуя соответствующие пиразолины, которые в условиях реакции ароматизуютя, превращаясь в ранее неизвестные карборансодержащие пиразолы **25-28** с хорошими выходами. 1. Ol'shevskaya V.A., *et. al. Polyhedron.* 2013, **51**, 235–242.

СИНТЕЗ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОЦЕНОВ

В.А. Ольшевская, А.В. Макаренков, В.Н. Калинин

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119991, Москва, Россия E-mail: olshevsk@ineos.ac.ru

Ферроцен является одними из наиболее исследованных металлорганических соединений и находит широкое применение при создании новых материалов, высокоактивных каталитических систем, а также в медицине 1 .

Наибольший интерес среди производных ферроцена представляют соединения, содержащие гетероциклические фрагменты. Одним из наиболее удобных подходов к синтезу пятичленных азотсодержащих гетероциклов является методология 1,3-диполярного [2+3]циклоприсоединения.

Мы использовали этот подход для получения ранее неизвестных карборанилферроценов. Этинилферроцен 1 легко взаимодействует с 1-азидометил-о-карбораном 2 в присутствии каталитических количеств ацетата меди(II) и с высоким выходом дает ранее неизвестный карборанилферроцен 3, в котором ферроцен и карборан связаны посредством 1,2,3-триазольного спейсера:

Реакции моно- и ди-N- и О-пропаргильных производных ферроцена **4-7** с азидом **2** в условиях, аналогичных получению карборанилферроцена **3**, протекают легко с образованием соответствующих карборанилтриазолил ферроценов **8-11** с количественными выходами.

Пропаргильные производные 4-7 были получены из α -ферроценилмоно- и α,α '-ферроценилдиэтанолов по стандартным методикам. Данные 1 H, 11 B ЯМР и ИК-спектроскопии подтверждают структуру всех синтезированных соединений. Разработанный универсальный метод синтеза карборанилферроценов открывает широкие возможности для их практического применения.

- 1. P. Štěpnička, Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules, John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, England, 2008.
- 2. Ольшевская В.А. и др. ДАН, 2010, 434(3), 352-355.

3,5-BIS(ARYLIDENE)-4-PIPERIDONES MODIFIED BY PHOSPHONATE AND BISPHOSPHONATE GROUPS AS NOVEL ANTICANCER AGENTS

M. V. Makarov^a, E. Yu. Rybalkina^b, and V. K. Brel^a

^aA. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilova str. 28, Moscow, 119991 Russia

bInstitute of Cancerogenesis, N. N. Blokhin Cancer Research Centre, Russian Academy of Medicinal Sciences, Kashirskoe sh. 24, Moscow, 115478 Russia E-mail: mmak78@yandex.ru

3,5-Bis(arylidene)-4-piperidones are known as compounds having pronounced antitumor activity due to the presence of the dienone pharmacophore in their structure, while demonstrating low acute toxicity. Although the mechanism of their anticancer activity is not completely understood, it was suggested that they are capable of alkylating intracellular thiols without affecting nitrogen-containing nucleophiles, such as nucleotides and nucleic acids. Biological properties of 3,5-bis(arylidene)-4-piperidones can be modified by varying aromatic substituents or groups at the piperidone nitrogen atom. In our research, we are trying to take advantage of using phosphorus-containing moieties to enhance antitumor activity of these compounds, to improve their pharmacological properties, such as solubility and bioavailability, and to provide novel drug candidates with better selectivity towards certain tissues.²⁻⁴

Ar
$$P(O)(OEt)_2$$
 $X = O \text{ or } OCH_2CH_2O$ $X = CH_2O$ $X = CH_2$

In the present work, approaches to novel 3,5-bis(arylidene)-4-piperidones 1 and 2 containing phosphonate or bisphosphonate residue connected with the piperidone moiety by means of different linking groups (LG) were elaborated. Synthetic procedures differed depending on the linking group type.

In vitro evaluations of compounds 1 and 2 for cytotoxicity towards several human cancer cell lines (Caov3, A549, PC3, and KB3-1) revealed their high activity, with IC $_{50}$ values ranging from 2.0 to 10 μ M for the most potent representatives.

- 1. U. Das et al. Curr. Med. Chem. 2009, 16, 2001-2020.
- 2. M. V. Makarov et al. Eur. J. Med. Chem. 2010, 45, 992-1000.
- 3. E. S. Leonova et al. Eur. J. Med. Chem. 2010, 45, 5926-5934.
- 4. M. V. Makarov et al. Arch. Pharm. Chem. Life Sci. 2012, 345, 349-359.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research under Grant no. 14-03-00687.

ГРЕБНЕОБРАЗНЫЕ ЖК СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ЦИКЛОЛИНЕЙНЫЕ МЕТИЛСИЛОКСАНОВЫЕ СОПОЛИМЕРЫ

А. В. Тальдрик, Н. В. Чижова, Н. Н. Макарова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: nmakar@ineos.ac.ru

Гребнеобразные ЖК полимеры привлекают внимание исследователей как материалы, проявляющие нелинейно-оптические свойства, системы для записи информации. Данная работа посвящена гребнеобразным ЖК ЦЛ метилсилоксановым сополимерам. Отличительной особенностью этих соединений является возможность получения стереорегулярных ЦЛ сополимеров. На основе транс- и цис- дифункциональных соединений **1a,b** и **2a,b** реакцией гетерофункциональной поликонденсации (ГФК) с метилвинилдихлорсиланом и метилдихлорсиланом получены стереорегулярные сополимеры синдио- и изотактического строения **3a-d**, **4a,6**. Методами ДСК, ПОМ и РСА изучено фазовое поведение и тип упаковки ЦЛ сополимеров. Обнаружено, что образуются как аморфные, так и кристаллические сополимеры.

Реакцией гидросилилирования сополимеров **3a,b,c,d**, **4a,b** с мезогенными соединениями различного дизайна в присутствии катализатора Карстеда синтезированы гребнеобразные стереорегулярные ЦЛ метилсилоксановые сополимеры и методами ДСК, ПОМ, РСА исследованы их свойства ^{1,2}.

Введение жесткого алифатического спейсера не всегда обеспечивает образование ЖК состояния, в то время как введение дополнительной тетраметилдисилоксановой развязки приводит к образованию ЖК полимеров. Увеличение количества мезогенных групп в звене сополимера повышает температуры и энтальпии фазовых переходов, а так же интервал существования ЖК фазы. Сополимеры с тремя цианобифенильными мезогенными группами в звене 13, 14 обладают полимезоморфизмом, а с хиральными мезогенными группами образуют SmC* фазу в широком интервале температур.

1.A.I.Buzin at al. Liquid crystals 2012, 39(1),133-147.

2. A.V.Tal'drik at al. Mendeleev.commun. 2014, 24, 58-60.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума П-8.

ВЛИЯНИЕ АРХИТЕКТУРЫ СИЛОКСАНОВОЙ МАТРИЦЫ НА ПОЛИМОРФИЗМ И ТИП УПАКОВКИ В ЖК ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Н.Н. Макарова, И.М.Петрова, А.В.Казначеев

Институт элементоорганических соединений им.А.Н.Несмеянова РАН, ул.Вавилова, д.28, 119991, Москва, Россия E-mail: nmakar@mail.ru

Ранее нами сообщалось, что стереорегулярные органоциклосилоксаны разного дизайна являются удачными модельными соединениями для изучения ЖК свойств в зависимости от размера циклосилоксана (ЦС), положения и количества мезогенных групп относительно ЦС. Было установлено, что тип упаковки в ЖК состоянии и полиморфизм ЖК ЦС зависит от структуры ЦС, положения мезогенных групп относительно плоскости ЦС и их количества 1,2. С другой стороны циклолинейные (ЦЛ) полиорганосилоксаны формируют разные типы упаковок макромолекул в массе и пленках в зависимости от дизайна звена полимера³. Эти системы являются привлекательными модельными структурами для получения на их основе гребнеобразных ЖК полимеров и исследования влияния типа упаковок исходных полимерных матриц на свойства ЖК ЦЛ полимеров. Реакцией гетерофункциональной поликонденсации дихлорметил(винил)циклотетра(гекса)силоксанов с дигидроксиметил(винил)циклотетра(гекса)силоксанами синтезированы ЦЛ полиметил(винил)силоксаны с содержанием винильных групп в звене от 2 до 6^{4,5}. Реакцией гидросилилирования ЦЛ полимеров с (4'-цианобифенил-4ил-11-тетраметилдисилоксил)ундеканоатом в присутствии катализатора Карстеда получены новые ЖК гребнеобразные ЦЛ полиметилсилоксаны со структурой звена 1-8:

$$\begin{bmatrix} \text{CH}_2 = \text{CH} & \text{O}(\text{Me}_2 \text{SiO})_n & \text{Mes} \\ \text{Si} & \text{Si} & \text{O}(\text{Me}_2 \text{SiO})_n & \text{Mes} \\ \text{O}(\text{Me}_2 \text{SiO})_n & \text{O} \end{bmatrix}_p \\ \begin{bmatrix} \text{Mes} & \text{O}(\text{Me}_2 \text{SiO})_n & \text{Mes} \\ \text{O}(\text{Me}_2 \text{SiO})_n & \text{O} \end{bmatrix}_p \\ \begin{bmatrix} \text{Mes} & \text{O}(\text{Me}_2 \text{SiO})_n & \text{Mes} \\ \text{Si} & \text{Me} & \text{O}(\text{SiO})_n & \text{Mes} \\ \text{O}(\text{SiO})_n & \text{$$

Методом ДСК и ПОМ исследовано влияние структуры звена ЖК ЦЛ (циклотетра-, циклогексасилоксанов) и содержания мезогенных групп на возникновение ЖК состояния. Найдено, что температуры и энтальпия всех фазовых переходов полимеров **3-8** повышаются с увеличениием количества мезогенных групп. Установлено, что положение двух мезогенных групп в $MesSiO_{1.5}$ или Mes(Me)SiO фрагментах в полимерах **3,5** не влияет на температуры фазовых переходов. Методом МУРР подтверждено, что межцепные расстояния (d₁) ЖК полимеров **1-8** уменьшаются от 59.0 до 44.0Å с увеличением количества мезогенных групп в звене независимо от размера метилциклосилоксана. Для полимеров **1,3,5** d₁ значительно меньше, чем для полимеров **2,4,6**, что свидетельствует о различиях в типе упаковок в ЖК состоянии.

- 1. Н.Н.Макарова и др. Изв.АН. сер.хим. 2003, 7, 1526-1536
- 2. Н.Н.Макарова. и др. Изв.АН. сер.хим. 2004, 9, 1902-1911.
- 3. Н.Н.Макарова и др.*Высокомол.соед*.1995,.**37A**(3),.375-393.
- 4. Н.Н.Макарова и др Высокомолек.coeд., 2007, 49A(11), 1915-1926
- 5. И.М.Петрова и др. Изв.РАН сер.хим., 2009, 3, 590-596.

СИНТЕЗ КРУПНОМАСШТАБНЫХ ГИБКИХ ЛИНЗ ФРЕНЕЛЯ МЕТОДОМ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

С. А. Чесноков^а, <u>О. Н. Мамышева</u>^а, Ю. В. Чечет^а, М. П. Шурыгина^а, А. Н. Конев^а, А. Е. Рубцов^б

^aИнститут металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, ул. Тропинина, д.49, 603950, Н. Новгород, ГСП-445, Россия E-mail: sch@iomc,ras.ru

⁶ООО «Пролайт», 603089, Нижний Новгород, Б.Панина, 9,27 E-mail: alexeyrubtsov@yandex.ru

Одной из областей применения жидких фотополимеризующихся композиций (ФПК) является копирование поверхностей с заданным рельефом. Очевидное преимущество такого способа перед другими заключается в высокой точности копирования микрорельефа. Кроме того, при необходимости получения крупномасштабных полимерных изделий со сложным рельефом копирование фотополимеризацией часто оказывается единственным способом достижения результата. Целью данной работы являлось изготовление гибких полимерных линз Френеля размером 0,5×0,3 м. Метод изготовления образцов заключался в копировании поверхности металлической матрицы при фотоотверждении налитой на неё жидкой ФПК. Для этого из металлической матрицы и силикатного стекла с демпферирующей прокладкой между ними с помощью струбцин собиралась форма. Затем в полость между металлической матрицей и стеклом заливалась фотополимеризующаяся композиция, форма герметизировалась, после чего сборка помещалась в осветительную установку и облучалась видимым светом. По завершении облучения форма разбиралась и извлекался готовый образец. Для создания полимерного материала линзы использованы диметакриловые эфиры полиэтиленгликолей, которые обеспечили гибкость полимера. Светопропускание полимера на длинах волн 440 и 700 нм составило 89.3 и 91.4 %, соответственно. В качестве металлических матриц использовали матрицы без рельефа размером 340×200 мм, матрицы с рельефом с рабочим полем 75×45 мм и матрица с рельефом размером 580×380 мм с рабочим полем 530×320 мм. Рельеф на матрице был выполнен методом лазерного выжигания. Соответственно, каждая бороздка матрицы имела свой микрорельеф, состоящий из неоднородностей размером 10 – 20 мкм, что резко увеличивало удельную площадь копируемой поверхности и адгезию фотополимера к матрице. Решение этой проблемы позволило получить полномасштабные гибкие полимерные образцы линзы Френеля с точным воспроизведением макро- и микрорельефа и рабочим полем 530×320 мм.

Работа выполнена при финансовой поддержке LG TCM и OOO «Пролайт» и гранта Президента РФ № НШ-271.2014.3.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ [70]ФУЛЛЕРЕНА БИСАРЕНОВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ХРОМА

<u>Г. В. Маркин</u>, С. Ю. Кетков, М. А. Лопатин, В. А. Куропатов, А. С. Шавырин, Г. А. Домрачев

ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, ул. Тропинина, д. 49, 603950, Нижний Новгород, Россия E-mail: mag@iomc.ras.ru

Бис(толуол)хром реагирует с (1'-(3-метокси-4-бутоксифенил)-2'-метилциклобута)-[3',4':1,2][70]фуллереном в растворе PhMe в инертной атмосфере при 293 K, образуя в осадке ион-радикальную соль (1'-(3-метокси-4-бутоксифенил)-2'-метилциклобута)-[3',4':1,2][70]фуллерид бис(толуол)хрома (1). Фуллерид 1 растворим в ТГФ. Спектральные данные указывают на димерное строение фуллерида 1 при 293 K (рис. 1). Исходный (1'-(3-метокси-4-бутоксифенил)-2'-метилциклобута)[3',4':1,2]-[70]фуллерен был получен УФ облучением C_{70} и бутилизоэвгенола в PhCl и очищен хроматографией на силикагеле.

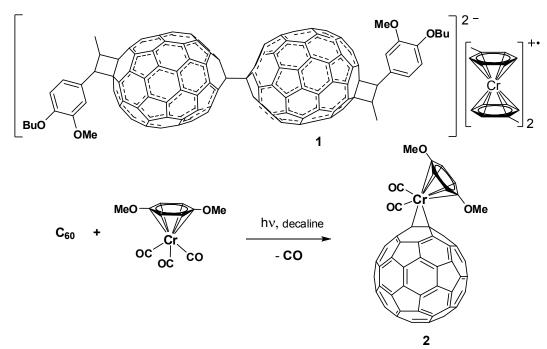


Рис. 1. Строение ион-радикальной соли **1** при комнатной температуре и реакция [60]фуллерена с 1,4-диметоксибензолхромтрикарбонилом

1,4-Диметоксибензолхромдикарбонил[60]фуллерен (2) получен УФ -облучением [60]фуллерена с 1,4-диметоксибензолхромтрикарбонилом в растворе декалина, в инертной атмосфере при 293 К (рис. 1) и очищен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (для элюирования был использован толуол). Соединение 2 представляет собой темно-зеленый кристаллический порошок неустойчивый на свету, не растворимый в гексане, растворимый в ароматических углеводородах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00891, 13-03-00542) и при поддержке проекта № 14-13-00842.

НОВЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ МЕТАТЕЗИСА ОЛЕФИНОВ

С.М. Масоуд^{а,b}, А.К. Маилян^а, С.Н. Осипов^а, П. Диснёф^b, К. Бруно^b

^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия ^bUMR 6226-CNRS-Université de Rennes 1, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042, Rennes cedex, France E-mail: skh.masoud@gmail.com

В течение последнего десятилетия метатезис олефинов, как важный метод образования новых углерод-углеродных связей, стал одной из наиболее динамично развивающихся областей органической химии. В настоящее время активно разрабатываются новые катализаторы, обладающие более высокой термической стабильностью, каталитической активностью и селективностью. 2

Нами разработан эффективный метод синтеза новых рутениевых карбеновых комплексов с CF_3 -содержащими N-гетероциклическими лигандами для оценки как стерического, так и электронного влияния акцепторных CF_3 -групп на их каталитическую активность.

$$F_{3}C \xrightarrow{N N-Mes} F_{3}C \xrightarrow{N N-Mes} F_{3}C \xrightarrow{N N-Mes} CI \xrightarrow{Ru-Cl} Ph CI \xrightarrow{N N-Mes} F_{3}C \xrightarrow{N N-Mes}$$

В работе будет представлен синтез новых Ru-комплексов, а также приведены результаты исследования их каталитической активности.

- 1. R. H. Grubbs, Handbook of Metathesis, Wiley VCH, Weinheim, 2003.
- 2. G. C. Vougioukalakis et al. Chem. Rev., 2010, 110(3), 1746-1787.

НОВЫЕ КАЛИКС[4]ПИРИДИНЫ НА ОСНОВЕ ТИОФОСФОРИЛИРОВАННОГО БЕНЗАЛЬДЕГИДА

В. И. Матвеева, И. Р. Князева, А. Р. Бурилов, М. А. Пудовик

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, ул. Акад. Арбузова, д.8, 420088, Казань, Россия E-mail: ihazieva@mail.ru

С целью синтеза новых фосфорсодержащих макроциклов — каликс[4] пиридинов мы изучили реакцию тиофосфорилированного производного *пара*-гидроксибензальдегида 1 с гидрохлоридом 2,6-дигидроксипиридина 2. Конденсация была проведена в различных экспериментальных условиях: в хлороформе в присутствии трифторуксусной кислоты (путь a) и среде этанол, вода, концентрированная соляная кислота (путь b).

Применение жестких реакционных условий (длительное кипячение) обусловлено низкой реакционной способностью гидрохлорида 2,6-дигидроксипиридина. Интересно, что проведение реакции в протонодонорной среде (этанол/вода) в присутствии концентрированной соляной кислоты приводит к образованию смеси *rccc*- и *rctt*-изомеров 3 и 4, имеющих конформации *конус* и *кресло*, соответственно, а смена растворителя и катализатора на хлороформ и трифторуксусную кислоту приводит к стереоселективному образованию единственного *rccc*-изомера каликс[4]пиридина в конформации *конус* 3.

Необходимо отметить, что в литературе известны единичные примеры образования циклических тетрамеров при взаимодействии гидрохлорида 2,6-дигидроксипиридина с некоторыми альдегидами и ацеталями в кислых средах [1-3].

- 1. Th. Gerkensmeier et al. Chem. Eur. J., 2001, 7(2), 465-474.
- 2. Th. Gerkensmeier et al. Eur. J. Org. Chem., 2002, 13, 2120-2125.
- 3. А. Р. Бурилов *и др. Изв. АН Сер. Хим.*, 2007, **56**(2), 364–366.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00191-а).

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БЕТА-ДИКЕТОНАТОВ ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ

В. Д. Махаев, Л. А. Петрова, Л. А. Коршунова

Институт проблем химической физики РАН, пр-т Академика Семенова, 1, 142432, г. Черноголовка Московской обл., Россия E-mail: vim@icp.ac.ru

Бета-дикетонаты металлов платиновой группы находят широкое применение в качестве компонентов каталитических систем и как прекурсоры для получения нанесенных катализаторов, а также тонких пленок металлов, используемых в современной электронике [1 - 3]. Указанные соединения получают взаимодействием солей соответствующих металла и бета-дикетона в растворе [4].

В настоящее время большой интерес вызывают процессы взаимодействия твердых исходных компонентов в отсутствие растворителя. Для ускорения таких процессов во многих случаях используется метод механической активации, приводящий к смешению реагентов на молекулярном или кластерном уровне и их последующему взаимодействию. Твердофазный механохимический синтез позволяет получать несольватированные продукты и привлекателен с точки зрения экологии [5].

В ходе систематических исследований возможностей разработки твердофазных механохимических методов синтеза комплексных соединений переходных металлов изучено влияние условий механического воздействия (соотношение реагентов, длительность активации) и последующей термической обработки на физико-химические свойства систем «соль бета-дикетона — соль металла платиновой группы» (соли металлов - $PdCl_2$, $RhCl_3$; бета-дикетоны — гексафторацетилацетон, трифторацетилацетон, тетраметилгептандион). Механически активированные смеси на разных стадиях активации изучены методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, комплексного термического анализа (ДТА, ДТГ, ТГ).

Найдено, что механическое воздействие на указанные системы с последующим прогревом активированных смесей приводит к образованию соответствующих бетадикетонатов палладия и родия. Выявлены некоторые общие закономерности протекания твердофазных реакций в изученных системах, в частности, возможность проведения взаимодействия компонентов активированных смесей в автотермическом режиме.

Разработаны способы препаративного механохимического синтеза бета-дикетонатов палладия и родия, позволяющие сократить длительность процесса и исключить использование растворителей в синтезе.

- 1. M. Lashdaf et al., Applied Catalysis A, 2003, **241** (1), 51 63.
- 2. P. Serp et al., Chem. Rev., 2002, 102 (12), 3085-3128.
- 3. N. B. Morozova et al., J. Phys IV France, 2001, 11, Pr3-609 Pr3-615.
- 4. A. R. Siedle, in Inorg. Synth., (ed. A.P. Ginsberg), 1990, 27, 317 321.
- 5. Е.Г. Аввакумов, *Механические методы активации химических процессов*. Новосибирск: Наука, 1986. 297 с.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ. АНАЛИЗ СОСТАВА МИКРОФАЗ И РЯДА СВОЙСТВ СМЕСЕЙ

Т.А. Мацеевич, М.Н. Попова, А.А. Аскадский

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: tmats@rambler.ru

Предложена расчетная схема для прогнозирования совместимости полимеров, которое осуществляется на основании химического строения повторяющихся звеньев. Для осуществления прогноза одних параметров растворимости Гильдебранда, входящих в параметр взаимодействия Флори-Хаггинса $\chi_{1,2}$, недостаточно. Необходимо учитывать межфазное натяжение при смешении полимеров, их поверхностные силы и молекулярный И степень разветвления, энергию межмолекулярного взаимодействия. ван-дер-ваальсов объем молярный температуру, повторяющихся звеньев.

В основе расчетной схемы лежит критерий растворимости полимеров в органических растворителях [1-4], учитывающий химическое строение полимера и растворителя, поверхностные силы и энергию межмолекулярного взаимодействия между полимером и растворителем. При введении одного полимера в другой один из них рассматривается как «растворитель». Теоретически рассмотрены случаи полной совместимости полимеров, частичной совместимости и абсолютной несовместимости. Приведены зависимости температуры стеклования от состава ряда смесей и показано хорошее согласие с экспериментальными данными. Проанализирована возможность оценки состава микрофаз при микрофазовом расслоении частично-совместимых полимеров.

Наибольшее влияние на совместимость оказывает молекулярный вес полимера и степень его разветвленности. При малом молекулярном весе полимера существенную роль оказывают концевые группы, имеющие иное химическое строение, чем строение повторяющегося звена. При большом молекулярном весе основную роль играют размеры так называемых глобул связей, а также характер межмолекулярного взаимодействия полимеров. В случае разветвления, если химическое строение разветвлений кардинально отлично от химического строения основной цепи, его влияние на совместимость является основополагающим.

Влияние температуры на параметр растворимости полимеров, их поверхностную энергию и молярный объем не столь велико, чтобы существенно изменить параметры, входящие в критерий растворимости. В результате, если полимерная смесь находится в стеклообразном состоянии, влияние температуры на совместимость незначительно. ЭВМ-программа «Каскад» (ИНЭОС РАН), частью которой является опция «совместимость полимеров», позволяет определять все физические характеристики, входящие в критерий растворимости, и осуществлять прогноз совместимости в автоматическом режиме после изображения химических структур компонентов на экране дисплея и введения значений молекулярного веса и степени ориентации полимеров.

- 1. А.А. Аскадский, Ю.И. Матвеев, М.С. Матевосян Высокомолек. соед. А. 1990, **32**(10), 2157.
- 2. A.A. Askadskii. *Physical Properties of Polymers. Prediction and Control.* Amsterdam. Gordon and Breach Publishers. 1996.
- 3. A.A. Askadskii. *Computational Materials Science of Polymers*. Cambridge. Cambridge International Science Publishing. 2003.
- 4. А.А. Аскадский, А.Р. Хохлов. Введение в физико-химию полимеров. М.: «Научный Мир», 2009.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА (СО)ПОЛИМЕРОВ 1-ТРИФТОРМЕТИЛ-1-ФЕРРОЦЕНИЛ-2,2,2-ТРИФТОРЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

О. А. Мельник, В. И. Дяченко, Л. Н. Никитин, М. И. Бузин, С. М. Игумнов, Я. С. Выгодский, А. Р. Хохлов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail:omel@ineos.ac.ru

В последние годы интенсивно развивается полимеризация металлосодержащих мономеров, что обусловлено практической значимостью получаемых полимеров, в каждом элементарном звене которых содержится эквивалент металла.

Изучена радикальная гомо- и сополимеризация ферроценфторсодержащего мономера – 1-трифторметил-1-ферроценил-2,2,2-трифторэтилового эфира метакриловой кислоты (ТФМА) [1] в органических растворителях и сверхкритическом диоксиде углерода.

Исследованы строение (со)полимеров, растворимость, молекулярно-массовые, электрохимические и термические характеристики. Установлено, что введение 1-5 мол. % ТФМА в полиметилметакрилат приводит к значительному повышению его термической и термоокислительной устойчивости. Показано, что синтезированные (со)полимеры ΜΟΓΥΤ быть использованы как прекурсоры ДЛЯ получения пироуглеродных композиционных материалов.

1. V. I. Dyachenko et al. Fluorine Notes. 2011, 79(6).

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа П8).

ЧЕМ ОТЛИЧАЮТСЯ ПРОЦЕССЫ ПОЛИМЕРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВА И ИЗ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ?

ПОИСК ОТВЕТА С ПОМОЩЬЮ НАНОФОКУСНОЙ СИНХРОТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ И СВЕРХБЫСТРОЙ КАЛОРИМЕТРИИ НА ЧИПЕ

<u>А.П.Мельников</u>^a, М. Розенталь a , Д.В.Анохин a,b , Д.А.Иванов a,c

^а Лаборатория Инженерного Материаловедения, МГУ им. М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 73, 119991, Москва

^b Институт проблем химической физики Российской академии наук 142432, проспект академика Семенова, д.1, Московская область, г. Черноголовка, ^c Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse, CNRS UMR 7361, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse CEDEX, France.

E-mail: lekhamelnikov@gmail.com

Как известно, кристаллизация полимерных расплавов может протекать температурном интервале, заключенном между температурой стеклования исходно аморфного полимера и термодинамической (т.е. равновесной) температурой плавления образующихся кристаллов. Параметры частично-кристаллической структуры и сферолитическая морфология определяются различными условиями процесса, среди которых наиболее важным является температура кристаллизации. Так, скорость роста полимерных кристаллов, частота вторичной нуклеации, а также толщина кристаллов однозначно связаны с температурой. В то же время, до сих пор остается непонятным почему кристаллизация полимера из расплава и из застеклованного состояния приводит к совершенно различным структурам, даже если проводить этот процесс при одной и той же температуре (см. Рисунок 1).

В данной работе было изучено структурообразование политриметилен терефталата (ПТМТФ) при изотермической кристаллизации из расплава и из стеклообразного состояния. Для изучения данной микроструктуры использовался комплексный метод исследований [1-4], совмещающий нанофокусную рентгеновскую дифракцию и сверхбыструю калориметрию, с использованием уникального прибора нанокалориметра, разработанного в Лаборатории инженерного материаловедения МГУ им. М.В. Ломоносова (http://www.physchem.msu.ru/lab about.html).

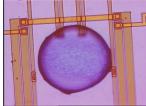


Рисунок 1. Микро-капля ПТМТФ на чипе, морфология которой сформирована из расплава (слева) и из застеклованного состояния (справа). Температура кристаллизации в обоих случаях 180°C. Скорость подхода к температуре кристаллизации от 4000 до 5000°C/сек.

- 1. M. Rosenthal, et al., Journal of Synchrotron Radiation, 21 (2014) 223;
- 2. M. Rosenthal, et al., Macromolecular Rapid Communications, 34 (2013) 1815;
- 3. M. Rosenthal, et al., *Macromolecules*, 45 (2012) 7454;
- 4. M. Rosenthal, et al., Angewandte Chemie: Int. Ed., 123 (2011) 9043.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (Мегагрант № 11.G34.31.0055), РФФИ (грант № HK $13-03-12256 \ 13) и Федеральной Целевой Программы (грант № <math>14.BBB.21.0205$).

СИНТЕЗ МОНОНАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ АМИНОПРОПИЛТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ

<u>Д. А. Мигулин</u>^а, С.А. Миленин^а, Г.В. Черкаев^а, А.М. Музафаров^{а,b}

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия ^bИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ул. Профсоюзная, д. 70, 117393, Москва, Россия E-mail: MigulinDA@ispm.ru

Мононатриевые соли ряда органоалкоксисиланов [1], способ получения которых был подробно изучен и оптимизирован в работе [2], обладая двумя типами (-ONa) и (-OAlk, где Alk — органический радикал (-CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇ и др.)) химически независимых функциональных групп, являются перспективными реагентами для направленного синтеза органосилоксанов контролируемого строения.

Аминосодержащие диалкоксисиланоляты натрия, полученные на основе промышленно доступных аминопропилтриалкоксисиланов (рис.1) и представленные настоящей работой, могут рассматриваться в качестве мономеров AB_2 — типа - перспективных реагентов для проведения контролируемой конденсации и получения функциональных полисилоксанов различных назначений, в том числе для создания разного рода связующих, сшивающих агентов, отвердителей, функциональных матриц и пр.

Рис. 1. Схема синтеза мононтриевых солей аминопропилалкоксисиланов.

Молекулярное строение полученных соединений, представляющих собой нетекучие вязкие жидкости, было подтверждено прямыми методами с помощью 1 H-, 13 C- и 29 Si – ЯМР спектроскопии синтезированных мононатриевых солей, а также косвенно, методами 1 H- и 29 Si – ЯМР спектроскопии продуктов блокирования аминопропилалкоксисиланолятов натрия, полученных в ходе их конденсации с триметилхлорсиланом.

- 1. Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Zhdanov A.A., Doklady Akademii Nauk SSSR 1988, 302(2), 346-348.
- 2. Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Heteroatom Chemistry 2006, 17(6), 514-541.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента $P\Phi$ (проект № MK – 4408.2014.3).

ЦИКЛОГЕКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРНЫЕ АЛКОКСИСИЛАНЫ И СИЛОКСАНЫ НА ИХ ОСНОВЕ

С. А. Миленин, А. А. Калинина, А. М. Музафаров

Учреждение Российской академии наук Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН E-mail: CepHe@mail.ru

Известно, что силоксановые продукты получили широкое распространение благодаря комбинации уникальных свойств, характерных для материалов на их основе. Однако, преобладание тех или иных свойств можно регулировать введением различных органических заместителей при атоме кремния.

Одними из важнейших представителей силоксановых продуктов являются фенилсилоксаны, обладающие высокой термоокислительной стабильностью. При этом фенилсилоксаны подвержены фотоокислительной деструкции, что ограничивает возможность их использования в присутствии света ¹. Силоксаны, имеющие циклогексильные заместительные могут эффективно применяться как в условиях повышенных температур, так и в присутствии света, что обуславливает интерес к таким материалам.

CI
$$+ Mg + AlkO \longrightarrow Si \longrightarrow OAlk$$

$$- CH_3 \longrightarrow OAlk$$

$$- CH_3 - C_2H_5$$

$$- CH_3 \longrightarrow OAlk$$

$$- CH_3 \longrightarrow OAlk$$

$$- OAlk \longrightarrow OAlk$$

Рис. 1. Схема синтеза мономерных дифункциональных метилциклогексилалкоксисиланов и получения линейных и циклических продуктов на их основе

В работе будут представлены результаты исследований по получению метилциклогексилалкоксисиланов магнийорганическим методом в среде алкоксисиланов, без использования эфирных растворителей. А так же будет продемонстрирована возможность направленного получения линейных и циклических силоксановых продуктов на основе синтезированных алкоксисиланов в среде уксусной кислоты ^{2,3}.

- 1. O. Meszároš, P. Schmidt, J. Pospíšil and S. Nešpůrek, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004, Volume 42, Issue 3, pages 714–721, 1
- 2. Е. В. Егорова, Н. Г. Василенко, Н. В. Демченко, Е. А. Татаринова, А. М. Музафаров, ДАН 2009, т. 424, № 2, с. 200 204
- 3. А. А. Бычкова (Калинина), Ф. В. Сосков, А. И. Демченко, П. А. Стороженко, А. М. Музафаров, Известия АН, Серия химическая, 2011, №11, С. 2337 2342.

COMPARATIVE RESEARCHES OF HIGH-STRENGTH SYNTHETIC FIBERS BY THERMO PHYSICAL METHODS

P.V. Mikheev, A.V.Polezhayev, M.N. Kopitsyna

Scientific and educational center «NMCN», Bauman Moscow State Technical University, 2nd Baumanskaya Street, Moscow, 105005, Russia; mpv2011@bmstu.ru

Problem of comparing quality of fibers of different producers appeared due to increasing applications of high-strength aramide fibers [1].

Especially it is important for an assessment of fiber strength depending on long influence of weight, humidity and temperature.

In this work thermo chemical (DSC and TGA-IR) and diffraction (XRD) researches were conducted on aramide fibers received from different suppliers. DSC samples were investigated in temperature range from 0 to 500 °C. Comparative research of PFTA fibers such as polybenzimidazol fibers of various suppliers was made.

Calorimetric measurements were carried out in the inert atmosphere (argon) to prevent influence of polymer oxidation at high temperatures on processes of the phase transitions [2-6].

Glass transition temperature of amorphous phases of polymers and melting temperature of crystal phases were measured. It was shown that in case of fibers on the polybenzimidazole basis during the first heating thermal cyclization of amide groups in imidazol is observed that testifies incompleteness of polymerization in an initial material.

The conducted researches give the chance to distinguish polyaramide fibers of various producers and, proceeding from a difference in crystallinity degree to draw conclusions on resistance of these fibers to long thermo mechanical influences.

- 1. J.Walsh et al. University of Delaware. Center for Composite Materials. Department of Mechanical Engineering.2008-2012, CCM Posterbook Mechanics and Design Posters.
- 2. K. E. Perepelkin et al. Fibre Chemistry, Vol. 35, No. 4, 2003, 265-269
- 3. K.E. Perepelkin et al. Chemical fibers. 2005. No. 5. 21-24 [In Russian].
- 4. K.E. Perepelkin et al. *Chemical fibers*. 2004. No. 5. 45-48 [In Russian].
- 5. A. N. Gladkov. PhD thesis in chemistry. [In Russian], Moscow, 2007.
- 6. G. B. Sklyarova G. B. PhD thesis in chemistry. [In Russian], Moscow, 2007

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТЫ ВИЛЬСМЕЙЕРА-ХААКА: СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В.П. Моргалюк, Т.В. Стрелкова, Э.Е. Нифантьев, В.К. Брель

Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия. e-mail: morgaliuk@mail.ru

При исследовании взаимодействия Ph_2PCl с $Alk_2N-C(H)O$ в присутствии NaI, была открыта новая реакция [1], в результате которой образуются иодиды N,N- диалкил(дифенилфосфинометилен)иминия 1:

Установлена постадийная схема реакции [1]. Показано [2], что в её основе лежит взаимо-действие Ph_2PCl с $Alk_2N-C(H)O$, катализируемое хлоридами [(N,N-диалкил)(хлорометили-ден)]иминия $[Alk_2N=C(H)Cl]^+Cl^-$ (2), ведущее к синтезу дифенил[(N,N-диалкиламинохлор-метил]фосфиноксидов (3):

На примере наиболее доступного **3** - дифенил[(N,N-диметиламино)хлорметил]фосфиноксида **3а** были исследованы их химические свойства. Оказалось, что в зависимости от типа сореагента **3а** проявляет двойственную реакционную способность; что может быть объяснено его способностью диссоциировать в растворах (CHCl₃, CH₂Cl₂) с разрывом как **C-Cl** так и **C-P** связей [2]:

Соответственно, существуют два ряда реакционной способности 3а [2]:

- при взаимодействии с нуклеофильными сореагентами реагирует исходная молекулярная форма 3a (либо катион дифенил(N,N-диалкилметилидениминий)-фосфиноксида (4)), выступая при этом в роли электрофила, что приводит к продуктам нуклеофильного замещения хлора.
- при взаимодействии с электрофильными сореагентами в реакцию вступает дифенилфосфинит-анион (5), выступающий в роли нуклеофила, что приводит к продуктам присоединения/замещения.

- [1] В.П.Моргалюк и др. ЖОХ 2010, 80(1), 105-111.
- [2] V.P. Morgalyuk et al. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2012, 85(1), 93-100.

КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МОНОМЕРНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

<u>С.М. Морозова</u>^a, А. С. Шаплов^a, Е.И. Лозинская^a, David Mecerreyes⁶, Я.С. Выгодский^a

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия

^бPOLYMAT, University of the Basque Country UPV/EHU, Joxe Mari Korta Center, Avda. Tolosa 72, 20018 Donostia-San Sebastian, Spain E-mail: sofiionova@yandex.ru

Полимерные аналоги ионных жидкостей (ПИЖ), являющиеся частным случаем полиэлектролитов, представляют собой новый класс высокомолекулярных соединений. Особенность ПИЖ состоит в том, что они с одной стороны сочетают в себе все уникальные свойства, характерные для ионных жидкостей (ИЖ) - высокую электропроводность, термо- и хемостойкость, малую токсичность, широкое окно электрохимической стабильности другой стороны, И др., a c высокомолекулярными соединениями, способны к образованию покрытий, пленок, мембран. Благодаря этим свойствам ПИЖ являются перспективными материалами для различных электро-химических устройств (литиевые батареи, «умные» стекла и др.), а также для био- и мембранных технологий.

Важно отметить, что в настоящее время практически не изучены ПИЖ конденсационного типа. Получение ионных конденсационных полимеров возможно осуществить двумя способами: модификацией полимеров и поликонденсацией новых ионных мономеров. В данной работе были апробированы оба подхода. Получены и охарактеризованы ионные мономеры, содержащие амино- и гидроксильные функциональные группы (структуры 1-3).

Проведена также модификация полиимида **5** алкилированием с последующей кватернизацией по бензимидазольному фрагменту. Оптимальные условия реакций были отработаны на примере получения модельного соединения **4**. Установлено, что алкилирование **4** протекает с выходом до 78 % в ДМФА в присутствии K_2CO_3 в качестве депротонирующего агента, а количественная кватернизация достигается при использовании $10^{-\text{ти}}$ кратного избытка этилбромида при $55^{\circ}C$ за 48 ч. Применение этих условий позволило провести модификацию полиимида с конверсией до 96% и получить полимер **6** с $\eta_{\text{лог}} = 0.67$ дл/г (0.5M LiCl в ДМФА).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Европейской Комиссии (EC) по международному обмену ученых FP7- PEOPLE-2012-IRSES (код проекта 318873 «IONRUN»).

μ-БОРОЛЬНЫЕ ТРЕХПАЛУБНЫЕ КОМПЛЕКСЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ПРИРОДА СВЯЗИ

Д. В. Муратов, Д. А. Логинов, А. Р. Кудинов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: muratov@ineos.ac.ru

В результате стэкинг-реакции аниона 1 с монокатионными 12-электронными фрагментами $[LM]^+$ нами были получены нейтральные трехпалубные комплексы 2-6 с мостиковым борольным лигандом (Схема 1).

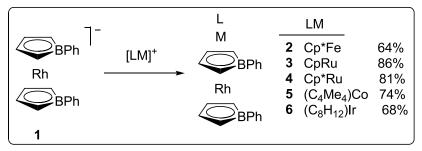


Схема 1

Аналогичная реакция нейтрального сэндвичевого комплекса 7 приводит к продуктам координации фрагментов $[LM]^+$ по ареновому кольцу **8–11** (Схема 2). Однако при использовании дикатионных фрагментов $[LM]^{2+}$ наблюдается образование как продуктов стэкинг-реакций **12a–16a**, так и образование ареновых комплексов **12b–16b**.

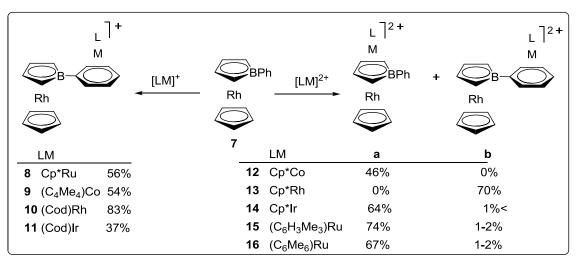


Схема 2

Строение комплексов 3, 4, 8, 13b, 14a и 15a определено с помощью метода РСА. Для объяснения наблюдаемой реакционной способности и понимания природы связи в образующихся соединениях были проведены DFT-расчеты.

РЕГИО- И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ НОВЫХ СЕЛЕН- И ТЕЛЛУРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ ХАЛЬКОГЕНОВ И АЛКИНОВ

М. В. Мусалова, В. А. Панов, Р. С. Ишигеев, С. А. Живетьева, А. Г. Хабибулина, В. А. Потапов, С. В. Амосова

Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, 1, 664033, Иркутск, Россия. E-mail: musalov maxim@irioch.irk.ru

Разработан комплекс регио- и стереоселективных методов синтеза новых селен- и теллурорганических соединений на основе реакций галогенидов халькогенов (дихлорид и дибромид селена, тетрахлорид и тетрабромид теллура) с алкинами (гексин-1, октин-1, арилацетилены, триметилпропаргилсилан, триметилэтинилсилан, пропаргилфениловый эфир) и их производными (пент-1-ен-4-ин, 1-пентен-4-инилбензол, 5-гексен-2-ин-1-ол, виниловые эфиры, винилорганилсульфиды). Реакции дигалогенидов селена с алкинами, как правило, протекают как анти-присоединение и приводят к соответствующим дивинилселенидам (Е)-строения, в то время как в реакциях тетрагалогенидов теллура образуются преимущественно (Z)-аддукты. Необычно протекает дигалогенидов селена с триметилпропаргилсиланом, которая регио- и стереоселективно приводит к продукту (Z,E)-строения, (Z,E)-бис(3-триметилсилил-2-хлор-1-пропенил-1) селениду. Примеры реакций галогенидов халькогенов представлены на схеме.

Показана возможность аннелирования дигидро-1,4-бензоксаселенина к бензольному кольцу на основе взаимодействия дихлорида селена с пропаргилфениловым эфиром путем сочетания реакций присоединения и электрофильного ароматического замещения. На основе реакции разработаны хемо- и региоселективные методы синтеза ранее неизвестных (E)-3-хлорметилен-2,3-дигидро-1,4-бензоксаселенина и (E,E)-бис(3-фенокси-1-галоген-1-пропенил-2)селенидов с выходами 82-98%.

Ряд полиненасыщенных производных алкинов получен на основе реакций их кросссочетания с аллилгалогенидами в присутствии оснований и галогенидов меди в качестве катализатора (пент-1-ен-4-ин, 1-пентен-4-инилбензол, 5-гексен-2-ин-1-ол, окта-1,7-диен-4-ин, 1-нонен-4-ин, 1-ундецен-4-ин, 1,9-декадиен-4,6-диин).

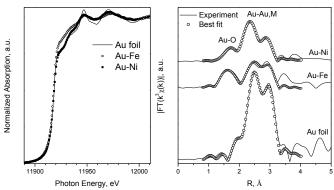
Полученные новые селен- и теллурорганические соединения и полиненасыщенные углеводороды являются перспективными полупродуктами для органического синтеза.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ Au-Ni И Au-Fe: СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

А. В. Наумкин^а. Ю. Васильков^а, Я.В. Зубавичус^{а,b}, Ю.В. Максимов^с

Методом металло-парового синтеза приготовлены биметаллические наночастицы Au-Ni и Au-Fe в виде черни и нанесенные на SiO_2 . Системы показали высокую активность в ряде каталитических процессов (изомеризация, окисление CO и др.). Для анализа состава и структуры образцов Au-M/SiO $_2$ (M = Ni, Fe) с размером металлических частиц 4-20 нм использованы методы фотоэлектронной спектроскопии в традиционном режиме и режиме дифференциальной зарядки с подачей напряжения смещения на держатель образцов, EXAFS, XANES, Мессбауровская спектроскопия и просвечивающая электронная микроскопия.

| Sample | Path | N | R, Å |
|---------|-------|-----|------|
| Au foil | Au-Au | 12 | 2.84 |
| Au-Fe | | | |
| | Au-Au | 5.6 | 2.79 |
| | Au-Fe | 0.5 | 3.09 |
| | Au-O | | |
| | Au-Au | 6.7 | 2.76 |
| | Au-Ni | 1.0 | 2.75 |



Puc. 1. Спектры XANES и EXAFS исследованных систем.

данной комбинации поверхностно-Показано, использование что чувствительных методов позволяет выделять и идентифицировать фракции в многокомпонентных гетерометаллических наноструктурных материалах, определять состояния атомов металла и морфологию поверхности, а также установить корреляцию между составом, структурой и свойствами материалов. В фотоэлектронных спектрах обоих катализаторов выделено состояние Au_n-O-M_m, коррелирующее с каталитической активностью нанесенных систем, существование согласуется с данными EXAFS и XANES. Это указывает на то, что оно присутствует на глубине, большей информационной глубины фотоэлектронов Au 4f, близкой к 10 нм. Обнаруженная корреляция между активностью катализаторов и химическим сдвигом пика Au 4f_{7/2} позволяет предположить, что химический сдвиг металла, отражающий его электронное состояние, является ключевым параметром, который характеризует как размерный, так и химический эффекты системы в целом.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-01074) и программ ОХНМ № 4 и 6.

^а Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия

^b Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Курчатова д. 1, 123182 Москва, Россия

^c Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, ул. Косыгина д. 4, 119991, Москва, Россия, E-mail: naumkin@ineos.ac.ru

КОМПЛЕКСЫ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВ С РАСШИРЕННЫМ ЦИКЛОМ В ГОМОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

<u>М. С. Нечаев</u>^{а, b}, А. Ф. Асаченко^b, П. Б. Джеваков^b, О. С. Морозов^b, П. С. Грибанов^b, Г. В. Проскурин^a

^aХимический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия ^bИнститут нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Ленинсик просп., д. 29, 119991, Москва, Россия E-mail: m.s.nechaev@org.chem.msu.ru

N-гетероциклические карбены получили широкое применение в качестве органокатализаторов, лигандов для комплексов переходных металлов. Наиболее изученными типами стабильных карбенов являются производные имидазола и имидазолина, содержащие пятичленные гетероциклические фрагменты. В последние несколько лет наша группа изучает химию карбенов с расширенным циклом, содержащих шести- и семичленные циклы. Карбены с расширенным циклом являются более сильными электронодонорными лигандами. Стерические свойства могут варьироваться в более широких пределах, чем у карбенов с пятичленным циклом.

В представленном сообщении представлены результаты теоретических исследований электронной и пространственной структуры карбенов с расширенным циклом; методы синтеза прекурсоров, свободных карбенов и их комплексов с поздними переходными металлами (Cu, Ag, Au, Pd); примеры использования комплексов палладия в реакциях Сузуки-Мийауры, Бухвальда-Хартвига, димеризации ацетиленов, присоединения нуклеофилов к тройной связи углерод-углерод.

$$\begin{array}{c|c} R & & \\ NH_2 & & \\ NH_2$$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12240).

AMMONIUM BISDITHIOPHOSPHONATES AND TRISDITHIOPHOSPHONATES ON THE BASIS OF PROTEINOGENIC (S)-α-AMINO ACIDS

I. S. Nizamov^{a, b}, G. R. sabirzyanova^a, R. Z. Salikhov^a, I. D. Nizamov^a, R. A. Cherkasov^a

^aKazan Federal University, Kremlievskaya Str., 18, 420008, Kazan, Russia ^bA. E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Arbuzov Str., 8, 420088, Kazan, Russia E-mail:isnizamov@mail.ru

The substantial interest in enantiopure chiral proteinogenic (S)- α -amino acids is due to potential biological activity of their derivatives. Ammonium salts of phosphorus dithioacids are known to be crystalline solids. These salts have no bad smell and are convenient in experimental work. In this connection we have studied reactions of bisdithiophosphonic acids with (S)- α -amino acids. Bisdithiophosphonic acids were previuosly obtained by the reaction of 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides with triethylene glycol [1]. The formation of diammonium salts of bisdithiophosphonic acids could be expected in the case of (S)- α -alanine, (S)- α -leucine, (S)- α -glutamine and (S)- α -histidine. However no reaction is observed in the benzene or toluene solution at room temperature. That is why we decided to use more polar solvent. All reactions were performed in ethanol at 60° C for 2 h to form corresponding diammonium bisdithiophosphonates.

Trisdithiophosphonic acid prepared by the reaction of 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfide with glycerol reacts with $(S)-\alpha$ -alanine, $(S)-\alpha$ -leucine and $(S)-\alpha$ -histidine under the same conditions to form triammonium trisdithiophosphonates.

$$Ar = \bigcirc O \bigcirc P ; R = Me, -CH(CH_3)_2, -CH_2 \bigcirc N; P \text{ is point of addition of the phosphorus atom}$$

1. I. S. Nizamov et al. Phosphorus, Sulfur, Silicon. 2010, 185(4), 732-742.

The study was performed with financial support of the Russian Foundation for Basic Researches (Grant No. 14-03-00897-a).

ACETONIDES OF MONOSACCHARIDES AND THEIR SILYL ESTERS IN DITHIOPHOSPHORYLATION REACTIONS

I. S. Nizamov^{a, b}, Ye. N. Nikitin^a, R. Z. Salikhov^a, R. F. Faskhetdinov^a, R. A. Cherkasov^a

^aKazan Federal University, Kremlievskaya Str., 18, 420008, Kazan, Russia ^bA. E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Arbuzov Str., 8, 420088, Kazan, Russia E-mail:isnizamov@mail.ru

Phosphorylated monosaccharides acids are known to take part in metabolic process in living organisms. We expected to obtain dithiophosphorylated derivatives of some monosaccharides active compounds. *D*–Mannitol, usefull as biologically α –*D*–allofuranose α -D-glucofuranose possess a few hydroxyl groups. So their reactions with phosphorus sulfides may lead to the mixtures of products separable hard. That is why we decided to use of acetonide protection of hydroxyl groups. The reaction of 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfide with acetonide of D-mannitol has been found to give corresponding bisdithiophosphonic acid. We have also used silyl protection of two hydroxyl groups of acetonide of D-mannitol. We have found that disilvl ester of D-mannitol acetonide reacts 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfide form S.S-disilyl to bisdithiophosphonic acid.

$$Ar = HO$$

$$P ; X = H, SiMe3 ; P is point of addition of the phosphorus atom$$

In continuation of our approch, we have manage to involve α –D–allofuranose and α –D–glucofuranose acetonides in the reactions with 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides to form corresponding dithiophosphonic acids. The S-silyl esters of dithiophosphonic acids were also prepared by the reaction of 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides with silyl esters of α –D–allofuranose and α –D–glucofuranose acetonides.

P is point of addition of the phosphorus atom

The study was performed with financial support of the Russian Foundation for Basic Researches (Grant No. 14-03-00897-a).

ХЛОРАНИЛАТОМАНГАНАТ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ (Вu₄N)₂Mn₂(CAn)₃: ОСОБЕННОСТИ ХЛОРАНИЛАТ-ИОНА КАК БИС-ХЕЛАТНОГО ЛИГАНДА В КОНСТРУИРОВАНИИ ГОМОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

3. К. Никитина, Г. В. Шилов, Н. С. Ованесян, В.Д. Махаев

Институт проблем химической физики РАН, пр-т Академика Семенова, 1, 142432, г. Черноголовка Московской обл., Россия E-mail: nikit@icp.ac.ru

Координационные полимеры различной размерности с анионами производных 2,5-дигидрокси-1,4-бензохинона в качестве мостиковых лигандов представляют интерес как потенциальные молекулярные магнетики и иные функциональные материалы. Сравнительно большое расстояние между двумя хелатными узлами хлоранилата (\sim 8 Å по сравнению с 5Å для оксалатов) должно вести к образованию металлорганических координационных полимеров с большими размерами ячеек в анионной сетчатой структуре, что существенно для подбора противоионов. Взаимодействием соли марганца с $H_2C_6O_4Cl_2$ и Bu_4NOH нами получены полимерные хлоранилатоманганаты, в которых на субъединицу анионной подрешетки приходится два однозарядных алкиламмонийных катиона. Впервые получен координационный полимер состава $\{(Bu_4N)_2[Mn_2(C_6O_4Cl_2)_3]\}_n$ в виде двух различных модификаций. В среде слабых донорных растворителей — CH_3CN и CH_3NO_2 — комплекс кристаллизуется в виде моноклинного слоистого полимера (I), в то время как в растворителях с сильными донорными свойствами образуется каркасный полимер с кубической симметрией (II). Примечательна наноразмерность образующихся кристаллитов (\sim 40 - 50 нм).

Кристаллы для PCA готовили медленной межслоевой диффузией растворов: Mn(ClO₄)₂ в воде, Bu_4NClO_4 в тетрагидрофуране и $H_2C_6O_4Cl_2$ в ацетоне. Детально изучена молекулярная и кристаллическая структура моноклинной модификации (I) в интервале 100 – 350 К. Кристаллическая решетка (I) построена из анионного и катионного слоев. Анионный слой представляет сотообразную гексагональную сетку из ионов Mn²⁺ и $C_6O_4Cl_2^{2-}$, соседние трисхелатные металлические фрагменты в противоположную хиральность. Металлхлоранилатные слои сдвинуты относительно друг друга на половину ячейки. Катионы Bu_4N^+ располагаются между анионными слоями, на одну гексагональную ячейку полимерной анионной сетки приходится два катиона. Три алкильных цепочки одного катиона находятся над слоем, а четвертая пронизывает ячейку соседнего слоя, второй катион ориентирован противоположным образом. Обнаружены короткие контакты (около 3,50 Å) C1...Cl между анионными слоями. Кристаллы (I) проявляют анизотропное тепловое расширение, при этом анионные слои сохраняют параллельность между собой и неизменные контакты Cl...Cl, но изменяется смещение слоев относительно друг друга и расположение катионов относительно анионных слоев, что приводит к искажениям в геометрии октаэдров MnO₆ и, как следствие, должно приводить к изменениям электронного состояния комплексов. Кубическая сингония модификации (II) указывает на соединение трисхелатных металлических фрагментов одной хиральности в архитектуре сетки И возникновение рацемата взаимопроникновения двух независимых сеток противоположной хиральности.

Обе модификации полученного $\{(Bu_4N)_2[Mn_2(C_6O_4Cl_2)_3]\}_n$ в форме наноразмерных кристаллитов проявляют антиферромагнетизм.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР В ПОЛИСТИРОЛЕ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

А.Ю. Николаев^а, Л.Н. Никитин^а, Э.Е. Саид-Галиев^а

^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН 119991 Москва, ул. Вавилова, 28 E-mail: nikolaev@ineos.ac.ru

Целью настоящей работы было исследование процессов порообразования в полистироле (ПС), как модельном аморфном полимере при десорбции поглощенного при экспозиции диоксида углерода (СК-СО₂) и изучение влияния условий проведения экспозиции (температуры, давления) и скорости сброса давления на конечную пористую структуру. Кроме того, проведен анализ применимости гомогенной теории нуклеации к изучению кинетики порообразования в ПС с помощью сверхкритического диоксида углерода.

Изучены процессы порообразования в полистироле при десорбции $CK-CO_2$ после экспозиции его в сверхкритическом $CK-CO_2$. Получены зависимости размеров образующихся пор от условий проведения эксперимента — давления, температуры, времени экспозиции образцов в сверхкритическом $CK-CO_2$, скорости десорбции диоксида углерода после экспозиции. Показано, что, варьируя условия экспозиции полимеров в сверхкритических условиях, удается направленно получать неоднородные по морфологии пористые структуры. Используя математический аппарат теории гомогенной нуклеации оказалось возможным адекватно описать кинетику порообразования в полистироле.

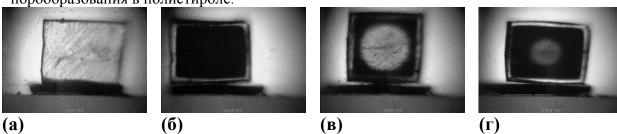


Рис. 5. Возможности формирования градиентных пористых структур: (а) условия экспозиции 38° C 15.5 МПа 1час, снижение температуры при постоянном давлении; (б) условия экспозиции 38° C 15.5 МПа 2.5час, (в) условия экспозиции 38° C 15.5 МПа 3час, (г) условия экспозиции 38° C 20 МПа 2.5час, для случаев б-г быстрое снижение давления.

- 1. L. N. Nikitin et al. *J. of Supercritical Fluids*, 2003, **26**, 263-273.
- 2. А.Ю. Николаев и др. Новое в полимерах и полимерных композитах, 2012. 2, 111-122.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-00790) и Российской академии наук (грант в рамках комплексной программы ОХНМ-2)

СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ФРАГМЕНТ БЕКСАРОТИНА, КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПРОТИВОРАКОВЫЕ АГЕНТЫ

Ю. Н. Носова^а, А.А. Назаров^а, Е.Р. Милаева^а

^aХимический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия E-mail: nosovayulia@yahoo.com

Открытие цисплатина дало начало активным исследованиям в области химии металлосодержащих противоопухолевых соединений. В настоящее время два рутениевых комплекса, NAMI-A и КР-1019 проходят клинические испытания и показывают обнадеживающие результаты.

Бексаротин (A) - агонист ретиноидных рецепторов, является высокоспецифичным терапевтически агентом в борьбе с кожной Т-клеточной лимфомой. Введение фрагмента бексаротина в структуру соединения рутения должно привести к созданию высокоселективных металлосодержащих противоопухолевых соединений.

В данной работе предложен подход к синтезу новых соединений Ru(II) и Ru(III), содержащих остаток бексаротина. Все соединения были охарактеризованы комплексом физико-химических методов.

Полученные соединения показывают высокую токсичность против раковых клеточных линий в экспериментах *in vitro*. Комплекс (С) проявляет селективность по отношению к раковым клеткам, а также высокую активность по отношению к резистентной линии. Комплексы Ru(III) также показали ингибирующую активность фермента глутатионредуктаза, ответственного за поддержание редокс-статуса клетки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (14-13-00483).

СИНТЕЗ ТРИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИМЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ

М.А. Обрезкова^а, Е.А. Ребров А.М. Музафаров^{а,b}

^aИнститут синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН, ул. Профсоюзная, д. 70, 117393, Москва, Россия ^bИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: obrezkova@list.ru

Одним из наиболее удивительных классов высокомолекулярных соединений, интересных с синтетической, структурной и прикладной точек зрения являются дендримеры — монодисперсные макромолекулы с регулярной сверхразветвленной трехмерной архитектурой. Эти соединения являются актуальными объектами исследования и находят свое применение в различных областях науки и техники — от катализа и медицины 1 до органической электроники 2. Большой интерес исследователей к дендримерам обусловлен огромными возможностями построения дендритных молекул самой разнообразной архитектуры, состава и структуры внешней и внутренней сфер, что открывает широкие перспективы их практического использования. С фундаментальной же точки зрения интерес к таким системам, обладающим рядом уникальных свойств, связан с решением одной из важнейших задач современной химии: изучение взаимосвязи структура — свойства.

В данной работе мы представляем эффективный способ получения нефункциональных производных полиметилсилоксановых дендримеров и исследование взаимосвязи структура - свойства для данного класса полимеров (Рис. 1).

$$(CH_3)_3Si - O - Si(CH_3)_3Si - O - Si(CH_3)_3Si$$

Рис. 1. Нефункциональные производные полиметилсилсесквиоксановых дендримеров с нулевой по вторую генерации

Строение нефункциональных полиметилсилоксановых дендримеров, синтезированных по предлагаемому способу, обеспечивает полную идентичность химического состава синтезируемых объектов не только классическому линейному полидиметилсилоксану, но также недавно синтезированному гребнеобразному полиметилсилоксану. Последовательное изменение архитектуры с сохранением идентичности состава позволяет оценить влияние различных факторов на свойства сопоставляемых полимерных систем.

- 1. W.-D. Jang et al. Progress in Polymer Science 2009, 34, 1-23.
- 2. S.-H. Lo et al. Chem. Rev., 2007, 107, 1097.
- 3. Е.А. Татаринова и др. *Высокомолек. соед. Серия С*, 2011, **53** (7), 1217-1230.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента $P\Phi$ (грант № MK-4408.2014.3)

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ С-ФЕНИЛ-N-ТРЕТ.БУТИЛНИТРОНА

Ю. Э. Овчинникова, Е. В. Колякина, Д. Ф. Гришин

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина 23, корп. 5, 603950, Нижний Новгород, Россия E-mail: kelena@ichem.unn.ru

Разработка контролируемой новых агентов радикальной полимеризации инициирующих систем для синтеза полиакрилонитрила (ПАН) как прекурсора для получения высокопрочного углеродного волокна является весьма перспективным направлением синтетической химии полимеров и имеет важное промышленное значение. Наилучшими физико-механическими свойствами характеризуются волокна, получаемые из полиакрилонитрила, обладающего высокой молекулярной массой (ММ). узким молекулярно-массовым распределением и линейным строением [1, 2]. Традиционно синтез ПАН осуществляется гетерофазной (в макромолекул водных дисперсиях) или гомогенной (в растворе) радикальной полимеризацией под действием вещественных инициаторов. Эти процессы не позволяют получать полимер с высокой молекулярной массой и низкой полидисперсностью. Поэтому поиск оптимальных условий для полимеризации акрилонитрила является актуальной задачей. Нами исследовано влияние спиновой ловушки – С-фенил-N-трет.бутилнитрона (ФБН) на полимеризацию акрилонитрила (АН) в присутствии различных растворителей в температурном интервале 70 - 110°C. Установлено, что введение ФБН как акцептора свободных радикалов приводит к снижению общей скорости полимеризации и молекулярной массы ПАН по сравнению с полимеризацией на традиционном инициаторе - динитриле азоизомасляной кислоты (ДАК). При этом с увеличением концентрации спиновой ловушки ММ и полидисперсность ПАН уменьшаются (табл.). Показано, что природа растворителя играет существенную роль при синтезе ПАН. Так, в среде диметилсульфоксида (ДМСО) в присутствии ФБН процесс синтеза протекает до более глубокой конверсии, чем при использовании диметилформамида (ДМФА) как растворителя, и с более высокой скоростью. Кроме того, проведение полимеризации АН в среде ДМСО позволяет получать полимеры с более высокими значениями молекулярных масс (~30-50 тысяч). Таким образом, нами показана возможность регулирования молекулярно-массовых характеристик ПАН в условиях радикального инициирования путем варьирования природы растворителя и концентрации ФБН как акцептора свободных радикалов.

Таблица. Результаты полимеризации AH в присутствии С-фенил-N-трет.бутилнитрона при температуре 90° С. Объемное соотношение AH : растворитель = 1:2

| Растворитель | [ДАК], М | [ФБН], М | t, 4 | P, % | $M_n \times 10^{-3}$ | M_w/M_n |
|--------------|----------------------|----------------------|------|------|----------------------|-----------|
| | 5.0×10^{-3} | 2.5×10^{-3} | 19 | 69 | 20 | 1.77 |
| ДМФА | | 5.0×10^{-3} | 27 | 53 | 14 | 1.68 |
| | 1.0×10 ⁻² | 5.0×10 ⁻³ | 19 | 76 | 17 | 1.71 |
| | | 1.0×10^{-2} | 26 | 62 | 11 | 1.65 |
| ДМСО | 5.0×10 ⁻³ | 5.0×10 ⁻³ | 27 | 84 | 47 | 1.70 |
| | 1.0×10 ⁻² | 1.0×10 ⁻² | 26 | 90 | 29 | 1.72 |

^{1.} A.K. Gupta et al. Polym. Rev. 1991, 31(1), 1 - 89.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-00064а).

^{2.} А.Т. Серков и др. Химические волокна. 2008, 1, 20-26.

АСИММЕТРИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С УЧАСТИЕМ ЛИГАНДОВ ФОСФИТНОГО ТИПА

Озолин Д. В., Любимов С. Е., Даванков В. А.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: ozolon90@mail.ru

Многие гетероциклические соединения обладают лекарственными свойствами. В последнее время актуальной задачей медицинской химии стала замена синтетических рацемических соединений на оптически активные. Одним из привлекательных получению хиральных гетероциклических соединений каталитическое металлокомплексное гидрирование. На данный момент существует достаточное количество примеров успешного гидрирования гетероциклических соединений с использованием фосфиновых лигандов, однако наработка фосфиновых лигандов сложна, многостадийна и требует использования сенситивных реагентов, таких, как бутиллитий. Конкуренцию им могут составить более доступные лиганды фосфитного типа. Тем не менее, использование их в данных процессов мало изучено. В результаты настояшей работе представлены асимметрическому по металлокомплексному гидрированию прохиральных гетероциклических ряда соединений и фосфонатов с участием лигандов фосфитного типа.

Рис. 1. Асимметрическое гидрирование гетероциклических соединений

Проведено асимметрическое гидрирование 2-метилхинолина (1) в качестве свободного основания и гидрохлорида (1а) в присутствии лигандов фосфитного типа. Впервые осуществлено успешное Іг-катализируемое асимметрическое гидрирование 2-метилиндола (3) с использованием лигандов фосфитного типа. Впервые показана возможность асимметрического гидрирования 8-метил-2,4,5,6-тетрагидро-1Н-пиразино[3,2,1-jk]карбазола (5) на металлокомплексных катализаторах.

HYDROGEN BONDING AND REACTIVITY OF (PCP)MH HYDRIDES (M = Ni, Pd)

E. Osipova^a, V. Kirkina^a, N. Belkova^a, O. Filippov^a, A. Rossin^b, M. Peruzzini^b, E. Shubina^a

^aA. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS, Vavilov Street 28, 119991 Moscow, Russia

^bCNR; Istituto di Chimica dei Composti Organometallici (ICCOM) via Madonna del Piano 10, 50019 Sesto Fiorentino, Italy E-mail: aosipova@gmail.com

Despite a vast amount of reports on hydrogen bonding and proton transfer to transition metal hydrides available in the literature those on group 10 metal hydrides are scarce. Recently we reported on dihydrogen bonding and dihydrogen evolution as the result of interaction between the nickel(II) pincer hydride (tBuPCP)Ni(H) (${}^tBuPCP = 2,6-C_6H_3(CH_2P^tBu_2)_2$) and the acidic tungsten(II) complex CpW(H)(CO)₃ [1]. Continuing this work we studied the interaction of palladium analogue (tBuPCP)Pd(H) with substituted phenols, trifluoroethanol and CpW(H)(CO)₃. Kinetic and thermodynamic parameters of hydrogen bonding and proton transfer accompanied by H₂ evolution were obtained experimentally by means of variable temperature IR, NMR and UV-vis spectroscopy. The peculiarities of the intermediates and products structure were accessed by DFT calculations. The change of nickel to palladium stabilizes all the intermediates and lowers the proton transfer barrier. Remarkable finding is the difference in the structure of the protonated reaction intermediate, which is the "traditional" η^2 -H₂ species in case of ROH acids, but the unconventional μ , $\eta^{1:1}$ -H₂ species featuring an end-on coordination of dihydrogen between the two transition metals in case of MH acids.

Scheme 1

1. V. A. Levina et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 1367.

This work was supported by the Division of Chemistry and Material Science of RAS and RFBR (№ 14-03-31074, 14-03-00594), and CNR-RAS bilateral agreement.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ПИРИДИН СОДЕРЖАЩИХАЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЙ С КАТИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ.

А. Д. Мутасова, М. С. Ощепков, А.С. Перегудов, О. А. Федорова, Ю.В. Федоров

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: maxim.os@mail.ru

Азакраун-соединения — макрогетероциклические соединения, обладающие высокой комплексообразующей способностью за счет наличия особой полости в своей структуре. Они выступают как аналоги краун-эфиров, но при этом имеют некоторые особенности, присущие только им. Азотсодержащие крауны хорошо растворимы в воде, что расширяет области их практического применения. Их используют в аналитической химии в качестве катионных и анионных рецепторов, в органической химии в качестве компонентов катализаторов, в биохимических исследованиях, в медицине в качестве детоксикантов и зондов для МРТ.

Другим актуальным направлением исследований в области краун-соединений является установление связи между их структурой и комплексообразующими свойствами. Для достижения значимых результатов в этой области необходимы комплексные исследования с использованием совокупности физико-химических методов анализа, включающих ЯМР и оптическую спектроскопию, потенциометрию, методы экстракционного анализа. Результаты таких исследований позволяют определить зависимость между структурой краунсодержащих систем и их способностью к связыванию с катионами металлов. Данные знания открывают путь к созданию практически важных материалов различного назначения.

Целью данной работы является получение различных по структуре пиридинсодержащих азакраун-соединений, оптимизация методик их синтеза, исследование их комплексообразующей способности с катионами H^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , и Pb^{2+} методом потенциометрического титрования в воде, методом ЯМР-спектроскопии в D_2O .

Синтез азакраун-соединений проводился по реакции нуклеофильного замещения между диметиловым эфиром пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты / 2,6-дихлорметилен пиридином и различными по структуре α, ω -диаминами. Реакция проводилась в метаноле / ацетонитриле без использования техники высокого разбавления при комнатной температуре. В результате работы нами были оптимизированы условия проведения реакции и методы выделения и очистки целевого соединения.

Методом потенциометрического титрования определены состав и значения констант устойчивости образующихся комплексов. Методом ЯМР-спектроскопии продемонстрировано, что в образовании комплекса принимают участие все гетероатомы макроциклолов.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА И ВОДЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ ТИОЛАТОВ МЕТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА В СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Г. Ф. Павелко

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Москва E-mail: pavelko@ ips.ac.ru

Исследовано влияние O₂ и H₂O на образование тиолатов Fe, Co и Ni при взаимодействии индивидуальных BuSH, DdSH (Dd – додецил), BnSH (Bn – бензил), PhSH и Pr₂S₂ с порошком восстановленного Fe [1] и на образование тиолатов Со и Ni при взаимодействии DdSH и Pr₂S₂ с порошком восстановленного Со и Ni в статических условиях (без механического активирования реакции) и в динамических условиях (с механическим активированием реакции).

В статических условиях в отсутствие O₂ или H₂O только BnSH и PhSH образуют дитиолаты Fe. Бис(додекантиолат) железа образуется в статических условиях только в присутствии O_2 или H_2O . В присутствии O_2 или H_2O выходы тиолатов при взаимодействии тиолов с Fe, Co и Ni в статических условиях уменьшаются от Fe до Ni. В динамических условиях додекантиол образует тиолаты Fe, Co и Ni в отсутствие O₂ и H₂O. Способность Fe, Co и Ni к образованию тиолатов при взаимодействии с Pr₂S₂ увеличивается от Fe до Ni. Дипропилдисульфид с Fe не образует Fe(SPr)2, однако в присутствии Н₂О образование дитиолата обнаруживается спустя 4 дня после механического активирования реакции. Результаты исследований взаимодействия тиолов и Pr₂S₂ с Fe, Co и Ni в статических и динамических условиях приведены в табл. 1. Все оксиды металлов семейства железа при взаимодействии с избытком тиолов не только окисляют их до органических дисульфидов, но образуют и тиолаты этих металлов или соединения, содержащие тиолатные связи.

Таблица 1. Влияние условий реакции тиолов и дипропилдисульфида с металлами семейства железа на

образование тиолатов (визуальная оценка)

| Металл | Условия | BuSH | DdSH | BnSH | PhSH | Pr_2S_2 |
|--------|--------------------|------|---------|---------|---------|------------------|
| Fe | статические | M. | нет | оч. мн. | оч. мн. | нет |
| | статические + Н2О | _ | 0Ч. МН. | _ | _ | нет |
| | статические + О2 | _ | 0Ч. МН. | _ | _ | _ |
| | динамические | _ | MH. | _ | _ | нет |
| | динамические + Н2О | _ | _ | _ | _ | мн. ^б |
| Со | статические | _ | нет | _ | _ | нет |
| | статические + Н2О | _ | M. | _ | _ | оч. мн. |
| | статические + О2 | _ | MH. | _ | _ | _ |
| | динамические | _ | MH. | _ | _ | MH. |
| Ni | статические | _ | нет | _ | _ | M. |
| | статические + Н2О | _ | M. | _ | _ | M. |
| | статические + О2 | _ | MH. | _ | _ | _ |
| | динамические | _ | MH. | _ | _ | MH. |

Примечания. a м. – мало; мн. – много; оч. – очень; тире – опыт не проводили. 6 После хранения в течение нескольких дней.

1. Г. Ф. Павелко, Изв. АН, Сер. хим., 2006, № 8, 1383.

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ БРОМИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА

М.В. Павловская, Л.И. Блинова, Д.Ф. Гришин

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина 23/5 grishin@ichem.unn.ru

Полимерные синтетические материалы находят все более широкое применение, неслучайно их производство является одной из наиболее активно развивающихся отраслей химической промышленности. При этом в последние годы особая роль отводится синтезу полимеров с заданным комплексом свойств и характеристик. ограниченный круг мономеров, способных полимеризации, целенаправленное изменение характеристик полимеров можно осуществлять с помощью сополимеризации, в частности путем синтеза привитых и блок-сополимеров. Привитые сополимеры представляют особый интерес вследствие возможности изменения ряда структурных составляющих макромолекул, в том числе таких, как длина прививки, состав и длина основы, которые в свою очередь дают возможность получать на их основе широкий спектр материалов с новыми эксплуатационнопотребительскими характеристиками. Наиболее эффективные метолы привитых сополимеров связаны с использованием металлов и комплексов на их основе. Нами осуществлен синтез привитых сополимеров на основе бромированного полистирола, который был получен по реакции Фриделя-Крафтса действием раствора брома на полистирол (ПСТ) в присутствии железного порошка. С использованием бромированного полистирола был осуществлен синтез сополимеров полиметилметакрилат (ПММА), ПСТ-полиоктилметакрилат, ПСТ-поливинилацетат (ПВА), ПСТ-полибутилакрилат, ПСТ-полиакрилонитрил и ПСТ- полиметилакрилат в присутствии нульвалентного железа, а также карбонильных комплексов железа различного строения ([СрFe(СО)₂]₂, СрFe(СО)₂СІ и СрFe(СО)₂Вr). Установлено, что в случае применения карбонильных комплексов железа для синтеза сополимеров ПСТ-ПММА и ПСТ-ПСТ наиболее эффективным является использование комплекса СрFe(СО)₂Вг, а для синтеза сополимера ПСТ-ПВА комплекса [СрFe(СО)₂]₂.

На примере синтеза сополимеров ПСТ-ПММА было установлено, что максимально высокий выход достигается при использовании соотношения [бромированный ПСТ]: Fe(0): PPh₃, равного 2:1:2. Для образцов ПСТ-ПММА была оценена температура стеклования. Показано, что сополимеры имеют температуру стеклования, отличную от исходного макроинициатора — бромированного полистирола. Установлено, что температура стеклования образцов, синтезированных с применением трифенилфосфина в качестве лиганда выше, чем без него. Данный факт может быть объяснен увеличением эффективности прививки метилметакрилата к полистирольной цепи, а также степени превращения метилметакрилата.

Строение привитых сополимеров было доказано физико-химическими методами, включая ИК- и ЯМР-спектроскопию, гель-проникающую хроматографию и дифференциально-сканирующую калориметрию.

Полученные данные свидетельствуют о возможности эффективного использования нульвалентного железа, а также полусендвичевых комплексов железа $[CpFe(CO)_2]_2$, $CpFe(CO)_2Cl$ и $CpFe(CO)_2Br$ для модификации строения и свойств полистирола.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00064).

НОВЫЙ ТИП СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА – КОЛОНЧАТАЯ СТРУКТУРА

^aИнститут элементоорганических соединений им.А.Н.Несмеянова РАН, ул.Вавилова, д.28, 119991, Москва, Россия ^bИнститут физической химии и электрохимии им.А.Н.Фрумкина РАН Федерация, Ленинский пр.31, корп.4, 119991 Москва, Россия E-mail: impetr2013@yandex.ru

Недавно мы сообщали, что при поликонденсации стереоизомеров тетрагидрокси(тетрафенил)циклотетрасилоксана образуются полностью растворимые полифенилсилсеск-виоксаны с разной конформационной и конфигурационной структурой звена ¹. При всестороннем исследовании одного из четырех стереоизомеров, а именно для все транс-тетрагидрокси(тетрафенил)циклотетрасилоксана (1) методом РСА установлено, что изомер 1 образует водородно-связанные стопки, ориентированные вдоль оси с кристалла. В отличие от трех других изомеров изомер 1 в реакции поликонденсации является наиболее устойчивым, остается без изменений при длительном нагревании и только в присутствии соединений слоевой архитектуры (монтмориллонит, активированный уголь и др.) в растворе в интервале температур 150-220°C образуется полностью растворимый полифенилсилсеквиоксан (2) колончатого типа схема 1

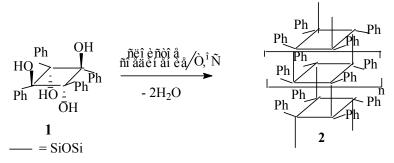


Схема 1

Концентрация раствора и природа растворителя оказывают влияние на степень полимеризации (п). Методами 1 Н, 29 Si, ИК спектроскопии, малди-анализа и порошковой рентгеновской дифракции определена структура полимера **2**. В 29 Si ЯМР спектре полимера **2** присутствуют сигналы в областях 69.00-71.00 и 78.30 м.д., для PhSi(OH)O и $PhSiO_{1.5}$ фрагментов соответственно. Отнесение сигналов подтверждено блокированием Si-OH связи Me_3SiCl , исчезновением нескольких сигналов в слабом поле и возникновением сигнала +10.50 м.д. характерным для $OSiMe_3$ группы. Присутствие нескольких сигналов в области 69.00-71.00 м.д., по-видимому, связано как с образованием разных типов межмолекулярных H-связей, так и окружения у атома Si. MM полимера **2** в зависимости от условий реакции поликонденсации M_w =2000-75000, n=5-35 (метод FIIX, малди-анализ). Методом порошковой рентгеновской дифракции определено межцепное расстояние полимера **2** d_1 = 12.30Å.

1. И.М.Петрова, Т.В.Стрелкова, Н.Н.Макарова. Сб тезисов докладов XII Андриановская конф. «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение» 25-27 сентября 2013, Москва, с.93. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №13-03-00541).

ВЛИЯНИЕ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТИ В ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ МЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ СОПОЛИМЕРАХ И ПОЛОЖЕНИЯ ДИФЕНИЛЬНОГО ФРАГМЕНТА ПРИ ТЕРМИНАЛЬНОЙ ЛАКТАТНОЙ ПРОИЗВОДНОЙ В МЕЗОГЕННОЙ ГРУППЕ НА ПОЛИМЕЗОМОРФИЗМ В ЖК ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРАХ

И.М.Петрова a , А.В.Тальдрик a , М.А.Щербина b , А.В. Бакиров b,c , С.Н.Чвалун b,c , Н.Н.Макарова

^аИнститут элементоорганических соединений им.А.Н.Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д.28, 119991, Москва, Россия ^bИнстиутут синтетических полимерных материаловим. Н.С.Ениколопова РАН, ул. Профсоюзная, д. 70, 117393, Москва, Россия. ^cНациональный научный центр «Курчатовский институт», пл. академика Курчатова д. 1, 123182, Москва, Россия

Недавно одним из авторов сообщалось о синтезе гребнеобразных ЖК стереорегулярных циклолинейных метилсилоксановых сополимеров (ЦЛМСП) с боковыми цианбифенильными группами ¹. В данной работе использовали транс- и цис-тактические ЦЛМСП матрицы для получения гребнеобразных ЖК стереорегулярных ЦЛМСП с боковыми мезогенными хиральными лактатными концевыми группами и исследовали влияние тактичности главной цепи и дизайна мезогенного ядра на образование ферроэлектрической SmC* фазы и тип упаковки в ЖК состоянии.

Методами ДСК и ПОМ установлено, что ЖК ЦЛ ПМСП **1a,2a** проявляют термотропный энантиотропный мезоморфизмом **И** \rightarrow **SmA** \rightarrow **SmC*** Данные РСА в малых и больших углах показывают, что изменение тактичности главной ЦЛ метилсилоксановой цепи ведет не только к изменению межцепных расстояний (d_1 = 45.9Å -**1a**; 48.5Å-**2a**)., но и к увеличению порядка как внутри-, так и межмолекулярному для транс-тактического сополимера **1a**. Это подтверждется возникновением четырех рефлексов в области малых углов и двух в области больших углов. Межцепные расстояния указывают на существенное взаимное проникновение алифатических окончаний соседних заместителей в бислоевом смектике. В отличие от ЖК ЦЛ ПМСП **1a,2a** для ЖК ЦЛ ПМСП **1b,2b** в широком интервале температур существует **SmC***фаза. Для **2b** возникает дополнительный переход в антиферриэлектрическую фазу **SmC**_A* или **SmC**_Y*. Таким образом структура мезогенного ядра при хиральном центре влияет на тип полимезоморфизма. Все ЖК ЦЛ ПМСП проявляют способность к образованию мономолекулярных пленок Ленгмюра.

1. A.I.Buzin at al. *Liquid crystals* 2012, **39**(1), 133-147.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума П-8.

ALLYLIC ALKYLATION OF SODIUM DIETHYL MALONATE BY MONOTERPENYLAMMONIUM SALTS, CATALYZED BY Pd(dba)₂

E. A. Petrushkina, D. V. Khomishin, V.N. Kalinin, Z.A. Starikova

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilov Str. 28, Moscow, 119991 Russia. E-mail:petrushkina@rambler.ru

Previously we have found that alkylation of sodium benzimidazole by terpenylammonium salts, catalyzed by Pd(dba)₂ gives chiefly of product of normal alkyl substitution¹. But allylic

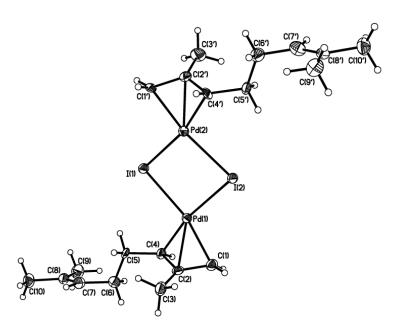
$$\begin{array}{c}
 & \bigoplus_{NR^{1}_{2}} I^{\Theta} \underbrace{CH_{2}(COOEt)_{2}}_{NaH, Pd(dba)_{2}} \\
-NR^{1}_{2} = -N(Et)_{2} \\
-NR^{1}_{2} = -N
\end{array}$$
COOEt

COOEt

COOEt

Scheme

alkylation of sodium malonate, catalyzed by phosphine complexes gives as a rule tree products of allylic alkylation². Here we found that allylic alkylation of sodium malonate by terpenyl ammonium salts catalyzed by phosphine free $Pd(dba)_2$ gives only product of normal alkyl substitution with 70-96% yield (Scheme). It was found also, that conditions of reaction influence on formation of by-product – bis(π -allylpalladium) complex, pictured on the Figure, which shows the structure of molecule in the crystal (the atoms represented by thermal ellipsoids at the p = 50%). Coordinating square Pd_2I_2 is nonplanar, bend along the line I (1) - I (2) is 14.0°.



- 1. E.A. Petrushkina et al Russian Chem. Bull. 1999, 48(2), 356-358.
- 2. E.A. Petrushkina et al Russian Chem. Bull. 1994, 43(2), 249-251.

СПИРАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ФОТОХРОМНЫХ ЖК-ПОЛИМЕРОВ

А.А. Пирязев, ^а Д.В. Анохин, ^{а,b} А.Ю. Бобровский, ^с В.П. Шибаев, ^с Д.А. Иванов ^{а,d}

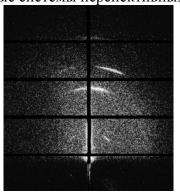
^а Лаборатория Инженерного Материаловедения, МГУ им. М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 73, 119991, Москва

^b Институт проблем химической физики Российской академии наук 142432, Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д. 1 ^c Кафедра высокомолекулярных соединений, Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 73, 119991, Москва ^d Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse, CNRS UMR 7361, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse CEDEX, France.

E-mail: stunnn@gmail.com

Жидкокристаллические (ЖК) полимеры представляют собой уникальный класс гибридных материалов, сочетающих механические свойства макромолекулярных соединений и оптические свойства жидких кристаллов [1]. Надмолекулярная структура подобных соединений оказывается очень чувствительна к внешним воздействиям. В частности, введение фоточувствительной азобензольной группы в ЖК-фрагмент, позволяет изменять форму такого фрагмента под действием УФ-излучения [2].

В данной работе изучали эволюцию структуры in situ в серии ЖК-полимеров с хиральными мезогенами под действием УФ-облучения и температуры методами рентгеноструктурного анализа под малыми углами в геометрии со скользящим пучком и оптической микроскопии (Рис. 1, слева). Установлено, что при температурах ниже первого фазового перехода в веществе РМА6АZOF, переходящего при более высоких температурах в нематическую (170°C) и изотропную (226°C) фазу, в образцах наблюдается формирование уникальной спиральной структуры с периодом около 8,5 нм. (Рис. 1, справа). При этом, аналогично холестерикам, мезогены ориентированы перпендикулярно оси спирали. Данная спиральная структура является нехарактерной для соединений подобного класса. Важно отметить, что формирование и разрушение спиралей под действием УФ-излучения является обратимым процессом, что делает данные системы перспективными с точки зрения создания «умных» оптических систем.



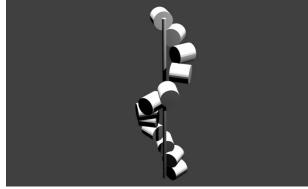


Рис. 1. Дифрактограмма (слева) и предполагаемая модель спирали (справа) образца PMA6AZOF. 1. A.M.Donald et al. *Liquid Crystalline Polymers*, 2nd Ed., Cambridge Univ. Press (2006)

2. V. Shibaev et al. *Prog. Polym. Sci.* **28** (2003), 729–836

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (Мегагрант № 11.G34.31.0055) и Российского научного фонда (Соглашение № 14-13-00379).

КРИОГЕЛИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СОДЕРЖАЩИЕ ДОБАВКИ ХИТОЗАНА В СОЛЕВОЙ ИЛИ ОСНОВНОЙ ФОРМАХ

<u>Подорожко Е.А.</u>^а, Ульябаева Г.Р.^b, Тихонов В.Е.^a, Кильдеева Н.Р.^b, Лозинский В.И.^a

^aИнститут элементоорганических соединений им.А.Н.Несмеянова РАН, ул. Вавилова 28, 119991, Москва, Российская Федерация *E-mail*: epodorozhko@mail.ru

Криогели поливинилового спирта (ПВС) — физические полимерные гели, образующиеся в результате криогенного воздействия (замораживание — выдерживание в замороженном состоянии — оттаивание) на растворы ПВС [1]. Механическая прочность, термо- и износостойкость в сочетании с биосовместимостью позволяют успешно использовать такие гели в медицине, биотехнологии, косметологии, при охране окружающей среды и других областях [2]. Введение в матрицу криогеля различных низко- и высокомолекулярных добавок, а также дисперсных наполнителей, позволяет значительно расширить сферы применения криогелей ПВС [3]. В этом ключе большой интерес могут представлять комплексные криогели ПВС, содержащие добавки хитозана (ХТЗ), обладающего при этом определенной биологической и специфической сорбционной активностью. Поэтому включение ХТЗ в состав полимерных смесей и композиций, в частности, в состав криогелей ПВС, представляет собой перспективное направление в разработке новых материалов.

В данной работе были получены и исследованы криогели, сформированные замораживанием-оттаиванием смеси растворов поливинилового спирта и хлоргидрата хитозана (ХГ-ХТЗ). Показано, что жесткость криогелей, содержащих добавки солевой формы ХТЗ, слабо зависит от концентрации последнего (0-10 мас.%) в системе, а температура плавления возрастает на 7-8 °C (10 мас.%) по сравнению с криогелем ПВС без добавок. После щелочной обработки комплексного криогеля для перевода аминогрупп хитозана в основную форму наблюдается изменение характера зависимости физико-механических характеристик и теплостойкости таких криогелей от содержания в них ХТЗ. С повышением его концентрации в системе как модуль упругости получающихся криогелей, так и их температура плавления возрастают.

Методом световой микроскопии изучена микроструктура тонких срезов криогелей ПВС, содержащих добавки XT3 в солевой и основной формах. Показано, что перевод XГ-XT3 из солевой в форму водонерстворимого полимерного основания приводит к образованию сферических хитозановых частиц, достаточно равномерно распределенных в матрице криогеля ПВС. Такие частицы могут рассматриваться, как активный наполнитель, способствующий, как отмечено выше, повышению жесткости композитных криогелей. Также показано, что полученные подобным образом композиты эффективно абсорбируют ионы тяжелых металлов, в частности, ионы меди, из водных растворов.

- [1] В.И.Лозинский // Успехи химии 67 (7) 641-655 (1998).
- [2] В.И.Лозинский // Известия РАН, Сер. хим. (5) 996-1013 (2008).
- [3] Е.А.Подорожко и др. // Коллоидн. ж. 74 (6) 744-753 (2012).

Работа выполнена при поддержке Программы ОХНМ РАН 2014 г. «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений».

 $^{^{}b}$ Московский государственный университет дизайна и технологии им. А.Н. Косыгина.

ФОРМИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В ХОДЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФПК ДВИЖЕНИЕМ ГРАНИЦЫ ОСВЕЩЁННОСТИ

С.Н. Менсов^{а,b}, М.А. Морозова^b, Ю.В. Полуштайцев^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, ул. Тропинина, д. 49, 603950, Нижний Новгород, Россия ^bНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского пр. Гагарина, д. 23, 603950, Нижний Новгород, Россия E-mail: mensov@iomc.ras.ru

В настоящее время неоднородно структурированные полимерные материалы могут служить основой для создания элементов градиентной оптики, полимерных изделий с заданными (в том числе анизотропными) физико-механическими свойствами. Получение структурированных полимерных материалов осуществимо в ходе неоднородной фотополимеризации олигомеров, образующих сетчатые полимеры, благодаря их способности уже на малых конверсиях сохранять неоднородную структуру. Этот процесс может быть реализован путём инициирования реакции полимеризации оптическим излучением с заданным пространственным распределением интенсивности.

Введением в состав фотополимеризующихся композиций (ФПК) добавок, инертных к полимеризации (спиртов, растворителей), можно изменять на микро- и наноуровне структуру образуемой полимерной сетки и получать полимерные материалы с требуемыми оптическими и механическими свойствами. В ходе неоднородной полимеризации нейтральная добавка может эффективно вытесняться из освещённых участков за счёт диффузионных процессов, тем самым «усиливая» неоднородность структуры формируемой полимерной сетки.

Добиться ещё большей локализации нейтральной добавки в заданном объёме полимера можно при нестационарной полимеризации – воздействии светом с перемещаемой границей тени. Иными словами, можно эффективно изменять концентрацию нейтральной добавки в локализованном объёме оптическим способом путём перемещения границы освещённой области холе полимеризации многокомпонентных ФПК. Как показали результаты проведённого компьютерного моделирования, локальное повышение концентрации нейтральной добавки может достигать 60% (при её начальном содержании 10%), что существенно изменяет свойства полимера в данной области. Это также может применяться для обеспечения в объёме полимеризата условий микросинерезиса многокомпонентной полимеризующейся среды или фигурного кромления полимерного материала.

Работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию диффузионных процессов в многокомпонентных фотополимеризующихся средах и возможности оптического создания из них неоднородных структур путём перемещения границы освещённости вдоль полимеризуемого слоя. Показано, что параметрами процесса создания неоднородных структур в такой среде можно эффективно управлять за счет изменения скорости и характера движения фронта излучения, а также варьируя интенсивность света.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 14-02-31042-мол_а, № 12-03-01092-а, № 13-03-12225-офи м, № 13-03-97064-р поволжье а, № 13-02-97044-р поволжье а).

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ В ПОЛИМЕРАХ

<u>Д.А. Помогайло</u>^{а, б}, Джардималиева Г.И. ^{а, б}, Коршунова Л.А. ^а, Спирин М.Г. ^а, Фетисов Г.П ^б., Кыдралиева К.А ^б.

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп.акад.Семенова,1, 142432 Черноголовка Московской обл., Российская Федерация

⁶Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) А-80, ГСП-3, Волоколамское шоссе, д. 4, 125993, г. Москва, Российская Федерация

E-mail: dimanpom@bk.ru

Полимерные нанокомпозиции с неорганическими полупроводниковыми соединениями, такими как сульфиды и оксиды переходных металлов, обладают целым комплексом уникальных электрофизических, фотохимических и магнитных свойств, что позволяет создавать на их основе люминесцентные экраны, преобразователи, сенсоры и другие устройства [1,2]. При этом полимерная матрица обеспечивает высокие физикомеханические характеристики нанокомпозиций (гибкость, обрабатываемость), а активные наполнители - высокую чувствительность и хорошие фотолюминесцентные свойства. Варьируя условия синтеза и состав, можно управлять структурой материала, его химическими, каталитическими и сенсорными свойствами [3, 4]

В настоящем исследовании простым смешением нитрата кадмия, цинка с акриламидом и тиосульфидирующим агентом (тиомочевиной) в определенных стехиометрических соотношениях и последующей термической полимеризацией полученной смеси получены нанокомпозиты с различной концентрацией наночастиц сульфида кадмия, цинка в полиакриламидной оболочке. По данным элементного анализа содержание сульфидов металлов в композите составляло: 3,1; 9,36; 13,03; 24,41%, и 5,22; 12,2; 14,5; 21,64%, для сульфида кадмия и сульфида цинка соответственно. Рентгенофазовый анализ подтверждает наличие кристаллических фаз CdS и ZnS в соответствующих нанокомпозитах. Определены размеры наночастиц сульфидов металлов и их распределение в полимере. Установлена взаимосвязь между исходной концентрацией прекурсоров и размером образующихся наночастиц. Также исследованы их термические и люминесцентные свойства.

- 1. Помогайло А.Д. и др., Розенберг А.С., Уфлянд У.Е. *Наночастицы металлов в полимерах*. М.: Химия, 2000. 671 с.
- 2. Маггерамов А.М. и др. Физика и химия обработки материалов. 2008, 1, 71-74.
- 3. Боченков В.Е. .и др. *Успехи химии*, 2007, **76** (11), С. 1084
- 4. Sergeev G.B. et al Nanochemistry. Amsterdam, Boston: Elsevier, 2006, 262 p.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ Инд а № проекта: 13-03-92693.

МНОГОСТАДИЙНЫЙ КЛАСТЕРНЫЙ СИНТЕЗ: НОВЫЕ ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-АЛКАНОВ

А.Б. Пономарев, А.П. Косолапова, В.Е. Вахмистров, М.В. Шостаковский

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: abponomg@gmail.com

Для изготовления активных и селективных гетерогенных катализаторов очень важно контролировать размер активных частиц и их состав. При использовании в качестве матрицы цеолитов эта задача затруднена еще и малым размером пор. Ранее мы разработали новый метод модифицирования цеолитов – многостадийный кластерный синтез (МКС), позволяющий преодолеть ограничения традиционных методов (пропитка, ионный обмен и др.) [1,2].

Методом МКС была изготовлена серия катализаторов, содержащих кроме активных Pt и/или Pd дополнительные металлы (Cu, Zn, Ni, Co, Cr, La). В качестве цеолитных носителей использовали цеолиты структур MFI, BEA, MOR, FAU с мольным соотношением SiO_2/Al_2O_3 , равным 5-90. Изучено влияние концентрации растворов, температуры, времени обработок, выбора осаждающего реагента, количества стадий MKC, последовательности введения металлов на состав катализаторов.

Полученные катализаторы испытывались в реакции гидроизомеризации н-алканов C_5 - C_8 .в различных условиях (температура, давление, скорость подачи сырья, мольное отношение водород-сырье). Лучшие результаты с точки зрения активности, селективности и выхода максимально разветвленных изомеров показала система BEA-Pt-Cr.

Изготовленный по этой схеме катализатор проявляет высокую активность, лучшую, чем не содержащий дополнительного металла катализатор, селективность по сумме изомеров и в 2 раза большую селективность по полиалкилированным изомерам.

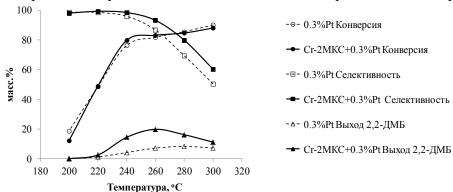


Рис.1. Гидроизомеризация н-гексана, WHSV=1,4 $^{-1}$,

- 1. А.Б.Пономарев *и др. Неорганические материалы*, 2010, **46**(8), 1-8.
- 2. В.Е.Вахмистров *и др. Неорганические материалы*, 2010, **46**(9), 1-5.

ГЕНЕРИРУЕМЫЕ *in situ* (α-ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛ)КАРБОНАТЫ: НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛИРОВАНИЯ

Е. В. Прохорова, С. К. Моисеев, В. Н. Калинин

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: keit-pro@mail.ru

 $(\alpha$ -Ферроценилалкил) карбонаты (4, Fc = ферроценил) легко образуются в эфире или действии хлороформиатов (3) на литиевые алкоголяты (2) ферроценилкарбинолов (1), легко получаемые при депротонировании последних действием *n*-BuLi. Вследствие хорошо известной высокой стабильности ферроценильных карбокатионов, карбонаты 4 являются мало соединениями и уже при комнатной температуре самопроизвольно медленно разлагаются в результате гетеролиза связи FcC-O, генерируя *in situ* карбокатион 5 и карбонат-анион 6. Благодаря этому свойству карбонаты 4 могут оказаться полезными α -ферроценилалкилирования, проведения реакций обеспечивают возможность осуществления этого процесса в нейтральных условиях (т. е. без добавления внешнего основания или кислоты). Действительно, образующийся при гетеролизе карбоната 4 карбокатион 5 представляет собой алкилирующий агент. В свою очередь, карбонат-анион 6, обладая способностью распадаться в растворе на СО и достаточно основный анион RO, позволяет депротонировать добавляемый в реакционную смесь субстрат NuH, обладающий подходящей кислотностью. Тем самым в реакционной смеси, по мере образования основания RO, генерируется необходимый для протекания реакции α -ферроценилалкилирования нуклеофил Nu^- . Финальное взаимодействие карбокатиона 5 с нуклеофилом Nu приводит к образованию целевого продукта 7.

На схеме представлены некоторые типы субстратов NuH (кислый атом водорода в них выделен жирным шрифтом), которые подвергаются α -ферроценилалкилированию в указанных выше условиях.

Fc-
$$\overset{R'}{C}$$
-OH

 $\overset{BuLi}{R}$

Fc- $\overset{R'}{C}$ -OLi

 $\overset{R'}{R}$
 \overset

ЭФФЕКТ СОКАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА НА ПОСТМЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ

<u>Л. А. Ришина^a</u>, С. С. Лалаян^a, С. Ч. Гагиева^b, В. А. Тускаев^b, Е. О. Перепелицина^c, Y. V. Kissin^d

^aИнститут химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, д. 4, 119991, Москва, Россия
^bХимический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия
^cИнститут проблем химической физики РАН, Московская область, Черноголовка, Россия
^dDepartment of Chemistry and Chemical Biology, The State University of New Jersey, Rutgers, New Jersey 08854-8087, USA E-mail: rishina@polymer.chph.ras.ru

Приведены результаты исследования полимеризации пропилена в присутствии постметаллоценовых катализаторов на основе комплексов Ti с бидентатными лигандами различного типа: диоксалан-дикарбоксилатным, бинольным, феноксииминным и фенолспиртовым. В качестве сокатализаторов использовали полиметилалюмоксан (**MAO**) и смесь $AlEt_2Cl$ с $MgBu_2$ (Al/Mg~3). Полимеризацию проводили в жидком пропилене при $50^{\circ}C$.

Применение AlEt₂Cl/MgBu₂ вызывало резкое увеличение активности всех уменьшение молекулярной катализаторов, a также массы И повышение стереорегулярности полученных полимеров. Так, например, активность комплекса с феноксииминным лигандом увеличивалась в ~4 раза и достигала 2400 кг/моль Ті ч. При этом существенно изменялись и свойства полипропилена. Полимер, полученный на этом катализаторе в присутствии МАО, был аморфным и полностью растворялся в кипящем гептане, в то время как при использовании AlEt₂Cl/MgBu₂ был синтезирован частично кристаллический изотактический ПП с Т_{пл} 151°С. Модифицирующее действие комбинированного сокатализатора, по-видимому, связано с образованием in situ высокодисперсного MgCl₂, поверхность которого обладает сильными кислотными свойствами [1]: $MgBu_2 + 2AlR_2Cl \rightarrow MgCl_2 + 2AlR_2Bu$

Осаждение алкилированных комплексов $RTiCl_2$ на поверхности $MgCl_2$ и их ионизация приводит к образованию новых изоспецифических центров с каталитически активной Ti-C связью: $RTiCl_2 + [MgCl_2] \rightarrow R-Ti^+Cl + [MgCl_2\cdots Cl^-]$ (2)

Из данных фракционирования, ГПХ, ЯМР 13 С и ДСК полимеров и их кристаллических фракций, не растворимых в кипящем гептане, следует, что активные центры исследованных систем неоднородны как по кинетическим параметрам, так и по стереоспецифичности. Анализ стерических ошибок в кристаллических фракциях, которые харктеризуют предел стереорегулирующей способности катализаторов, показал, что в присутствии $AlEt_2Cl/MgBu_2$ рост цепи происходит согласно энантиоморфному механизму, как в случае нанесенных катализаторов Циглера-Натта. При использовании МАО механизм стереоконтроля подобен механизму, характерному для полимеризации олефинов на металлоценовых комплексах C_1 -симметрии.

1. Y.V Kissin et al. J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2009, 47(13), 3271–3285

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-03-00296 и 13-03-00948).

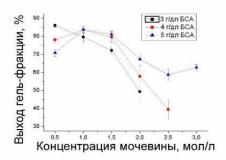
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА

И. А. Родионов, В. И. Лозинский

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Российская Федерация E-mail: ilyarodionov2@gmail.com

Криогели - особый класс макропористых полимерных гелей, формируемых в неглубоко замороженной среде. В зависимости от природы предшественников и типов узлов пространственной сетки, а также режимов замораживания-оттаивания, могут быть получены криоструктураты различные по своим физико-химическим свойствам и Большой интерес с точки зрения практического применения представляют криогели на основе таких биополимеров, как белки. Подобные гелевые носителей иммобилизованных материалы ΜΟΓΥΤ применяться В качестве биокатализаторов, а также для клеточной и тканевой инженерии. Исследование зависимости основных характеристик макропористых белковых криогелей от параметров процесса криоструктурирования дает информацию для направленного дизайна «архитектуры» пор и эксплуатационных качеств данных материалов.

В качестве белка-предшественника в настоящей работе использован бычий сывороточный альбумин (БСА). Этот белок содержит 35 остатков цистеина, один из которых присутствует в восстановленной форме, все остальные образуют дисульфидные связи. В результате денатурации нативной глобулярной конформации молекулы БСА под действием хаотропных агентов пространственно закрытые S-S связи в присутствии низкомолекулярных SH-агентов могут вступать в реакции тиолдисульфидного обмена, что обуславливает возможность формирования трехмерной сетки. В данной работе исследовано влияние на свойства получаемых криогелей концентраций белка в исходной реакционной системе, денатурирующего агента (мочевина) и восстановителя (цистеин, цианборгидрид натрия), а также температуры и продолжительности процесса криоструктурирования.



Puc.1. Зависимость выхода гель-фракции БСАкриогелей от концентрации мочевины при различном содержании белка в исходном растворе.

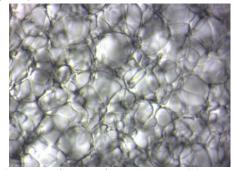


Рис.2. Микрофотография образца БСА-криогеля, полученного замораживанием (-15 $^{\circ}$ C, 20 ч) раствора, содержащего 4 г/дл БСА, 1М мочевины и 0,01 М цистеина.

Показано, что свойства БСА-криогелей в основном зависят от концентрации белка и денатурирующего агента. Интервал отрицательных температур, в пределах которого формируются макропористые структураты с оптимальными характеристиками, является достаточно узким (около 10 градусов). Обнаружено, что узлы сетки таких криогелей представляют собой вновь образованные межмолекулярные дисульфидные мосты, т.е данные криогели относятся к ковалентно-сшитым криогелям.

НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ПОНИЖЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

И.А. Ронова¹, М. Bruma², А.Ю. Николаев¹, І. Sava², О.В. Синицына¹, S. Chisca², Н.Г. Рывкина³, Н.А. Белов⁴, С.С. Абрамчук¹

¹ Институт элементоорганических соединений РАН, ул. Вавилова 28, Москва — 11991, Российская Федерация, ² Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry, Aleea Grigore Ghica Voda 41A, Iasi — 700487, Romania, ³ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина 4, Москва — 119991, Российская Федерация, ⁴ Институт нефтехимического синтеза им. Топчиева РАН, Ленинский пр.29, Москва — 11991, Российская Федерация

Стеклообразные аморфные полимерные материалы широко применяются в различных отраслях промышленности в качестве упаковочных материалов, пленочных покрытий, межслойных диэлектриков в пакетах мультинтегральных схем. газоразделительных мембранах. В качестве таких материалов перспективны органические полимеры с epsilon = 2.0-3.0 и нанопены органических полимеров с epsilon = 1.1-3.0. Однако при этом по техническим условиям требуются высокие термические (температура стеклования ~200°C, начала деструкции 400-500 °C) и механические характеристики. Как известно, диэлектрическая проницаемость зависит от свободного объема в полимерной матрице и количества атомов фтора в составе мономерных звеньев.. Поэтому в данной работе мы рассмотрели три способа увеличения свободного объема: набухание в сверхкритическом диоксиде углерода (ск-СО2); отжиг полимерной пленки несколько выше температуры стеклования и введение хлористого лития в ходе синтеза с последующим его удалением. При увеличении свободного объема набуханием в ск-СО2 исследовались шесть полиимидов различного строения с массовой долей атомов фтора в мономерном звене от 11 до 25%. При этом максимальное увеличение свободного объема составило 257% от исходного свободного объема. Это привело к понижению диэлектрической проницаемости до 1.45.

Плотность и диэлектрическая проницаемость пленок полимера полигексафторпропилена измерялась после простого высушивания до постоянного веса, после отжига при температуре 160-170°С и после набухания в ск-СО₂. При этом свободный объем увеличивался последовательно на 4.4% и 9.9% и диэлектрическая проницаемость упала с 1.96 до 1.49.

Введение хлористого лития до 4% весовых процентов в ходе синтеза полиимида следующего строения с последующим удалением его привело к увеличению свободного объема до 50% от исходного и уменьшению диэлектрической проницаемости с 3.30 до 2.01.

Все образцы исследовались методами АСМ и ПЕМ, которые показали увеличение числа и размеров микрополостей внутри полимерной пленки при этих манипуляциях.

Работа поддержана грантом РФФИ №1308-00520 and by grant agreement n°264115 - STREAM from European Union's Seventh Framework Program (FP7/2007-2013).

МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

М. С. Рубина^а, А. Ю. Васильков^а, Э. Э. Камитов^а, А. В. Наумкин^а, Я.В. Зубавичус^а, Ю.В. Максимов^b

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия ^bИнститут химической физики им.Н.Н. Семёнова РАН, ул. Косыгина д.4, 119991, Москва, Россия E-mail: margorubina@yandex.ru

Впервые методом металло-парового синтеза получены металлсодержащие (Au, Ag и Fe) нанокомпозитные материалы на основе природного полимера хитозана и коллагенхитозановой губки (коллахит) – губки медицинского назначения.

Puc.1. Схема
$$Ag + i$$
-PrOH Ag_n/i -PrOH $-i$

металлсодержащего композита на основе хитозана

Структура и состав полученных нанокомпозитов, а также размер частиц металлов или их оксидов, исследованы методами электронной микроскопии и рентгеновской диагностики с использованием синхротронного излучения. По уширению дифракционных пиков был оценен размер металлических наночастиц: в композитах коллахит/Ag размер частиц 9-12 нм, коллахит/Au 7-8 нм, хитозан/Au 6 нм. В композите хитозан/Fe наночастицы железа частично окислены и, возможно, образуют частицы типа «ядро-оболочка». Размер металлического ядра Fe(0) – 5-6 нм.

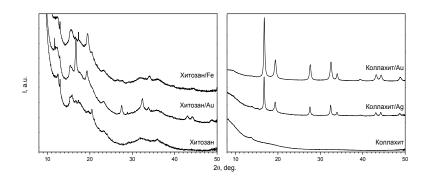


Рис. 2. Синхротронные дифрактограммы композитов на основе хитозана (λ =0.68886 Å).

¹А.Ю. Васильков. Нанотехнологии и охрана здоровья, 2013, **5** (1), 16-21.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-03-01074) и программ ОХНМ №4 и №6.

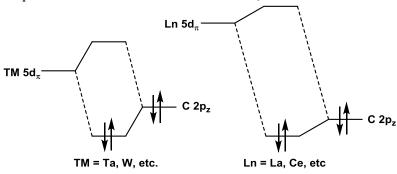
RARE-EARTH ALKYLIDENES – MYTH OR REALITY?

Konstantin A. Rufanov, Silas Böttger and Jörg Sundermeyer

FB Chemie der Philipps-Univeresitat Marburg, Hans-Meerwein Strasse, 35032 Marburg E-mail: kruf@mail.ru

In contrast to the ever-growing literature on transition metal alkylidene and imido complexes there have been <u>no reports</u> of structurally characterized <u>lanthanide complexes with terminal imido or alkylidene ligands.</u> Discrete examples on Ln-complexes incorporating these functionalities as capping or bridging ligands remain scarce and the majority of these have arisen serendipitously. This is surprising, because the increased Lewis acidity of Ln-complexes may lead to their new and interesting reactivity patterns. Thus, in Lanthanides, which are generally more electropositive than the transition metals, the 5d orbitals are

energetically higher than the 5d orbitals of the d-block metals (Ta, W) resulting in a greater energy mismatch of relevant metal and ligand orbitals. This mismatch in orbital energy has contributed to the scarcity of <u>Ln</u> alkylidene and imido complexes.



Despite postulated by H. Schumann formation of lanthanide alkylidene complexes upon

thermal decomposition lanthanide alkyl complexes $Ln(CH_2SiMe_3)_3 \bullet (THF)_2$ re-investigation using a series of experiments with deuterated compounds unambiguously revealed the fact that alkylidene species are not involved in this process.

Rationalizing this situation we have focused our efforts on the isolobally related phosphoranylidene species that

in their zwitterionic form can be also considered as alkylidene ones.

Earlier efforts to approach the entitled compound class by variation of the ligand environment as well as new achievements will be reported.

КОНСТРУИРОВАНИЕ КРИОЯЧЕЙКИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ МЕТОДОМ СВЕРХБЫСТРОЙ КАЛОРИМЕТРИИ НА ЧИПЕ.

<u>А.А. Рычков</u>^а, М. Розенталь^а, Д.В. Анохин^{а,b}, Д.А. Иванов^{а,c}

^а Лаборатория Инженерного Материаловедения, МГУ им. М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 73, 119991, Москва

^b Институт проблем химической физики Российской академии наук 142432, проспект академика Семенова, д. 1, Московская область, г. Черноголовка, ^c Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse, CNRS UMR 7361, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse CEDEX, France.

E-mail: lplayerl@yandex.ru

Известно, что процессы структурообразования во многих частично-кристаллических полимерах протекают при температурах ниже комнатной, что связано с их низкой температурой стеклования. Соответственно, для наблюдения этих процессов с использованием сверхбыстрой калориметрии на чипе недостаточно термостатирования чипа при комнатной температуре, а требуется его охлаждение на более низкие температуры. Помимо собственно проведения наблюдений структурообразования при низких температурах разработка такого низкотемпературного термостата позволит также зафиксировать текущую структуру образца закаливанием для дальнейшего его анализа дополнительными физико-химическими методами, такими как, например, рентгеновская дифракция.

В данной работе будет сконструирована уникальная система, позволяющая термостатировать чип нанокалориметра при температурах ниже 0 °С. Предлагаемая криоячейка будет совместима с оборудованием микрофокусной линии ID13 синхротрона ESRF в Гренобле (Франция). На рисунке 1 представлен рабочий вариант криоячейки с охлаждением элементами Пельтье.

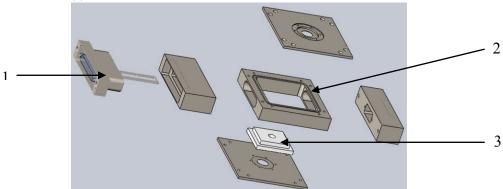


Рисунок 1. Криоячейка с охлаждением элементами Пельтье. 1 – держатель чипа, 2 – корпус криоячейки, 3 – двухкаскадный элемент Пельтье.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (Мегагрант № 11.G34.31.0055) и Федеральной Целевой Программы (грант № 14.BBB.21.0205).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ШИРОКОПОРИСТЫХ КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛ-2-ПИРРОЛИДОНА С ОЛИГОЭТЕЛИНГЛИКОЛЬ-ДИАКРИЛАТАМИ

А.Н. Рябев^а, М.А. Николаев^b, М.И. Штильман^b, В.И. Лозинский^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова 28, E-mail: ryabev@ineos.ac.ru ^bPoccuйский химико-технологический университет (PXTY) имени Д.И.Менделеева

Поли(N-винил-2-пирролидон) (ПВП) — нетоксичный, биосовместимый полимер, обладающий отличными сорбционными свойствами, входит в состав кровезаменителей дезинтоксикационного назначения [1], а гидрогели на его основе находят применение в качестве носителей контролируемого высвобождения лекарственных препаратов [2], используются в качестве имплантатов, и др.

В данной работе исследована возможность получения макропористых криогелей ПВП, изучены особенности их структурообразования, а также комплекс физико-химических свойств таких гелевых матриц. Синтез криогелей осуществляли радикальной сополимеризацией N-винил-2-пирролидона (NВП) с олигоэтиленгликоль-диакрилатами (ЭГДА), обладающими этиленоксидными фрагментами $-O-(CH_2CH_2O)_n$ —различной длины (n = 2 (I); 4 (II); 9 (III) и 13 (IV)), в неглубоко-замороженной водной среде. Сополимеризация проводилась в интервале температур от -10 до -25 °C при мольном соотношении сомономеров в исходной смеси NВП/ЭГДА = 9/1 и суммарной концентрации сомономеров 0,5 моль/л; для инициирования реакции использовалась окислительно-восстановительная пара персульфат аммония/N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин.

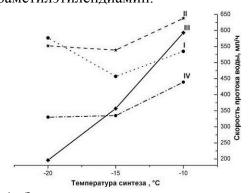


Рис. 1 Зависимость скорости протока воды через колонки с криогелями, полученными на основе NBП и ЭГДА I-IVпри различных температурах.

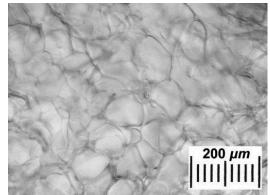


Рис.2 Микрофотография поверхности диска криогеля, полученного на основе NBП и ЭГДА II при -15 °C.

Показано, что в зависимости от температуры криополимеризации и длины цепи бифункционального мономера выход гель-фракции варьируется в широких пределах $(40 \div 95\%)$, полученные криогели обладают различной степенью набухания полимерной сетки $(2 \div 10 \text{ мл/г})$ и характеризуются скоростью протекания жидкости через колонки с криогелями от 200 до 600 мл/ч.

Разработанные гелевые материалы представляются перспективными для применения их в качестве сорбентов в медицине и биотехнологии.

- 1. K. Raghunath Rao et al. Eur. Polym. J., 1985, 21(2), 195-199.
- 2. Y. Jiao, Z. et al. J. Appl. Polym. Sci., 2006, 101(3), 1515-1521.

НОВЫЕ БИЦИКЛИЧЕСКИЕ ФОСФОНАТЫ НА ОСНОВЕ 4-БРОМРЕЗОРЦИНА И β-РЕЗОРЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Ю.М. Садыкова¹, А.Р.Бадртдинова², А.Р.Бурилов¹, М.А. Пудовик¹

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН E-mail: sadvkova@iopc.ru

²Казанский национальный исследовательский технологический университет

Фосфорсодержащие каркасные соединения, включающие одновременно одну Р-С и две Р-О эндоциклические связи, являются новым классом фосфорорганических жестко организованных структур, синтез которых разработан нами недавно и основан на взаимодействии 2-этоксивинилдихлорфосфоната с различными фенолами [1].

Новый бициклический фосфонат **1** получен взаимодействием 2-этоксивинилдихлорфосфоната с 4-бромрезорцином в кипящем толуоле в присутствии трифторуксусной кислоты с выходом 85%.

$$C_2H_5OCH=CHP(O)Cl_2+2$$
 Br
 $TOJYOJI/CF_3COOH$
 Br
 Br
 Br
 Br

Взаимодействие 2-этоксивинилдихлорфосфоната с β-резорциловой кислотой в аналогичных условиях реакции приводит к образованию бициклических фосфонатов 2 и 3 в соотношении 1:1.

Структура и состав полученных соединений подтверждены методами спектроскопии ЯМР 1 H, 31 P, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI TOF), элементного анализа.

1. Y. Sadykova, I. Knyazeva, A. Burilov, M. Pudovik, A. Dobrinin, I. Litvinov, O. Sinyashin, Heteroatom Chemistry 2011, 22, 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-00191-а

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА, ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ФРАКЦИЙ И ИХ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ

<u>Саид-Галиев Э.Е.</u>^a, Николаев А.Ю. ^a, Бузин М.И. ^a, Корлюков А.А. ^a, Хохлов А.Р. ^a, Бузник В.М. ⁶ Штыкова Э.В. ^в

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991 Москва, Россия, ^бИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский просп., д. 49, 119334 Москва, Россия, ^вИнститут Кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Ленинский просп., д. 59, 119333 Москва, Россия E-mail: ernest@ineos.ac.ru

В настоящее время в качестве ультрагидрофобизатора текстильных волокон перспективным считается применение ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ). Дальнейшее расширение областей его применения связано с повышением термостойкости полимера и разработкой на его основе новых функциональных материалов. Учитывая сведения о растворимости УПТФЭ в сверхкритическом диоксиде углерода (СК СО2) , интересно было разделить полимер на фракции, исследовать различие в их химическом строении и морфологии, а также разработать, на его основе новые функциональные материалы, используя флюидную технологию. Данная работа посвящается фракционированию УПТФЭ в СК СО2, исследованию строения и теплофизических свойств фракций и синтезу на его основе Ад- полимерного нанокомпозита. Впервые для ультрадисперсного политетрафторэтилена получена фазовая диаграмма его состояния при растворении в сверхкритическом диоксиде углерода и показано, что полимер характеризуется нижней критической температурой растворимости (LCST). Гравиметрическим методом измерена растворимость ультрадисперсного политетрафторэтилена в СК СО2 В изотермическом и изобарическом режимах и показано, что при 125°C в интервале давлений 7-30 МПа растворимость составляет (15-31,5) \times 10⁻⁴ г/см³, а при давлении 13 МПа в интервале температур 25 - 125°C растворимость изменяется в пределах (13-17,5) \times 10⁻⁴ г/см³. Методами КР - и ИК - Фурье - спектроскопии изучено химическое строение УПТФЭ и полученных фракций. Показано, что растворимая при 75°C и 30 МПа CO₂ фракция обогащена цепями с аномальным химическим строением (в основном, терминальные и нетерминальные линейные и разветвленные перфторэтиленовые группы и водородсодержащие СН, СН2-группы) по сравнению с классическим ПТФЭ, в то время как нерастворимая по химическому строению близка к классическому ПТФЭ. Растворимая при 75°C и 30 МПа CO₂ фракция УПТФЭ (~ 11 вес. %) имеет наиболее низкую термостойкость по сравнению с исходным полимером и нерастворимой фракцией, не имеет фазовых переходов, и включает в себя по данным термогравиметрии как низкомолекулярную, так и почти всю высокомолекулярную фракции, ранее полученные пиролизом. В результате отделения низкомолекулярной фракции фазовый переход -33°C в УПТФЭ повышается до -20°C. Низкотемпературный фазовый переход можно интерпретировать как изменение микроструктуры образцов.

Авторы благодарят Академию Наук (проекты OX-6, OX-4, OX-7) и $P\Phi\Phi U$ (грант 13-03-01-096) за финансовую поддержку.

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СИДНОНИМИНОВ

А.С. Самарская^а, И.А. Черепанов^а, В.Н. Калинин^а

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: alina@samarskaya.me

Сиднонимины являются одними из наиболее изученных представителей класса мезоионных гетероциклических соединений. Несмотря на то, что сиднонимины не обнаружены в природе и не имеют природных аналогов, они проявляют широкий спектр фармакологической активности. Недавние исследования показали, что сиднонимины являются эффективными экзогенными донорами NO — уникального внутриклеточного регулятора метаболизма в живом организме [1-3].

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

Разработан препаративный метод синтеза ранее неизвестных 4-тиопроизводных сиднониминов [4] (схема 1):

Схема 1

Разработан новый метод синтеза ранее мало изученных N6-фосфорилированных сиднониминов. Также показана возможность их депротонирования по 4-му положению под действием n-BuLi. Обработка образующегося 4-литиевого производного различными ароматическими альдегидами приводит к соответствующим алокоголятам лития, которые в зависимости от природы заместителей, могут претерпевать самопроизвольные превращения. Также в рамках изучения реакционной способности полученных 4-литиевых производных было показано, что они гладко реагируют с элементарной серой, давая соответствующие тиолты лития, с последующим замещением на алкильную, арильную или гетероарильную группу (схема 2).

Схема 2

- 1. Dendorfer A. et al. HerZ 1996. 21 (Anh. 1), 38.
- 2. Schonafinger R. et al. II Farmaco 1999, 54, 316.
- 3. Newton C.G. et al. Tetrahedron 1982, 38, 2935.
- 4. I.A. Cherepanov et al. Mendeleev Communications. 2009, 322-323.

рН- И ТЕРМО- ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИИМИДНЫЕ ЩЕТКИ С БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИ(N,N-ДИМЕТИЛАМИНО-2-ЭТИЛМЕТАКРИЛАТА)

А.С. Сасина, Н.В. Захарова, А.П. Филиппов, А.В. Якиманский

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр., д. 31, 199004, Санкт-Петербург, Россия *E-mail*: sasinaas@yandex.ru

В настоящее время особое внимание исследователей привлекают так называемые "умные" полимерные системы, способные значительно реагировать на небольшие изменения внешней среды, резко меняя свои физические или физико-химические характеристики. К подобным «умным» полимерам относится рН- и термочувствительный поли(N,N-диметиламино-2-этилметакрилат) (ПДМАЭМА). В последние годы в литературе появился ряд работ, посвященных синтезу и изучению процессов самоорганизации макромолекул полимерных щеток с поливиниловыми основными цепями и боковыми цепями ПДМАЭМА. Представляется перспективным осуществить синтез сополимеров, в которых боковые цепи ПДМАЭМА регулярно привиты к основной цепи иной природы. Целью настоящей работы являлась разработка метода синтеза таких новых водорастворимых амфифильных привитых сополимеров с гидрофобной полигетероариленовой полиимидной (ПИ) основной цепью.

Методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) на полиимидном мультицентровом макроинициаторе синтезированы привитые сополимеры с боковыми цепями ПДМАЭМА, различающиеся длиной боковых цепей:

Для определения контролируемых условий ATRP проведено изучение кинетики процесса полимеризации в варьируемых условиях и изучение методом ГПХ молекулярно-массовых характеристик полученных щеток и выделенных из них боковых цепей. Для выделения боковых цепей проведена кватернизация привитых сополимеров ПИ-прив-ПДМАЭМА под действием метилиодида с последующим селективным щелочным гидролизом, приводящим К деструкции цепи полимераналогичному преврашению ПЛМАЭМА полиимидной (ПМАК). полиметакриловую кислоту Химическая структура полученных сополиимидов и выделенных из них боковых цепей ПМАК подтверждена методами ИК-, ЯМР-, и УФ-спектроскопии. Поведение привитых сополимеров ПИ-прив-ПДМАЭМА в водных растворах исследовали методами статического и динамического светорассеяния. В зависимости от концентрации и рН- раствора определены интенсивности рассеяния света и гидродинамические размеры рассеивающих объектов.

(1,3-ДИФОРМИЛИНДЕНИЛ)ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СИНТЕЗЕ ПИНЦЕТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

 $\underline{C.~B.~Cафронов}^a$, А. М. Шелоумов a , Ф. М. Долгушин a , А. Ф. Смольяков a , М. Г. Езерницкая a , П. В. Петровский a , А. А. Камышова a , А. А. Коридзе b

^аИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия ^бИнститут металлоорганической химии Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили Грузия, 0128 Тбилиси, просп. Чавчавадзе, 3

E-mail: sergiosfr-hcc@mail.ru

Взаимодействие [CpRu(CH₃CN)₃][PF₆], [Cp*RuCl]_n и [Cp^FRuCl]_n с 1,3-диформилинденом (1,3-DFI) приводит к образованию преимущественно аренциклопентадиенильных комплексов цвиттер-ионного типа $\{\eta^6$ -1,3-(CHO)₂C₉H₅ $\}$ RuCp (Cp=C₅H₅, **1a**), $\{\eta^6$ -1,3-(CHO)₂C₉H₅ $\}$ RuCp*, (Cp* = C₅Me₅, **2a**) и $\{\eta^6$ -1,3-(CHO)₂C₉H₅ $\}$ RuCp^F (Cp^F = C₅Me₄CF₃, **3a**), соответственно. Реакцией 1,3-диформилинденил калия (1,3-KDFI) с [CpRu(CH₃CN)₃][PF₆], [Cp*RuCl]_n и [Cp^FRuCl]_n синтезированы соответствующие рутеноцены - комплексы $\{\eta^5$ -1,3-(CHO)₂C₉H₅ $\}$ RuCp (**1b**), $\{\eta^5$ -1,3-(CHO)₂C₉H₅ $\}$ RuCp* (**2b**) и $\{\eta^5$ -1,3-(CHO)₂C₉H₅ $\}$ RuCp^F (**3b**) (схема 1).

Схема 1. Синтез комплексов 1а-3а, 1b-3b

Пинцетные комплексы CpRuInd[$^{t-Bu}$ P,C,P $^{t-Bu}$]Ru(CO)Cl (4), Cp*RuInd[$^{t-Bu}$ P,C,P $^{t-Bu}$]Ru(CO)Cl (5) и Cp F RuInd[$^{t-Bu}$ P,C,P $^{t-Bu}$]Ru(CO)Cl (6) синтезированы в несколько стадий из рутеноценов **1a-3a**, соответственно. Строение всех комплексов подтверждено данными спектроскопий ЯМР, ИК, а также элементным анализом. Комплекс **5** охарактеризован рентгеноструктурным исследованием монокристалла.

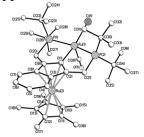


Рис. 1. Структура комплекса 5

1. S.V. Safronov et al. Russ. Chem. Bull. 2012, 11, 2065-2069.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00361-а).

КИНЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТАНОЛА НА ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА, КАТАЛИЗИРУЕМОГО СИСТЕМОЙ $Pd(OAc)_2 - PPh_3 - \Pi$ -ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА

Н. Т. Севостьянова, С. А. Баташев, А. С. Родионова

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, пр. Ленина, д. 125, 300026, Тула, Россия E-mail: piligrim.tula.ru@gmail.com

Гидрокарбалкоксилирование непредельных соединений спиртами и оксидом углерода (II) при катализе соединениями переходных металлов позволяет получать разнообразные сложные эфиры в мягких условиях путем одностадийного синтеза из дешевого и доступного сырья. Наибольшую каталитическую активность в этих реакциях проявляют соединения металлов платиновой группы, в частности соединения палладия, промотированные органофосфинами и сильными протонными кислотами [1-3]. Однако активность и стабильность таких катализаторов во многом определяется присутствием в системе различных лигандообразующих агентов. В данной работе представлены результаты исследований влияния концентрации метанола на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена в среде толуола при катализе системой $Pd(OAc)_2 - PPh_3 - п$ -толуолсульфокислота.

Кинетические исследования проводили в периодическом реакторе из диамагнитной нержавеющей стали. Через определенные промежутки времени из реактора отбирали пробы реакционной массы, которые анализировали методом газо-жидкостной хроматографии. Подробное описание методик кинетических экспериментов и анализа реакционной массы изложено в работах [4, 5].

В диапазоне температур 358-378 К установлен экстремальный характер зависимостей скорости реакции от концентрации метанола с максимумами при 0,2-0,3 моль/л СН₃ОН. С учетом ранее проведенных исследований гидрокарбометоксилирования циклогексена [5] полученные данные интерпретированы каталитическим циклом, включающим в качестве интермедиатов гидридные, алкильные и ацильные фосфинпалладиевые комплексы катионного типа. Экстремальный характер зависимостей скорости реакции от концентрации метанола обусловлен, по нашему мнению, двумя факторами. Рост скорости реакции с увеличением концентрации спирта в области ее низких значений связан с действием метанола как реагента. В то же время избыток метанола вовлекается в реакции лигандного обмена с интермедиатами каталитического цикла, приводя к образованию неактивных палладиевых форм и выводу части катализатора из каталитического следствие наблюдаемое снижение цикла, как гидрокарбометоксилирования концентраций В области высоких метанола. исследуемом температурном диапазоне установлено соответствие полученных экспериментальных данных предложенному ранее кинетическому уравнению реакции. На основе полученных результатов проведена оценка эффективных констант этого кинетического уравнения.

- 1. G. Kiss. Chem. Rev. 2001, 101(11). 3435-3456.
- 2. A. Vavasori et al. J. Mol. Catal. A: Chem. 2003, 191, 9-21.
- 3. Т.Е. Крон *и др. Кинетика и катали*з. 2001, **42**(2), 204-211.
- 4. I. E. Nifant'ev et al. Appl. Catalysis A: General. 2012, 449, 145–152.
- 5. В. А. Аверьянов *и др. Химическая физика*. 2014, **33**(3), 19–26.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-08-00535).

ЭФФЕКТИВНЫЕ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л.Н. Руссиян 1 , Г.Г. Агеев 2 , <u>И.В. Седов 1,2 </u>

 1 Институт проблем химической физики РАН, 2 Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М. В. Ломоносова, Россия E-mail: isedov@icp.ac.ru

Катализаторы Циглера-Натта, образующиеся при взаимодействии соединений переходных металлов IV-VIII групп с алкилами элементов I-III групп находят широкое применение для полимеризации и сополимеризации олефинов, диенов и виниловых мономеров. Однако, применение этих катализаторов для сополимеризации олефинов с акрилатами ограничивается тем, что акрилаты могут реагировать с отдельными компонентами катализатора, препятствуя тем самым внедрению олефинов в растущую полимерную цепь.

Ранее было показано, что алюминийорганические соединения сами могут являться эффективными инициаторами полимеризации акриловых мономеров. При этом полимеризация метилакрилата протекает после продолжительного индукционного периода с высокими скоростями и сопровождается вспениванием полимерного продукта.

Целью данной работы является выяснение роли компонентов комплексного катализатора Циглера-Натта полимеризации метилакрилата метилметакрилата (ММАК). В качестве катализаторов полимеризации акрилатов были использованы ацетилацетонаты никеля, ванадия, железа и кобальта и АОС: триметил-, триизобутилалюминий (ТИБА), сесквиэтилалюминийхлорид, полиметилалюмоксан (МАО). Все использованные АОС инициируют полимеризацию МАК и ММАК, при этом выход, молекулярная масса, структура образующегося полимера и время полимеризации зависят как от природы АОС, так и от его концентрации. Самая получена при использовании ТИБА. высокая активность При увеличении концентрации ТИБА выход полимера растет и при определенной концентрации и времени полимеризации достигает максимального значения.

На кинетические параметры реакции полимеризации метилметакрилата оказывают существенное влияние добавки к АОС комплексов переходных металлов. Так, при постоянной концентрации ТИБА с увеличением концентрации Fe(acac)₃ скорость реакции в начале растет до максимального значения, а затем уменьшается и резко падает.

Активные центры макромолекул, образованные на основе Fe(acac)₃ – ТИБА и ММАК длительное время сохраняют реакционную способность. Добавки в зону реакции свежей порции мономера после 100% конверсии исходного приводит к 100%-ному превращению следующих порций метилметакрилата, равных по объему исходному количеству мономера.

НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА АРИЛАЗИДОВ В ONE-POT CUAAC РЕАКЦИИ

А.С. Сигеев^{а,б}, А.С. Перегудов^а, И.П. Белецкая^b, А.Л. Шейнкман^{а,с}

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия ^bХимический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия ^c Специализированный учебно-научный центр им. А.Н. Колмогорова, МГУ им. М.В. Ломоносова, ул. Кременчугская, д 11, 121357, Москва, Россия E-mail: sigeey@ineos.ac.ru

В 2002 году Шарплес и Мельдаль показали, что Си-катализируемая конденсация азидов с ацетиленами (CuAAC) в мягких условиях приводит к единственному продукту - 1,4-замещенному 1,2,3-триазолу с высоким выходом. В настоящее время CuAAC процессы находят широкое применение в различных областях органической химии от синтеза лекарств до протеомики. Разработаны также опе-роt протоколы для данной реакции, использующие соответствующие анилины в качестве исходных. В этом случае возникает проблема синтеза азидов, в первую очередь арилазидов. Чаще всего для этого используется реакция солей арилдиазония с азидом натрия. В литературе существуют упоминания о сборке азидного фрагмента in situ¹⁶ в реакции солей арилдиазония и гидразина, но практического применения данная реакция не нашла в силу низкой хемоселективности и неудовлетворительного выхода арилазида.

Мы показали, что проведение этой реакции в нейтральных условиях позволяет резко повысить хемоселективность и для большинства анилинов выход соответствующего арилазида составляет 75-90%. Разработанный нами метод синтеза арилазидов может быть использован в one-pot протоколе синтеза триазолов с использованием CuAAC реакции.

В реакцию также легко вступают диамины с образованием соответствующих бистриазолов.

КАРБИДОКРЕМНИЕВЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЙ-И ТАНТАЛКАРБОСИЛАНОВ

Сидоров Д.Г., Щербакова Г.И., Жигалов Д.В., Блохина М.Х., Сидоров Д.В.

ГНЦ РФ Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Шоссе Энтузиастов, 38, 105118, Москва, Россия E-mail: xumuk17@mail.ru

С целью создания высокотемпературных карбидокремниевых керамокомпозитов (до 1500°С) в ГНИИХТЭОС разработаны методы получения перспективных компонентов (волокно, матрица и т.п.) на основе поликарбосиланов (ПКС), модифицированных соединениями тугоплавких металлов (в частности циркония и тантала), которые способны переходить в карбиды, силициды и другие тугоплавкие соединения, распределенные в керамических структурах на молекулярном уровне.

Известно, что фирма Ube Indastries Ltd. производит под маркой Тугаппо волокна Si-Ti-C-O (марки S и Lox M) и волокна состава Si-Zr-C-O (марки ZMI) [1]. Неорганические волокна, содержащие Zr вместо Ti (Si-Zr-C-O) проявляют большую термическую стабильность и химическое сопротивление коррозии. Так, например, прочность на растяжение бескерновых керамических волокон на основе ZrПКС (ZMI) после температурной обработки на воздухе в течение 1 часа при 1500°С составляет 2,9 ГПа (при исходной - 3,4 ГПа), в то время как прочность на растяжение бескерновых керамических волокон на основе ТіПКС (Lox M) после температурной обработки на воздухе в течение 1 часа при 1500°С составляет 1,2 ГПа (при исходной - 3,3 ГПа)[2,3]. Необходимо отметить, что эти волокна закрыты для импорта в Россию.

В ГНИИХТЭОС разработаны оригинальные методы синтеза волокнообразующих ПКС, модифицированных соединениями тугоплавких металлов (в частности соединениями циркония и тантала). Из них методом формования из расплава изготовлены полимерные цирконий- и танталсодержащие волокна, после отверждения и пиролиза которых получены модифицированные карбидокремниевые волокна.

Волокнообразующие танталсодержащие ПКС в известных литературных источниках не описаны, однако, так как соединения тантала обладают еще более высокой термостойкостью, можно ожидать увеличения термической стабильности карбидокремниевых волокон на их основе.

- 1. Kumagawa K.. Fabrication and mechanical properties of new improved Si-M-C-(O) Tyranno fiber. // Ceram. Eng. Sci. Proc. 1998. V. 19. P. 65 72.
- 2. Wang Yifei, Zhaopeng. Исследование получения и свойств волокна Si-Ti-C-O, богатого углеродом. // Gaojishu tungxun = High Technol. Lett. 2000. V. 10. N. 8. P. 94 96.
- 3. Xiao Yinghong. Study on oxidation resistance of Tyranno/C composite fiber. // *Mater. Chem. and Phys. 2004.* **V. 83**. N. 1. P. 104 106.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №13-03-12014 офи м).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА РЕОКИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНО-КАУЧУКОВОГО СОСТАВА

О.И. Сидоров*, Я.С. Выгодский**, Ю.М. Милёхин*, А.А. Матвеев*, Е.И. Лозинская**, Т.П. Поисова*, О.С. Кукина*, Д.А. Беляков*

*ФГУП «ФЦДТ «Союз», 140090, Московская область, г. Дзержинский. ул. Академика Жукова, д. 42, fcdt@monnet.ru **Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28, yasvyg@ineos.ac.ru

Проведены исследования влияния ионных жидкостей (ИЖ) с различным химическим строением на реокинетические закономерности отверждения эпоксидно-каучукового состава с ангидридной системой отверждения. Зависимости вязкости (η) от времени (τ) и времени гелеобразования (τ *) от температуры (τ) эпоксидно-каучукового состава описывали следующими экспоненциальными выражениями:

$$\eta = \eta_0 \exp(K\tau) \tag{1},$$

$$\tau^* = \tau_\infty \exp(E_r/RT) \tag{2},$$

где η_0 – константа, K – реокинетическая константа, τ_∞ - константа, $E_{\rm r}$ – эффективная энергия активации гелеобразования, R – универсальная газовая постоянная. Рассчитаные на основе экспериментальных данных константы отверждения и гелеобразования эпоксидно-каучукового состава без ИЖ и содержащего 0,0026 моль ИЖ на 100г состава приведены в таблице.

| No | ИЖ | | η₀, Па∙с | К, мин ⁻¹ | т мин | E _r , |
|-----------|--------------------------------------|-------------------|----------|------------------------|------------------------|------------------|
| Π/Π | Катион | Анион | (50°C) | (50°C) | τ∞, мин | кДж/моль |
| 1 | H_3C N N C_2H_5 | SCN- | 0,474 | 2,618·10 ⁻³ | 4,702·10 ⁻⁷ | 58,6 |
| 2 | H_3C N N C_2H_5 | $N(CN)_2$ | 0,377 | 2,015·10 ⁻³ | 1,232·10 ⁻⁸ | 70,7 |
| 3 | H_3C N N C_2H_5 | $B(CN)_4^-$ | 0,340 | 2,85·10 ⁻⁴ | 8,005·10 ⁻⁷ | 62,3 |
| 4 | H_3C N N C_2H_5 | $N(CF_3SO_2)_2^-$ | 0,348 | 4,059·10 ⁻⁴ | 4,807·10 ⁻⁷ | 64,2 |
| 5 | H_3C N $\bigcirc N$ N C_3H_7 | $N(CN)_2^-$ | 0,364 | 2,196·10 ⁻³ | 4,417·10 ⁻⁸ | 66,3 |
| 6 | H_3C N C_3H_7 | $N(CN)_2^-$ | 0,358 | 2,043·10 ⁻³ | 1,683·10 ⁻⁹ | 76,3 |
| 7 | без ИЖ | | 0,360 | 2,145·10 ⁻⁴ | 5,097·10 ⁻⁵ | 49,4 |

Результаты исследований свидетельствуют об эффективности применения ИЖ для ускорения отверждения эпоксидно-каучукового состава, а также о влиянии химического строения аниона ИЖ на их каталитическую активность.

НОВЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ И ПРИМЕР ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ САМООРГАНИЗАЦИИ ФОСФОЛИПИДОВ

О. В. Синицына^а, Г. Б. Мешков^b, А. Г. Белецкий^а, И. Г. Григорьева^c, А. А. Антонов^c, И. В. Яминский^{а, b}

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия
^bФизический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова
Ленинские горы, д. 1, стр. 2, 119991, Москва, Россия
^cOOO «Атомграф-Кристалл», ул. Институтская, д. 1, г. Александров, Россия
E-mail: sinitsyna@gmail.com

Фосфолипиды имеют широкую область применения. Они могут быть использованы в различных областях медицины и биологии. В частности, для создания биосовместимых покрытий имплантатов с улучшенными свойствами, например, за счет введения терапевтических или диагностических веществ. Исследования процессов формирования поверхностных покрытий в сканирующей зондовой микроскопии принято проводить, используя в качестве модельных подложек слюду и графит. Эти слоистые материалы легко скалываются с образованием атомно-гладких террас. Рельеф этих подложек отличается от рельефа поверхностей на которых формируются покрытия, однако он позволяет изучать структуру получающихся покрытий на молекулярном уровне.

Графитовые подложки обычно представляют собой мозаичные высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Их недостатком является значительное содержание объемных дефектов, связывающих слои между собой, что при скалывании приводит к формированию большого количества поверхностных дефектов (ступеней скола), существенно влияющих на процессы адсорбции. В настоящей работе представлены результаты микроскопических исследований новых графитовых подложек из высокосовершенного пиролитического графита (ВСПГ). Показано, что они характеризуются более совершенной структурой на микроуровне по сравнению с подложками из ВОПГ, однако макроскопически поверхность ВСПГ не является плоской. Подложки из ВСПГ могут быть усовершенствованы путем пластической деформации для получения образцов с более ровной поверхностью.

В докладе обсуждаются особенности самоорганизации фосфолипидов на различных подложках: слюде, ВОПГ и ВСПГ (рис. 1).

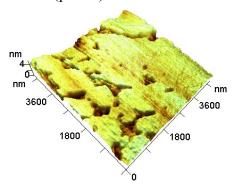


Рис. 1. Слой с дефектами на поверхности ВСПГ, нанесенный из аэрозоля спиртового раствора лецитина

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ФТОРАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

<u>А. В. Синько</u>^{а, b}, В. И. Соколов^с, Е. В. Хайдуков^с, С. М. Игумнов^а

^аИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия ^bЗАО НПО «ПиМ-Игвнст», ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия ^cИнститут проблем лазерных и информационных технологий РАН, ул. Пионерская, д. 2, 142092, г. Троицк, Россия E-mail: sinkoav@gmail.com

Производные α-F акриловой кислоты находят широкое применение для производства термостойких полимерных материалов, которые, в частности, обладают хорошими оптическими свойствами и используются для изготовления оптических волокон.

Несмотря на высокую востребованность и широкую область применения, известные способы получения α-F акриловой кислоты и ее производных имеют ряд недостатков — таких как: труднодоступность и высокая стоимость исходного сырья, необходимость использования специального оборудования и высокотоксичных веществ, например, таких как безводный фтористый водород.

Нами разработан простой способ получения метилового эфира α-F акриловой кислоты из доступных промышленных продуктов, который представлен на схеме 1.

Схема. 1. Синтез метилового эфира α-F акриловой кислоты

Работа выполнена при финансовой поддержке 3AO НПО «ПиМ-Инвест», $P\Phi\Phi U$ (проект № 13-03-12265 офи м).

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ СПИРОЭНДОПЕРОКСИДОВ ТРИФЕНИЛСУРЬМЫ(V)

<u>И.В. Смолянинов</u>^а, В.В. Кузьмин, А.И. Поддельский^b, Н.Т. Берберова^а

^аАстраханский государственный технический университет, ул. Татищева, 16, 414056, Астрахань, Россия

^b Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, Россия

E-mail: ivsmolyaninov@gmail.com

В настоящее время существуют различные способы окисления тиолов до дисульфидов с использованием кислорода, органических пероксидов, катализаторов на основе ионов переходных металлов. Целью настоящей работы являлось исследование реакционной способности спироэндопероксидов трифенилсурьмы(V) 1-3 по отношению к алкан-, циклоалкантиолам и тиофенолу.

Ранее было обнаружено, что катехолаты и o-амидофеноляты трифенилсурьмы(V) способны к обратимому связыванию молекулярного кислорода [1,2].

$$\begin{array}{c|c} Bu^t & O - O \\ MeO & & \\ MeO & & \\ Bu^t & O - O \\ SbPh_3 & & \\ MeO & & \\ Bu^t & O - O \\ SbPh_3 & & \\ \end{array}$$

Исходные комплексы не проявляют активность при взаимодействии с тиолами. Спироэндопероксиды 1-3 в аэробных условиях участвуют в окислительных превращениях тиолов до соответствующих дисульфидов. Для комплекса 1 в реакции с C_4H_9SH , C_6H_5SH наблюдается распад комплекса, сопровождающийся образованием дисульфидов и отщеплением замещенного о-аминофенола. Комплексы 2,3 на основе катехолатов трифенилсурьмы(V) проявляют каталитическую активность при взаимодействии с тиолами, при этом не наблюдается распада комплексов:

$$2RSH \xrightarrow{3; CH_2Cl_2; r.t.; 1h} RSSR$$

 $R = \text{n-Bu; cyclo-C}_6H_{11}; \text{ Ph; Bz} \qquad \text{(n-BuS)}_2 \text{ 96\%; (cyclo-C}_6H_{11}S)_2 \text{ 97.5\%}$ $(\text{PhS})_2 \text{ 98\%; (BzS)}_2 \text{ 97 \%}$

Наибольшее число циклов окисление-реокисление установлено для соединения 3. Стоит отметить, что природа углеводородной группы не оказывает влияние на выход соответствующих дисульфидов. Исследуемые комплексы 2,3 можно рассматривать в качестве эффективных окислителей тиолов до дисульфидов в мягких условиях.

1. G. A. Abakumov et al. Angew. Chem. Int. Rd. 2005, 44, 2767-2771.

2. V. K.Cherkasov et al. Chem. Eur. J. 2006. 12, (24), 3916-3927.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-445.2014.3), РФФИ (№12-03-00513-а).

N-ГЕТЕРИЛИМИНЫ ГЕКСАФТОРАЦЕТОНА И МЕТИЛТРИФТОРПИРУВАТА В РЕАКЦИЯХ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ

В. Б. Соколов, А. Ю. Аксиненко, Т. А. Епишина, Т. В. Горева, И. В. Мартынов

Институт физиологически активных веществ РАН. г. Черноголовка, Московская обл. E-mail: alaks@ipac.ac.ru

Изучено поведение N-гетерилиминов гексафторацетона и метилтрифторпирувата 1 в гетероциклизации реакциях трех типов: азареакции Дильса-Альдера, циклоконденсации и дефторциклизации. Имины 1 при умеренном нагревании (50-60 С) взамодействуют с цианаминами 10 и циклопентадиеном 11, образуя дигидротриазины 2 и азанорборнены 3. N-Гетерилимины метилтрифторпирувата при нагревании (90-100 С) в ДМФА с 1,3-бинуклеофилами: 6-аминоурацилами 12, амидинами 13, N-замещенными мочевинами 14, 1,3-дикетонами 15 и 2-аминотиазолином 16 циклоконденсируются до дигидропирролонов 4, имидазолонов 5, 8, имидазолидиндионов 6, фуранона 7. Nгексафторацетона Пиридилпиримидилимины И метилтрифторпирувата экзотермично взаимодействуют с триметилфосфитом 17, превращаясь в 2-замещенные-3-фторимидазолы 9.

Обсуждено влияние природы заместителей при атоме азота на особенности поведения N-гетерилиминов 1 в изученных превращениях.

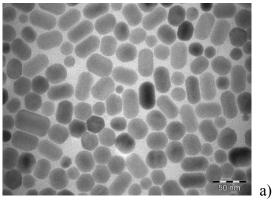
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00491) и Программ РАН «Биомолекулярная и медицинская химия», «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ NaYF4, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЙ РЕФРАКТОМЕТРИИ

В. И. Соколов^а, А. В. Звягин^а, С. М. Игумнов^b, С. И. Молчанова^a, М. М. Назаров^a, А. В. Нечаев^c, А. Г. Савельев^a, А. А. Тютюнов^b, Е. В. Хайдуков^a

^аИнститут проблем лазерных и информационных технологий РАН, ул. Святоозерская, д. 1, 140700, Шатура, Моск. обл., Россия ^bИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия ^cМосковский гос. университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, проспект Вернадского, д. 86, 119571, Москва, Россия E-mail: visokol@rambler.ru

Синтезированы наноразмерные апконвертирующие фосфоры (НАФ), представляющие собой кристаллическую матрицу β -NaYF₄, легированную редкоземельными ионами Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺. Нанофосфоры имеют легированное ядро с диаметром 40±5 нм и нелегированную оболочку толщиной 3–5 нм. Синтезированные нанокристаллы обладают интенсивной фотолюминесценцией в синей, зеленой и красной областях спектра при возбуждении ИК излучением с длиной волны 975 нм. Они могут найти применение при создании трехмерных дисплеев и апконверсионных волноводных лазеров видимого и УФ диапазонов.



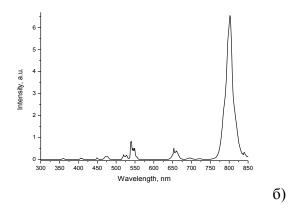


Рис. 1. ТЕМ фотография (а) и спектр фотолюминесценции синтезированных НАФ при накачке ИК излучением с длиной волны 975 нм (б).

Предложен оригинальный метод измерения показателя преломления наночастиц $n_{\rm np}$ в видимой и ближней ИК областях спектра. Метод основан на сравнении показателя преломления коллоидного раствора наночастиц в растворителях с $n > n_{\rm np}$ и $n < n_{\rm np}$ с показателем преломления соответствующих растворителей и имеет точность $\pm 2 \times 10^{-4}$. С использованием созданного спектроскопического рефрактометра Аббе впервые измерена дисперсия показателя преломления нанокристаллов β -NaYF₄/Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺ в спектральном диапазоне 400–1000 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-03-12265 и 14-07-00759).

ОДНОМОДОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ВОЛНОВОДЫ НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АКРИЛАТОВ ДЛЯ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ОПТИКИ И ФОТОНИКИ

В. И. Соколов^а, С. М. Игумнов^b, С. И. Молчанова^a, А. Г. Савельев^a, А. А. Тютюнов^b, Е. В. Хайдуков^a К. В. Хайдуков^a

^aИнститут проблем лазерных и информационных технологий РАН, ул. Святоозерская, д. 1, 140700, Шатура, Моск. обл., Россия ^bИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: visokol@rambler.ru

Фторсодержащие акриловые мономеры активны процессе радикальной фотополимеризации высокой оптической прозрачностью И обладают телекоммуникационных диапазонах длин волн вблизи 0.85, 1.3 и 1.55 мкм. В силу этого они перспективны при формировании полимерных волноводов для интегральной оптики и фотоники. Нами синтезированы новые акриловые мономеры со степенью фторирования более 80% и коэффициентом поглощения 0.24 дБ/см вблизи 1.5 мкм.

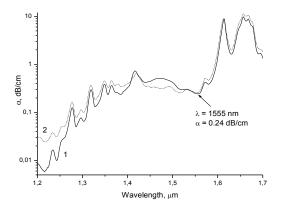


Рис. 1. Коэффициент поглощения α фторсодержащих мономеров CH_2 =CH-C(O)O- $C(CF_3)_2$ - $CF(CF_3)$ -O- $(CF_2)_2$ - CF_3 (1) и CH_2 =CH-C(O)O-C- α CF $_3$ C $_6$ F $_{10}$ (2) в области длин волн 1.2—1.7 мкм.

С использованием фторсодержащих мономеров методами контактной УФ фотолитографии и прямого лазерного рисования сформированы массивы одномодовых полимерных волноводов на стандартной печатной плате FR4. Достигнутое аспектное отношение (отношение высоты волновода к его ширине) равно 2.3.



Рис. 2. Фотография массива одномодовых полимерных волноводов, сформированных на печатной плате FR4 методом контактной УФ фотолитографии. Ширина волноводов составляет 6 мкм, высота 14 мкм, расстояние между волноводами 6 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-03-12265 и 13-07-00976).

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ НА СТЕКЛО ПОЛИМЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ Cu (II) И Co (II) В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ТОЛУОЛА КИСЛОРОДОМ

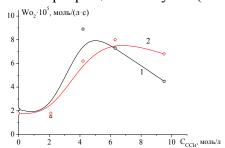
В.В. Соколова^а, А.Н. Садыкова^b, Ж.Х. Ташмухамбетова^b, Ж.К. Каирбеков^а

^а НИИ Новых химических технологий и материалов при КазНУ им. аль-Фараби, ул. Карасой батыра, д. 95а, 050012, Алматы, Казахстан ^b Факультет химической технологии, КазНУ им. аль-Фараби, ул.аль-Фараби, д. 71, Алматы, Казахстан E-mail: valerie sok@pisem.net

Природа растворителя оказывает большое влияние на скорость и порядок гомогенных химических реакций. Добавление нейтральных растворителей, не участвующих в реакции, может нарушать ход процесса и снижать его скорость. Путем подбора соответствующего растворителя можно существенно ускорить или замедлить химическую реакцию. В этой связи становится понятной важность подбора наиболее подходящего растворителя для планируемой реакции, либо использования инициатора, участвующего в промежуточном взаимодействии и увеличивающего тем самым реакционную способность.

волюметрического, потенциометрического, помошью спектрального хроматографического методов проведено изучение кинетики жидкофазного окисления толуола кислородом в присутствии закрепленных на стекле инкорпорированных в полиэтиленимин-полиакриловая (ПЭИ/ПАК)_п полимерную матрицу кислота комплексов меди (II) и кобальта (II), где n - толщина полислоев, при 348 К и атмосферном давлении в среде ацетонитрила. Установлено, что основными продуктами окисления толуола являются бензальдегид и гидропероксид толуола со степенью превращения толуола 3,3–4,2%. ИК-спектральным анализом катализатора установлено, что $(\Pi \Im U/\Pi AK)_n$ не окисляются и не подвергаются деструкции. Активность катализаторов $[M^{2^+}$ - $(\Pi \Theta H/\Pi A K)_n$ -стекло] постепенно уменьшается при многократном использовании.

Введение тетрахлорметана в систему $[M^{2+}-(\Pi \Theta U/\Pi AK)_n$ -стекло]–RH–O₂–CH₃CN $(M^{2+}$ -Со и Cu, n – 40 и 30 полислоев соответственно) приводит к увеличению скорости поглощения кислорода и степени превращения толуола (Рис. 1).



 $T=348~{\rm K,~P_{atm}}=92,6~{\rm k\Pi a,~C_{tol}}=0,95~{\rm моль/л,~m_{kat.}}=0,5~{\rm \Gamma}. \\ 1-[Cu^{2+}-(\Pi \ni H/\Pi AK)_{30}-cmeкло];~2-[Co^{2+}-(\Pi \ni H/\Pi AK)_{40}-cmeкло].$

Рис. 1. Влияние концентрации тетрахлорметана на процесс окисления толуола кислородом в системе $[M^{2^+}$ - $(\Pi \Theta M/\Pi A K)_n$ -стекло] – CH_3CN – CCl_4 .

По-видимому, объяснить наблюдаемые факты можно в предположении, что введение CCl₄ приводит к к смене механизма процесса окисления с координационного на радикально-цепной, в результате которого образуется трихлорметильный радикал, который ведет процесс окисления толуола.

ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ВУЛКАНИЗОВАННЫХ КАУЧУКОВ

<u>Д.В. Соломатин</u>^а, О.П. Кузнецова^а, Э.В. Прут^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН ул. Косыгина, д. 4, 119991, Москва, Россия E-mail:dsoloma@mail.ru

В последние годы во многих странах, несмотря на совершенствование технологий вторичного использования отходов полимерных материалов и производства новых резинотехнических изделий (РТИ), объем накопления отходов данных материалов и изделий уже составляет ~100-120 млн. тонн и продолжает стремительно расти, существенно опережая темпы их переработки, складирования и захоронения.

Такие способы утилизации РТИ, как пиролиз и сжигание экономически нецелесообразны потому, что приводят к деструкции полимерной основы материала и к потери ценного вторичного сырья. Захоронение экологически небезопасно, ввиду того что при длительном хранении отходов в окружающую среду выделяются различные вещества, способные привести к нарушению экологического равновесия в природе. В связи с этим на сегодняшний день наиболее перспективными методами утилизации РТИ считаются технологии, основанные на измельчении, с целью получения порошков различного дисперсного состава и последующим их введением в качестве одного из компонентов в полимерные композиции.

В работе использовали следующие тройные этилен-пропилен-диеновые эластомеры фирмы "Polimeri Europa" (Италия): Dutral TER 4044 (СКЭПТ-4044) с содержанием пропиленовых звеньев 35%, вязкостью по Муни 44 (при 100°С); Dutral TER 4334 (СКЭПТ-4334) с содержанием пропиленовых звеньев 27% и парафинового масла 30%, вязкостью по Муни 28 (при 125°С); Dutral TER 4535 (СКЭПТ-4535) с содержанием пропиленовых звеньев 32% и парафинового масла 50%, вязкостью по Муни 32 (при 125°С).

Вулканизацию СКЭПТ проводили с помощью вулканизующей системы (ВС) которая состояла из комбинации серы с ускорителями и активаторами вулканизации.

Резиновые порошки (РП) были получены методом высокотемпературной сдвиговой деформации (ВТСД) путем четырехкратного пропуска вулканизатов СКЭПТ через роторный диспергатор при температуре 150-155°C.

Установлено, что процесс вулканизации СКЭПТ протекает достаточно неоднородно в объеме образца. Присутствуют как редко, так и более густо сшитые области. Наличие масла в каучуке способствует более однородному распределению сшивок по объему образца. Анализ реологических свойств позволил обобщить основные закономерности течения СКЭПТ в зависимости от плотности сшивок и содержания масла.

Анализ процесса измельчения вуланизатов СКЭПТ показал, что образуются частицы РП неправильной формы и на их поверхности наблюдаются две характерные области с четкой границей раздела: область пластического разрыва с высокоразвитой поверхностью и область хрупкого разрушения с гладкой поверхностью. Показано, что при измельчении вулканизатов могут образовываться частицы РП, в которых наблюдается градиент плотности сшивок, направленный от периферийных участков частицы, где плотность сшивок ниже, чем в центре частицы РП.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00803).

ИЗУЧЕНИЕ СПОСОБНОСТИ ПИРИДИЛФЕНИЛЕНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ РАЗРУШАТЬ АМИЛОИДНЫЕ АГРЕГАТЫ

С.А. Сорокина^а, Ю.Ю. Стройлова^b, В. И. Муронец^b, З.Б. Шифрина^a

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия ^bИнститут физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского, МГУ Ленинские горы, д. 1, стр. 40, 119992, Москва, Россия E-mail: golosovasvetlana@mail.ru

Одним из путей лечения нейродегенеративных заболеваний является разрушение амилоидных фибрилл — нерастворимых белковых агрегатов, возникающих при развитии болезни. Существуют различные методы препятствия развитию заболевания. Одни основаны на стабилизации нативного состояния белка с целью предотвращения его агрегации в фибриллы, другие — на разрушении уже сформировавшихся агрегатов. Однако большинство исследований в этой области посвящены именно стабилизации нативного состояния белка, в то время как о разрушении уже сформировавшихся агрегатов упоминается лишь в нескольких публикациях.

Перспективными соединениями для этих целей являются дендримеры. Наличие в структуре дендримеров полостей и каналов предопределяет их способность образовывать комплексы «хозяин-гость» и взаимодействовать с гидрофобными сайтами белков, нанометровые размеры, упорядоченная хорошо охарактеризованная структура И необычные свойства позволяют нанокомпозиты, пригодные для практического использования при диагностике и лечении амилоидных нейродегенеративных заболеваний.

В работе исследована способность водорастворимых катионных пиридилфениленовых дендримеров, различающихся молекулярной массой, плотностью заряда (количеством заряженных групп дендримера) и гидрофильно-липофильным балансом, разрушать белковые агрегаты амилоидной природы на примере телец включения рекомбинантных овечьих прионов. Было показано, что инкубация телец включения с дендримерами частичному растворению телец, что подтверждается динамического светорассеяния и измерением флуоресценции тиофлавинаТ, при этом высвободившийся в раствор белок за счет электростатических и гидрофобных взаимодействий образует комплекс с дендримером. Белковая природа комплексов была дополнительно подтверждена методами иммуноблоттинга и иммуноферментного анализа. Обнаружено, что при конечной концентрации дендримера в пробе 1мМ все синтезированные нами соединения оказались способны разрушать тельца включения, тогда как использование 0,01мМ концентрации не привело к желаемым результатам. Использование дендримера третьей генерации в концентрации 0,1мМ оказалось наиболее эффективным. Результаты исследований дополнены данными флуоресцентной микроскопии.

Предварительные исследования показали перспективность использования дендримеров также и в качестве ингибиторов процесса формирования амилоидных фибрилл.

НЕТКАННЫЙ ВОЛОКНИСТЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-(3-ГИДРОКСИБУТИРАТА) С ДОБАВЛЕНИЕМ SiO₂

О. В. Староверова, А. А. Ольхов

Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина 4 E-mail: thalipha@mail.ru

Полигидроксибутират (ПГБ) обладает высокой температурой плавления и кристаллизации, а также умеренной гидрофильностью и нетоксичностью (при биодеструкции разлагается на CO_2 и воду). Гомогенный ПГБ по механическим свойствам сходен с ПП, но обладает лучшими газобарьерными свойствами, хорошей водо- и теплостойкостью, низкой проницаемостью для водяного пара, но его термостабильность, газопроницаемость, пониженная растворимость, стойкость к горению и хрупкость недостаточны для широкомасштабного применения. Для придания ПГБ желаемых свойств был использован наноразмерный SiO_2 .

В ходе данной работы методом электроформования были получены волокна из раствора ПГБ в смеси растворителей $X\Phi M/MK$ (хлороформ/муравьиная кислота) в соотношении 90/10% с добавлением диоксида кремния. Диаметр волокон примерно 700-1900 нм, причём при размешивании наноразмерного SiO_2 в растворителе были получены более тонкие (d_{cp} =850 нм) волокна, чем при размешивании в порошке ПГБ (d_{cp} =1400 нм).

Дальнейшие исследования показали, что физико-механические характеристики повышаются с введением SiO_2 , также повышается и плотность упаковки нетканого волокнистого материала (HBM), причём для размешанного в растворителе SiO_2 эффект больше. Введение SiO_2 увеличивает термо- и УФ-стабильность HBM на основе. НВМ на основе ПГБ с содержанием модифицирующей добавки сорбирует воду гораздо интенсивнее, чем нетканый волокнистый материал без введения SiO_2 . Десорбщия также проходит быстрее с SiO_2 .

Для оценки биосовместимости использовали метод культивирования клеток на поверхности НВМ. В работе использовалась линия клеток МСК (мезенхимальные стволовые клетки) из жировой ткани человека. Количество живых клеток оценивали с помощью теста XTT на 2, 3 и 5 день с помощью калибровочной кривой (см. рис.1). НВМ с добавлением SiO_2 показывает большую биосовместимость по сравнению с рецептурой без добавки.

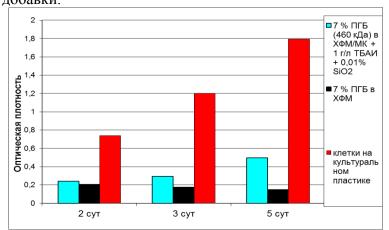


Рис.1 Рост клеточной культуры МСК на нетканых волокнистых материалах на основе ПГБ, полученных методом электроформования.

ГИБРИДНАЯ СМОЛА ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОГО И НЕОРГАНИЧЕСКОГО ОЛИГОМЕРОВ

<u>Е.В. Стегно^a</u>, В.М. Лалаян^a, А.А. Самойленко^a, А.В. Грачев^a, А.В. Никитин^в, И.И. Хазанов^в, А.Ю. Шаулов^а, В.М Копылов^в А.А.Берлин^а

^aИнститут химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, ул Косыгина,4,119991,Москва,Россия. ^вООО "ПЕНТА-91", 109316 Москва, а/я 73, Россия E-mail:elena-st@list.ru

Существенными недостатками органических смол являются горючесть и токсичность продуктов деструкции, выделяющиеся при термических воздействиях. В этой связи представляет интерес получение реакционноспособных низковязких смол с уменьшенным содержанием углеводородных групп.

Гибридная смола получена взаимным растворением реакционноспособного кремнийорганического олигомера (КОО) и олигомера борной кислоты (ОБК).

Метилметоксисилоксан получали частичным ацидолизом метилтриметоксисилана в присутствии соляной кислоты $(T=75^{0}C)$ по следующей схеме:

MeSi(OMe)₃ + 0.75MeCOOH → [MeSiO_{0.75}(OMe)_{1.5}]_n+0.75MeCOOMe +0.75MeOH Структура синтезированного соединения соответствует брутто-формуле [CH₃ SiO_{0.75}(CH₃O)_{1.5}]_n.

В качестве неорганического олигомера использован продукт поликонденсации борной кислоты (БК), полученный термообработкой при 220^{0} С в течение 3 ч. ($T_{g} = 103,7$ °C). Содержание остаточных ОН-групп соответствует брутто-формуле $H_{0,3}BO_{1,7}$ (39% потеря массы БК).

Отверждение гибридной смолы связано с взаимодействием >B-OH групп ОБ с метокси-группами КОО с образованием ≡Si-O-B< - связей и выделением метанола.

Механизм протекания реакции подтвержден ТG-измерениями, анализом летучих продуктов, исследованием методом ЯМР ¹³С на различных стадиях превращения. При взаимодействии КОО с ОБК наблюдаются появление новых полос -2,45 ppм в области метильных групп и 52,15 ppм в области метоксильных групп отражающее появление нового заместителя у атома Si связанное с образованием Si-O-B связи на месте симметричной метоксильной группы.

Реакционная смесь может быть использована для получения блочного, прозрачного в видимой области полимера и композиционного материала. Отвержденный полимер обладает высокими показателями теплостойкости (превышающей 400^{0} C) и термостойкости (по данным ТГА температура начала деструкции превышает 550^{0} C. Низкое содержание остаточных углеводородных групп является предпосылкой для получения пожаробезопасных материалов. Кислородный индекс полимера равен 80%, потеря массы не превышает 6 мас.% при 650^{0} C.

Смола на основе реакционноспособных олигомеров обладающая низкой вязкостью может найти применение в качестве пропиточной композиции для получения армированного композиционного материала. Образец состава Nik 892/ОБК=8/1 мас.%. армированный базальтовой тканью при наполнении 50мас.% при испытании на изгиб показывает значения $\sigma_{\text{изгиб}} = 140 \text{ M}\Pi a$; E=6,2 $\Gamma\Pi a$.

Полученный материал обладает гидролитической устойчивостью. Влагопоглощение в условиях стандартного испытания (влажность 95%, $T=20^{0}\mathrm{C}$)составляет 0,2 - 0,5%. При выдержке в воде при температуре $20^{0}\mathrm{C}$ в течение120 часов составляет 12 % без изменения геометрических размеров (толщина образца 1мм.)

АНОДНАЯ КРОСС-ДИМЕРИЗАЦИЯ ПЕРФТОРВАЛЕРИАНОВОЙ И ПЕРФТОР-2-ПРОПОКСИПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ БУТАДИЕНА

Н. А. Майорова^b, Н. Д. Каграманов^a, В. А. Гринберг^b, <u>С. Р. Стерлин</u>^a

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия ^bИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН ул. Ленинский проспект, д. 31, корп. 5, 119071, Москва, Россия E-mail: sterlins@yandex.ru

В отличие от анодного окисления эквимольной смеси перфторвалериановой (I) и перфтор-2-пропоксипропионовой (II) кислот, приводящего к образованию смеси гомо-и кросс-димеров в соотношении $\mathbf{III:IV:V} = 1:2,13:0,99$, что близко к теоретическому соотношения этих продуктов, в этой же реакции, но проведенной в присутствии бутадиена, была получена смесь $\mathbf{III:IV:V} = 1:3,3:2,2$.

оутадиена, оыла получена смесь
$$\mathbf{HI:IV:V} = 1:3,3:2,2$$
.

 $C_4F_9CO_2H + C_3F_7OCFCO_2H$
 $C_4F_9CO_2H + C_4F_9CO_2H$
 $C_4F_9CO_2H$
 $C_4F_9CO_2H$

Полученный результат отражает конкурентную адсорбцию компонентов электролита на поверхности анода, в ходе которой бутадиен предпочтительно вытесняет с анода перфторвалерат-анион; концентрация карбоксилата к-ты **II** (**IIa**) при этом практически не меняется.

Предположительно более высокая энергия адсорбции аниона **На** связана с наличием атома кислорода в основной цепи молекулы, играющего роль дополнительного нуклеофильного центра и образующего с анодом донорно-акцепторную связь.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Х.А. Суербаев^а, К.М. Шалмагамбетов^b, Г.Ж. Жаксылыкова^a

^аКазахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, 050040, Алматы, Казахстан ^bКазахско-Русский Международный университет, ул. Айтеке-би, 52, 030006, Актобе, Казахстан E-mail: khsuerbaev@mail.ru

Реакция гидроалкоксикарбонилирования олефинов моноксидом углерода и спиртами в условиях гомогенного катализа металлокомплексами представляет собой удобный одностадийный способ синтеза практически ценных сложных эфиров карбоновых кислот. Многие из последних проявляют биологическую активность, являются компонентами лекарственных средств или ценными промежуточными продуктами для синтеза последних.

Нами исследована реакция гидроалкоксикарбонилирования алкенов-1 (изобутилен, октен-1, децен-1) моноксидом углерода, моноатомными (MeOH, EtOH, PrOH, i-PrOH, BuOH и др.) и полиатомными (этиленгликоль, глицерин) спиртами в присутствии фосфиновых комплексов палладия (PdCl₂(PPh₃)₂, Pd(Acac)₂, Pd(PPh₃)₄) и различных двух- и трехкомпонентных систем на основе последних, содержащие свободный лиганд (PPh₃) и промоторы кислотного характера (AcOH, H₂SO₄, HCl, AlCl₃, AlBr, TsOH, CCl₃COOH, CF₃COOH). Опыты проводили в лабораторной установке автоклавного типа без применения растворителей. Определены оптимальные условия проведения Продукты реакции выделяли фракционированием хроматографией. Выходы продуктов составляют 20-97%. Наиболее каталитически активными из всех изученных систем являются трехкомпонентные системы Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH, PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-TsOH и Pd(PPh₃)₄-PPh₃-AlCl₃. Соотношение линейного и разветвленного продуктов определяли ГЖХ-хроматографией. Региоселективность по отношению линейного продукта составляет 80-100%.

Гидроалкоксикарбонилированием изобутилена моноксидом углерода соответствующими спиртами синтезированы биологически активные сложные эфиры изовалериановой кислоты: 1-ментилизовалерат (обладает седативными свойствами, является главным действующим компонентом лекарственного препарата Валидол), этилизовалерат (промежуточный продукт для получения лекарственного вещества Этиловый эфир а-бромизовалериановой кислоты, являющегося одним из действующих широкоупотребляемого лекарственного компонентов средства Корвалол), циклогексилизовалерат (бактерицидная активность) бензилизовалерат (бактерицидная изовалериановой активность) И α-моноглицерид кислоты (бактерицидная противогрибковая активность).

Результаты проведенных исследований использованы для разработки новых эффективных способов получения лекарственных средств седативноспазмолитического действия Валидол и Корвалол.

ПОЛИМЕРЫ – СТАБИЛИЗАТОРЫ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Э.М. Сульман^а, В.Г. Матвеева^а, И.П. Шкилева^а, М.Г. Сульман^а, Л.М. Бронштейн^b

^aТверской государственный технический университет, наб. А.Никитина, 22, 170026, Тверь, Россия, ^bИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 19991, Москва, Россия E-mail: sulman@online.tver.ru

Создание новых катализаторов на основе наночастиц металлов, обладающих высокой селективностью. является быстро развивающейся исследований и приоритетным направлением разработки современных каталитических Однако. чтобы обеспечить требуемые каталитические наночастицы должны быть стабилизированы. Наиболее перспективными материалами для решения проблемы стабилизации наночастиц являются полимеры. При этом существует два класса материалов на основе полимер-стабилизированных наночастиц: 1) гомогенные и микрогетерогенные катализаторы, синтезируемые с использованием органических лигандов и коллоидов; 2) катализаторы на основе нанопористых полимерных матриц [1]. Необходимо отметить, что с точки зрения промышленного применения предпочтительными являются гетерогенные материалы второго типа, не только ввиду простоты их отделения от реакционной смеси, но и создания уникальной возможности для модификации окружения каталитически активных центров (роль макролиганда), а также контроля над нуклеацией и ростом наночастиц [2]. Кроме того, по сравнению с традиционными гетерогенными носителями (такими, как оксиды металлов, активированный уголь), нанопористые полимеры позволяют существенно повысить стабильность наночастиц и предотвратить их агрегацию и вымывание в ходе реакции [1].

На основе накопленного теоретического и экспериментального потенциала была проведена работа по исследованию формирования и стабилизации наночастиц благородных металлов полимерами, и каталитических свойств синтезированных систем. Для получения нанокатализаторов использовался ряд методов: формирование наночастиц в мицеллах амфифильных блок-сополимеров; формирование наночастиц металлов в ультратонких слоях полиэлектролитов; формирование наночастиц металлов в порах полимерной матрицы.

Было показано, что синтезированные каталитические системы на основе металлсодержащих наночастиц, стабилизированных полимерами, проявляют высокую активность, селективность (до 99%) и стабильность в выбранных реакциях гидрирования и окисления, используемых для получения продуктов тонкого органического синтеза, а также компонентов жидких топлив.

- 1. J.M. Campelo et al. ChemSusChem, 2009, 2 (1), 18-45.
- 2. B.R. Cuenya. Thin Solid Films, 2010, 518 (12), 3127-3150.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-00126, № 12-08-00029, № 13-08-00394, № 09-08-00517), Министерства образования и науки РФ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (контракт №П1345), Седьмой Европейской Рамочной Программы (СР-IP 246095-2 POLYCAT).

CHIRAL S-SILYL DITHIOPHOSPHONATES

D. A. Terenzhev^a, I. S. Nizamov^{a, b}, G. G. Shumatbaev^a, G. T. Gabdullina^a, R. A. Cherkasov^a

^aKazan Federal University, Kremlievskaya Str., 18, 420008, Kazan, Russia ^bA. E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Arbuzov Str., 8, 420088, Kazan, Russia E-mail: dimt79@mail.ru

The optical active monoterpenols are living organisms in the form of pyrophosphates. They are cheap raw materials for obtaining new fungicidal and bactericidal compounds and medicinal products for veterinary. We have previously obtained optical active O-terpenyl dithiophosphoric and dithiophosphonic acids by the reactions of tetraphosphorus decasulfide and 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides with chiral cyclic monoterpenols [1, 2]. In continuation of these studies, we have used silyl protection of hydroxyl groups of chiral monoterpenols and prepared the trimethyl silyl esters of (S)-(-)-menthol, (R)-(+)-menthol, (1S)-endo-(-)-borneol and (1R)-endo-(+)-fenchyl alcohol. These trimethyl silyl esters of monoterpenols we have involved in the reactions with 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides. These reactions have been found to bring about the formation of chiral S-trimethylsilyl esters of dithiophosphonic acids at 60° C for 2 h.

$$R = HO \longrightarrow P, \quad \bigcirc Fe \bigcirc P, \quad (CH_3)_2CHCH_2CH_2O \longrightarrow P, \quad \bigcirc P$$

$$R^* = \bigcap_{(R)-(+)-} O, \quad (S)-(-)- (S)-(-)- (R)-(+)-$$

P and O are points of addition of the phosphorus and oxygen atoms

S-Trimethylsilyl esters of phosphorus dithioacids are efficient intermediates for the synthesis of useful organothiophosphorus compounds. Taking into account the rather high reactivity of the S-Si bond, we have studied the reactions of chiral S-trimethylsilyl dithiophosphonates with organic compounds contaning labile O-C and S-C bonds such as acetals, orthoformiates and thioacetals. Thus, the reactions of chiral S-trimethylsilyl dithiophosphonates with orthoformiates give S-esters of dithiophosphonic acids.

$$\begin{array}{c} S\\ R-P\\ OR^* \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{c} MeC(OEt)_3\\ -EtOSiMe_3 \end{array}} \begin{array}{c} Me\\ S\\ R-P\\ OR^* \end{array}$$

- 1. A. V. Sofronov et al. Zh. Org. Chem. Russ. 2010, 46(2), 304–305.
- 2. I. S. Nizamov et al. Zh. Obsch. Khim. Russ. 2010, 80(8), 1401-1402.

The study was performed with financial support of the Russian Foundation for Basic Researches (Grant No. 14-03-00897-a).

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1,1,1-ТРИФТОР-5-МЕТИЛГИПО-, 1,1-ДИФТОР- И 1-ФТОР-1-АРИЛ-5-МЕТИЛКВАЗИСИЛАТРАНОВ С ХЛОРИДАМИ МЕТАЛЛОВ

Е. Н. Тимофеева, Е. А. Гребнева, Ю. И. Болгова, О. М. Трофимова, Т. Н. Аксаментова, Н. Н. Чипанина, М. Г. Воронков

ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д. 1, 664033, Иркутск, Россия E-mail: omtrof@irioch.irk.ru

Координационные соединения переходных металлов с разнообразными лигандами находят широкое применение для получения новых материалов, катализаторов, лекарственных препаратов, синтеза особо чистых веществ и др. [1, 2].

Нами синтезированы координационные соединения хлоридов двухвалентных металлов MCl_2 (M = Cu, Zn, Co, Cd, Pd, Ni) с кремнийсодержащими лигандами -1,1,1-трифтор-5-метилгипо-, 1,1-дифтор- и 1-фтор-1-арил-5-метилквазисилатраны, перспективные для практического использования в медицине, сельском хозяйстве, а также в качестве синтонов в элементоорганическом синтезе.

 $X = F, Ph, 4-MeC_6H_4, 4-MeOC_6H_4, 4-CIC_6H_4, 2-BrC_6H_4, 3-NO_2C_6H_4$;

M = Cu, Zn, Co, Cd, Pd, Ni

Состав и строение синтезированных комплексов подтверждены методами элементного микроанализа, ИК спектроскопии и квантово-химическими расчетами DFT.

- 1. А. Д. Гарновский и др. *Успехи химии*. 1997, **66**(5), 434–462.
- 2. Л. Н. Паршина и др. Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2011, № 4, 589-602.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № НК 14-03-31381\14).

СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ СОЛЕЙ – ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБЕНОВ

М. А. Топчий^а, М. А. Зотова^а, С. Н. Осипов^а

^аИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: maxtopchiy@gmail.com

В настоящее время N-гетероциклические карбены (NHC) широко используются в качестве лигандов в металлокомплексном катализе. Среди них особо востребованы несимметрические NHC, позволяющие быстро осуществлять тонкую настройку каталитических свойств в разнообразных металлокатализируемых процессах [1]. Так, например введение дополнительного анионного центра на один из атомов азота, вицинально связанного с карбеновым центром, способно повысить стабильность металлокомплекса, а также существенно улучшить селективность и каталитическую активность [2].

Нами разработан эффективный метод синтеза новых несимметрично замещенных имидазолиевых солей, содержащих в одном из ароматических заместителей гексафторизопропоксильную группу, отличающуюся большим стерическим объемом, а также наличием гидрокси(алкокси)групп, способных к ковалентному связыванию или хелатированию с металлоцентром.

- 1. Stephen T. Liddle et al. Chem. Soc. Rev., 2007, 36, 1732-1744.
- 2. Johanna Tornatzky et al. Dalton Trans., 2012, 41, 8215-8225.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31804).

КАСКАДНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ ХЛОРСИЛАНОВ В БЕЗВОДНЫХ АКТИВНЫХ СРЕДАХ

<u>Транкина Е.С.</u>^а, Кондрашова А.А.^{а,б}, Курдюкова А.С.^{а,б}, Иконников Н.С.^а, Завин Б.Г.^а, Музафаров А.М.^а

^а Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия e-mail trankina@ineos.ac.ru

б Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова пр-т Вернадского, д. 86, 119571, Москва, Россия

На примере двузамещенных органодихлорсиланов (ДХС) изучен способ получения полиорганосилоксанов путём гидролитической поликонденсации хлорсиланов в системе ДХС – карбамид (КА)- кетон. Процесс протекает в безводных инертных растворителях, причём генерирование воды осуществляется благодаря конденсации кетона с карбамидом. Вода, образующаяся в ходе конденсации расходуется на гидролиз хлорсилана [1].

Общая схема процесса:

$$RR'SiCl_{2} + \bigvee_{O} + \bigvee_{O} + \bigvee_{O} NH_{2} \longrightarrow R$$

$$R = H, Me, Vi, Ph$$

$$R' = Me$$

$$x = 3, 4, 5$$

$$R = \frac{R}{O-Si}$$

$$R' = \frac{R}{O-Si}$$

$$R' = \frac{R}{N}$$

$$R' = \frac{R}{N$$

При комнатной температуре в отсутствие органохлорсиланов кетоны и КА между собой практически не реагируют. Однако при добавлении ДХС и незначительном подогреве реакционной массы процесс идет с высокой скоростью с выделением тепла.

Обе «сопряженные» реакции – конденсация кетона с карбамидом и гидролитическая поликонденсация органохлорсилана – протекают с количественными выходами. Структура и состав образующихся продуктов были изучены методами ЯМР ¹H, ²⁹Si, ГЖХ, ГПХ и масс-спектрометрии в условиях электрораспыления. В результате образуются олигоорганосилоксаны с линейной и циклической структурой молекул и гидрохлорид азотистого основания.

Изучено влияние различных соотношений реагентов (ДХС-карбамид-кетон) и природы растворителя на выход, состав и строение образующихся силоксановых олигомеров. Показано, что при проведении реакции в неполярных растворителях в условиях, обеспечивающих полное связывание выделяющегося хлористого водорода азотистым основанием, содержание циклотрисилоксанов в полученных олигоорганосилоксанах достигает ≤65%.

1. Завин Б.Г., Транкина Е.С., Музафаров А.М. Известия АН, сер. хим., 2013, №6, 1459-1461.

СИНТЕЗ СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С ЦИКЛОГЕКСАДИЕНИЛЬНЫМ ЛИГАНДОМ

<u>Е. А. Трифонова</u>, Н. Л. Лоскутова, Д. С. Перекалин, И. Г. Бараковская, А. Р. Кудинов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: trievgenia@gmail.com

В настоящее время в металлоорганическом синтезе и катализе широко используются циклопентадиенильные комплексы рутения. В то же время, химия аналогичных циклогексадиенильных комплексов остается практически не изученной, что связано с отсутствием легких методов их получения 1,2 . В настоящей работе нами предложен простой и удобный способ синтеза различных циклогексадиенильных комплексов рутения из легкодоступного исходного соединения $[Ru(\eta^3:\eta^3-C_{10}H_{16})Cl_2]_2$ (1).

Мы также показали, что нафталин в комплексе **3b** может замещаться на различные двухэлектронные лиганды, давая полусэндвичевые соединения с высокими выходами.

- 1. E. A. Trifonova et al., *Mendeleev commun.* 2013, **23**, 133 134.
- 2. D. S. Perekalin et al., *J. Organomet. Chem.* 2014, **754**, 1 4.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (№ MK-4261.2014.3) и $P\Phi\Phi U$ (проект № 14-03-32044)

ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛХЕЛАТСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ И ДЕНДРИМЕРЫ

М. В. Тутов, Н. П. Шапкин, Е. И. Карпова

Дальневосточный федеральный университет, 690950, г. Владивосток, Суханова, 8 E-mail: thunderbird87@mail.ru

В настоящей работе была исследована реакция присоединения сульфенилхлоридов Получены ацетилацетонатов металлов поливинилсилсесквиоксану. К реакцией гиперразветвленные присоединения сульфенилхлоридов полимеры ацетилацетонатов металлов поливинилсилсесквиоксану, последующим присоединением винилтрибутилсилана. Реакция присоединения была изучена при сульфенилхлоридов ацетилацетонатов соотношении металлов и поливинилсилсесквиоксана достигнут предел насыщаемости поливинилсилсесквиоксана сульфенилхлоридными группами в количестве 60 %. Электронное строение полимерных цепей исходного полимера было исследовано методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и позитронной диагностики^{1,2}.

ацетилацетонатов

металлов

винилтриэтоксисилана были получены новые 9-функциональные дендримеры. Изучен процесс гидролитической поликонденсации данных соединений. Показано, что скорость реакции гидролиза уменьшается в ряду кобальт – алюминий – хром. Исследование морфологии поверхности пленок, полученных на основе продуктов реакции гидролиза 9-функциональных дендримеров, на стеклянной подложке, согласуется с данными по кинетике гидролиза данных соединений, и показывает, что шероховатость поверхностей увеличивается в ряду кобальт – алюминий – хром. Была исследована реакция последовательного присоединения сульфенилхдоридов ацетилацетонатов металлов и винилсиланов к октавинилсилсесквиоксану, с образованием функционализированных дендримеров двух поколений³. Полученные гельхроматографически. соединения выделялись Результаты хроматографии, элементный анализ и данные 29 Si-ЯМР, 29 C-ЯМР и ИК-спектроскопий, позволяют сделать выводы о том, что присоединение сульфенилхлоридов ацетилацетонатов металлов к октавинилсилсесквиоксану проходит по 4 винильным группам из 8, и реакции присоединения на всех стадиях проходят с количественными выходами.

сульфенилхлоридов

- 1. Вовна В.И. и др. Журнал структурной химии. 2010, Т.51, №5, С.904-909.
- 2. Шапкин Н. П. и др. Изв. Акад. наук сер. хим. 2011, №8, С.1614 1620.
- 3. Шапкин Н.П., Тутов М.В. Пат. РФ № 2424244, МПК С07F7/18.

Так

же

на

основе

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ЗАМЕНЫ АТОМА АЛЮМИНИЯ НА АТОМ БОРА В ЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Т. В. Тюмкина, Д. Н. Исламов, Л. И. Хусаинова, Л.О. Хафизова, Л.М. Халилов, У. М. Джемилев

Институт нефтехимии и катализа РАН, пр. Октября, д. 141, 450075, Уфа, Россия E-mail: ttvnmr@gmail.com

Широко известны методы синтеза линейных борорганических соединений, базирующихся на обменных реакциях алюминийтриалкилов с рядом неорганических производных бора [1]. Возможность обмена атома алюминия на атом бора в циклических системах была продемонстрирована на примере реакции взаимодействия 1,3-замещённых алюмоланов с $BF_3 \cdot Et_2O$, выступающим в роли трансметаллирующего агента [2]. Нами исследован механизм данного превращения с учётом возможных маршрутов с помощью квантовохимического метода PBE/3z (Природа 6.0).

Et
$$AIEtF$$
 $AIEtF$ A

Схема трансформации 3-алкил алюмолан – 3-алкил боролан

Установлено, что на первом этапе практически равновероятно образуются линейные В, АІ-аддукты, так как обе реакции 1 и 2 характеризуются отрицательными величинами энергии Гиббса, порядка -9.0 ккал/моль, и близкими энергетическими барьерами. Далее образование целевого боролана может протекать по двум маршрутам 3 или 4. В реакции 3 промежуточным является линейное диборпроизводное, в то время как альтернативный маршрут 4 подразумевает одностадийную внутримолекулярную циклизацию. Максимальные энергетические барьеры по реакции 3 составляет 10.7 ккал/моль, а по маршруту 4 - 6.2 ккал/моль, однако стадия рециклизации (реакция 5) характеризуется относительно большими величинами барьеров (30 ккал/моль) в газовой фазе. Моделирование данной стадии с учётом растворителя (например, аддуктов с ТГФ) привело к снижению ряда энергетических барьеров, что свидетельствует о значительной роли растворителя для подобных циклических систем. Действительно, мониторинг реакции в среде толуола и ТГФ до выделения 1-фтор-3бутил боролана показал, что спектр 1 Н и 13 С ЯМР реакционной массы в ТГФ соответствует целевому продукту, в то время как в толуоле наблюдались исключительно диборпроизводные интермедиаты. Очевидно, при проведении реакции в неполярных растворителях трансформация в циклические продукты происходит в процессе вакуумной перегонки.

- 1. Захаркин Л.И. и др., *Доклады АН СССР. (сер. хим)*. 1957, **116**(2), 236-238
- 2. L. O. Khafizova et al. Russ. J. Organ. Chem. 2012, 48(6), 755-760.
- 3. У. М. Джемилев *и др. Изв. АН СССР, Сер. Хим.* 1989, **1**, 207-208.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00295), Программа ПрезидиумаРАН №8.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С *НИДО*-5,6-ДИКАРБАДЕКАБОРАНОМ: СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ

А. П. Тюрин^а, Е. В. Балагурова^а, И. В. Писарева^а, А.Ю. Костюкович^а, А.Ф. Смольяков^а, Ф.М. Долгушин^а, И. Т. Чижевский^а

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: ap2rin@gmail.com

Средний карборан $\mu\nu\partial_0$ -5,6- $C_2B_8H_{12}$ (1), благодаря сочетанию доступности и относительной стабильности, представляет собой ключевой исходный реагент для получения различных карборановых систем: κ лозо- C_2B_8 , α дажно- α да [1], α до- α да [2] и т.д. В данной работе мы попытались расширить его синтетический потенциал для получения никелакарборанов.

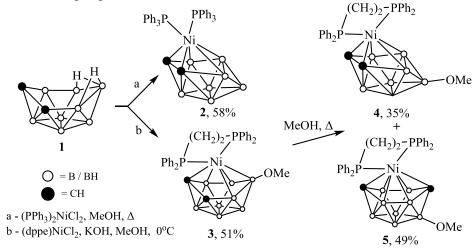


Рис. 1. Взаимодействие фосфиновых комплексов никеля с $\mu u \partial o$ -5,6- $C_2 B_8 H_{12}$

Показано, что строение продуктов взаимодействия 1 с фосфиновыми комплексами никеля сильно зависит от природы фосфинового лиганда. В случае 1,2-бис(дифенилфосфино)этана происходит координация C_2B_8 -лиганда, замещенного по атому B(3). Необходимо отметить, что до выполнения данной работы в литературе не был описан ни один пример металлакарборана с кластером состава $\{NiC_2B_8\}$. Трифенилфосфиновый комплекс 2 также является первым примером системы *клозо*- MC_2B_7 с атомами углерода, занимающими соседние позиции 1 и 3, в то время как многие другие изомеры (1,6-, 1,7- и т.д.) известны (см., например, [3]). Свойства полученных соединений изучены на примере никелакарборана 3. Данный комплекс при нагревании в метаноле участвует в двух параллельных реакциях — деборирования (4) и изомеризации (5). Строение выделенных комплексов установлено совокупностью физико-химических методов (ИК, ЯМР, РСА).

- 1. Štibr B. et al. Collect. Czech. Chem. Commun. 1973, 38(2), 338-342.
- 2. Štibr B. et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, (7), 795-796.
- 3. M.F. Hawthorne et al. J. Am. Chem. Soc. 1974, 96(10), 3085–3090.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00102).

СИНТЕЗ ПЕРФТОР-ТРЕТ-ГЕКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

<u>А. А. Тютюнов</u>^a, А. В. Синько^a, О. А. Мельник^a, Е. В. Хайдуков^b, В. И. Соколов^b, С. М. Игумнов^a

^аИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия ^bИнститут проблем лазерных и информационных технологий РАН ул. Святоозерская, д. 1, 140700, Московская обл., Шатура, Россия E-mail: tuvtuvnov@rambler.ru

что перфтор-2-метилпент-2-ен ("термодинамический" Ранее показано, гексафторпропилена) в присутствие фтористого цезия образует стабильный перфтортрет-гексильный анион, который реагирует с электрофильными реагентами с перфтор-трем-гексильных образованием соответствующих производных [1],представляющих интерес для синтеза фторсодержащих масло-, бензо-, морозостойких перфторированных полимеров третичных [2], газопереносящих и перфузионных сред [3], оптических полимеров для интегральной оптики и фотоники [4].

В данной работе представлены методы синтеза серии новых перфтор-*трем*-гексилсодержащих продуктов, представляющих интерес для создания фторсодержащих полимерных материалов.

$$R_{F}(CH_{2})_{2\text{-}4}OC(O)CH=CH_{2} \qquad R_{F}CH=CH\text{-}CH=CH_{2}$$

$$R_{F}(CH_{2})_{2\text{-}4}Si(OC_{2}H_{5})_{3} \qquad R_{F}CH=CF\text{-}CH=CH_{2}$$

$$R_{F} \qquad CF_{2} \qquad R_{F}C\equiv C\text{-}CH=CH_{2}$$

$$R_{F} = CF_{3}CF_{2}CF_{2}C(CF_{3})_{2}\text{-}$$

- 1. K. N. Makarov et al. J. Fluorine Chem. 1977, 10, 157-158.
- 2. И. Л. Кнунянц и др. Авт. свид. СССР №626554 (1982).
- 3. K. V. Scherer Jr. et al. US Pat. №5,214,214 (1993).
- 4. S. M. Igumnov et al. Doklady Chemistry 2012, 446(1), 183-187.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12265-офи м).

P213

КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Е.В. Удоратина, М.А. Торлопов, А.В. Кучин

Институт химии Коми НЦ УрО РАН ул. Первомайская, д. 48, 167982, Сыктывкар, Россия E-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru

Растительные полисахариды, продукты их переработки и материалы на их основе востребованы в различных областях промышленности, научной деятельности и медицины. Особый интерес представляют продукты химической трансформации растительных полисахаридов, являющиеся реакционно-способными веществами, обладающие рядом специфических характеристик, таких как пониженная молекулярная масса, высокая степень замещения гидроксильных групп макромолекулы, влияющих на их свойства и области применения. Для получения продуктов с заданными свойствами и функциями предпочтительно использовать современные подходы, базирующиеся на принципах зеленой, белой химии, в том числе каталитические методы модификации полимеров.

В работе рассмотрен однореакторный метод синтеза производных целлюлозы с применением гетерополикислот структуры Кеггина (12-W-P,12-Mo-P, 12-Mo-Si) в органических средах. В результате кратковременного каталитического воздействия гетерополикислот в среде одноосновных карбоновых кислот на макромолекулу целлюлозы протекают одновременно реакции деструкции и ацилирования. Варьируя реакции (реакционную систему, продолжительность, катализатора) получены производные целлюлозы с регулируемыми значениями молекулярной массы и степени замещения. Так, в присутствии 0.1÷1.0 мольн. % фосфорвольфрамовой кислоты, проявляющей наибольшую каталитическую активность в исследуемом процессе, в течение 1-15 мин получены мелкодисперсные порошковые продукты деструкции со степенью полимеризации 150 ÷ 220 полностью или частично этерифицированные остатками карбоновых кислот. Анализ функционализированных производных целлюлозы проведен с использованием методов ИК-спектроскопии, РФА. Полученные производные целлюлозы, в частности ее формиаты, вследствие их растворимости в органических растворителях интересны как промежуточные продукты в дальнейших полимераналогичных превращениях. На основе высокозамещенных формиатов целлюлозы синтезированы в гомогенных реакционных средах сульфаты, простые эфиры, дезоксицеллюлозы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований, выполняемых УрО РАН совместно с организациями СО РАН в 2012-2014 (проект 12-C-3-1007).

REACTIONS OF MANGANESE AND RHENIUM VINYLIDENE COMPLEXES WITH HYDROPHOSPHORYL COMPOUNDS

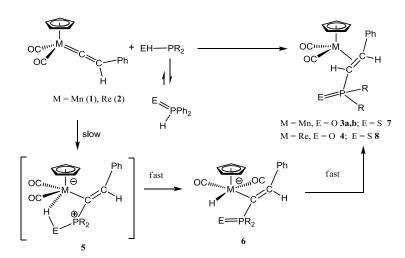
K. I. Utegenov^a, V. V. Krivykh^a, O. S. Chudin^b, A. F. Smol'yakov^a, A. M. Mazhuga^a, E. I. Goryunov^a, and N. A. Ustynyuk

^aA. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilov Str. 28, Moscow, 119991 Russia

bInstitute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, K. Marx str. 42, Krasnoyarsk, 660049 Russia E-mail: ukamil@ineos.ac.ru

Transition metal vinylidene complexes attract interest because of their key intermediacy in various functionalizations of terminal alkynes, where the primary step is nucleophilic addition to the highly electrophilic C_{α} -atom of the vinylidene ligand.

In the present work we studied the reactions of Mn and Re vinylidene complexes $Cp(CO)_2M=C=C(H)Ph$ (M = Mn (1), Re (2)) with phosphoryl and thiophosphoryl derivatives $R_2P(E)H$ (E = O, S), wherein their tautomeric nucleophilic forms R_2P-EH exist at extremely low concentrations. The reactions of 1 and 2 with the phosphine oxides $Ph_2P(O)H$ and $(C_6F_5)_2P(O)H$ in hexane, benzene or THF were found to afford the corresponding η^2 -phosphorylalkenes $Cp(CO)_2M\{\eta^2-HC(P(O)R_2)=CHPh\}$ (M = Mn, R = Ph (3a), C_6F_5 (3b)); M = Re, R = Ph (4)) in high yields. The reaction is thought to proceed through a zwitter-ionic intermediate 5 according to Scheme 1.



Scheme 1. Reaction of $Cp(CO)_2M=C=C(H)Ph$ (M = Mn, Re) with $R_2P(E)H$.

Similar findings were found for the reactions of 1 and 2 with diphenylphosphine sulfide $Ph_2P(S)H$, which proceeded only in the presence of base (Et_3N) to afford the corresponding η^2 -thiophosphorylalkenes $Cp(CO)_2M\{\eta^2-HC(P(S)Ph_2)=CHPh\}$ $(M=Mn\ (7), Re\ (8))$. The base is assumed to increase the content of nucleophilic P(III) form thereby accelerating the reaction. The manganese vinylidene 1 reacts with $R_2P(S)H$ faster at room temperature than the rhenium one 2.

All above compounds were characterized by IR and ¹H, ³¹P NMR spectroscopy. The structure of complex **8** was additionally confirmed by X-ray diffraction.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project No. 11-03-00819).

P215

ФЕРРОЦЕНКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ – СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМКА РАСТВОРИМОСТИ В ВОДЕ

А.А. Червов, П.В. Фабинский, В.А. Федоров

Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82, 660049, Красноярск, Россия E-mail: chem@sibgtu.ru

Ферроценкарбоновые кислоты: ферриценкарбоновая (ФК), ферроцендикарбоновая (ФДК), ферроценилуксусная (ФУК) и ферроценилдиуксусная (ФДУК) были получены по стандартным методикам [1]. Идентификация полученных соединений проведена по температурам плавления и спектральными методами анализа, что соответствует литературным.

Одним из важнейших физико-химических характеристик любого вещества является его растворимость в воде. Нами изучена температурная зависимость растворимости этих четырех кислот в воде методом изотермического насыщения. Т.к. данные соединения, особенно в растворах, обладают светочувствительностью, то особое внимание было уделено достижению истинного насыщения и установлению термодинамического равновесия этого процесса. Концентрацию кислот в растворе определяли спектрофотометрическим методом. Растворимость кислот в воде при всех изученных температурах больше, чем ферроцена при этих же температурах, за исключением ФДУК.

Для всех изученных кислот растворимость в воде с увеличением температуры возрастала, что свидетельствует об эндотермичности этого процесса. На основе температурных зависимостей растворимости в воде четырех ферроценкарбоновых кислот с использованием уравнения изобары Вант-Гоффа вычислено изменение энтальпии этого процесса, а далее по обычным соотношениям и другие термодинамические характеристики, которые представлены в таблице.

Табл. Термодинамические характеристики (кДж/моль) процесса растворения

ферроцена и его некоторых кислот в воде

| Термодинамическая | Ферроцен | ФК | ФДК | ФУК | ФДУК |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| характеристика | | | | | |
| ΔG^{o} | 23.6±0.4 | 16.7±0.2 | 20.1±0.2 | 21.5±0.3 | 24.2±0.2 |
| ΔΗ | 24.8±0.3 | 23.6±1.1 | 24.5±0.2 | 71.0±0.2 | 69.5±0.4 |
| TΔS° | 1.2±0.7 | 6.9±0.7 | 4.5±0.2 | 49.5±0.5 | 45.3±0.6 |

Характер изменения термодинамических параметров обсужден с позиции теории масштабной частицы (SPT). С увеличением размера молекул кислот их растворимость в воде уменьшается, что объясняется большими энергетическими затратами на образование полости [2]. Превалирующим фактором в процесс растворимости изученных кислот является энтальпийный, что связано с образованием межмолекулярных водородных связей между молекулами кислот и воды [3].

- 1. Э.Г. Перевалова и др. Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Наука, 1983. 207-212.
- 2. R.A. Pierotti. Chem. Rev. 1976, 76(6), 717-726.
- 3. С.В. Зенин и др. ЖФХ.1994, 68(4), 636-641.

P216

ГИДРОЛИЗ АРИЛОКСИДОВ ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ

Е.Е. Файнгольд, О.Н. Бабкина, И.В. Жарков, Н.М. Бравая

Институт проблем химической физики РАН, 142432. Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова 1 e-mail: fevgeny@mail.ru

Важными задачами фундаментальной И прикладной точек зрения металлоорганическом катализе полимеризации олефинов, являются изучение процессов гидролиза алюминийорганических соединений и установление состава и строения формируемых продуктов реакции. Алюминийорганические соединения используются для очистки реакционной среды от примесей влаги, а получаемые гидролиза алюмоксаны применяются в качестве металлоорганических комплексов. Цель работы состояла в изучении путей гидролиза арилоксидов диизобутилалюминия со стерически объемными арильными группами, идентификации их продуктов реакции и оценки возможности получения гидролизом арилоксисодержащих алюмоксанов активаторов потенциальных металлоорганических катализаторов.

В работе представлены результаты ¹Н ЯМР исследования гидролиза арилоксидов диизобутилалюминия, содержащих третбутильные группы в орто- положениях арилокси- заместителей, с применением водяного льда и медного купороса (CuSO₄*5H₂O). Обнаружено, что гидролиз арилоксидов диизобутилалюминия протекает преимущественно по связи Al-OAr, и в меньшей степени - по Al-C. В процессе свободный образуются гидролиза выделяется фенол, полиизобутилалюмоксановые соединения, которые являются результатом ассоциации В реакции И неустойчивого при комнатной диизобутилалюминий гидроксида, а также продуктами более глубокого гидролиза изобутилалюмоксанов со свободной водой. В качестве побочных продуктов гидролиза образуются арилоксиизобутилалюмоксаны, однако их содержание не превышает 5 %. При недостатке применяемой при гидролизе воды (АІ/Н2О=2) выделяемый фенол взаимодействует с непрореагировавшим арилоксидом диизобутилалюминия с образованием диарилоксида изобутилалюминия.

Предложена схема процесса гидролиза арилоксидов диизобутилалюминия. Установлено, что гидролизом арилоксидов диизобутилалюминия невозможно с количественным выходом получить арилоксиизобутилалюмоксаны.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-03-00974-а, 13-03-01011-а) и гранта Президента РФ (№ 14.122.13.5228-МК).

ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ СОЕДИНЕНИЙ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ТРИС(ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЙ) ФРАГМЕНТ НА ПРИМЕРЕ СИНТЕЗА $[Cp_3Zr][B(C_6F_5)_4]$

<u>Д. П. Федоров</u>^{1,2}, Чуркина В.Я., Кнерельман Е.И., Злобинский Ю.И., Седов 1,2 И.В.

1 Институт проблем химической физики РАН, пр. академика Семенова, д. 1, 142432, Московская обл., Ногинский район, Черноголовка, Россия 2 Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М. В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 51, 119991, Москва, Россия E-mail: isedov@icp.ac.ru, feodor1993@mail.ru

Металлоценовые производные элементов IV группы (Ti, Zr, Hf) являются составной частью многих высокоактивных каталитических систем, используемых в реакциях полимеризации олефиновых мономеров, гидроаминирования и активации азота. Часто такие каталитические системы требуют применения специальных активаторов, в частности фторарильных соединений бора. Наиболее изученными являются клиновидные бисциклопентадиенильные комплексы, при этом сведений о методах получения и свойствах соединений, включающих трис(циклопентадиенильный) фрагмент в открытой литературе довольно мало. Изучение методов получения и свойств подобных соединений представляется перспективным с точки зрения разработки новых металлоценовых каталитических систем.

Нами были рассмотрены два потенциальных синтетических пути и впервые получено новое соединение $[Cp_3Zr][B(C_6F_5)_4]$ (A).

Соединение (**A**) удалось получить только с использованием первой методики. Оно было охарактеризовано методами ИК-, ЯМР-, и УФ-спектроскопии. 1 Н ЯМР-спектр соединения (**A**) представляет собой синглет с $\delta = 5,87$ м.д., что свидетельствует об эквивалентности трех циклопентадиенильных колец в шкале времени ЯМР. Однако в ИК-спектре продукта (**A**) присутствует частота колебаний σ -связанного циклопентадиенильного кольца ($\nu = 745$ см $^{-1}$) [1].

Методом DFT с применением базиса LANL2DZ для Cp_3ZrCl были рассмотрены структуры с двумя возможными типами координации — это $2\eta^5\eta^1$ и $3\eta^5$. Сравнение полученных полных энергий связей в молекуле свидетельствует о том, что изомер $2\eta^5\eta^1$ устойчивее изомера $3\eta^5$ на $\Delta E = 5.7$ ккал/моль. Возможно, более стабильная $3\eta^5$ структура Cp_4Zr (доказанная с помощью рентгеноструктурного анализа) является причиной более высокой эффективности первой методики по сравнению с методикой, где был использован в качестве промежуточного продукта Cp_3ZrCl

1. Б. В. Локшин, Э. М. Брайнина. Журн. структ. химии 1971, 12 (6), 1001.

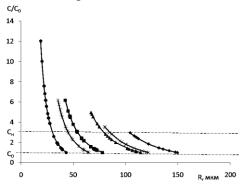
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России (договор № 14.122.13.5228-MK).

НЕОСТВАЛЬДОВСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ПЕРЕСЫЩЕНИЕ В СИСТЕМАХ РАСТВОР–КРИСТАЛЛ МАЛОГО ОБЪЁМА

В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева, Е.К. Титаева, В.С. Панкратова

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН 603950, г. Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, 49 Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, 603950. Россия, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп.3. E-mail: fedoseev@phys.unn.ru

При рассмотрении процессов, происходящих в порах полимерного композиционного материала, заполненных смесями сложного состава, необходимо учитывать и использовать размерные эффекты, возникающие в системах малого объёма. Для анализа этих процессов использованы методы химической термодинамики и коллоидной химии, позволившие описать некоторые особенности влияния объёма системы на фазовое равновесие. Согласно термодинамической модели [1,2], в системах малого объема при фазовых превращениях может быть достигнуто высокое пересыщение раствора вплоть до термодинамического запрета кристаллизации. В докладе описаны наблюдения, подтверждающие эти закономерности, в частности продемонстрировано "неоствальдовское" поведение в ансамбле микроразмерных капель растворов кристаллических веществ, при котором время жизни мелких капель превышает время испарения и кристаллизации Экспериментально показано увеличение растворимости кристаллических веществ и достижение высокого пересыщения при малом объёме системы.



На рисунке приведена зависимость относительной концентрации и пересыщения в процессе испарения ансамбля капель разного размера до момента образования в них кристаллов. Горизонтальными линиями отмечены концентрации исходного и насыщенного раствора. В исходном состоянии капли имели одинаковую концентрацию C_o . Концентрация рассчитывалась по текущим радиусам капель. Показанная закономерность имеет статистический характер, на основе наблюдений это можно связать с различиями условий испарения (температура, влажность, C_o), взаимным расположением капель в ансамбле, состоянием подложки.

Воспроизводимость неоствальдовского поведения для разных неорганических и органических кристаллических соединений [3] позволяет утверждать, что описанные закономерности имеют общий характер и могут быть учтены при создании композиционных материалов.

- 1. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. Письма в ЖЭТФ.2013. **97**(7) 473.
- 2. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. ЖФХ, 2014, 88(3) 446.
- 3. Титаева Е.К., Федосеев В.Б. Кристаллография, 2014, 59(3) 484.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-12225-офи-м).

P219

КИНЕТИКА НАБУХАНИЯ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ В ВОДЕ И В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

<u>Н.Б. Ферапонтов</u>^а, М.Г. Токмачев b , А.Н. Гагарин a .

^aХимический факультет, МГУ имени М.В.Ломоносова Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991, Москва, Россия. ^bФизический факультет, МГУ имени М.В.Ломоносова Ленинские горы,д. 1, стр. 2, 119991, Москва, Россия E-mail: n.ferapontov@phys.chem. msu.ru

Сложности, возникающие при описании кинетики набухания сшитых полимеров в воде и водных растворах, связаны, в основном, с двумя причинами. Во-первых, с разнообразием форм зависимостей, наблюдаемых в экспериментах и возникающие в связи с этим трудности их системного описания, а во-вторых, с большим количеством параметров, влияющих на кинетику набухания полимеров. К таким параметрам относятся условия синтеза полимеров, природа матрицы, природа и количество сшивки, природа полярной группы и противоиона, а также размеры и геометрия образца. Из свойств растворов, влияющих на кинетику набухания полимеров, следует выделить активность воды, природу и концентрацию растворенного вещества, а также плотность и вязкость раствора.

Основы существующих подходов к описанию кинетики набухания полимеров были заложены в 70-х годах прошлого века Т. Танакой, который выделил в набухшем полимере две фазы и указал на некоторые возможные процессы, происходящие между этими фазами. Такой способ рассмотрения набухшего полимера позволил разложить весь процесс набухания на отдельные процессы, идущие с разными скоростями. Это, в свою очередь, объяснило использование для описания кинетики набухания уравнения второго и большего порядков.

В предлагаемой работе рассмотрена кинетика набухания двух разных по природе и по условиям получения полимеров: полистирола, сшитого дивинилбензолом и поливинилового спирта, сшитого эпихлоргидрином. Представлены результаты исследования кинетики набухания этих полимеров в растворах разного состава, в виде зависимостей относительных объемов гелей от времени. Анализ представленных зависимостей позволяет сделать вывод о том, как влияют на кинетику набухания условия синтеза, природа полярной группы, количество сшивки, а также состав и концентрация раствора.

Разные условия синтеза и разная природа полярных групп являются причиной того, что кинетика набухания таких полимеров заметно различается. Из представленных результатов видно, что в некоторых случаях получаемые зависимости имеют экстремальный вид. Проанализирована причина появления экстремума. Проанализировано влияние на кинетику набухания водородных связей.

Для описания полученных результатов предложено уравнение, которое достаточно точно описывает все полученные в работе кинетические зависимости. В уравнении заложено, что при набухании в полимере идут, по крайней мере, два процесса: вытеснение старого равновесного раствора новым и установление внутри набухшего полимера нового межфазного равновесия между новым раствором и набухшим в старом растворе полимером. Начинаются оба процесса одновременно, но заканчиваются в разное время. Различается не только время, но и скорости протекания процессов, и это, конечно, сказывается на форме получаемой кинетической кривой.

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ВВЕДЕНИЕМ В ИХ СОСТАВ КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОСИЛОКСАНДИОЛОВ

Л. И. Макарова, <u>Л. В. Филимонова</u>, В. Г. Васильев, М. И. Бузин, Г. Г. Никифорова, Р. У. Таказова, Е. М. Белавцева, А. А. Бурмистров, О. В. Синицына, И. О. Волков, Б. Г. Завин, В. С. Папков

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: lufilia@inbox.ru

Основная цель работы — исследование путей регулирования структуры и свойств полиуретанов введением в их состав олигосилоксанов в процессе синтеза сополимеров. Полиуретаны, в частности — полиуретановые эластомеры, обладают рядом свойств, обеспечивающих им широкое применение не только в промышленности, но и в некоторых областях медицины и медицинской техники. Известно, что они обладают хорошей совместимостью с кровью и высокой механической прочностью.

Полиорганосилоксаны, основная цепь которых состоит из кремний-кислородных звеньев, обрамлённых органическими радикалами, обладают рядом свойств, характерных только для этого класса полимеров: высокая гидролитическая и термическая стабильность, биологическая инертность, низкая свободная энергия поверхности, газопроницаемость, хорошая растворимость во многих растворителях и, к сожалению, невысокая механическая прочность.

Решение проблемы сочетания свойств этих термодинамически несовместимых классов полимеров, сильно различающихся по параметрам растворимости - синтез блоксополимеров введением в полиуретановую цепь олигосилоксановых блоков, содержащих в органических радикалах группы, способные реагировать с изоцианатными группами уретановых преполимеров. В настоящей работе в качестве таких блоков использовали олигосилоксандиолы (ОСД) общей формулы:

$$\begin{array}{ccc} \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 \\ \mid & \mid \\ \mathsf{HO}(\mathsf{CH}_2)_2 \mathsf{OCH}_2 \mathsf{Si} & \mathsf{(OSi)_n} - \mathsf{CH}_2 \mathsf{O}(\mathsf{CH}_2)_2 \mathsf{OH}, \\ \mid & \mid \\ \mathsf{CH}_3 & \mathsf{CH}_3 \end{array}$$

n = 10, 30; в качестве органических олигомеров – олигобутиленоксиды с различной длиной цепи.

Все полученные сополимеры, независимо от массовых соотношений входящих в их состав блоков, дают прозрачные бесцветные пленки.

Блок-сополимеры с различным соотношением блоков исследовали методами РФЭС, ACM, СЭМ, ДСК, механическими и реологическими методами.

Согласно электронно-микроскопическому исследованию в синтезированных полиуретанах наблюдается глобулярная структура, характерная для аморфных полимеров.

Исследование деформационно-прочностных характеристик показало, что наилучшими механическими свойствами ($\epsilon_p \sim 1500$ %, $\sigma_p \sim 10$ МПа) обладают блок-сополимеры, содержащие 10 % ОСД.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00891).

P221

МАКРОСЕТЧАТЫЙ АНИОНИТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ХРОМА (VI)

Е.Е. Ергожин, Т.К.Чалов, А.С. Карманова, А.И. Никитина, К.Х. Хакимболатова

AO «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», ул. III. Уалиханова, 106, 050010, г. Алматы, Республика Казахстан E-mail: ics kamila@mail.ru

Бурное развитие промышленности, значительное расширение площадей орошаемых земель, улучшение культурно-бытовых условий и ряда других факторов все больше усложняло проблемы обеспечения водой. Большая часть воды после ее использования возвращается в реки в виде промышленных и бытовых стоков. Все более возрастающие потребности промышленности и сельского хозяйства в воде заставляют все страны искать разнообразные средства для решения этой проблемы. Поэтому необходима разработка новых технологических процессов, отвечающих принципам «зеленой химии», позволяющих предотвратить загрязнение водоемов и свести к минимуму потребление свежей воды.

Ионообменные методы очистки воды используются при необходимости достижения очень низких концентраций загрязняющих веществ в очищаемой воде или ее полного обессоливания [1-2]. Очистка воды данным методом применяется давно и служит в основном для умягчения воды. Раньше для осуществления этого метода использовали природные сорбенты (цеолиты, сульфоугли). Однако в результате появления синтетических ионообменных смол эффективность применения ионного метода для очистки резко возросла.

Цель работы - получение анионита на основе глицидилового производного бензиламина, аллилглицидилового эфира и полиэтиленимина и изучение его сорбционной способности по отношению к ионам хрома.

Нами получен новый полифункциональный анионит сетчатой структуры на основе эпоксиамина, который синтезировали в две стадии. Сначала из бензиламина (БА) и эпихлоргидрина (ЭХГ) в присутствии едкого натра при температуре 50°С в течение 6 ч синтезировали глицидиловое производное амина (эпоксиамин). Затем проводили его поликонденсацию с полиэтиленимином (ПЭИ) в растворе ДМФА, при температуре 60-65°С и продолжительности 4-5 ч, после чего форконденсат отверждали при температуре 100-110°С в течение 60 ч. Затем полимер измельчали и получали анионит с размерами частиц 0,5-1,0 мм. Статическую обменную емкость (СОЕ) определяли по 0,1 н раствору НСІ. Найдено, что СОЕ полученного ионита ГБА:АГЭ:ПЭИ составляет 4,50 мг-экв/г.

Были исследованы сорбционные свойства анионита на основе ГБА:АГЭ:ПЭИ по отношению к бихромат-ионам из модельных растворов в статических условиях. Установлено, что максимальное значение сорбционной емкости (СЕ) ионита по ионам ${\rm Cr_2O_7}^{2-}$ составляет при рН 4,5 343,2 мг/г (2 г/л), что значительно выше, чем у гелевого анионита марки АМП, у которого СЕ по ионам ${\rm Cr_2O_7}^{2-}$ достигает 167,0 мг/г при рН 4,0 (1,88 г/л).

Таким образом, синтезирован новый анионит на основе глицидилпроизводного бензиламина, аллилглицидилового эфира и полиэтиленимина можно использовать для извлечения ионов хрома из промышленных и сточных вод.

- 1. Е.Е. Ергожин. Докл. НАН РК. 2011, №6, 32-41.
- 2. Е.Е. Ергожин и др. Полиэлектролиты и комплексоны. 2010, 164 с.

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СОЗДАНИИ ИННОВАЦИОННЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

С.С.Халиков a , Н.Г.Власенко b , О.И.Теплякова b , А.А.Малюга b , Н.С.Чуликова b , Н.Д.Чкаников a

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия ^bСибирский НИИ земледелия и химизации сельского хозяйства СО РАН, пос.Краснообск,Новосибирская область salavatkhalikov@mail.ru

Современное сельскохозяйственное производство, направленное на обеспечение человечества качественной продукцией, невозможно представить без применения инновационных препаратов для получения и сохранения этой продукции [1].

Известно, что эффективность пестицидных препаратов зависит не только от природы их действующего веществ (д.в.) и активности, но во многом определяется правильным выбором препаративной формы XC3P [2], позволяющей не только сохранить полезные свойства д.в., но и увеличить стабильность рабочих растворов, улучшить качество нанесения и прилипаемость препарата на обрабатываемую поверхность. И поэтому разработка препаративных форм XC3P является актуальной проблемой современной науки и производства и ее можно рассматривать как ступень в создании средств доставки препарата к месту его биологического действия. Эти разработки должны ориентироваться на создание экологически безопасных и высокоэффективных пестицидов с низкой нормой расхода д.в., что решает многие вопросы экологии.

Одним из путей снижения нормы расхода препарата является использование технологии механохимической модификации известных и применяемых на практике пестицидов (тебуконазол, ТМТД, карбендазим) с помощью вспомогательных веществ (полимеров, ПАВ, наполнителей и пр.) и стимуляторов роста растений [3]. Суть предлагаемой механохимической технологии заключалась в совместной механической обработке д.в. и полимеров при различной энергонапряженности имельчителей-активаторов. При этом происходят изменения ряда физико-химических характеристик вещества (тонкие дисперсии, водорастворимость и пр.). Такие изменения в свойствах органических веществ особенно актуальны, т.к. большинство из последних плохо растворяются в воде и физиологически активных средах, что сказывалось на проникновении препарата через растительные мембраны.

Исследование биологической активности разработанных препаратов на зерновых культурах и картофеле показало, что:

- протравители на основе тебуконазола положительно влияют на всхожесть семян яровой мягкой пшеницы; усиливают корнеобразовательный процесс и увеличивают сухую биомассу растений.
- фунгициды на основе карбендазима показали высокую эффективность в отношении возбудителей сухих гнилей при хранении картофеля. Весовой процент больных клубней с сухими гнилями хранения был ниже в 3-14,5 раз в сравнении с контрольным вариантом. Препараты оказались эффективными в отношении стеблевой нематоды, вызывающей поражение клубней в период зимнего хранения.
- 1. В.А. Захаренко. Агрохимия, 2008, №11, 86-96.
- 2. В.П.Тропин. Защита и карантин растений, 2007, №6,.32-33.
- 3. С.С.Халиков и др. Фундаментальные исследования. 2013, №10. часть 12. 2695-2700.

TOXOCITY OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS: POLARIZABILITY EFFECT

N.M. Khamaletdinova, O.V. Kuznetsova and A.N. Egorochkin

G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 49 Tropinin Str., 603950 Nizhny Novgorod, RUSSIA E-mail: nadia@iomc.ras.ru

The selected literature data [1-4] on substituent influence on the toxicity (the lethal doses LD₅₀) for mice or rats have been analyzed for series of organometallic compounds X_2Hg , $X_5i(OCH_2CH_2)_3N$, $4-XC_6H_4Si(OCH_2CH_2)_3N$, $XOSi(OCH_2CH_2)_3N$, $XSCH_2Si(OCH_2CH_2)_3N$, $XSCH_2Si(OCH_2CH_$

It was established, that in the general case the LD₅₀ values depend not only on the inductive (σ_I) , resonance $(\sigma_R(\sigma_R^+, \sigma_R^-))$, and steric $(E_s^{'})$ effects

$$\log 1/ LD_{50} = \log 1/ LD_{50}^{H} + a\sigma_{I} + b\sigma_{R}(\sigma_{R}^{+}, \sigma_{R}^{-}) + cE_{s}',$$
 (1)

but also on the polarizability effect of X substituents which can be characterized by the σ_{α} constants

$$\log 1/ LD_{50} = \log 1/ LD_{50}^{H} + a\sigma_{I} + b\sigma_{R}(\sigma_{R}^{+}, \sigma_{R}^{-}) + cE_{s}' + d\sigma_{\alpha}$$
 (2)

The polarizability effect arises from an excess charge on the central atom M (Hg, B, Si, Sn, P). This charge results from donor-acceptor interaction of organometallic molecule with biological target [5].

We have employed two criteria (the t-statistic and adjusted correlation coefficient) to choose the best fitting correlation equation. The t-statistic is a ratio between the coefficient k (a, b, c or d Eqn (2)) and its standard deviation S_k (S_a , S_b , S_c , S_d), i.e. $t = \frac{k}{S_b}$. If |t| < 1 (k<S_k), then

the coefficient k is not statistically significant. If |t| > 1 (k>S_k), then the coefficient k is statistically significant. An adjusted correlation coefficient R offers important advantage over an ordinary one. The coefficient R is highly efficient for comparison of equations with different numbers of variables. On going from Eqn (1) to (2) one the R value increases if, and only if the terms cE_s' and d σ_{α} are statistically significant, i.e. |t| > 1 (c>S_c and d>S_d).

The polarizability contribution $d\Sigma\sigma_{\alpha}$ in LD_{50} ranges from from 0 to 70% depending on the type of series as well as on the type of substituents X in a given series. Therefore neglect of this effect leads to misinterpretation of the substituent influence on the LD_{50} values.

- 1. US National Library of Medicine 2008, ChemIDplus database. http://www.toxnet.nlm.nih.gov/
- 2. A.L. Klyaschitskaya. Toxicity of Organosilicon Compounds 1979, GNIIKhTEOS, Moscow(in Russian).
- 3. W.E. White. SAR QSAR Environ. Res. 1999, 10, 207-213.
- 4. A.M. Relimpio. Gen. Pharmacol. 1978, 9, 49-51.
- 5. H. Strasdeit, A. von Dollen, W. Saak, M. Wilhelm. Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 784-786.

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (project N 14-03-31361)

ПАЛЛАДИЙ КАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ, ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НА ПОЛИФЕНИЛЕНОВЫХ МАТРИЦАХ ДЛЯ КАТАЛИЗА В РЕАКЦИЯХ СУЗУКИ И ХЕКА

<u>И. А. Хотина</u>^a, Н. С. Кушакова^a, М. А. Бабушкина^a, А. И. Ковалев^a, А.В. Наумкин ^a

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: marina.babushkina@gmail.com

Каталитические системы, иммобилизованные на полимерной матрице, имеют много преимуществ, по сравнению с неиммобилизованными каталитическими комплексами, для различных применений из-за возможности их отделения и повторного использования. Недавно были разработаны несколько типов гетерогенных катализаторов путем прикрепления комплекса Pd к полимерной матрице с целью уменьшения вымывания Pd в раствор субстрата («личинга») [1–3].

Нами были синтезированы полимеры координационного типа на основе солей *трис*имидазолия на матрице 1,3,5-трифенилбензола или полифенилена с 1,3,5-тризамещенными бензольными кольцами. Эти соли образуют координационную связь через имидазолий-карбеновый комплекс палладия.

Полимеры были нерастворимы, но хорошо набухали. Растворимые прекурсоры были охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР и с помощью других соответствующих методов. Формирование карбеновых Рd-комплексов было доказано путем сравнения РФЭС-данных для полимеров и модельного соединения. Сузуки- и Хек- реакции кросс-сочетания иодбензола и фенилборной кислоты или стирола в присутствии этих катализаторов показывают, количественный выход дифенила.

¹ Schönfelder, D.; Nuyken, O.; Weberskirch, J. Organomet. Chem. 2005, 690, 4648.

² Kim, J.-H.; Kim, J.-W.; Shokouhimehr, M.; Lee, Y.-S. J. Org. Chem. 2005, 70, 6714.

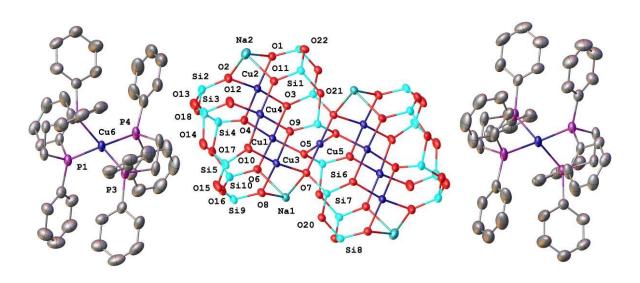
³ Kim, J.-H.; Lee, D.-H.; Jun, B.-H.; Lee, Y.-S. *Tetrahedron Letters*. 2007, 48, 7079.

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА АНИОННОГО КАРКАСНОГО Сu(II),Na-ФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА С [(dppe₂Cu)⁺]₂

<u>Царёва У.С.,</u> Корлюков А.А., Биляченко А.Н., Ялымов А.И.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: UlyaTsareva@yandex.ru

металлосилсесквиоксаны, Каркасные привлекают содержащие ионы меди, значительное внимание исследователей в связи с разнообразием образуемых структур, а также необычными каталитическими и магнитными свойствами. При этом особенности синтеза подобных соединений в присутствии фосфор-содержащих лигандов в литературе никогда не обсуждались. Нами, при взаимодействии известного «глобулярного» Си, Na-фенилсилсесквиоксана (содержащего 4 атома меди) с 1,2бис(дифенилфосфино)этаном, был получен необычный продукт (1), представляющий собой редкий пример металлосилсесквиоксанового каркаса с нечетным числом атомов меди. При образовании этого соединения происходит перестройка исходного каркаса в структуру, содержащую два типа силоксанолятных лигандов. Наряду с известными шестичленными силоксанолятными лигандами (PhSiO_{1.5})₆ образовавшийся Cu,Naсодержащий каркас содержит два нетипичных ациклических лиганда (PhSiO_{1.5})₄. В качестве противоионов в комплексе выступают два катионных фрагмента Cu⁺(dppe)₂. Примечательной особенностью синтеза соединения (1) является (за счет изменения стехиометрического соотношения между реагентами) возможность получения совместного кристалла, содержащего кроме **(1)** «сэндвичевый» медьфенилсилсесквиоксан с шестью атомами меди.



Puc. 1. Комплекс Cu, Na-фенилсилсесквиоксана с [(dppe₂Cu)⁺]₂

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 14-03-31772 и 14-03-00713) и Совета Президента РФ по поддержке ведущих молодых ученых (проект 3589.2014.3)

СИНТЕЗ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА МЕТОДОМ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ

Чекуров К.Е., Барабанова А.И., Кучанов С.И., Грицкова И.А., Хохлов А.Р.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, г. Москва, ГСП-1, ул. Вавилова 28 kirillswim@rambler.ru

В настоящее время блок-сополимеры находят широкое применение при разработке новых материалов с уникальными свойствами. Это связано с возможностью образования в расплавах и растворах этих сополимеров периодических структур различной морфологии с периодом в нанодиапазоне. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о влиянии полидисперсности отдельных блоков на морфологию пленок из блок-сополимеров.

Задачей настоящей работы является изучение зависимости типа морфологии ПСТ-блок-ПММА-сополимеров ОТ полидисперсности ИХ макромолекул. Сополимеры синтезировали двухстадийной псевдоживой радикальной сополимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединение-фрагментация (ОПЦ). Были получены ПММА-блок-ПСТ-сополимеры эквимолярного и неэквимолярного состава с постоянной молекулярной массой, но разной полидисперсностью ПММА-блоков, а также с постоянной полидисперсностью, но с разной молекулярной массой блоков, и исследована морфология пленок из этих сополимеров. Для экспериментального исследования морфологии пленок синтезированных образцов ПММА-блок-ПСТсополимеров, использовали методы просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновского рассеяния под большими углами.

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ МQ-СМОЛ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕАКЦИЙ ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНОЙ И ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

<u>Н.В. Черкун</u>^а, Н.В. Сергиенко^а, А.В. Казимиров^{а,b}, Т.В. Стрелкова^а, Б.Г. Завин^а, И.В. Попова^а, А.М. Музафаров^а

⁴Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: natalija-cherkun@rambler.ru

⁶ Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова пр-т Вернадского, д. 86, 119571, Москва, Россия

МQ-смолы — представители группы силоксановых олигомеров, цепи которых построены из моно- и тетра-функциональных звеньев $(CH_3)_3SiO_{0.5}$ - $(\underline{\mathbf{M}})$ - и $SiO_{4/2}$ (\mathbf{Q}) , соответственно. В состав макромолекул MQ-смол могут входить различные реакционоспособные группы, например: -OH, -OR, -H, -Vin и др.

Разнообразие свойств MQ-смол обусловило их широкое применение в различных целях, например, в качестве модификаторов свойств эластомерных композиций, компонентов оптически прозрачных материалов для оптоволоконной и электронной техники, клеёв чувствительных к давлению, стабилизаторов поливинилхлоридных и полиуретановых пен, косметических составов и др. [1,2].

Традиционные методы синтеза MQ-смол, основанные на гидролитической поликонденсации со-мономеров, обычно приводят к образованию полидисперсных продуктов с высоким содержанием остаточных функциональных групп.

Предлагаемый нами метод синтеза MQ-смол позволяет получать продукты, с меньшим содержанием дефектных звеньев $(Q_1,\ Q_2,\ Q_3)$ и пониженной полидисперсностью, по сравнению с традиционными способами.

Вначале проводят каталитическое расщепление гексаметилдисилоксана (M-M) ангидридом карбоновой кислоты с образованием триорганоацилоксисилана. Затем проводят гетерофункциональную конденсацию триорганоацилоксисилана с тетраэтоксисиланом или полиэтоксисилоксаном. А на заключительной стадии полученный форполимер подвергают гидролитической поликонденсации.

Синтезированные таким путём смолы представляют собой хорошо растворимые, бесцветные прозрачные продукты с заданным соотношением M и Q-звеньев. Изучено влияние соотношения реагентов, продолжительности конденсации, а также природы ангидрида карбоновой кислоты и типа катализатора, на выход и характеристики получаемых MQ-смол (содержание дефектных звеньев Q_1 , Q_2 , Q_3 и остаточное -O- CH_2CH_3 -групп).

Состав и структура образующихся продуктов исследованы методами элементного анализа, $\Gamma\Pi X$, спектроскопии $\rm 9MP^{1}H$ и ^{29}Si .

- 1. Wei Huang et al. J. Appl. Polym. Sci. 1998, 70, 1753–1757.
- 2. С.В. Виноградов и др. Все Материалы. Энциклопедический справочник. 2010, 10, 35-39.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ С ЛИНЕЙНЫМИ И/ИЛИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ ОЛИГОСИЛАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

Н.А. Чернявская, А.И. Чернявский

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: chern@ineos.ac.ru

На основе дифункциональных (дихлор-, дигидрокси-, дигидро-) перметилолигосиланов линейного и циклического строения по реакциям гетерофункциональной поликонденсации, полимеризации по типу реакции Вюрца и полиприсоединения синтезированы полимеры регулярного строения с линейными и/или циклическими олигосилановыми фрагментами в основной цепи.

Изучены спектральные свойства (методами ЯМР 29 Si, ИК-, УФ-, КР-спектро-скопии), молекулярно-массовые характеристики и физико-химические свойства синтезированных полимеров.

Полученные полимеры представляют интерес в качестве прекурсоров для полу-чения Si-C- и Si-O-C-керамических материалов. Показано также, что полициклосила-ны являются эффективными полимерными фотоинициаторами структурирования винилсодержащих кремнийорганических каучуков.

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ (МЕТ)АКРИЛАТОВ, ИНИЦИИРУЕМАЯ О-БЕНЗОХИНОНАМИ

С. А. Чесноков^а, О. Н. Мамышева^а, М. П. Шурыгина^а, Н. А. Леньшина^а

^aИнститут металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, ул. Тропинина, д.49, 603950, Н. Новгород, ГСП-445, Россия E-mail: sch@iomc.ras.ru

Известно фотоинициирование радикальной полимеризации бинарными системами, включающими карбонилсодержащее соединение и донор водорода, например, комбинации бензофенона, флуоренона, тиоксантона с аминами. Инициирующие генерируются полимеризацию аминильные радикалы ходе реакции фотовосстановления карбонилсодержащего соединения. Использование таких систем обеспечивают чувствительность фотополимеризующихся композиций (ФПК) в ближнем УФ-диапазоне спектра. Для смещения спектральной чувствительности ФПК в видимую область используют о-хиноны, например, 9,10-фенантренхинон или камфорхинон. Нами предложено использование о-бензохинонов, что обеспечивает чувствительность ФПК видимом диапазоне спектра до λ ~650 нм. В работе рассмотрена продуктов и кинетики фотовосстановления о-бензохинонов взаимосвязь фотогенерацией инициирующих радикалов. Методом термографии исследована кинетика фотополимеризации диметакриловых мономеров в присутствии двух серий пространственно затруднённых о-бензохинонов. В пределах одной серии менялась загруженность карбонильных групп хинона при постоянстве электроноакцепторных свойств. В пределах другой - оставалось неизменным пространственное окружение карбонильных групп и менялись red/ох характеристики хинонов варьированием заместителей в положениях 4 и 5 хиноидного кольца. Установлено, что максимальная скорость фотополимеризации (W) растёт с увеличением экранирования карбонильных групп о-бензохинонов. Зависимость W от окислительно-восстановительных свойств хинонов носит экстремальный характер. Сопоставление данных по фотополимеризации с кинетикой фотовосстановления хинонов показывает, что в общем случае скорость фотополимеризации (как и константа скорости фотовосстановления хинонов) является функцией свободной энергии переноса электрона (ΔG_e) в системе хинон – амин. Обе зависимости практически совпадают. Наибольшая скорость фотополимеризации наблюдается в области значений $\Delta G_e \sim 0$ и это объясняет эффективность как фотоинициаторов других комбинаций карбонилсодержащих соединений с Н-донорами. Для реакции фотовосстановления экспериментально доказано, что правая и левая ветви экстремальной зависимости константы скорости фотовосстановления хинонов от ΔG_e отвечают различным скорость определяющим стадиям реакции, стадии переноса электрона и стадии переноса соответственно. Таким образом, эффективность фотоинициирования полимеризации о-бензохинонами определяется окислительно-восстановительными свойствами хинонов, пространственным экранированием карбонильных групп и возможностью образования переходных комплексов необходимой пространственной конфигурации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-01092-а, 13-03-97064-р поволжье а, 13-03-12225-офи м).

КИНЕТИКА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТАКРИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ СПИРТОВ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ

<u>Ю. В. Чечет</u>^а, М. П. Шурыгина ^а, С. А. Чесноков^а

^aИнститут металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН, ул. Тропинина, д.49, 603950, Н. Новгород, ГСП-445, Россия E-mail: sch@iomc.ras.ru

Использование фотополимеризующихся композиций (ФПК), как правило, предполагает введение в их состав различных растворителей. Они меняют вязкость композиций и могут участвовать в процессе полимеризации, оказывая, таким образом, влияние на кинетику фотополимеризации. В данной работе изучена кинетика фотополимеризации диметакрилатов триэтиленгликоля (ТГМ-3) и полиэтиленгликоля ДМПЭГ-550, а также олигокарбонатдиметакрилата ОКМ-2 в присутствии метанола и 1-бутанола. Содержание спирта в ФПК варьировалось в широких пределах от 5 до 50 % масс. В качестве фотоинициатора использован 9,10-фенантренхинон (РО). Регистрировали начальную скорость фотополимеризации (W_0) и предельную конверсию (Γ_{np}) диметакрилатов. Добавление метанола в композиции на основе исследуемых диметакрилатов последовательно снижает величину W₀. При этом влияние спирта на кинетику фотополимеризации ТГМ-3 выражено сильнее, чем для других олигомеров. Так, добавка 20 % масс. метанола приводит к уменьшению W₀ более, чем в 2 раза, тогда как для ОКМ-2 и ДМПЭГ-550 W₀ снижается в 1,5 раза. Предельная конверсия ДМПЭГ-550 не меняется до 10 % масс., а далее линейно уменьшается с 96 до 68 % при содержании метанола 40 % масс. Для ТГМ-3 величина $\Gamma_{\rm np}$ монотонно уменьшается с ростом концентрации метанола. Зависимость Γ_{np} от концентрации метанола для композиции на основе ОКМ-2 носит ступенчатый характер. Величина $\Gamma_{\rm np}$ остаётся постоянной до концентрации метанола 20 % масс., а затем падает до 15 % при содержании спирта равном 40 % масс. Добавки 1-бутанола оказывают меньший эффект на W_0 и Γ_{m} TГМ-3 по сравнению с другими олигомерами. Так, добавка 30 % масс. спирта к $T\Gamma M$ -3 снижает W_0 в 1,1 раза, в случае ДМПЭ Γ -550 W_0 уменьшается в 1,7, в случае ОКМ-2 – в 1,5 раза. Аналогичная картина наблюдается и для зависимостей Γ_{mp} олигомеров от содержания 1-бутанола в ФПК. При введении 30 % масс. спирта величины $\Gamma_{\rm mp}$ ДМПЭГ-550 и ОКМ-2 уменьшаются с 96 и 86 % до 58 и 70 %, соответственно. Добавка 30 % масс. 1-бутанола к ТГМ-3 приводит к увеличению Гпр с 89 до 92 %. При исследовании влияния добавок к ФПК на кинетику их фотополимеризации необходимо учитывать влияние этих добавок на скорость фотоинициирования реакции. Для этого была исследована фотовосстановления РО в среде ФПК на основе ДМПЭГ-550 с добавками метанола и 1бутанола. Установлено, что введение 20 % масс. метанола уменьшает скорость фотовосстановления РО (т.е. скорость фотогенерации инициирующих радикалов) в 1,1 раза, а 30 % масс. 1-бутанола – в 1,05 раза. Это означает, что снижение в этих условиях W₀ олигомера не связано с изменениями в режиме фотоинициирования. Наблюдаемые кинетические эффекты могут быть объяснены влиянием вязкости исходных композиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-01092-а, 13-03-97064-р_поволжье_а, 13-03-12225-офи_м).

СИНТЕЗ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ЖК ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАНОВ С ЦИАНОДИФЕНИЛЬНЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Н.В. Чижова, А.В. Тальдрик, Н.Н. Макарова

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: n.chizhova2010@yandex.ru

Известно, что реакцией гомоконденсации кремнийорганических соединений со связью \equiv SiO, триорганосиланолов, диорганосиландиолов и т.п. протекают с образованием связи \equiv SiOSi \equiv в присутствии катализаторов как кислого так и основного типов¹. Активная поверхность слоистых соединений, содержащие ионы металлов, известные как соединения включения также являются активными по отношению к силанольным группам. Так известно, что силикаты слоистой структуры, например, монтмориллонит использовали для вовлечения поверхностных гидроксильных групп в процессе конденсации с полиорганосилоксанами за счет конденсации силанольных групп².

В работе изучено влияние структуры слоистых соединений на свойства и конверсию дигидроксидивинилоктаметилциклогексасилоксана³

Синтез стереорегулярной олигоорганосилоксановой матрицы осуществляли реакцией гомоконденсации *транс*-дигидроксидивинилоктаметилциклогексасилоксана в гетерогенной среде в присутствии монтмориллонита. Получение ЖК циклолинейного олигоорганоциклосилоксана с мезогенными цианодифенильными группами(**II**) проводили реакцией гидросилилирования HSiMe₂OSiMe₂-производного 4'-цианобифенил-4-ундец-10-еноата с олигоорганосилоксановой матрицей (**I**) в присутствии платинового катализатора (катализатора Карстеда) по схеме 1.

$$R_1$$
 R_1 R_2 R_2 R_3 R_4 R_5 R_4 R_5 R_5 R_6 R_7 R_8 R_8 R_8 R_8 R_9 R_9

$$=$$
 Циклогексасилоксан , Mes = HSi (CH₃)₂OSi (CH₃)₁₀COO- $\langle \overline{} \rangle$ - $\langle \overline{} \rangle$ -CN

I)
$$R = R_1 = Me \cdot R_2 = Vi$$
; II) $R = R_1 = Me \cdot R_2 = Mes$

Строение полученных соединений подтверждено методами ИК- и ЯМРспектроскопии. Температуры фазовых переходов установлены методами ДСК и ПОМ

- 1. М.Г.Воронков и др. «Силоксановая связь», изд. «Наука», Новосибирск, 1976, 322.
- 2. W.Noll Chemie und Technologie der Silicone, Vlg Chemie 1960, 277.
- 3. А.В. Тальдрик Дисс. учен. степ. к.х.н. , Москва, 2013.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президиума РАН (проект П-8).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ХЛОПКОВОЙ ШЕЛУХИ

<u>Н. Н. Чопабаева</u>^a, К. Н. Муканов^a, А. Т. Тасмагамбет^b, А. С. Антаева^c, А. А. Мырзахметова^c

^аКазахский национальный технический университет имени К. И. Сатпаева, ул. Сатпаева, д. 22, 050013, Алматы, Казахстан ^bКазахский национальный аграрный университет, пр. Абая, д.26, 050013, Алматы, Казахстан ^cКазахский национальный педагогический университет имени Абая, ул. Жамбыла, д. 25, 050010, Алматы, Казахстан E-mail: nazch@mail.ru

На современном этапе развития науки и технологий в условиях истощения или полного исчезновения природных ресурсов одной из приоритетных задач полимерной химии является разработка новых функциональных материалов на основе возобновляемого или вторичного сырья. Этот факт стал причиной резко возросшего внимания исследователей к отходам растительного сырья как к потенциально ценному источнику, содержащему различные функционально-активные компоненты, дальнейшее применение которых предпочтительнее химического синтеза [1,2].

В данной работе синтезированы иониты на основе гидролизного лигнина хлопковой шелухи – побочного полупродукта гидролизной промышленности – каталитическим о-алкилированием полимера эпоксидно-диановой смолой ЭД-20 с последующим аминированием полученного глицидилового производного алифатическими и ароматическими ди- и полиаминами [3]. Иониты обладают повышенной обменной емкостью (3,50 - 6,75 мг-экв/г), химической (73,1 - 99,4%), термической (87,3 - 98,6%) устойчивостью и выходом (65,5 - 97,8%). При их кипячении в воде в течение 50 ч степень потери массы и емкости не превышает 1-12% и 3,5-20% соответственно. Приемлемые прочностные характеристики ионитов при термическом воздействии, а также при обработке растворами кислот, щелочей и окислителей свидетельствуют о возможности их длительной эксплуатации в агрессивных средах.

Комплексное структурное исследование ионитов показало, что они имеют макропористую текстуру (S_{yx} =5,2-9,2 м²/г) с наличием мезопор в интервале 2-16 нм. Иониты являются полифункциональными и содержат аминные, гидроксильные, карбоксильные, карбоксильные и эфирные группы, что обусловливает эффективное поглощение ими широкого спектра токсических веществ из сыворотки крови офтальмологических больных и животных с экспериментальным сахарным диабетом и острым панкреатитом [4]. Установлено избирательное снижение концентрации глюкозы, триглицеридов, холестерина, билирубина, креатинина, мочевины и пищеварительных ферментов – трипсина, липазы и щелочной фосфатазы, а также АЛТ и АСТ при действии сорбентов без нарушения белкового и электролитного состава сыворотки. Отсутствие токсического влияния сорбентов при введении рег.оs, а также выраженные дезинтоксикационные характеристики свидетельствуют о широких перспективах их использования в качестве энтеросорбентов для коррекции обменных нарушений в организме человека и животных.

- 1. E. Windeisen et al. Polymer Science: A Comprehensive Reference. 2012, 10, 255–265.
- 2. И. П. Дейнеко. Химия растительного сырья. 2012, 1, 5–20.
- 3. Н. Н. Чопабаева и др. Известия НАН РК. Серия химическая. 2014, 2, 26–31.
- 4. N. N. Chopabayeva et al. Int. Symposium on Polyelectrolytes: From Basic Sciences to Biological Applications. 2013, 7.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНОЙ МЕМБРАНЫ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИВИНИЛСИЛОКСАНОМ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ

Н. П. Шапкин, А. Л. Шкуратов, В. И. Майоров, И. Г. Хальченко

Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, д. 8, 690950, Владивосток, Россия E-mail: npshapkin@gmail.com

В последние годы в различных процессах всё более широкое применение находят композиционные керамические мембраны, которые достаточно легко могут быть модифицированы различными функциональными группами. Ранее было показано [1], что мембраны, полученные на основе природного цеолита и оксида кремния из рисовой шелухи с 3% содержанием оксида циркония, показали технические характеристики сравнимые с литературными [2].

Были проведены четыре последовательные модификации поверхности полученной мембраны поливинилсилоксаном (ПВС) с молекулярной массой приблизительно 5000 ед. с последующим отжигом при температуре 600-700°С. Наблюдается уменьшение производительности мембраны по воде от числа проведённых модификаций (рис. 1).

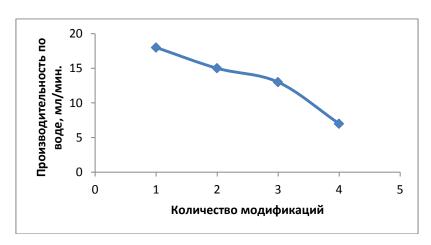


Рис. 1. Влияние количества модификаций ПВС на производительность мембраны Для одной из модификаций было проведено исследование мембраны методом порометрии и адсорбции по БЭТ. Показано, что внутренняя площадь поверхности мембраны, а также диаметр пор существенно не изменяются после проведения модификации ПВС и отжига. Следовательно, уменьшение производительности, повидимому, связано с появлением большого количества закрытых пор после отжига.

- 1. Shapkin N.P. et al. XIV Russian scien, and tech. conf., Penza, 2013, 44-45.
- 2. Volkov A.V. et al. Patent the Russian Federation №2297975, 2007.

ПРИМЕНЕНИЕ АЛКИЛАМИДОВ ТАНТАЛА И ГАФНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДОВ ТАНТАЛА И ГАФНИЯ

В. В. Шатунов^а, Г. И. Щербакова^а, М. Х. Блохина^а, М. С. Варфоломеев^а, Д. В. Сидоров^а, П. А. Стороженко^а, А. И. Драчёв^а, Г. Ю. Юрков^b

^aГНЦ РФ Федеральное Государственное Унитарное Предприятие «Государственный научно-исследовательский институт элементоорганических соединений», ии. Энтузиастов, д. 38, 105118, Москва, Россия

^bИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский проспект, д. 49, 119991, Москва, Россия

E-mail: sha2nov@rambler.ru

Карбиды тантала (TaC) и гафния (HfC) являются тугоплавкими, имеют температуры плавления более 3000 °C. Карбид тантала-гафния (Ta_4HfC_5) обладает одной из наиболее высоких температур плавления T_{nn} =4216 °C.

Совокупность таких качеств, как высокая твёрдость, химическая инертность, фазовая стабильность в широком интервале температур, низкое давление паров, делает рассматриваемые карбиды незаменимыми при использовании в авиационной и космической отраслях [1].

Классические методы получения наноразмерных карбидов гафния и тантала (плазмохимический метод, лазерный пиролиз, химическое осаждение из газовой фазы) [2] технологически сложны и энергозатратны. Разработанный низкотемпературный синтез через транспарентные металл-углеродсодержащие гели [3] также имеет ряд недостатков: многостадийность, работа с нестойкими коллоидными системами. Нами предлагается новый подход к методу синтеза наноразмерных карбидов TaC, HfC и Ta_4HfC_5 термотрансформацией алкиламидов металлов.

Предлагаемый нами метод заключается в термотрансформации растворов амидных соединений металлов в высококипящем углеводородном растворителе в инертной атмосфере (сухой азот или аргон) с последующим ступенчатым пиролизом полученных металлсодержащих прекурсоров карбидов в инертной атмосфере при температуре 1100 °C с образованием соответствующих карбидов. В качестве исходных амидов металлов использовались следующие соединения: Ta[NMe₂]₅, Hf[NMe₂]₄ и Hf[NEt₂]₄. На первом этапе в процессе термообработки растворов происходит термическая деструкция алкиламидов металлов с выделением диалкиламина и образование металлсодержащего прекурсора карбида. Для получения прекурсора карбида танталагафния по реакции терморазложения использовали смесь алкиламидов тантала и гафния в стехиометрическом отношении Ta/Hf=4/1. На втором этапе осуществляли ступенчатый пиролиз металлсодержащего прекурсора до 1100 °C в атмосфере сухого аргона. Металлсодержащий прекурсор после пиролиза в инертной атмосфере образует соответствующий карбид в виде высокодисперсного порошка.

Результаты анализов SEM/EDS и РФА полученных керамических образцов подтверждают количественное образование карбида тантала. Фотографии SEM свидетельствуют об образовании микросферических частиц. Исследование образца с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) позволяет утверждать, что микросферы образованы агломератами наночастиц размером около 20 нм.

- 1. Г.В. Самсонов и др. Тугоплавкие соединения (справочник). // 2-е изд. М. «Металлургия». 1976.
- 2. В.Г. Севастьянов и др. Неорг. Матер. РАН. 2011, **56**(5), 707–719.
- 3. В.Г. Севастьянов и др. *Неорг. Матер. РАН.* 2010, **46**(5), 563–569.

ЗАМЕЩЕНИЕ НАФТАЛИНА В КОМПЛЕКСЕ РУТЕНИЯ $[\mathsf{Cp*Ru}(\mathsf{C}_{10}\mathsf{H}_8)]^+$

Н. В. Швыдкий, Д. С. Перекалин, А. Р. Кудинов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: nikich-shv@mail.ru

Полусэндвичевые циклопентадиенильные комплексы рутения $[(C_5R_5)RuL_3]^+$ играют важную роль в металлоорганическом синтезе и катализе. Нами разработан новый удобный метод синтеза таких соединений на основе реакции замещения нафталинового лиганда в легкодоступном комплексе $[Cp^*Ru(C_{10}H_8)]^+$ (1). Исходный комплекс 1 был получен в одну стадию из хлорида рутения с выходом 70%.

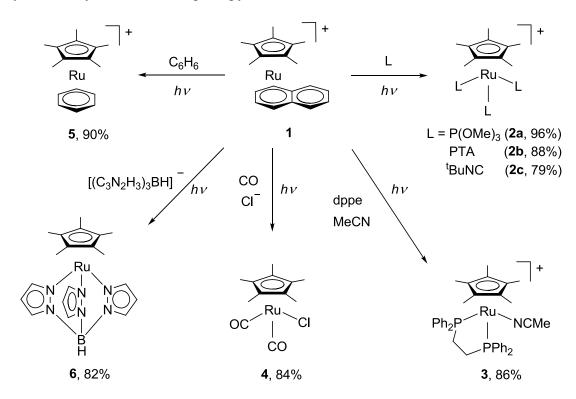


Рис. 1. Замещение нафталина в комплексе 1

Замещение нафталина в 1 протекает в мягких условиях при облучении ближним ультрафиолетом ($\lambda = 365$ нм) и приводит к целевым комплексам 2–6 с высокими выходами (80–96%). В реакцию вступает широкий круг фосфор- и азот-содержащих лигандов, различающихся своей природой и электронными свойствами. Следует отметить, что вытеснение нафталина из 1 протекает медленнее, чем в случае аналогичного незамещенного нафталинового комплекса $[(C_5H_5)Ru(C_{10}H_8)]^+$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (№ MK-4261.2014.3) и $P\Phi\Phi U$ (проект № 14-03-32044).

БАКТЕРИЦИДНЫЕ ПЛЕНКИ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА ПРИ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ СЕРЕБРА В КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНЕ

Л. Н. Широкова, В. А. Александрова

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Ленинский пр-т, д. 29, 119991, Москва, Россия E-mail: shirokova@ips.ac.ru

Наночастицы серебра, обладающие целым рядом уникальных характеристик — оптическими свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом, высокоразвитой поверхностью, каталитической активностью, используются для получения катализаторов, медицинских и биологических препаратов, синтеза материалов с новыми свойствами. Методы синтеза наночастиц металлов при восстановлении ионов металлов в полимерных матрицах привлекают большой интерес исследователей. Водорастворимое производное хитина 6-О-карбоксиметилхитин (КМХ) является низкотоксичным, биоразлагаемым, биосовместимым и пленкообразующим полиэлектролитом, что обусловливает выбор полисахарида КМХ в качестве полимера-носителя наночастиц серебра.

Радиационно-химическое восстановление наночастиц из ионов серебра осуществляли непосредственно в матрице КМХ (степень карбоксиметилирования 1.0). Установлено, что исходная концентрация раствора КМХ и ионов Ag^+ , а также доза γ -облучения (2–10 кГр) оказывает существенное влияние на размер и форму образующихся наночастиц серебра, наличие которых подтверждали с использованием УФ-Вид-спектроскопии и ПЭМ. При действии у-облучения в электронном спектре системы наблюдали появление широкой полосы поглощения в области 300-500 нм. Форма этой полосы поглощения изменялась при дальнейшем увеличении дозы облучения. Это свидетельствует о том, что в этой области поглощения представлено сочетание оптических полос, характерных для промежуточных кластеров серебра. На этой стадии радиационно-химического восстановления ионов серебра отчетливо проявлялись полосы с максимумом при 360-(Ag_n-олигомерные 370 нм 480-510 HM кластеры), принадлежащие квазиметаллическим частицам серебра. Далее рост интенсивности поглощения квазиметаллических частиц сопровождался постепенным исчезновением полосы поглощения с максимумом при 290 нм (кластеры Ag_8^{2+}). При этом также происходило постепенное смещение полосы поглощения квазичастиц к 390-420 нм и дальнейший рост интенсивности этой полосы, которая обусловлена поглощением частиц с металлическими свойствами (наночастицы серебра), возникающим на заключительной стадии агрегации промежуточных кластеров. Размер образующихся металлических наночастиц находился в интервале 1-10 нм.

Из полученных коллоидных растворов наночастиц серебра формовали пленочные нанокомпозиты по сухому способу на подложке из оргстекла. В опытах in vitro установлено, что созданные биодеградируемые пленочные наноматериалы проявляют выраженную концентрационнозависимую бактерицидную активность по отношению к штаммам как грамположительных S. aureus, так и грамотрицательных Salm. tythi [1].

^{1.} В.А. Александрова, Л.Н. Широкова Коллоидный раствор наночастиц серебра, металл-полимерный нанокомпозитный пленочный материал, способы их получения, бактерицидный состав на основе коллоидного раствора и бактерицидная пленка из металл-полимерного материала / Патент России № 2474471, 2013. Бюл. № 4.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БИС(ДИКАРБОЛЛИД) КОБАЛЬТА И *НИДО*-КАРБОРАНА ЧЕРЕЗ УКОРОЧЕНИЕ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬНОЙ ЦЕПИ

<u>А. В. Шмалько</u>^{а,б}, М. Ю. Стогний^а, И. Б. Сиваев^а, В. И. Брегадзе^а, Л. В. Коваленко^б

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия
^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл.,д. 9, 125047, Москва, Россия E-mail: akimbend@yandex.ru

Нуклеофильное раскрытие циклических оксониевых производных полиэдрических гидридов бора является эффективным способом получения их производных, в которых функциональная группа отделена от борного остова гибким спейсером из 5-6 атомов, что делает этот способ особенно привлекательным для синтеза борсодержащих аналогов биомолекул. Вместе с тем, в некоторых случаях необходимо получение соединений с более коротким спейсером между борным остовом и функциональной частью молекулы.

Нами разработан удобный способ укорочения диэтиленгликолевого спейсера, образующегося при раскрытии 1,4-диоксанового производного бис(дикарболлид) кобальта диметилсульфидом и трифенилфосфином.

Данный способ был также использован для укорочения цепи, образующейся при раскрытии 1,4-диоксанового производного *нидо*-карборана, в то время как соответствующие производные *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов устойчивы к атаке SMe_2 и PPh_3 , что объясняется большим электронодонорным эффектом борного остова в этих соединениях.²

- 1. I.B. Sivaev, V. I. Bregadze. in: *Boron Science: New Technologies and Applications*, CRC Press, 2011, 623-636.
- 2. I.B. Sivaev et al. J. Organomet. Chem. 2013, 747, 254-256.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-03-00772 и 13-03-00581).

С-Н АКТИВАЦИЯ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 4-ДИМЕТИЛАМИНОБУТ-3-ЕН-2-ОНА В РЕАКЦИЯХ С Ru₃(CO)₁₂

Н. А. Штельцер, С. В. Осинцева, А. З. Крейндлин, Ф. М. Долгушин

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: CBETA@ineos.ac.ru

Для изучения влияния функциональных групп на координационные свойства оксадиеновой системы была исследована термическая реакция $Ru_3(CO)_{12}$ с 4-диметиламинобут-3-ен-2-оном. Описаны продукты реакции (ИК-, ЯМР-спектры, проведен PCA), возможные пути их образования и трансформация лиганда при координации, показано влияние аминогруппы на оксадиеновую систему.

На основании анализа строения комплексов, были сделаны выводы:

- 1. Комплексы с пятичленными хелатными оксарутенациклами являются основными продуктами реакции. Оксарутенациклы получаются окислительным присоединением атома Ru по связи C_{β} -H и координацией по неподеленной паре электронов атома кислорода кетогруппы.
- 2. π -Координация олефиновой группы с образованием η^3 -координированного оксарутенацикла возможна только, если атом азота выведен из общей системы сопряжения лиганда за счет координации по неподеленной паре электронов.
- 3. При координации лиганда с атомом рутения происходит изомеризация с образованием иммониевой связи. Это сопровождается миграцией СН=СН связи и, как следствие, не только атом углерода в β-положении, как в оксадиенах, но и в α-положении исходного аминовинилкетона образует σ-связь с атомом рутения.
- 4. Минорные продукты реакции содержат шестичленные азаоксарутенациклы, образованные координацией атома рутения по неподеленным парам электронов атомам азота и кислорода.
- 5. При образовании шестичленного азаоксарутенацикла происходит дальнейшая изомеризация лиганда за счет формального 1,3-Н сдвига и миграции олефиновой связи (индуцированная металлом аллильная перегруппировка). Протоны метильной группы восстанавливают ненасыщенный хелатный шестичленный цикл. Олефиновая группа координируется с атомом рутения, увеличивая нуклеарность комплекса.

Реакция $Ru_3(CO)_{12}$ с 4-диметиламинобут-3-ен-2-оном, проводимая при УФ-облучении, новых типов координации лиганда не дает.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-01176).

СИНТЕЗ ЭЛЕМЕНТОКСАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ – ПРЕКУРСОРОВ СОВРЕМЕННЫХ КЕРАМОКОМПОЗИТОВ

Г. И. Щербакова, Н. Б. Кутинова, Н. С. Кривцова, В. В. Шатунов

ГНЦ РФ Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», Шоссе Энтузиастов, 38, 105118, Москва, Россия E-mail: galina7479@mail.ru

В ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» разработаны методы синтезы керамообразующих элементоксановых олигомеров (органоалюмоксанов, органоалюмоксанов, органоиттрийоксаналюмоксанов).

Синтез органоалюмоксанов осуществляют в атмосфере инертного газа (азот, аргон) в углеводородном растворителе при 0-30 °C последовательным гидролизом и алкоголизом алюминийорганических соединений в присутствии хелатирующего агента (соединения с кето-енольной таутомерией) [1,2].

Синтез органоалюмоксансилоксанов проводят аналогично, но в присутствии тетраэтоксисилана или этилсиликата [3].

Синтез органоиттрийоксаналюмоксанов проводят аналогично синтезу органоалюмоксанов, но в присутствии гидрата ацетилацетоната иттрия [4,5].

Синтез органоиттрийоксаналюмоксансилоксанов осуществляют взаимодействием органоалюмоксанов с тетраэтоксисиланом, алкил(алкен)- или алкоксисилоксанами и гидратом ацетилацетоната иттрия $\{[CH_3(O)CCH=C(CH_3)O]_3Y \cdot 2,5H_2O\}$ в среде органического растворителя, при 20-50 °C [6,7].

С помощью ЯМР ¹H, ²⁷Al, ИК- спектроскопии, СЭМ, ТГА и элементного анализа изучены особенности молекулярной структуры синтезированных элементоксановых олигомеров.

Структура этих соединений представляет собой фрагмент керамообразующего каркаса. Причем атомы элементов, образующих этот фрагмент, распределены по объему равномерно, в определенном порядке и для получения керамики остается только удалить функциональные органические группы, например, с помощью гидролиза или термообработки.

На основе синтезированных органоэлементоксанов разработаны методы получения компонентов керамокомпозитов оксидного состава (Al_2O_3 , Al_2O_3 – SiO_2); связующие, пропиточные композиции, волокна, стеклокерамические покрытия и керамические нанопорошки [1-8].

Синтезированные в ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» керамообразующие элементоксановые олигомеры представляют собой новый класс прекурсоров для получения высококачественной оксидной керамики корундового, алюмосиликатного (муллит), алюмоиттриевого (гранат) и иттрийалюмосиликатного состава [1-8].

- 1. Г.И. Щербакова и др. Пат. РФ 2276155. Опубл. 10.05.2006. Бюл. № 13.
- 2. P. A. Storozhenko et al. Inorganic Materials, 2007, 43(3), 320-328.
- 3. P. A. Storozhenko and G. I. Shcherbakova. *Inorganic Materials*, 2011, 47(2), 167–171.
- 4. Г.И. Щербакова и др. Пат. РФ 2451687. Опубл. 27.05.2012 Бюл. № 15.
- 5. G. I. Shcherbakova et al. Inorganic Materials, 2012, 48(10), 1058–1063.
- 6. Г. И. Щербакова и др. Пат. РФ 2453550. Опубл. 20.06.2012 Бюл. № 17.
- 7. G. I. Shcherbakova et al. Inorganic Materials, 2014, 50(3), 306–313.
- 8. G. I. Shcherbakova et al. Inorganic Materials, 2014, **50**(6), 636–641.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №13-03-12014 офи м).

МАГНИТООТДЕЛЯЕМЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНПИРИДИНОВЫХ ДЕНДРОНОВ И ДЕНДРИМЕРОВ

Е. Ю. Юзик-Климова^а, Н. В. Кучкина^а, З. Б. Шифрина^а, Л. М. Бронштейн^{а,b}

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия ^bIndiana University, Department of Chemistry, 800 E. Kirkwood Av., Bloomington, IN 47405 E-mail: yu.k.catherine@gmail.com

Нанокомпозиты, состоящие из органической матрицы и наночастиц (НЧ) металла, являются перспективными системами для использования в качестве катализаторов в реакциях тонкого органического синтеза. Создание таких нанокомпозитов с участием дендримеров представляет особый интерес, так как позволяет использовать преимущества дендримерной архитектуры. Присутствие магнитных частиц в подобных системах обеспечивает магнитное отделение и повторное использование катализатора. Настоящая работа посвящена созданию эффективных магнитоотделяемых каталитических систем на основе магнитных НЧ Fe₃O₄ и полифениленпиридиновых дендронов/дендримеров [1], содержащих каталитические HЧ Pd. Синтез магнитных HЧ осуществлен высокотемпературным разложением ацетилацетоната железа (III) в мультифункциональных лигандов ароматических присутствии дендронов/ дендримеров (рис. 1). Комплексное исследование влияния строения дендронов/дендримеров и условий синтеза на формирование НЧ железа позволило выявить закономерности этого процесса.

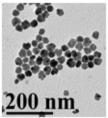


Рис. 1. Фотография наночастиц оксида железа

Взаимодействие нанокомпозитов дендрон/НЧ Fe_3O_4 с ацетатом палладия приводит к образованию комплексов с пиридиновыми фрагментами дендронов, при восстановлении которых водородом, в дендритной оболочке магнитных частиц формируются НЧ Pd. Установлено, что полученные каталитические системы проявляют высокую селективность и активность в реакции селективного гидрирования тройной связи ацетиленового спирта C_5 (рис. 2).

$$\begin{array}{c|c} OH & \hline H_2 \\ \hline Cat \\ \end{array} \begin{array}{c} OH & \hline H_2 \\ \hline Cat \\ \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \hline \end{array}$$

(основной продукт) (побочный продукт)

Рис. 2. Гидрирование диметилэтинилкарбинола до диметилвинилкарбинола

Выявлена зависимость каталитических свойств от химического строения дендронов/дендримеров, типа и размера HЧ Pd [2].

- 1. N. V. Kuchkina et al. Macromolecules 2013, 46(15), 5890-5898.
- 2. E. Yu. Yuzik-Klimova et. al. RSC Advances в печати.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31669) и Седьмой Европейской рамочной программы (POLYCAT CP-IP 246095).

РЕАКЦИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Н. З. Ягафаров, Д. А. Чусов, В. И. Малеев

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: niyaz-yagafarov@yandex.ru

Создание новых блок-синтонов играет особую роль в планировании полного органического синтеза, а также в синтезе необходимых и важных биологически активных соединений. Дизайн таких систем подразумевает собой рациональный, экономный и экологичный подход. Пример такого подхода - исследованная нами новая реакция восстановительного аминирования с использованием гетерогенных катализаторов [1]. Обнаруженная нами реакция первичных и вторичных аминов с альдегидами (кетонами) приводит к получению соответственно вторичных и третичных аминов в атмосфере монооксида углерода без внешнего источника водорода (рис 1.):

Рис.1. Схема реакции восстановительного аминирования на основе монооксида углерода.

В реакции восстановительного аминирования был проведен ряд оптимизаций, основанный на подборе катализатора, растворителя, концентрации растворителя, а также подбора со-катализатора, температуры, давления и субстратов. Отображена возможность повторного использования катализатора (ТОN до 1000). Показана практическая значимость проведения реакции — новый, модернизированный подход к синтезу противоязвенного препарата [2]:

Рис. 2. Схема синтеза противоязвенного соединения.

- 1. D. Chusov et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53(20), 5199-5201.
- 2. S. Gardner et al. J. Med. Chem. 1961, 3, 461-467.

СИНТЕЗ ПЕРВОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ ОРГАНИЛЦИКЛОСИЛОКСАНОВ С БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ В ЦЕПИ

Л.Г. Шагун, И.А. Дорофеев, Н.О. Ярош, Л.В. Жилицкая

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Фаворского, 1, Иркутск, Россия, 664033 E-mail: nina.yarosh@irioch.irk.ru

Циклосилоксаны являются мономерами для получения устойчивых к агрессивным средам герметиков, смазочных масел, гидравлических жидкостей и резин работающих в широком диапазоне температур.

Мы предлагаем новый одностадийный подход к синтезу органилциклосилоксанов (III) на основе реакции бензимидазола (I) с 1,3-бис(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном (II). Реакция включает $N^{1,3}$ -алкилирование диазола (I) дисилоксаном (II) с внедреним промежуточных силанонов в молекулу интермедиата **A**. Согласно концепции α -элиминирования, развитой М.Г. Воронковым [1,2], образование силанона можно ожидать в результате координации кислорода силоксана (II) с протоном ионной пары иодоводорода и последующим распадом образовавшегося комплекса.

Строение циклосилоксана (III) доказано данными элементного анализа, методами ИК, ЯМР 1 H, 13 C, 15 N, 29 Si спектроскопии и масс-спектрометрии.

- 1. Voronkov M.G., Basenko S.V. J. Organomet. Chem. 1995, 500, 325.
- 2. Voronkov M.G., Zosimo-Landolfo G. J. Organomet. Chem. 1998, 557, 143.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (HIII-3649.2014.3).

P243

УЧАСТИЕ ИНЭОС РАН В МЕЖДУНАРОДНЫХ ВЫСТАВКАХ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ ЗА 2004—2014 ГОДАХ

С. А. Бабич, Н. А. Быстрова

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия e-mail: bystrova@ineos.ac.ru

В 2004–2014 годы ИНЭОС РАН участвовал в 115 Международных форумах, выставках. Выставки дали возможность нашему И институту продемонстрировать новейшие инновационные разработки. завязать полезные контакты с научно-производственными фирмами и венчурными фондами. За указанный период были подготовлены 20 презентаций новых исследований ИНЭОС РАН, работа над которыми включала: отбор работ по базе ФИПС, работа с ученым секретарем и с авторами, подготовка рекламно-технической информации, оформление плакатов, демонстрационных образцов И презентации разработок института международным жюри.

Товарный знак ИНЭОС РАН является важной частью фирменного стиля института и дважды был отмечен серебряными медалями за активное использование на всех печатных изданиях института, а также при оформлении научно-исследовательских и научно-технических разработок.

На выставках проходили конкурсы изобретений, полезных моделей и товарных знаков. Международное жюри высоко оценило запатентованные разработки нашего института. Было получено 57 золотых серебряных и бронзовых медалей, 115 дипломов, и 4 специальных приза.

В 2004 году разработка д.ф.-м.н. Аскадского А.А. «Новый ряд градиентных полимерных материалов в качестве конструкционных материалов для различных областей народного хозяйства» на Международном салоне «Инновации и инвестиции» была удостоена Гран-при, золотой медалью и дипломом.

«Способ получения светоаккумулирующих и люминесцирующих модификаторов» д.х.н. Васнева В.А. и д.х.н. Измайлова Б.А получил **Гран-при**, золотую медаль и диплом на Международном салоне изобретательства, исследований и трансфера технологии в г. Яссы, Румыния и **специальный приз** от МЧС России.

Разработка «Новый стимулятор роста растений «Флороксан» д.х.н. Чканикова Н.Д. была удостоена золотой медалью, дипломом и **специальным призом** Польской академии наук на Московском международном салоне промышленной собственности «Архимед».

За выдающиеся заслуги по внедрению новых технологий д.х.н. **Краснов А. П. был** награжден медалью «За высокий вклад в развитие изобретательства» (ВОИР).

За вклад в международное развитие сотрудничества в области науки и технологии персональной Серебряной медалью и Дипломом награжден д.ф-м.н. Аскадский А. А. Звание Лауреат Международного салона промышленной собственности «Архимед» за достойную и квалифицированную презентацию новых научных разработок ИНЭОС РАН было присвоено Бабич С.А. и Быстровой Н.А.

ACETONIDES OF MONOSACCHARIDES AND THEIR TRIMETHYL SILYL ESTERS IN DITHIOPHOSPHORYLATION REACTIONS

R. A. Cherkasov^a, I. S. Nizamov^{a, b}, E. N. Nikitin^a, R. F. Faskhetdinov^a, I. D. Nizamov^a

^a Kazan (Volga region) Federal University, Kremlievskaya Str., 18, 420008, Kazan, Russia
 ^b State Budgetary-Funded Institution of Science A. E. Arbuzov Institute of Organic and
 Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Arbuzov Str.,
 8, 420088, Kazan, Russia

E-mail: rafael.cherkasov@kpfu.ru

We expected to obtain dithiophosphorylated derivatives of some monosaccharides useful as biologically active compounds. D-Mannitol, α -D-allofuranose and α -D-glucofuranose possess a few hydroxyl groups. So their reactions with phosphorus sulfides may lead to the mixtures of products separable hard. That is why we decided to use the acetone and silyl protections of hydroxy groups. The reactions of 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides with acetonides of D-mannitol, α -D-allofuranose and α -D-glucofuranose or their trimethyl silyl esters have been found to form bisdithiophosphonic and dithiophosphonic acids or their S-silyl esters.

Ar-P
$$\stackrel{S}{S}$$
 P-Ar + 2 $\stackrel{O}{\longrightarrow}$ Ar $\stackrel{O}{\longrightarrow}$ P, Bu-O $\stackrel{P}{\longrightarrow}$ P, X = H, Me₃Si

P is point of addition of the phosphorus atom

The study was performed with financial support of the Russian Foundation for Basic Researches (Grant No. 14-03-00897-a).

DITHIOPHOSPHORYLATION OF TRIMETHYL SILYL ESTERS OF PROTEINOGENIC L-A-AMINO ACIDS

R. A. Cherkasov^a, I. S. Nizamov^{a, b}, G. R. Sabirzyanova^a, G. G. Shumatbaev^a, I. D. Nizamov^a

^a Kazan (Volga region) Federal University, Kremlievskaya Str., 18, 420008, Kazan, Russia
 ^b State Budgetary-Funded Institution of Science A. E. Arbuzov Institute of Organic and
 Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Arbuzov Str.,
 8, 420088, Kazan, Russia

E-mail: rafael.cherkasov@kpfu.ru

The substantial interest in enantiopure chiral proteinogenic L- α -amino acids is due to potential biological activity of their derivatives. The reactions of amino acids with phosphorus sulfides seem to lead to the formation of the mixtures of organophosphorus products. So we have used the silyl protection of the hydrogen atoms of amino and carboxylic groups of amino acids. The reactions of bis(trimethylsilyl) esters of L-alanine and L-leucine and tris(trimethylsilyl) ester of (2S,3R)-(-)threonine with 1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfides have been found to give diastereomeric mixtures of bis- or tris(trimethylsilyl) esters of dithiophosphonic acids. Their reactions with orthoformiates were investigated.

The study was performed with financial support of the Russian Foundation for Basic Researches (Grant No. 14-03-00897-a).

SYNTHESIS OF (R)- AND (S)-STEREOISOMERS OF P-GOBAB

O. I. Kolodiazhnyi^a, O. O. Kolodiazhna^a, R. A. Cherkasov^b, A. R. Garifzyanov^b, N. V. Davletshina^b

^a Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Science of Ukraine, Murmanska Street, 1, 02094, Kviv, Ukraine

^b A.M. Butlerov Chemical Institute, Kazan (Volga region) Federal University, Kremlievskaya Str., 18, 420008, Kazan, Russia.

E-mail: olegkol321@rambler.ru

 γ -Amino-β-hydroxybutyric acid (GABOB) and β-amino- γ -hydroxybutyric acid (GOBAB) are important natural amino acids. ^[1,2] In this communication we report the preparation of (S)-and (R)- stereoisomers of phosphono-GOBAB starting from L-serine. ^[3,4]

Alternative chemical modification of carboxyl and hydroxyl groups of L-serine allows to obtain (R)- or (S)-stereoisomers of GOBAB 4. (S)-stereoisomer of 4 was prepared as shown in the Scheme. The protection of amino and hydroxyl groups of serine and the reduction with LiAlH4 led to the formation of cyclic alcohol (S)-1. The Appel reaction of N-Boc-substituted (S)-1 with Ph₃P/CBrCl₃ gave the bromide (S)-2, which was converted into phosphonate (S)-3 upon heating with trimethylsilyl diethylphosphite. The consecutive treatment of phosphonate (S)-3 with bromotrimethylsilane, methanol, and hydrochloric acid led to the formation of GOBAB (S)-4.

The synthesis of stereoisomer of P-GOBAB (R)-4 is shown below in the scheme. The bromide (R)-6 was prepared by reaction of (S)-5 with CBr_4/Ph_3P and then by Arbuzov reaction was converted into (R)-7. The deprotection of phosphonate (R)-7 with hydrochloric acid afforded the (R)-4, which was isolated as a solid matter. [4]

This work was supported by Russian Foundation for Basic research under Grant no 13-03-00536 and Ukraine Foundation for Basic research under Grant no F53.3/016.

- 1. E. Roberts et al. Journal of Neuroscience 1981, 1, 132.
- 2. R. Chemello et al Rivista di Neurologia 1980, 50, 253.
- 3. V.V. Nesterov et al *Tetrahedron* 2007, **63**, 6720.
- 4. O. O. Kolodiazhna et al. PhD Thesis, Kiev, 2014.

РЕАКЦИЯ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА МЕЖДУ 2-АРИЛИДЕНИНДОЛИН-3-ОНАМИ И ТЕТРАХЛОР-ОРТО-БЕНЗОХИНОНОМ: ПОЛУЧЕНИЕ 2-СПИРО-3-ИНДОЛИНОНОВ

А.А. Ходак, О.И. Артюшин, В.С. Вележева

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: vel@ineos.ac.ru

Ранее было установлено, что α,β-непредельные кетоны индолинонового ряда (2-арилидениндоксилы) в зависимости от природы второго компонента вступают в реакцию Дильса-Альдера, а также в реакцию Дильса-Альдера с обращенными электронными требованиями. В настоящей работе осуществлена экзо-селективная гетеро-реакция Дильса-Альдера с обращенными электронными требованиями NH-2-арилидениндоксилов (2), где в качестве диеновой компоненты используется тетрахлоробензохинон, *о*-хлоранил (1). Продуктами этой реакции являются спиропсевдоиндоксилдиоксаны (3), выход которых колеблется от хорошего до высокого в зависимости от условий проведения реакции и природы заместителя R.

Получение спиропсевдоиндоксилдиоксанов 3 из орто-хлоранила 1 и арилидениндоксилов 2

В среде ацетонитрила спиропсевдоиндоксилы **3** получаются в виде смеси двух диастереомеров, соотношение которых зависит от условий проведения реакции. На примере **2** (R= 3,4,5-(MeO)₃, 4-CF₃) показано, что в CCl₄ реакция проходит с преимущественным образованием 1R,8R-диастереоизомера, тогда как в МеОН образуется почти чистый 1R,8S-диастереоизомер. В случае **2** (R= 4-CF₃) при проведении реакции в МеОН выделен 1R,8S-диастереоизомер **3**, с монокристаллом которого удалось провести рентгенодифракционный эксперимент, что одновременно подтвердило предложенную нами структуру и конфигурацию молекулы.

В результате наметился новый исключительно простой подход к решению одной из актуальнейших проблем современной органической и медицинской химии – диастереоселективному синтезу спирогетероциклов с четвертичным стереогенным спироуглеродным центром. Полученная при этом спиропсевдоиндоксильная система является стержневым элементом структуры природных спироиндоксильных алкалоидов, а также их более простых синтетических аналогов, в том числе биологически активных веществ.

ЛИГАНДНЫЕ СИСТЕМЫ С ТРЕМЯ ПРЕДОРГАНИЗОВАННЫМИ АМИДНЫМИ ГРУППАМИ НА C_3 -СИММЕТРИЧНОЙ ТРИФЕНИЛФОСФИНОКСИДНОЙ ПЛАТФОРМЕ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, КООРДИНАЦИОННЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

<u>И. Ю. Кудрявцев</u>^a, Т. В. Баулина^a, М. П. Пасечник^a, С. В. Матвеев^a, Р. Р. Айсин^a, А. В. Вологжанина^a, А. В. Цыпленкова^a, А. Н. Туранов^b, А. Г. Матвеева^a

^aИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия ^bИнститут физики твердого тела РАН,142432, Московская обл., Черноголовка, Россия E-mail: zaq@ineos.ac.ru

Триподальные лиганды привлекают большое внимание благодаря их способности образовывать кооперативные связи с ионами металлов, что повышает прочность комплексов. С точки зрения селективности комплексообразования перспективными являются предорганизованные лиганды на жесткой платформе. Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию свойств новых триподальных лигандов на трифенилфосфиноксидной платформе, имеющей ограниченную конформационную подвижность. Фосфиноксиды **1а-с** были синтезированы по следующей схеме:

PO LDA
$$R_2$$
 R_2 R_3 R_4 R_4 R_5 R_5

Строение соединений **1**а-**c** подтверждено данными ИК, мультиядерной ЯМР спектроскопии и (для **1**b, **1**c) рентгеноструктурного анализа.

На примере лиганда 1c изучены координационные и экстракционные свойства новых систем по отношению к f-элементам. Состав и строение комплексов 1c с нитратами Nd(III), Lu(III), UO₂(II) и Th(IV) в твердом виде и в растворах исследованы методами ИК, ЯМР, EMS спектроскопии и элементного анализа. Проведены квантовохимические расчеты (DFT) для лигандов и их комплексов (рис. 1).

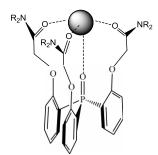


Рис. 1. Один из возможных вариантов координации лиганда 1

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа П 8).

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Е. А. Курская, Н. А. Самойлова, А. А. Аскадский

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия E-mail: kurskaya e@mail.ru

Высокая устойчивость наноразмерного серебра в водных растворах с различной ионной силы, в частности, в физиологическом растворе 154 mM NaCl, расширяет возможность использования наночастиц в биомедицине в качестве эффективного бактерицидного и антифунгального средства пролонгированного действия.

Использование в качестве стабилизаторов наноразмерного серебра (1-20 нм) сополимеров малеиновой кислоты (СП МК) регулярного строения с неполярными сомономерами (этиленом. стиролом) или с полярным винилпирролидоном обеспечивает высокую растворимость и устойчивость Ад-СП МК в средах с низкой ионной силой вследствие электростатической и стерической стабилизации наночастиц [1]. Однако в присутствии значительного количества хлорида натрия (в физрастворе при 800-1000 мольных избытках NaCl по отношению к наносеребру) наблюдается смещение пика плазмонного резонанса в коротковолновую область видимого спектра (с 420 ± 5 нм до 400 ± 2 нм), уменьшение значения параметра ширины пика на полувысоте с постепенным обесцвечиванием растворов Ад-СП МК. Введение в систему таких же количеств солей, не содержащих ион галоида, например, нитратов, практически не меняет вид спектра поглощения стабилизированного наносеребра. Известно [2], что наблюдаемые изменения в системе в присутствии ионов галоида, могут быть обусловлены окислением наночастиц растворенным в воде кислородом воздуха с образованием Ag⁺ и последующим образованием растворимых комплексов типа $[Ag(Cl_n)]^{(n-1)}$. Скорость этих процессов зависит от мольного избытка NaCl по отношению к Ад-СП МК.

Можно выделить следующие факторы, способствующие поддержанию стабильности Ag-СП МК в растворах хлорида натрия:

- увеличение относительной гидрофобности макромолекул СП МК за счет выбора менее полярного сомономера малеиновой кислоты в сополимере и/или за счет частичной гидрофобизации макромолекул, например, путем введения октадециламидных остатков в звено малеиновой кислоты сополимера (до 10%);
- изменение рН среды до слабощелочных значений (рН 8-9), что способствует большей кулоновской стабилизации наночастиц;
- введение в солевые растворы Ag-СП МК восстановителей (например, аскорбиновой кислоты), ограничивающее процессы окисления наноразмерного серебра в аэробной среде;
- добавки низкомолекулярных органических аминов (гистамина, холина, эфиров аминокислот и др.), которые, по-видимому, способны образовывать сложные комплексы с участием карбоксильных групп и Ag^+ [3], тормозя процесс коррозии наночастиц.

Указанные факторы позволяют поддерживать высокую стабильность Ag-CП МК в физиологическом растворе в течение нескольких суток без значительного снижения концентрации и размеров наночастиц, определяющих их бактерицидную активность.

- 1. N. A. Samoilova et al. J. Phys. Chem. B. 2009, 113(11), 3395–3403.
- 2. S. Peng et al. PNAS. 2010, 107(33), 14530-14534.
- 3. И. В. Пятницкий, В. В. Сухан. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975, стр. 33, -133 с.

РАДИКАЛЬНАЯ КОНТРОЛИРУЕМАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ НИТРОКСИЛОВ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

<u>Б. Б. Канагатов</u>, ^а М. В. Еделева, ^b Д. А. Пархоменко, ^{a,b} Л. Е. Татарова, ^c В. К. Хлесткин^a

а Новосибирский Научно-исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, д. 2, 630090, Новосибирск, Россия b Институт «Международный томографический центр» СО РАН, ул. Институтская, д. 3A, 630090, Новосибирск, Россия с Институт Цитологии и генетики СО РАН, пр. ак. Лаврентьева, 10, 630090, Новосибирск, Россия E-mail: masha@tomo.nsc.ru

Радикальная контролируемая полимеризация (РКП) в присутствии нитроксилов (НР) является современным методом получения полимеров с заданной структурой, молекулярной массой и низкой дисперсностью. Обычно РКП протекает при повышенной температуре, что делает процесс энергозатратным. Так для проведения полимеризации стирола в присутствии НР типичной является температура 100-140 °C. Снижение температуры полимеризации даже на 10-20 °C может дать колоссальный экономический и экологический эффекты. Известно лишь несколько примеров проведения РКП при низкой температуре. Так в работе Guillaneuf et al. [1] описано использование α-гидрированного линейного НР, который позволил проводить полимеризацию стирола в контролируемом режиме при 60°C.

В настоящей работе представлен синтез нового циклического НР семейства имидазола (рисунок 1). Оптимизирована методика синтеза, включающая 6 стадий, охарактеризованы промежуточные и конечный продукты. Использование данного НР позволило проводить полимеризацию стирола при низкой температуре 60°С. Методом 1Н ЯМР изучена кинетика полимеризации стирола. Методом гель-проникающей хроматографии изучена молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение конечного полимера. Показано, что полимеризация протекала в контролируемом режиме, так как полидисперсность полученного полимера составила 1,45, что ниже теоретической границы для обычной неконтролируемой радикальной полимеризации.

Рисунок 1. Структура изучаемого НР.

1. Guillaneuf, Y., Lamps, J. P., Catala, J. M., Gigmes, D., Drockenmuller, E. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2012, 50, 3750-3757.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-03-01042a, 12-03-00737a), ОХНМ 5.1.1, гранта Президента МК-1654.2013.3.

докладчики конференции

| | Виноградов М. М | 85 |
|-------------------------------------|---|------|
| A | Волков И. О. | |
| | Волкова Н. Н | |
| Абдралиева Г.Е46 | Вологжанина А. В. | |
| Айсин Р. Р | 207.017.017.107.11.27.11.21.11.11.11.11.11.11.11.11.11.11.11. | |
| Аксиненко А. Ю | Γ | |
| Аладжева И. М49 | _ | |
| Александров А. И50 | Гаджиев О. Б | |
| Александрова В. А51 | Галиуллин А.Н | |
| Алекснян К. В52 | Герасимов К. Л | |
| Амбарцумян А. А53 | Глаголев М. К. | |
| Амеличев А. А54 | Глаголева А. А | |
| Амирова А. И55 | Гололобов Ю. Г | 39 |
| Андреев С. М56 | Голуб О. В | |
| Анисимов А. А57 | Голубев А. С | |
| Апаршов Д. А58 | Гомзяк В. И | 96 |
| Апухтина Т. Л 59 | Горунова О. Н | 97 |
| Артемьева Е. В 60 | Горьков К.В | 98 |
| | Градова М. А | 99 |
| Б | Григорьева О.Ю | 100 |
| Бабий О. Л82 | Гришин Д. Ф | . 10 |
| Бабич С. А290 | Грязнова И. М | 101 |
| | Гусельников С. Л | 102 |
| Бабушкина М. А61 Базунова М. В62 | Гущин А. В | 103 |
| Баланов М. И63 | | |
| Баранов О. В64 | Д | |
| Басалов И. В65 | Даванков В. А | 6 |
| Батенкин М. А66 | Давлетбаева Н. Р | |
| Бектенов Н. А 46, 68, 141 | Давыдова Н. К. | |
| Бессонов И. В69 | Дворикова Р. А | |
| Бехназаров Х. С67 | Десяткин В. Г | |
| • | • • | |
| Блохина М. X71 | Джафаров В. Д. | |
| Богданов В. С72 | Донецкая С. А | |
| Бойко В. Э | Душкин А. В | |
| Борисов Ю. А | дяченко в. и | 111 |
| Бронштейн Л. М | T. | |
| Булычева Е.Г | E | |
| Бунев А. С | Егорова И. В112, | 119 |
| Буяновская А.Г | Егорочкин А. Н | 113 |
| Быстрова Н. А290 | Ергожин Е. Е | 268 |
| D | Еськова М. А | |
| В | | |
| Варфоломеев М. С | Ж | |
| Василевская В. В80 | | 116 |
| Васильев Н. В 157 | Жарков И. В115, | |
| Васильев Н.В81 | Жеглов С.В. | |
| Верещагина Я. А83 | Желиговская Е. А. | |
| Верпекин В. В84 | Жиляева Е. И | ı∠U |
| Винник Ф. М15 | | |
| | | |

| 3 | Куликов В. Н | |
|-----------------------------|--------------------|----------|
| Забалов М. В121 | Куперман А. М | |
| Заборина О. Е 122, 123, 124 | Курская Е. А | |
| Забродина Г. С 125 | Кучанов С. И | |
| Заводчикова А. А | Кучкина Н. В | 164 |
| Зайцев А. В 127, 128 | | |
| | Л | |
| Звукова Н. Д | Лазутин А. А | 165 |
| Зинатуллина М. С130 | Лачинов А. Н | |
| 12 | Лепендина О. Л | |
| И | Либанов В. В | |
| Иванов В. Б 131 | Лизгина К. В | |
| Иванов И. В132 | Лизякина О. С | |
| Иванов П. Ю133 | | |
| Иванов Р. В134 | Лис А. В | |
| Изделиева И. А135 | Литвинова Л. С | |
| Измайлов Б. А | Лобанова И. А | |
| Ильгач Д. М | Логинов Д. А | |
| Исламов Д. Н | Лозинский В. И | |
| Истратов В. В | Лойм Н. М | |
| VICTPUTOB B. D | Лудин Д. В | 175 |
| К | M | |
| Калинина К. С 140 | Mošeru A | 176 |
| Кальсин А. М142 | Майлян А. А | |
| Канагатов Б. Б297 | Макаренков А. В | |
| Каткова М. А 143 | Макаров М. В | |
| Квятковский А. Л144 | Макарова Н. Н | |
| Кетков С. Ю145 | Макерова М. С | |
| Киселев С. А 146 | Мамышева О. Н | |
| Кисель А. А147 | Маркин Г. В | |
| Князева И. Р148 | Масоуд С. М | |
| Козинец Е. М | Матвеева В. И | |
| Колдобский А. Б25 | Махаев В. Д | |
| Колодяжный О. И | Мацеевич Т. А | |
| Колосова О. Ю | Меггерс Э | |
| Колтон К. Г | Мельник О. А | |
| Колякина Е. В151 | Мельников А. П | |
| Комаров А. И152 | Менсов С. Н | |
| Комарова Л. Г | Мигулин Д. А | |
| Коновалов А. Н | Миленин С. А | |
| Кононевич Ю. Н | Михеев П. В | |
| Коротеев П. С | Моргалюк В. П | |
| Кострюкова Т. С | Морозова С. М | 194 |
| Кочев С. Ю | Муратов Д. В | 195 |
| | Мусалов М. В | 196 |
| Крайкин В. А41 | | |
| Краснов А. П | Н | |
| Кудинов А. Р | Назаров А. А | 40 |
| Кудрявцев И. Ю | Наумкин А. В | |
| Кузнецов Н. Ю | Нечаев М. С | |
| Кузнецова О. В | Низамов И. С | |
| Кукушкин В. Ю11 | 1 1/13alviob /1. O | 199, 200 |

| Никитина З. К 201 | Curanan O. M | 226 |
|----------------------|--------------------------------|-----|
| | Сидоров О. И | |
| Николаев А. Ю | Симонова М. А Синицына О. В | |
| Посова Ю. П203 | · | |
| 0 | Синько А. В | |
| 0 | Синяшин О. Г | |
| Обрезкова М. А204 | Смолянинов И. В | |
| Овчинникова Ю. Э 205 | Соколов В. Б | |
| Озолин Д. В | Соколов В. И | , |
| Осипова Е. С | Соколова В. В | |
| Ощепков М. С | Солдатов М. А | |
| · | Соломатин Д. В | |
| П | Сорокина С. А | |
| П | Староверова О. В | |
| Павелко Г. Ф | Стегно Е. В | |
| Павловская М. В | Стерлин С. Р | |
| Панченко П. А | Суербаев Х. А | |
| Пасынский А. А | Сульман Э. М | 250 |
| Петрова И. М | <u>_</u> | |
| Петрушкина Е. А | T | |
| Пирязев А. А | Теренжев Д. А | 251 |
| Подорожко Е. А | Тимофеева Е. Н | |
| Полежаев А. В70 | Тихонов В. Е | |
| Поли Р7 | Топчий М. А | |
| Польщиков С. В36 | Транкина Е. С | |
| Помогайло Д. А 217 | Трифонов А. А. | |
| Пономарев А. Б218 | Трифонова Е. А | |
| Пономарев И. И9 | Тутов М. В | |
| Прохорова Е. В219 | Тюмкина Т. В | |
| | Тюрин А. П | |
| P | Тютюнов А. А | |
| Ришина Л. А 220 | 110110110B A. A | 200 |
| Родионов И. А | \mathbf{y} | |
| Ронова И. А | 3 | |
| Рубина М. С | Удоратина Е. В | 260 |
| Руфанов К. А224 | Утегенов К. И | 261 |
| Рычков А. А | Уэлч А. Дж | 22 |
| Рябев А. Н | | |
| 1 AOOB A. 11 | Φ | |
| С | Файнгольд Е. Е | 263 |
| | Федоров Д. П. | |
| Садыкова Ю. М227 | Федосеев В. Б | |
| Сазонов П. К | Ферапонтов Н. Б | |
| Саид-Галиев Э. Е228 | Филимонова Л. В | |
| Салазкин С. Н18 | Филимонова Л. В | 207 |
| Самарская А. С229 | X | |
| Сасина А. С230 | Λ | |
| Сафронов С. В231 | Хакимболатова К. Х | 268 |
| Севостьянова Н. Т232 | Халиков С. С | 269 |
| Седов И. В233 | Хамалетдинова Н. М | 270 |
| Семиошкин А. А44 | Харламов А. В | 74 |
| Сигеев А. С | Ходак А. А | |
| Сидоров Д. Г | Хотина И. А | |
| | | |

| Хохлов А. Р | Ш |
|--------------------|----------------------|
| Ц | Шапкин Н. П280 |
| ~ | Шаплов А. С 12 |
| Царёва У. С272 | Шатунов В. В281 |
| | Швец Ф 8 |
| Ч | Швыдкий Н. В282 |
| Чвалун С. Н19 | Широкова Л. Н283 |
| Чекуров К. Е | Шмалько А. В284 |
| Червов А. А | Штельцер Н. А285 |
| Черепанов И. А | Шубина Е. С 16 |
| Черкасов Р. А | Шурыгина М.П 30 |
| Черкун Н. В | |
| Чернявская Н. А275 | Щ |
| Чесноков С. А276 | Щербакова Г. И286 |
| Чечет Ю. В | щоровкова т. т. |
| Чижевский И. Т17 | Ю |
| Чижова Н. В278 | |
| Чопабаева Н. Н279 | Юзик-Климова Е. Ю287 |
| Чусов Д. А | Я |
| | Ягафаров Н. 3288 |
| | Ярош Н. О289 |



Samsung R&D Institute Russia (SRR)

Московский Исследовательский Центр Самсунг открыт с 1993 года.

Нашей миссией является развитие научно-технических связей с российскими научно-исследовательскими организациями и координация совместных работ в области передовых электронных технологий.

Институт передовых технологий Camcyнг (Samsung Advanced Institute of Technologies – SAIT)

Лаборатория SAIT-Russia занимается передовыми исследованиями в областях, связанных с:

- Созданием голографических систем отображения трёхмерной информации;
- Высокоточным высокоскоростным измерением наноразмерных структур;
- Разработкой компактных высокоэффективных антенн для ГГц диапазона;

SAIT-Russia также занимается координацией проектов с российскими научноисследовательскими организациями по совместной разработке:

- Новых функциональных полимеров и покрытий;
- Новых материалов для OLED;
- Химических источников тока следующео поколения;
- Возобновляемых источников электроэнергии

ООО «Исследовательский Центр Самсунг»

Сайт: http://research.samsung.ru; E-mail: gro.russia@samsung.com;

тел./факс: +7 (495) 797-25-01



LG CHEM, FOR EVERY STEP OF ADVANCED TECHNOLOGY.

Just as one car requires numerous chemical products, chemistry completes all technologies.

From Petrochemicals to IT & Electronic Materials and Energy Solution,

LG Chem's innovative solutions make technology real.



Название компании Брукер, ООО Страна Россия

Адрес 119017, Москва, ул. Пятницкая, д.50/2, стр.1

Телефон +7(495)5179284/9285 Факс +7(495)5179286 E-mail info@bruker.ru Caйт www.bruker.com

Компания Bruker является лидером в производстве высокопроизводительного научного оборудования и предлагает решения для исследований молекул и материалов, а также производственных и прикладных задач. Bruker представляет Вашему вниманию широчайший ассортимент научного оборудования, объединенного одной маркой - синонимом инноваций, качества и превосходства на протяжении всей своей пятилесятилетней истории!

Наши продукты и решения:

- Магнитный резонанс
- ИК спектроскопия, ИК в ближней области и КР спектроскопия
- Масс-спектрометрия
- Газовая хроматография
- Аналитическая лаборатория
- Рентгеновское аналитическое оборудование
- ACM/C3M и Рентгеновский микроанализ
- Оптическая метрология
- Элементный анализ

Company Bruker LTD.

Country Russia

Adress Bdg 1, 50/2, Pyatnitskaya Str., 119017, Moscow

 Phone
 +7(495)5179284 /9285

 Fax
 +7(495)5179286

 E-mail
 info@bruker.ru

Internet http://www.www.bruker.com

Bruker is a leading provider of high-performance scientific instruments and solutions for molecular and materials research, as well as for industrial and applied analysis. World's most comprehensive range of scientific instrumentation available under one brand - a brand synonymous with excellence, innovation and quality for 50 years!

Discover our products and services:

- Magnetic Resonance
- Infrared, Near Infrared & Raman
- Mass Spectrometry
- Gas Chromatography
- Analytical Services
- Analytical X-ray
- AFM, SPM and X-ray Microanalysis
- Tribology and Mechanical Testing
- Stylus and Optical Metrology
- Elemental Analysis



Компания Акрус имеет опыт более 15-ти лет успешной работы на российском рынке по поставкам химической продукции и лабораторного оборудования для оснащения лабораторий и обеспечения исследований в различных областях.

Биореагенты и химические реактивы:

органические и неорганические соединения, аналитические стандарты, биохимические реактивы, растворители, металлы и неметаллы, катализаторы, реактивы для ГХ и ВЭЖХ, реактивы для титрования, органические соединения сложных синтезов



Общелабораторное оборудование:

Центрифуги. Приборы для ПЦР. Приборы для электрофореза. Спектрофотометры. Приборы для хроматографии. Весы. Нагревательные приборы. Термостаты и автоклавы. Холодильное и морозильное оборудование. Микроскопы. Ультразвуковые бани. Перемешивающие и диспергирующие приборы. Роторные испарители. Вакуумные насосы и датчики. Вытяжные шкафы, защитные боксы и ламинарные системы.

Расходные материалы для лабораторий:

Посуда из стекла и пластика. Пипетки автоматические, семплеры, дозаторы. Аксессуары для ГХ, ВЭЖХ, МС, ЯМР. Фильтры стерильные и нестерильные из разных материалов, широкого диапазона, размеров и пористости. Индикаторная бумага. Термометры, ареометры, пикнометры. Измерительная посуда.



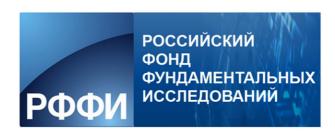
НАШИ ПРЕИМУЩЕСТВА

- •Широкий выбор продукции от известных мировых производителей;
- •Широкий ассортимент на складе;
- •Профессиональный и комплексный подход;
- •Многолетнее партнерство с мировыми производителями оборудования и химических реактивов;
- •Быстрый срок доставки;
- •Широко развитая дилерская сеть.

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.47 Тел.: +7(499)135-88-02, 135-88-18, 135-88-23, Факс: +7(495)956-27-01 www. acrus.ru, www.lab-glass.ru LANXESS является ведущим концерном специальной химии, достигшим в 2013 году оборота 8,3 миллиарда евро. Штат сотрудников концерна насчитывает около 17 000 человек в 31 стране мира. В состав концерна входят 52 производственных предприятия. Основными сферами деятельности LANXESS являются разработка, производство и продажа высокотехнологичных полимеров, каучуков, полупродуктов и специальных химических продуктов. Концерн включен в списки ведущих мировых индексов устойчивости: Мирового индекса устойчивости Доу-Джонса (DJSI), FTSE4Good, а также Индекс раскрытия информации о выбросах парниковых газов (CDLI).









Science For A Better Life





















Производитель экологичной бытовой химии

