

**ОТКРЫТАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ-КОНКУРС
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ ПО
ХИМИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРОВ**



22 - 23 ноября 2016 г.

Институт элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова

Москва

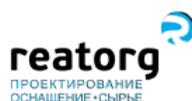
Спонсоры конференции



www.bruker.ru



www.dia-m.ru



www.reatorg.ru



DONAU LAB MOSCOW

www.donaulab.ru



www.buchi.com/ru-ru



www.lirsot.ru



www.homa.ru



www.nikolab.ru



взвешенные лабораторные решения

Юнико-Сис

www.unico-sys.ru



www.schag.ru

Информационные партнеры



Состав конкурсной комиссии:

академик, д.х.н. Ю.Н. Бубнов (ИНЭОС РАН) - председатель

д.х.н. А.А. Аскадский (ИНЭОС РАН)

д.х.н. В.К. Брель (ИНЭОС РАН)

д.х.н. И.В. Трушков (МГУ им. М.В. Ломоносова)

д.х.н. М.А. Кискин (ИОНХ РАН)

д.х.н. Е.Р. Милаева (МГУ им. М.В. Ломоносова)

д.х.н. С.Н. Осипов (ИНЭОС РАН)

д.х.н. А.А. Ярославов (МГУ им. М.В. Ломоносова)

Состав организационного комитета:

академик, д.х.н. А.М. Музафаров

д.х.н. В.И. Малеев

д.х.н. О.А. Серенко

д.х.н. А.А. Трифонов

д.х.н. С.Е. Любимов

к.х.н. Д.С. Перекалин

к.х.н. А.А. Тютюнов

22 ноября 2016 г.

10.00 – 10.10	<p style="text-align: center;"><u>ОТКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ</u></p> <p>А.М. Музафаров</p>
10.10 – 11.00	<p>НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ ГИПЕРКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА</p> <p>В.Ф. Миронов</p> <p><i>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН</i></p>
11.00 – 11.30	<p style="text-align: center;">Кофе-брейк</p>
11.30 – 12.00	<p>НОВЫЕ КЛАССЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ: СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ</p> <p>А.В. Арзуманян</p> <p><i>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН</i></p>
12.00 – 12.30	<p>НОВАЯ СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА 9b- АЗАФЕНАЛЕНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ “БОЖЬЕЙ КОРОВКИ” С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМБИНАЦИЙ АЛЛИЛБОРИРОВАНИЯ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО МЕТАТЕЗИСА</p> <p>Н.Ю. Кузнецов</p> <p><i>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН</i></p>
12.30 – 13.30	<p style="text-align: center;">Перерыв на обед</p>

13.30 – 14.00	<p>МОДИФИКАЦИЯ ФОСФОРИЛЬНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ ВВЕДЕНИЕМ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ СЛАБОКООРДИНИРУЮЩИХ ЦЕНТРОВ</p> <p>А.Г. Матвеева</p> <p><i>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН</i></p>
14.00 – 14.30	<p>НОВАЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА, АЦЕТИЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ</p> <p>А.В. Артемьев</p> <p><i>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН</i></p>
14.30 – 15.00	<p>ГИПЕРКООРДИНИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФОСФОРА В РЕАКЦИЯХ С АЦЕТИЛЕНАМИ. СИНТЕЗ АРЕНО-1,2-ОКСАФОСФОРИНОВ</p> <p>А.В. Немтарев</p> <p><i>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН</i></p>
15.00 – 15.30	<p>СТРУКТУРЫ СПИРАЛЬНЫХ БИОПОЛИМЕРОВ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМИ СИММЕТРИЯМИ. ПРИМЕР α-СПИРАЛИ</p> <p>А.Л. Талис</p> <p><i>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН</i></p>
15.30 – 16.00	<p>ПОЛИМЕРНЫЙ КРОСС-МЕТАТЕЗИС – НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА МУЛЬТИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ</p> <p>Я.В. Кудрявцев</p> <p><i>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН</i></p>

23 ноября 2016 г.

10.00 – 11.00	<u>Пленарная лекция:</u> ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИФОСФАЗЕНЫ КАК САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В МЕДИЦИНЕ А.К. Андрианов
11.00 – 11.30	<i>Кофе-брейк</i>
11.30 – 12.00	МУЛЬТИМАСШТАБНОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ: СИНТЕЗ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В.В. Василевская <i>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН</i>
12.00 – 12.30	НЕМНОГО О ПЕРСПЕКТИВАХ РАЗВИТИЯ ПОЛИИМИДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ Т.К. Мусина <i>ООО Лирсот</i>
12.30 – 13.30	<i>Перерыв на обед</i>

13.30 – 14.00	<p>СУПЕРЗАРЯЖЕННЫЕ ПОЛИКАТИОНЫ</p> <p>В.А. Изумрудов</p> <p><i>Московский государственный университет</i></p> <p><i>им. М.В. Ломоносова</i></p>
14.00 – 14.30	<p>МОНООКСИД УГЛЕРОДА КАК СЕЛЕКТИВНЫЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ</p> <p>Д.А. Чусов</p> <p><i>Институт элементоорганических соединений</i></p> <p><i>им. А.Н. Несмеянова РАН</i></p>
14.30 – 15.00	<p>РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ</p> <p>Г.М. Коваленко</p> <p><i>Московский государственный университет дизайна и технологии</i></p>
15.00 – 15.30	<p>СИНТЕЗ МЕТАТЕЗИСНЫХ И АДДИТИВНЫХ СИЛАТРАН-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИТРИЦИКЛОНОНЕНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ</p> <p>Д.А. Алентьев</p> <p><i>Институт нефтехимического синтеза</i></p> <p><i>им. А.В. Топчиева РАН</i></p>
15.30 – 15.45	<p>ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ОСНАЩЕНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ</p> <p>С.В. Ларин</p> <p><i>ООО РЕАТОРГ</i></p>
15.45 – 16.00	<i>Кофе-брейк</i>
16.00 – 16.30	<i>Подведение итогов конференции</i>

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ ГИПЕРКООРДИНИРОВАННОГО ФОСФОРА

В.Ф. Миронов

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН

420088, Казань, ул. Арбузова, д. 8.

E-mail: mironov@iopc.ru

Производные пента- и гексакоординированного атома фосфора (фосфораны и фосфораты) являются ключевыми интермедиатами в реакциях фосфорилирования и дефосфорилирования, протекающих в живой клетке, и играющих важную роль в ее энергетике, записи информации в виде ДНК и РНК и других процессах [1]. Для понимания механизма этих реакций необходимы знания не только о термодинамике и кинетике процессов, но и об особенностях структуры и реакционной способности производных гиперкоординированного фосфора, которые также выступают в качестве ключевых интермедиатов многих важных для органического синтеза реакций, например, реакции Виттига, Мицунобу, Эванса, оксафосфорановой конденсации, различных перегруппировок и др. Обычно для получения фосфоранов используют реакции окислительного присоединения к производным Р(III) различных органических реагентов (для обзора см. [2]).

В докладе обобщены и проанализированы современные тенденции химии гиперкоординированных соединений фосфора, такие как эффект стабилизации лигандом Мартина, новые виды оптической активности гидро- и гидроксипентифосфоранов, синтез фосфоранов с антиапикофильным расположением заместителей в тригональной бипирамиде, необычный вид хиральности в соединениях с атомом фосфора(V), приводящий к образованию энантиомеров (Δ_P , Λ_P); реакция Р,Р,Р-тригалогенбензо-1,3,2-диоксафосфолов с арил- и алкилацетиленами [3]. Среди новых методов синтеза рассмотрены: получение производных 5-карбафосфатранов, содержащих четырехчленный цикл (схема 1) [4]; метод синтеза каркасных фосфоранов, основанный на реакциях производных Р(III), содержащих в γ - или δ -положении к фосфору карбонильную группу, с соединениями, имеющими активированные кратные связи (схема 2) [5]; новая самопроизвольная перегруппировка бис(2-бензилиденаминофенил)фенилфосфонита в спирофосфоран (схема 3) [6]; внутримолекулярная циклизация нафтилиденаминоариллоксифосфинов в производные со связью Р-С; РСО/РОС-перегруппировка в ряду каркасных фосфоранов [7, 8].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-03-00451).

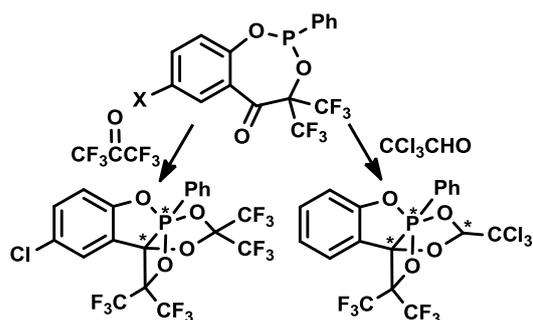


Схема 1.

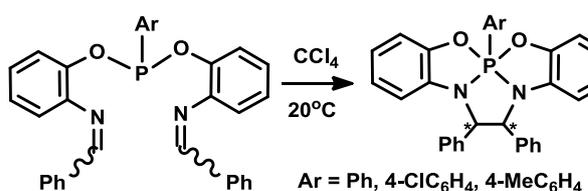


Схема 3.

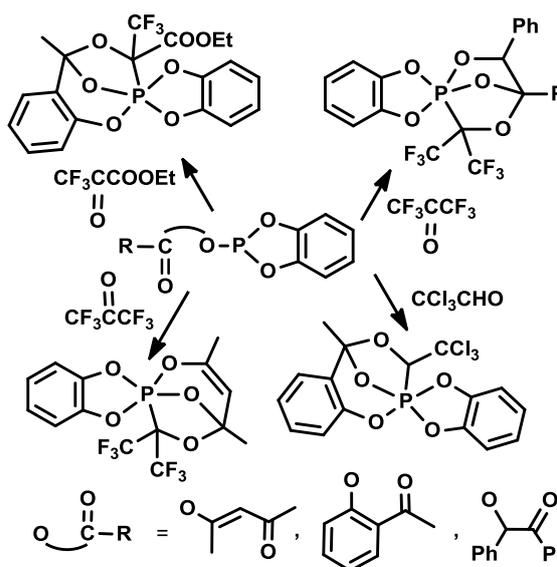


Схема 2.

Литература

1. Chemical Biology of Nucleic Acids: Fundamentals and Clinical Applications. Ed. by Erdmann V.A., Markiewicz W.T., Barciszewski J. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. **2014**, 599 p.
2. K.C.K. Swamy, N.S. Kumar, *Acc. Chem. Res.*, **2006**, 39(5), 324-333.
3. V.F. Mironov, A.V. Nemtarev, *Review J. Chem.*, **2011**, 1(1), 29-57.
4. В.Ф. Миронов, Ю.Ю. Борисова, Л.М. Бурнаева и др., *Изв. АН. Сер. хим.*, **2010**, (4), 804-810.
5. L.M. Abdrakhmanova, V.F. Mironov et al., *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Relat. Elem.*, **2011**, 186(4), 652-656.
6. M.N. Dimukhametov, V.F. Mironov et al., *Mendeleev Commun.*, **2012**, 22(2), 98-100.
7. V.F. Mironov, M.N. Dimukhametov, S.V. Efimov et al., *J. Org. Chem.*, **2016**, 81(14), 5837-5850.
8. N.R. Khasiyatullina, V.F. Mironov et al., *RSC Advances*, **2016**, 6(89), 85745-85755.

МОНООКСИД УГЛЕРОДА КАК СЕЛЕКТИВНЫЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Д.А. Чусов, Д.С. Перекалин, О.И. Афанасьев, А.А. Цыганков, А.П. Московец, Н.З. Ягафаров, П.Н. Колесников, С.А. Рунихина

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

E-mail: chusov@ineos.ac.ru

В настоящее время монооксид углерода или угарный газ является крупнотоннажным побочным продуктом в металлургии. Например, при производстве 1 тонны стали происходит выброс в атмосферу 70-90 м³ конвертерного газа, содержащего около 70% CO, который сжигают до углекислого газа. Существует ряд способов использования монооксида углерода, в частности, в металлургических восстановительных процессах, но, тем не менее, задача его утилизации по-прежнему актуальна.

Недавно мы впервые показали возможность использования монооксида углерода в качестве восстановителя в органических реакциях нуклеофилов с карбонильными соединениями (Схема 1).

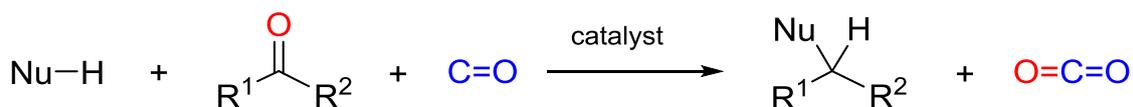


Схема 1

Конкретным примером применения этого подхода является реакция восстановительного аминирования без внешнего источника водорода^{1,3}.

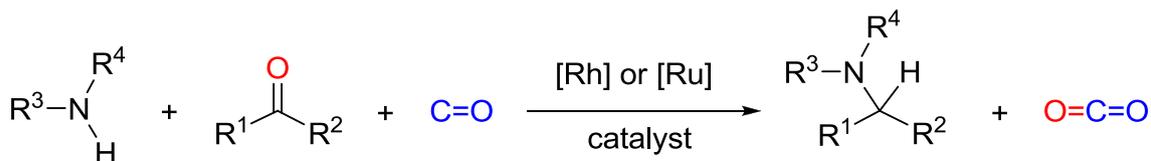


Схема 2

В отличие от классических восстановителей (водорода и гидридов металлов) монооксид углерода позволяет проводить селективное аминирование в присутствии разнообразных функциональных групп, что открывает возможность синтеза уникальных по строению и свойствам веществ, например, третичных затрудненных аминов (Рисунок 1)⁵. Нами был разработан метод получения стереически затрудненных третичных аминов *one-pot* из первичных аминов и двух различных кетонов (Схема 3).

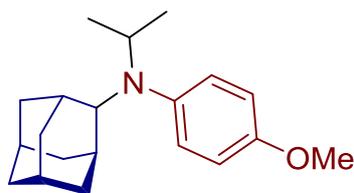


Рисунок 1

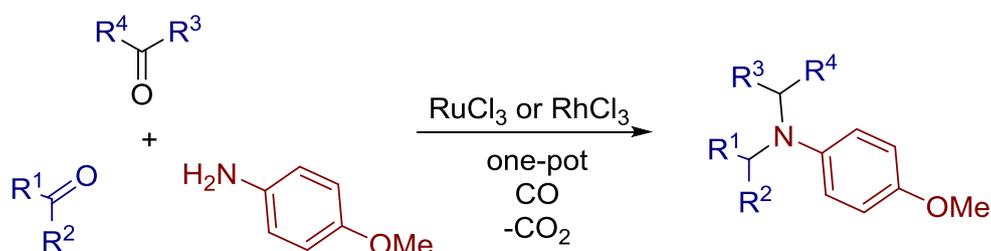


Схема 3

Нами была показана возможность проведения реакции в присутствии таких групп как фтор, хлор, бром, Cbz, карбоксильная, сложноэфирная, нитрильная, фенольная, бензильная и даже ароматическая нитро-группа. Наиболее активными катализаторами реакции восстановительного аминирования являются соединения родия. Мы попытались найти условия применимые как для промышленности, так и для лабораторной практики. Поскольку промышленность предпочитает работать с гетерогенными катализаторами, нами был разработан метод использования гетерогенного катализа на основе родия⁴. Был также проведен поиск катализаторов среди более доступных металлов. В рамках наших исследований было установлено, что хлорид рутения без каких либо лигандов способен катализировать целевой процесс с активностью до 2400 TON. Еще одним направлением, в котором велась работа, был поиск условий для работы в колбах при атмосферном давлении, для чего нами исследовался большой набор катализаторов на основе родия. Недавно в ИНЭОС РАН был разработан первый общий способ получения циклобутаденильных комплексов родия. Нами впервые был осуществлен катализ циклобутаденильным комплексом родия, который оказался самым активным, что позволило проводить реакции даже при атмосферном давлении (Схема 4).

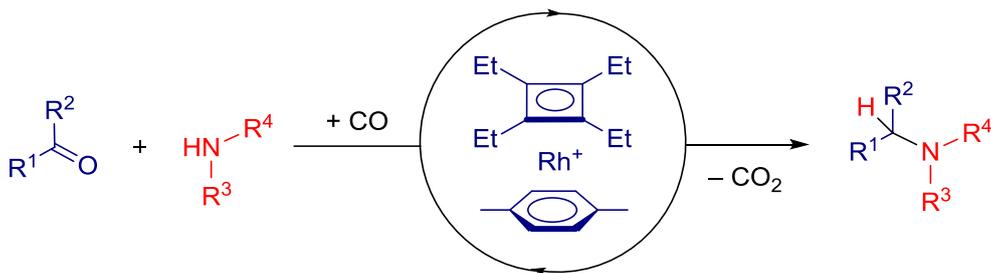


Схема 4

Описанный подход работает не только для образования связи C-N, но и связи C-C (Схема 5)². Классический подход требует проведения двухстадийного синтеза. Сначала реакция Кнёвенагеля, а затем гидрирование. Однако, из литературы известно, что гидрирование таких продуктов даже в мягких условиях может приводить к восстановлению связи углерод-хлор (Схема 6). Разработанный нами подход позволяет осуществлять подобные процессы в одну стадию с сохранением функциональных групп.

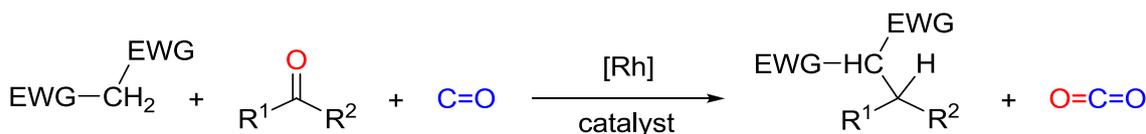


Схема 5

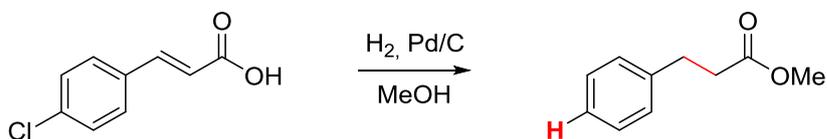


Схема 6

Кроме того, такой подход позволяет получать даже нитрилы и карбоновые кислоты в одну стадию из альдегидов с удлинением углеродной цепи сразу на два атома (Схема 7)^{2,4}.

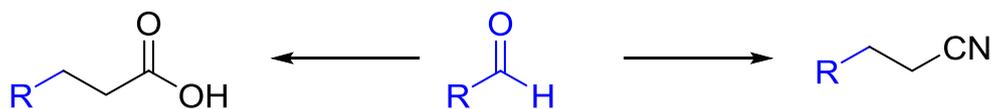


Схема 7

Кроме того, мы показали перспективность данного подхода для синтеза лекарственных препаратов: прегабалина (патент RU2544859 (C1)) и ладастена (патент RU2547141 (C1)).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (16-13-10393).

1. D.A. Chusov, B. List, *Angew.Chem. Int.Ed.*, **2014**, *53*, 5199-5201.
2. P.N. Kolesnikov, D.L. Usanov, E.A. Barablina, V.I. Maleev, D.A. Chusov, *Org.Lett.*, **2014**, *16*, 19, 5068-5071.
3. P.N. Kolesnikov, N.Z. Yagafarov, D.L. Usanov, V.I. Maleev, D.A. Chusov, *Org.Lett.*, **2015**, *17*, 2, 173–175.
4. N.Z. Yagafarov, D.L. Usanov, A.P. Moskovets, N.D. Kagramanov, V.I. Maleev, D.A. Chusov, *Chem.Cat.Chem*, **2015**, *7*, 2590–2593.
5. N.Z. Yagafarov, P.N. Kolesnikov, D.L. Usanov, V.V. Novikov, Y.V. Nelyubina, D.A. Chusov, *Chem.Commun.*, **2016**, *52*, 1397-1400.
6. O.I. Afanasyev, A.A. Tsygankov, D.L. Usanov, D.S. Perekalin, N.V. Shvydkiy, V.I. Maleev, A.R. Kudinov, D.A. Chusov, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 3, 2043–2046.
7. N.V. Shvydkiy, E.A. Trifonova, A.M. Shved, Y.V. Nelyubina, D.A. Chusov, D.S. Perekalin, A.R. Kudinov, *Organometallics*, **2016**, *35*, 17, 3025–3031.

НОВАЯ СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА 9b-АЗАФЕНАЛЕНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ «БОЖЬЕЙ КОРОВКИ» С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМБИНАЦИИ АЛЛИЛБОРИРОВАНИЯ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО МЕТАТЕЗИСА

Н.Ю. Кузнецов, С.В. Любимов, И.А. Годовиков, Ю.Н. Бубнов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

E-mail: nkuznff@ineos.ac.ru

Рутений-катализируемый внутримолекулярный метатезис диенов – один из наиболее мощных современных методов создания циклических систем.¹ При конструировании сложных природных и гетероциклических соединений реакция метатезиса фактически стала незаменимым инструментом синтеза. Однако, непременным условием успешного проведения метатезиса является наличие подходящей диеновой системы. Ранее нами была разработана методология создания спирановых и мостиковых азабициклических молекул путем формирования диеновой группировки с помощью аллилборирования и ее последующей циклизации по реакции метатезиса.² В настоящей работе предложена новая стратегия стереоселективной сборки трициклического каркаса 9b-азафеналенового типа на примере алкалоидов «божьей коровки». «Божьи коровки» обладают высокоразвитым механизмом химической защиты и при опасности «выбрасывают» из коленных сочленений капельки горькой и токсичной гемолимфы, и, таким образом, отпугивают врагов, в частности птиц. Основными компонентами гемолимфы являются 3 различных стереоизомера 2-метилпергидро[9b]азафеналена, его монодегидропроизводные (*гиппоказин*, *пропилеин*), а также их N-оксиды (Рис. 1).

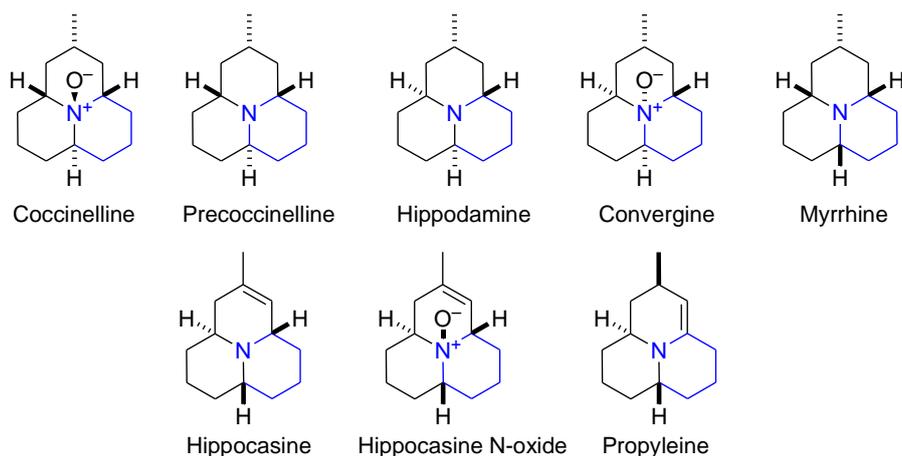


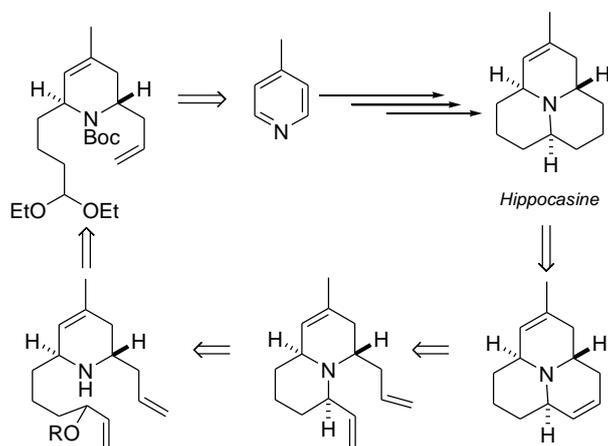
Рис. 1

Точный механизм защитного действия алкалоидов не известен, но вероятно, связан с воздействием на нервную систему птиц и других высших

животных. Имеются данные, что некоторые производные азафеналеновых алкалоидов, а именно, азафеналеновые эфиры и амиды ароматических кислот являются мощными антагонистами серотониновых рецепторов и представляют интерес для разработки средств лечения заболеваний центральной нервной системы, мозга и желудочно-кишечного тракта.

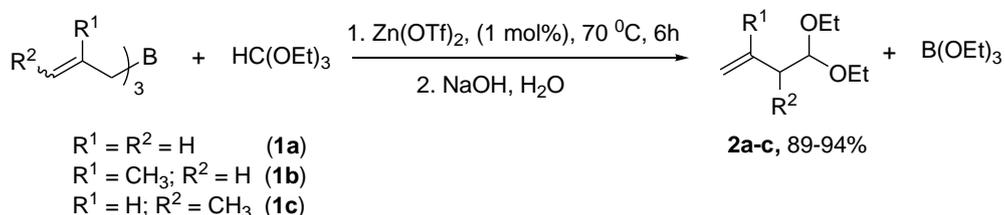
В нашем исследовании описано получение мостикового азамакробицикла, имеющего углеродный остов азафеналена,³ а также представлен полный синтез (\pm)-*гиппоказина* и (\pm)-*эпи-гипподамина* из 4-пиколина.⁴ Ретросинтетический анализ (Схема 1), показывает, что *гиппоказин* и некоторые другие пергидро[9b]азафеналеновые соединения могут быть получены восстановительным *транс*-6-алкил-2-аллилированием 4-пиколина и последующим замыканием второго и третьего колец посредством каталитических реакций.

Схема 1. Ретросинтетическая схема синтеза алкалоида *гиппоказина*.



При подготовке синтеза был разработан новый атом-экономичный метод получения 4,4-диэтокси-1-бутенов посредством Zn-катализируемого аллилирования триэтилортоформиата аллильными боранами.

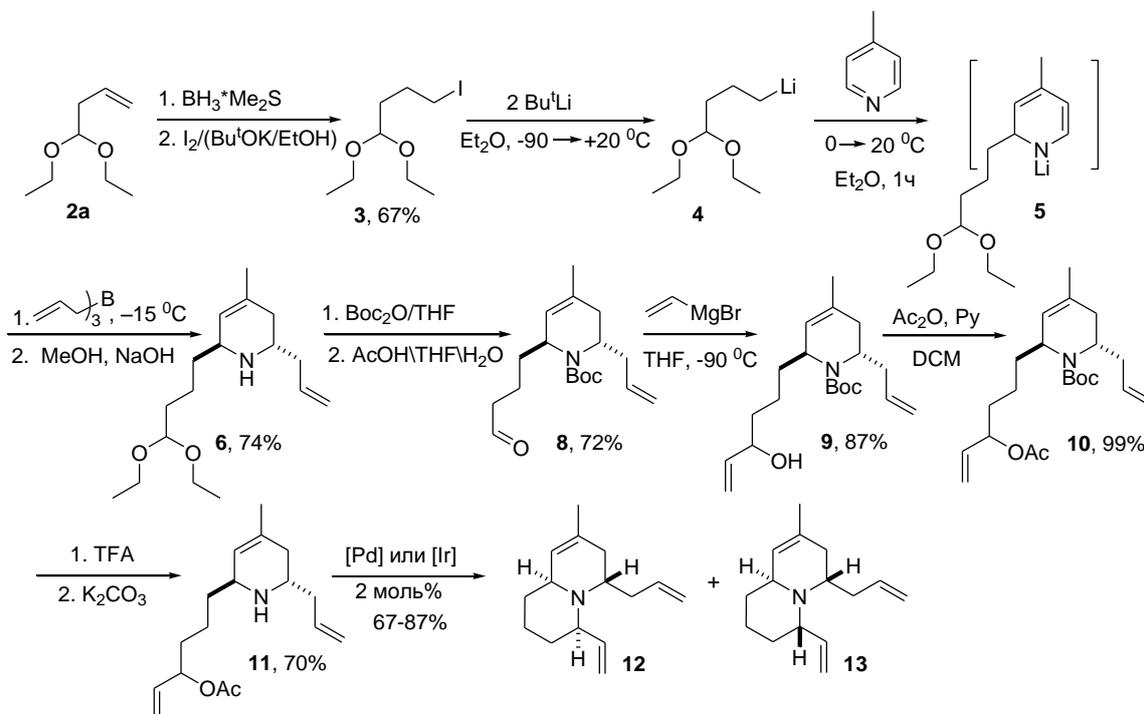
Схема 2.



Полученный ацеталь **2a** через иодид **3** трансформировали в литийорганическое соединение **4**. Реакция **4** с 4-пиколином и дальнейшая обработка промежуточного амида **5** триаллилбораном и метанолом приводила к *транс*-2-аллил-6-(4,4-диэтоксипентил)-4-метил-1,2,3,6-

тетрагидропиридину **6**, явившемуся ключевым веществом в синтезе целевого соединения (формирование первого цикла).

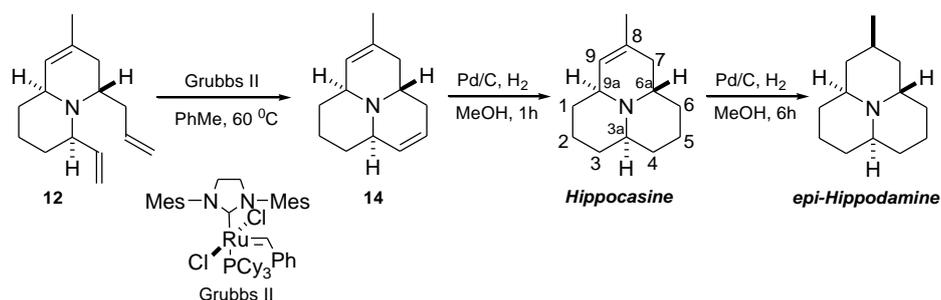
Схема 3. Синтез производного **6** и сборка второго кольца *гиппоказина*.



Пиперидиновое производное **6** далее в 4 стадии было превращено в аллильный ацетат **11**, который в присутствии катализаторов на основе палладия или иридия подвергается внутримолекулярному аллильному аминированию с образованием смеси диастереомеров **12** и **13**, полностью разделяемых хроматографией. Максимальное содержание изомера **12** (51%) в смеси, достигается при катализе системой $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2/(\text{S})\text{-Pipphos/Pyrrolidine}$. Таким образом, завершается сборка второго кольца алкалоида.

Конструирование третьего кольца *9b*-азафеналена происходит при действии катализатора Граббса второго поколения на диен **12** (Схема 4). Путем внутримолекулярного метатезиса, диеновая система замыкается с образованием трициклического *9b*-гидроазафеналена **14**. Поскольку циклы в **14** содержат две различно замещенных $\text{C}=\text{C}$ связи, одна из них селективно гидрируется, что приводит к целевому алкалоиду *гиппоказину* (Схема 4), который в данной работе впервые полностью охарактеризован методом ЯМР. Исчерпывающим гидрированием *гиппоказина* синтезирован - *эпи-гипподамин*; примесь эпимера по метильной группе - алкалоида *гипподамина* составила 6% (по спектру ПМР).

Схема 4. Сборка третьего кольца алкалоида *гиппоказина*.



Таким образом, впервые в качестве ключевых стадий синтеза *9b*-азафеналеновых алкалоидов были применены: реакция аллилборирования, палладий и иридий катализируемое внутримолекулярное аллильное аминирование и реакция метатезиса. Мы полагаем, что предложенный нами подход может быть использован в синтезе других соединений *9b*-азафеналенового ряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (проект НШ 5943.2012.3), а также Президиума РАН, программа П-8 (координатор В.А. Тартаковский).

1. *Handbook of Metathesis*. Vols. 1, 2. (Ed. R.H.Grubbs). Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
2. N.Yu. Kuznetsov, Yu.N Bubnov, *Russ.Chem.Rev.*, **2015**, *84*, 758-785.
3. N.Yu. Kuznetsov, V.N. Khrustalev, T.V. Strelkova, Yu.N. Bubnov *Russ.Chem.Bull.*, **2014**, *63*, 2502-2508.
4. N.Yu. Kuznetsov, S.E. Lyubimov, I.A. Godovikov, Yu.N. Bubnov. *Russ.Chem.Bull.*, **2014**, *63*, 529-537.

МОДИФИКАЦИЯ ФОСФОРНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ ВВЕДЕНИЕМ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ СЛАБОКООРДИНИРУЮЩИХ ЦЕНТРОВ

А.Г. Матвеева, О.И. Артюшин, Г.В. Бодрин, Е.И. Горюнов, И.Ю. Кудрявцев

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

E-mail: matveeva@ineos.ac.ru

Нейтральные фосфорильные лиганды и экстрагенты обладают более высокой селективностью и эффективностью по сравнению с их карбонильными аналогами.¹⁻³ Благодаря значительной поляризуемости Р(О)-группы фосфорильные соединения образуют с катионами f-элементов более прочные комплексы, а наличие трех заместителей при атоме фосфора предоставляет больше возможностей для варьирования основности, пространственной доступности донорного центра, а также липофильности создаваемого лиганда. К перспективным лигандам этого класса относятся политопные лиганды, содержащие наряду с фосфорильным **дополнительный слабокоординирующий донорный центр** (или центры).

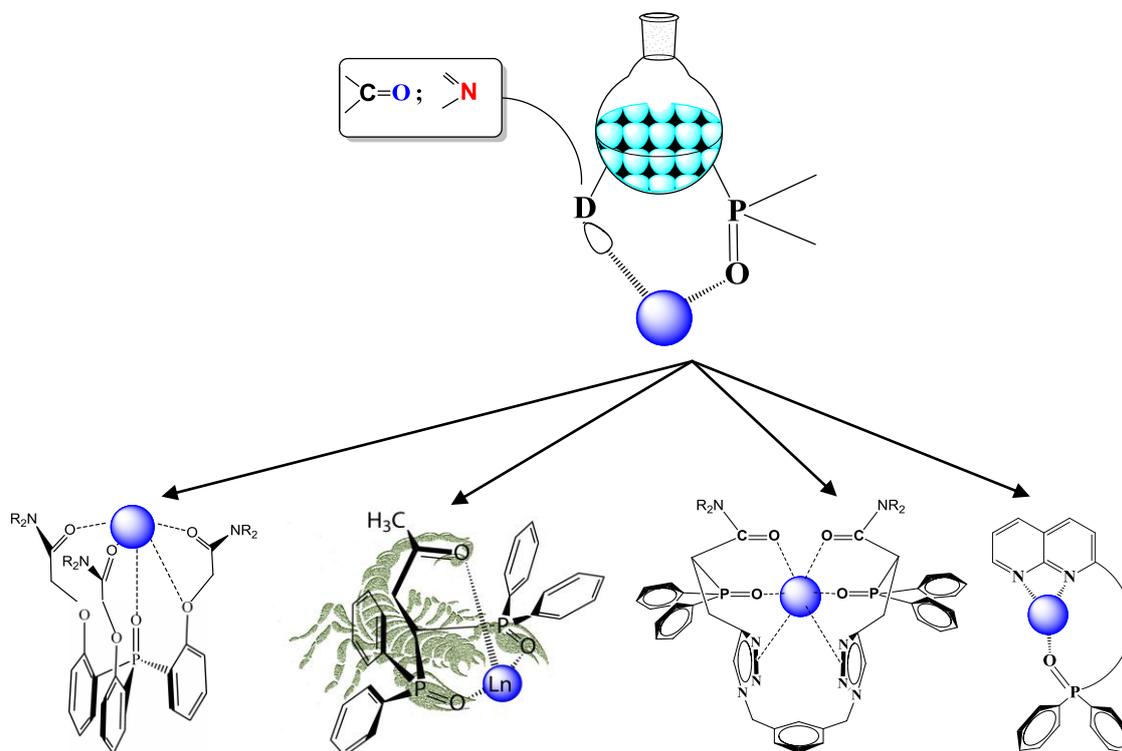


Схема 1

Для создания эффективных лигандов этого типа необходимо конструирование структур, лигандная полость которых допускает

координацию всех донорных центров к одному катиону металла. Тогда при подходящей по размеру лигандной полости прочность комплекса и, соответственно, эффективность экстракции будут обеспечивать координационные связи с P=O группой, а селективность экстракции – координация или некоординация дополнительных донорных центров. В настоящее время значительная часть исследований в области фосфорорганической химии связана с поиском эффективных и доступных экстрагентов для переработки отработанного ядерного топлива, выделения лантанидов из низкорентабельного минерального сырья, извлечения благородных металлов, создания молекулярных контейнеров.

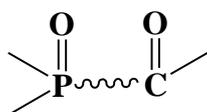
В данной работе мы модифицировали структуру ди- и трифенилфосфиноксидов введением дополнительных донорных центров, не участвующих (или слабо участвующих) в координации: C(O)-группа или 1,6- и 1,8-нафтиридиновые фрагменты (схема). Полученные таким образом новые соединения – триподальные лиганды на C_3 -симметричной трифенилфосфиноксидной платформе⁴, скорпионатный лиганд на основе диоксида метилendifосфина^{5,6}, click-лиганды с пendantsными карбамоилметилфосфиноксидными группами^{7,8} фосфорилированные нафтиридины⁹ и алканоны^{10,11} – оказались более эффективными и селективными экстрагентами, чем их немодифицированные прототипы и традиционные фосфорорганические экстрагенты.

Координационная химия новых лигандов^{4,5,12} была изучена на примере комплексообразования с нитратами f-элементов, а также с PdCl₂ в случае click-лигандов. Сочетание методов колебательной (ИК, КР) и мультядерной ЯМР спектроскопии с данными РСА позволило получить необходимые данные о способе координации лигандов не только в кристаллических комплексах, но и в растворах.

Мы также проанализировали влияние **слабых (нековалентных) взаимодействий***, таких как специфическая сольватация, стекинг-взаимодействия^{5,12}, H-связи и т.п., на координационные и экстракционные свойства лигандов, и установили, что в некоторых случаях суммарный эффект слабых взаимодействий превосходит эффект координации дополнительных донорных центров.

* За исключением липофильных взаимодействий.

Так, фосфорилированные кетоны:



лучше экстрагируют f-элементы (особенно лантаниды) из азотнокислых сред в хлороформ, чем их нефункционализированные прототипы без C(O)-группы, а также традиционные моно- и бифункциональные экстрагенты, такие как $(\text{BuO})_3\text{P}(\text{O})$, $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}(\text{O})$ и $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Bu})_2$. Хотя в координации с катионом участвует только P(O)-группа фосфорилкетонов, эффективность экстракции увеличивается благодаря специфической сольватации экстрагируемых комплексов с участием некоординированной C(O)-группы. Отметим, что один из фосфорилированных кетонов, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CHMeCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Et}$, успешно испытан при извлечении лантанидов и других ценных компонентов из низкорентабельного минерального сырья в ОАО «ОХК Уралхим».^{10,11}

Среди новых модифицированных фосфиноксидов найдены эффективные экстрагенты, позволяющие селективно извлекать актиниды, лантаниды, благородные и редкие металлы из водных растворов в органическую фазу.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (14-03-00695-а).

1. M.I. Kabachnik, *Heteroatom. Chem.*, **1991**, 2, 1–10.
2. М.И. Кабачник, Ю.М. Поликарпов, *Журн. общей химии*, **1988**, 58, 1937–1962.
3. Е.В. Шарова, О.И. Артюшин, И.Л. Одинец. *Усп. химии*, **2014**, 83(2), 95–119.
4. I.Yu. Kudryavtsev, T.V. Baulina, M.P. Pasechnik, S.V. Matveev, A.G. Matveeva. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **2014**, 189(7–8), 946–962.
5. A.G. Matveeva, A.V. Vologzhanina, E.I. Goryunov, R.R. Aysin, M.P. Pasechnik, S.V. Matveev, I.A. Godovikov, A.M. Safiulina, V.K. Brel. *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 5162–5179.
6. А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, Г.В. Бодрин, Е.И. Горюнов, В.К. Брель. *Радиохимия*, **2015**, 57(6), 509–513.
7. A.N. Turanov, V.K. Karandashev, E.V. Sharova, G.K. Genkina, O.I. Artyushin. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 27640–27648.
8. A. N. Turanov, V. K. Karandashev, O. I. Artyushin, E. V. Sharova, G. K. Genkina, A. N. Yarkevich. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2014**, 32, 669–684.

9. Г.В. Бодрин, А.Г. Матвеева, Е.И. Горюнов, М.П. Пасечник, Р.Р. Айсин, А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, Е.Д. Савин, А.С. Перегудов, Ю.В. Нелюбина, В.К. Брель. *Химия гетероцикл. соединений*, **2016**, 52(8), 583–591.

10. А.М. Сафиулина, А.Г. Матвеева, А.В. Лизунов, Г.В. Бодрин, Е.И. Горюнов, М.С. Григорьев, А.А. Семёнов, В.К. Брель, Э.Е. Нифантьев. *Доклады АН*, **2015**, 460(6), 673–676.

11. А.М. Сафиулина, А.Г. Матвеева, А.В. Евтушенко, А.В. Лизунов, Е.И. Горюнов, И.Б. Горюнова, Г.В. Бодрин, А.А. Семёнов, В.К. Брель. *Ж. общ. химии*, **2015**, 85(9), 1551–1557.

12. A.G. Matveeva, Z.A. Starikova, R.R. Aysin, R.S. Skazov, S.V. Matveev, G.I. Timofeeva, M.P. Passechnik, E.E. Nifant'ev. *Polyhedron*, **2013**, 61, 172–180.

НОВАЯ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА, АЦЕТИЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

А.В. Артемьев, Н.К. Гусарова, Б.А. Трофимов

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН

E-mail: chemisufarm@yandex.ru

Использование элементарного фосфора в качестве фосфорилирующего реагента является одним из наиболее эффективных и “зеленых” методов формирования Р–С связи. Последние годы в этом направлении активно разрабатываются оригинальные реакции белого и красного фосфора с различными электрофилами (органилгалогениды, ацетилены, алкены) в сверхосновных средах.^{1,2} На основе данного подхода были синтезированы многие труднодоступные или ранее неизвестные фосфины, фосфиноксиды и фосфиновые кислоты.

С целью дальнейшего развития этой удобной методологии, мы осуществили прямое фосфорилирование ряда доступных С-электрофилов красным фосфором в системе КОН/ДМСО(Н₂О) при нагревании (90-120°C, 1-4 ч) или в условиях микроволновой активации (MW). В реакцию были впервые вовлечены: ацетилен,³ триметилсилилэтилен,⁴ метилстиролы,⁵

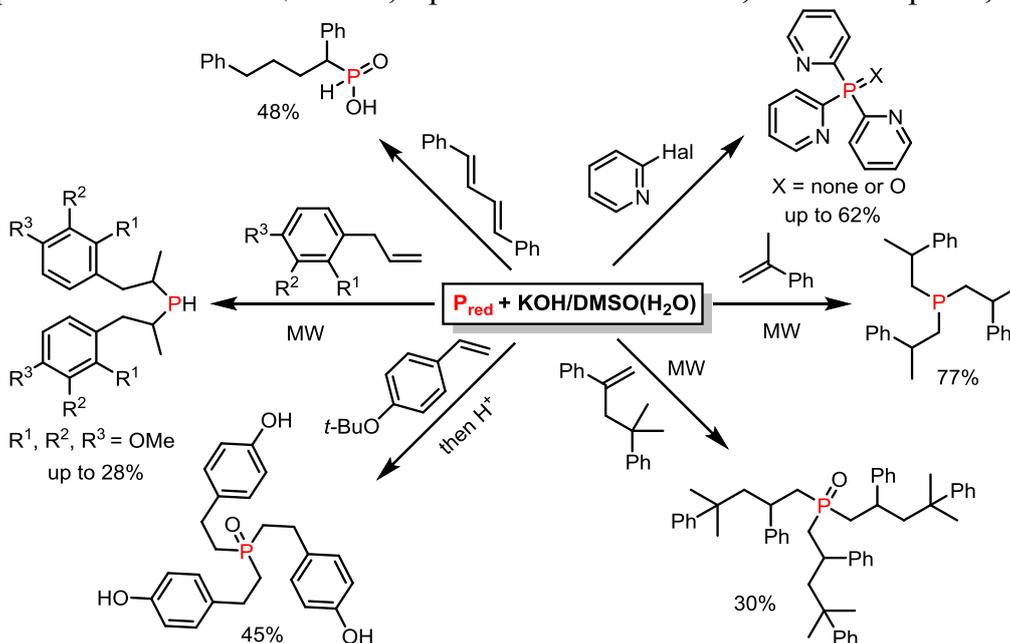


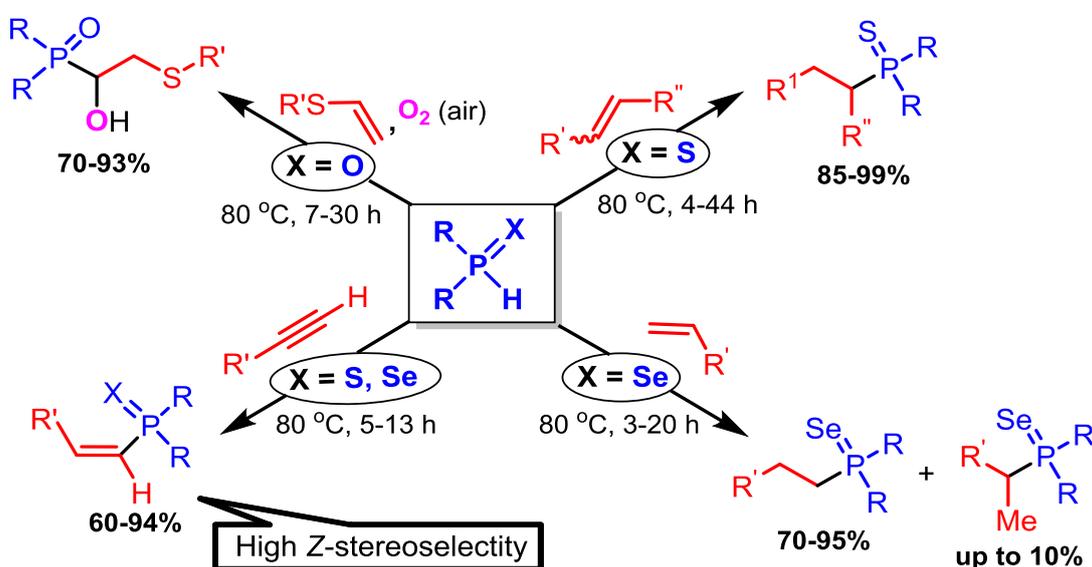
Схема 1

α -метилстирол,⁶ 2,4-дифенил-4-метил-1-пентен (димер α -метилстирола),⁷ 1,4-дифенилбутadiен-1,3, 4-*трет*-бутоксистирола,⁸ аллилметоксибензолы природного происхождения,⁹ 2-хлорпиридин и на этой основе разработаны удобные способы синтеза новых или ранее труднодоступных вторичных и

третичных фосфинов, их оксидов и фосфиновых кислот. Избранные примеры представлены на **Схеме 1**.

Доступность вторичных фосфинов, а, следовательно, и их халькогенидов, открыла широкие возможности для изучения химии этих перспективных соединений. Недавно мы обнаружили, что вторичные фосфинсульфиды¹⁰⁻¹² и селениды¹³ способны легко присоединяться к различным алкинам¹⁴ и алкенам^{10-12,15} в отсутствие каких либо катализаторов и инициаторов (**Схема 2**). Эти реакции реализуются без использования растворителей (80°C, 3-44 ч) и с высокой степенью региоселективности, приводя к моноаддуктам анти-Марковниковского типа с выходом от 60 до 99%. Важно подчеркнуть, что присоединение к алкинам протекает стереоселективно: образующиеся алкены имеют *Z*-конфигурацию.

Catalyst- and solvent-free addition of P-H species to alkenes and alkynes



R = organyl; R' = Alk, Ar, Hetar, etc.; R'' = H, Alk.

Схема 2

Неожиданная реакция была обнаружена нами при попытке присоединить вторичные фосфиноксиды к винилсульфидам в аэробных условиях: вместо ожидаемых анти-Марковниковских аддуктов, с высоким выходом были получены 1-гидрокси-2-(органосульфанил)этилфосфиноксиды (**Схема 2**).¹⁶ Реакция протекает в присутствии кислорода воздуха без растворителя и позволяет синтезировать с высоким выходом ранее неизвестные полифункциональные фосфиноксиды, содержащие сульфанильные (тиоэфирные) и гидроксильные группы.¹⁶

Найденные реакции¹⁰⁻¹⁶ открывают легкий путь к третичным фосфинхалькогенидам – лигандам для дизайна координационных структур,

прекурсорами и специальными средами для получения наноразмерных халькогенидов, а также потенциальными экстрагентами благородных металлов и радионуклидов.

В докладе также представлены другие примеры использования фосфорорганических соединений, получаемых нами на основе элементарного фосфора, ацетилен и его производных. Обсуждаются:

- реакции присоединения дитио-,¹⁷ тиоселено-¹⁸ и диселенофосфиновых¹⁹ кислот $[R_2P(S)SH, R_2P(Se)SH$ и $R_2P(Se)SeH]$ к винилсульфидам, винилселенидам и 1-(винилокси)алкилферроценам.²⁰ Удобный способ получения последних был разработан нами на основе винилирования 1-гидроксиалкилферроценов в суперосновных средах.²¹
- Однореакторный синтез моно- и бис[ди(2-пиридил)фосфиноксидов], $Pu_2(R)P=O$ и $Pu_2P(O)-R-(O)PPu_2$, на основе трис(2-пиридил)фосфина;²² дизайн люминесцентных комплексов Cu(I) на базе этих лигандов.
- Координационное разнообразие трис(2-пиридил)фосфина и его халькогенидов в комплексах Cu(I),^{23,24} Ag(I) и Pd(II).²⁵

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-03-05591А).

1. B.A. Trofimov, N.K. Gusarova, *Mendeleev Comm.* **2009**, 19, 295.
2. N.K. Gusarova, S.N. Arbuzova, B.A. Trofimov, *Pure Appl. Chem.* **2012**, 84, 439.
3. Б.А. Трофимов, С.Ф. Малышева, А.В. Артемьев, Н.А. Белогорлова, Л.В. Клыба, Н.К. Гусарова, *ЖОХ* **2014**, № 12. С. 1983.
4. А.В. Артемьев, Н.К. Гусарова, А.О. Корочева, Е.А. Матвеева, Б.А. Трофимов, *ЖОХ* **2015**, Т. 85. № 10. С. 1745.
5. A.V. Artem'ev, A.O. Korocheva, A.V. Vashchenko, S.F. Malysheva, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **2015**, 190, 1455.
6. A.V. Artem'ev, S.F. Malysheva, N.K. Gusarova, B.A. Trofimov, *Tetrahedron* **2016**, 72, 443.
7. А.В. Артемьев, А.О. Сутырина, Е.А. Матвеева, Тезисы Кластера конференций по органической химии «ОргХим-2016», С. 47-48.
8. A.V. Artem'ev, N.K. Gusarova, A.O. Korocheva, S.F. Malysheva, Yu.V. Gatilov, B.A. Trofimov, *Mendeleev Commun.* **2014**, 24, 29.
9. В.А. Куимов, С.Ф. Малышева, А.В. Артемьев, Н.К. Гусарова, Б.А. Трофимов *ЖОХ* **2014**, Т. 50. № 12. С. 1456.
10. S.F. Malysheva, N.K. Gusarova, A.V. Artem'ev, B.A. Trofimov, *Eur.J.Org.Chem.* **2014**, 2516.
11. A.V. Artem'ev, S.F. Malysheva, N.K. Gusarova, B.A. Trofimov, *Heteroatom Chem.* **2015**, 26, 455.

12. A.V. Artem'ev, N.A. Chernysheva, S.V. Yas'ko, N.K. Gusarova, I.Yu. Bagryanskaya, B.A. Trofimov, *Heteroatom Chem.* **2016**, *27*, 48.
13. S.F. Malysheva, N.K. Gusarova, A.V. Artem'ev, B.A. Trofimov, *Synthesis* **2014**, *46*, 2656.
14. A.V. Artem'ev, S.F. Malysheva, N.K. Gusarova, N.A. Belogorlova, V.A. Shagun, A.I. Albanov, B.A. Trofimov, *Synthesis* **2015**, *47*, 263.
15. A.V. Artem'ev, L.A. Oparina, N.K. Gusarova, B.A. Trofimov *Tetrahedron*, **2015**, *71*, 1998.
16. S.F. Malysheva, A.V. Artem'ev, N.K. Gusarova, N.A. Belogorlova, B.A. Trofimov, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 1985.
17. L.A. Oparina, A.V. Artem'ev, N.K. Gusarova, B.A. Trofimov, *Heteroatom Chem.* **2015**, *26*, 72.
18. A.V. Artem'ev, L.A. Oparina, O.V. Vysotskaya, N.A. Kolyvanov, N.K. Gusarova, B.A. Trofimov, *J. Sulfur Chem.* **2015**, *36*, 216.
19. A.V. Artem'ev, N.A. Chernysheva, N.K. Gusarova, B.A. Trofimov, *Heteroatom Chem.* **2014**, *25*, 135.
20. L.A. Oparina, A.V. Artem'ev, B.A. Trofimov, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 4414.
21. B.A. Trofimov, L.A. Oparina, O.A. Tarasova, A.V. Artem'ev, N.K. Gusarova, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 5954.
22. S.F. Malysheva, N.K. Gusarova, N.A. Belogorlova, A.V. Artem'ev, *Synlett* **2016**, *27*, 2451.
23. A.V. Artem'ev, N.K. Gusarova, B.A. Trofimov, *Polyhedron* **2015**, *90*, 1.
24. A.V. Artem'ev, E.P. Doronina, B.A. Trofimov, *New J. Chem.* **2016**, in press, doi: 10.1039/C6NJ02087A.
25. A.V. Artem'ev, N.K. Gusarova, B.A. Trofimov, *Mendeleev Commun.* **2015**, *25*, 196.

ГИПЕРКООРДИНИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ФОСФОРА В РЕАКЦИЯХ С АЦЕТИЛЕНАМИ. СИНТЕЗ АРЕНО-1,2-ОКСАФОСФОРИНОВ

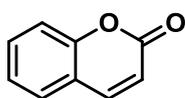
А.В. Немтарев, В.Ф. Миронов

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН

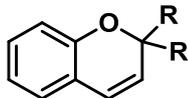
E-mail: a.nemtarev@mail.ru

Арено-1,2-оксафосфорины являются фосфорными аналогами широко распространенных природных гетероциклических систем, таких как пироны, кумарины, α -хромены и неофлавоны, которые в свою очередь относятся к вторичными метаболитам растений и обладают разнообразной биологической активностью, выполняя различное регулирующее действие.

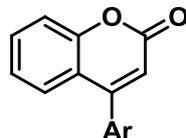
Аналогично природным циклам, Р-С-аналоги («фосфакумарины», «фосфаизокумарины» и др.), также проявляют разнообразную биологическую активность. Они обладают цитостатической активностью, ингибирующей активностью в отношении ВИЧ-протеазы и тирозинфосфатазы, противоопухолевым, бактериостатическим действием и т. д.



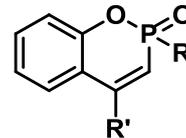
кумарин



альфа-хромены

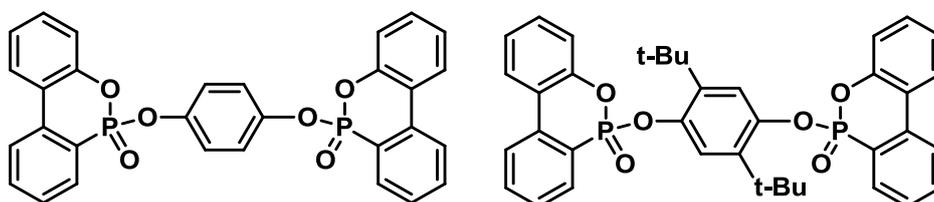


неофлавоны



"фосфакумарины"

Кроме всего прочего, производные таких Р-гетероциклов, содержащих два бензо-фрагмента, – дибензофосфорины – нашли широчайшее применение в качестве пластифицирующих и антипиреновых добавок к полимерам.

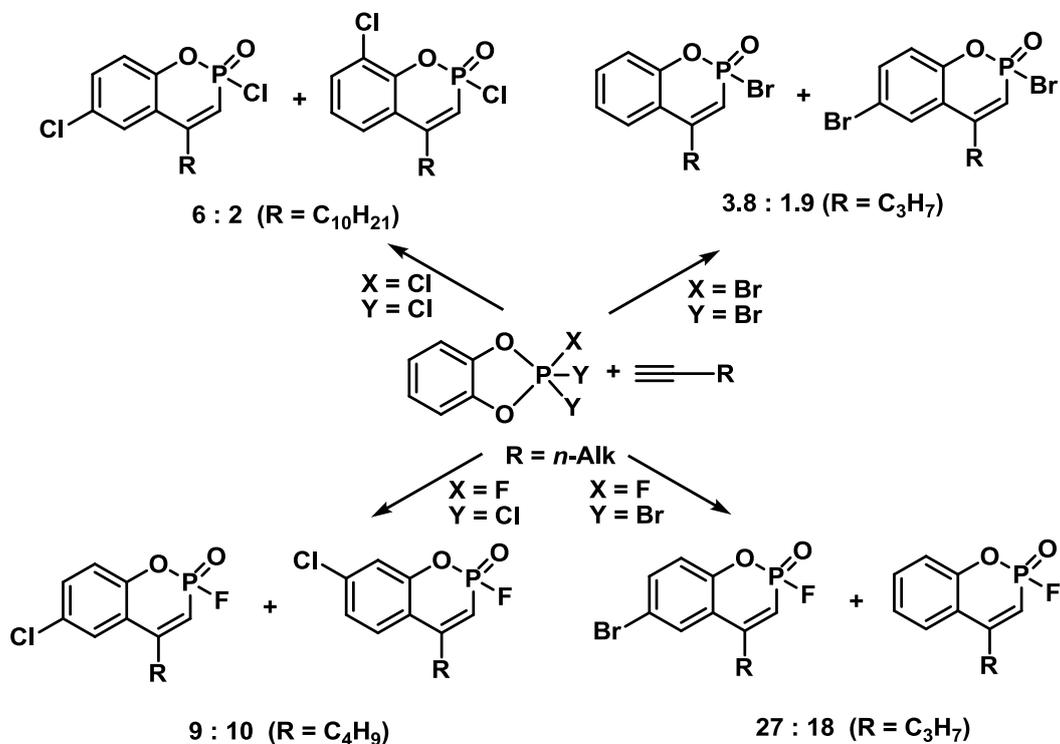


Представленные данные свидетельствуют о высокой значимости производных бензооксафосфорина с практической точки зрения, в связи с чем, поиск новых селективных методов формирования оксафосфориновой системы является в настоящее время одной из актуальных задач химии фосфорорганических соединений.

В 1997 г. была обнаружена новая реакция 2,2,2-тригалогенбензо-1,3,2-диоксафосфолов с терминальными арилацетиленами, которая позволяет получать производные арено-1,2-оксафосфорина с высокими выходами.

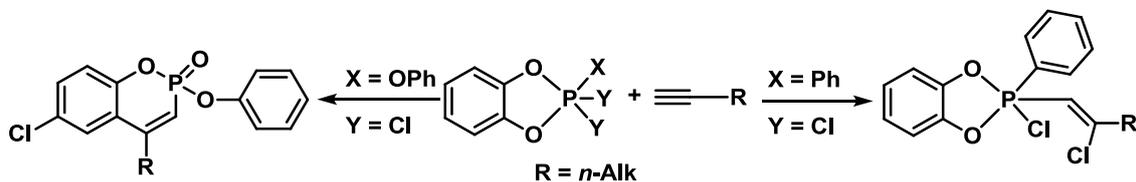
Потенциал реакции тригалогенфосфолов с ацетиленами носит многогранный характер – это не только высокий прикладной аспект, в пользу которого говорят многочисленные литературные данные, но и прежде всего – значение для фундаментальной химии, заключающееся в установлении закономерностей совокупности селективных процессов, носящих каскадный характер, приводящие в конечном итоге к производным арено[*e*]-1,2-оксафосфорин-2-оксида.

Исследования последних лет позволили существенно расширить понимание границ применимости реакции и механизма данного типа взаимодействий. Оказалось, что на регионаправленность реакции и региоселективность отдельных процессов, проходящих при взаимодействии фосфолов с ацетиленами, существенным образом влияет природа заместителей при атоме фосфора в исходном фосфоле и при тройной связи в ацетиленовой компоненте. При переходе от трихлор- к трибромбензодиоксафосолам возрастает вклад процессов галогенофильного характера, что приводит к образованию продуктов, не содержащих галогенов в ариленовом фрагменте.



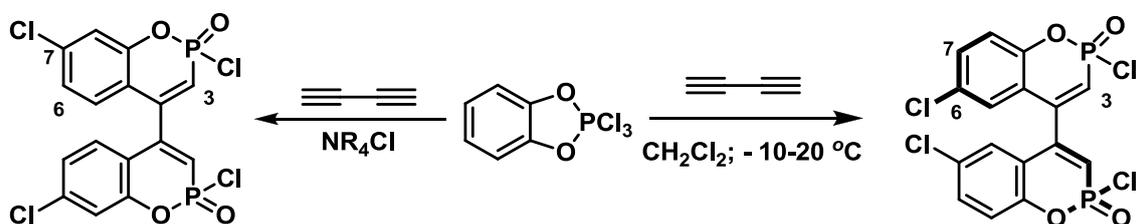
Арилоксидигалогенфосфолы в реакциях с ацетиленами позволяют получать ариловые эфиры циклических фосфоновых кислот

оксафосфориновой природы. При этом введение к атому фосфора арильного заместителя делает невозможным формирование оксафосфоринов, образуются продукты классического присоединения фосфола по кратной связи ацетилена.

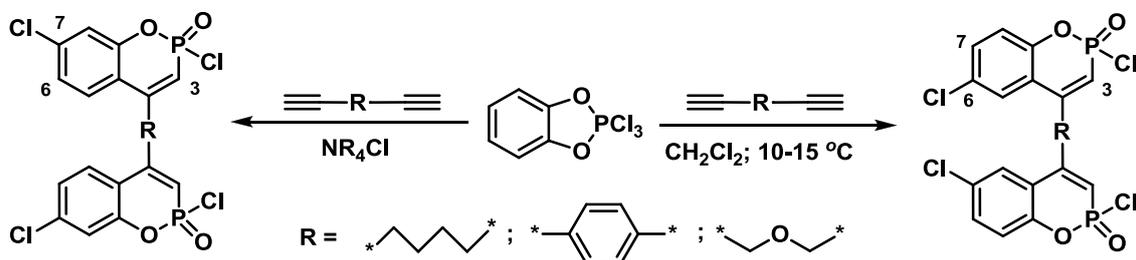


При переходе от арилацетиленов к алкилацетиленам существенно падает селективность процесса галогенирования ариленового фрагмента оксафосфоринов. Преимущественно образуются продукты, содержащие галоген в *para*-положении к эндоциклическому атому кислорода оксафосфоринового цикла.

Изученные закономерности позволили подобрать условия для реакций фосфолов с диацетиленами. В случае реакции бутадиина были получены производные диоксадифосфабинафтила, для которых (6,6'-дигалогензамещенные производные), подобно замещенным бинафтилам, было обнаружено явление атропоизмерии.

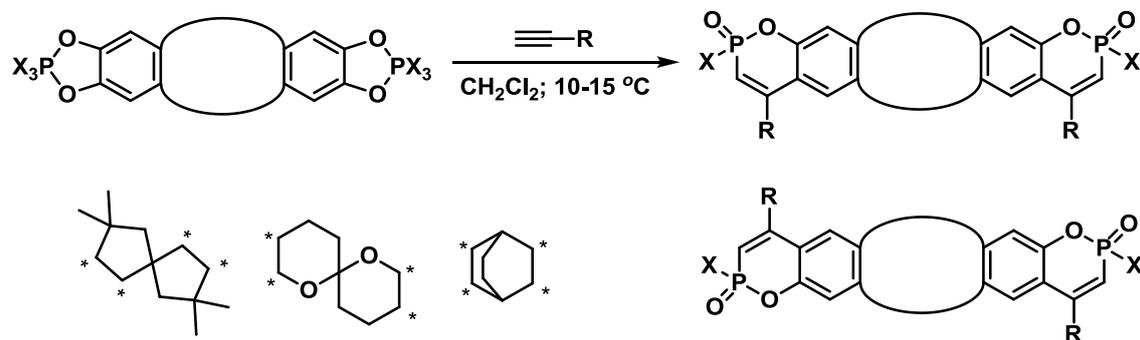


В реакциях фосфолов с диацетиленами, в которых тройные связи разделены ароматическим или алифатическим мостиком, были получены дифосфориниларены и дифосфоринилалканы.



Найденные в ходе изучения влияния природы заместителей в ароматическом фрагменте аренодиоксафосфолов с ацетиленами закономерности позволили распространить реакцию на полифункциональные соединения, такие как – спиро- и бициклические

дифосфоарены. В результате разработаны подходы к труднодоступным другими путями диоксафосфоарионам.



Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-03-00451-а).

1. M. Gabor. The pharmacology of benzopyrone derivatives and related compounds, Akademia Kiado, Budapest. **1988**, 253 p.
2. E. Budzisz, E. Brzezinska, U. Krajewska, M. Rozalski. *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, 38(6), 597.
3. X. Li, D. Zhang, H. Pang, F. Shen, H. Fu, Y. Jiang, Y. Zhao. *Org. Lett.* **2005**, 7(22), 4919.
4. C. H. Lin. *J. Polymer Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45(14), 2897.
5. В.Ф. Миронов, Т.А. Зябликова, И.В. Коновалова, Р.А. Мусин, М.Г. Ханипова. *Изв. АН. Сер. хим.* **1997**, 2, 368.

СУПЕРЗАРЯЖЕННЫЕ ПОЛИКАТИОНЫ

В.А. Изумрудов^{*#}, М.Н. Жирякова[#], Н.С. Мелик-Нубаров[#], Е.Б.Файзулов[§]

^{*}Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

[#]МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет

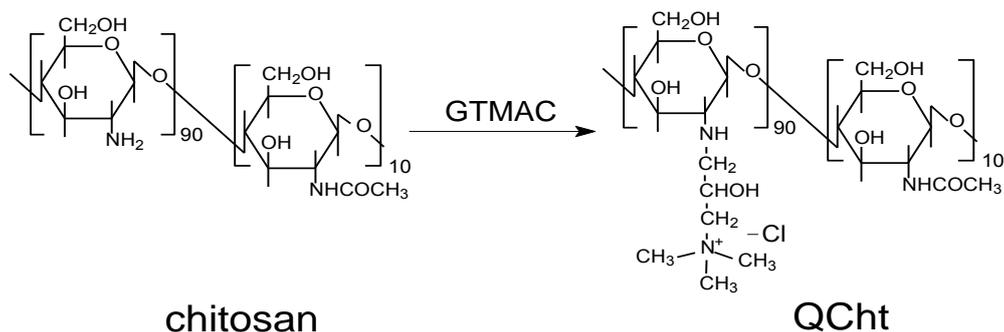
[§]Институт вакцин и сывороток им. И.И. Мечникова РАН

E-mail: izumrud@genebee.msu.ru

Полимеры с высокой линейной плотностью заряда, но несущие в повторяющемся звене не более одной заряженной группы формируют класс детально изученных виниловых полиэлектролитов, которые уже давно и успешно используются в биотехнологии и медицине, например, для предотвращения агрегации белков и ферментов или для доставки целевой ДНК в живые клетки (трансфекции).¹⁻⁹ Информация о полиионах с более высокой плотностью заряда, в частности, несущих в каждом звене две ионные или ионогенные группы остается весьма скудной. Между тем здравый смысл подсказывает, что такие “суперзаряженные” полиэлектролиты могут еще более эффективно связываться с противоположно заряженными полимерами, белками, ферментами и нуклеиновыми кислотами.

Мы разработали простые и надежные пути синтеза модельных полиэлектролитов, с помощью которых удастся выявить свойства и особенности, обусловленные суперзаряженностью. Основа метода¹⁰ заключается в использовании реакции Меншуткина для модификации первичных, вторичных или третичных аминогрупп полиаминов алкилирующим агентом (АА), содержащим четвертичную аминогруппу.

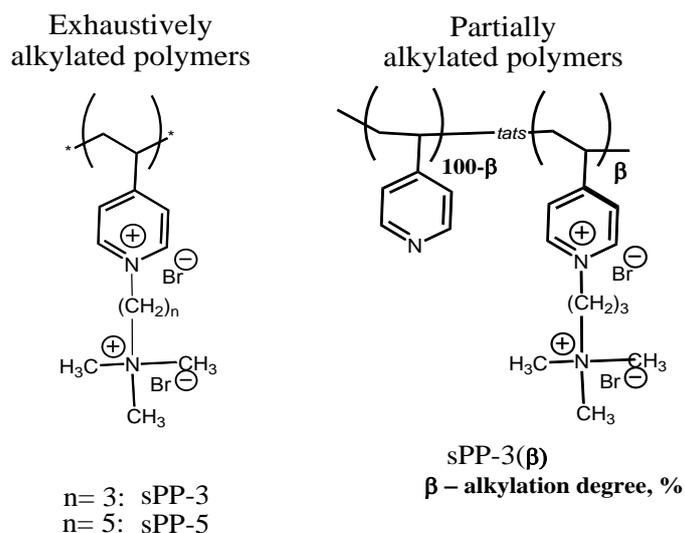
Первый из наглядных примеров касается суперзаряженного хитозана.



Применением в качестве АА глицидилтриметиламмоний хлорида (GTMAC) удалось осуществить исчерпывающее алкилирование первичных аминогрупп и получить кватернизованный хитозан (QChT). Присутствие четвертичной аминогруппы в модифицированном звене обеспечивало растворимость полисахарида во всем интервале рН, а трансформация

первичных аминогрупп во вторичные не снижало функциональности GCht как вектора трансфекции ДНК в клетки по механизму протонной губки.

Другой пример иллюстрирует важную роль локального расположения двух зарядов в звене пириниевых поликатионов, которые получали исчерпывающим алкилированием поли-4-винилпиридина бромалкилтриметиламмоний бромидами (*алкил = пропил или пентил*). Внизу слева приведены структурные формулы указанных поликатионов sPP-3 и sPP-5 соответственно с тремя ($n = 3$) или пятью ($n = 5$) метиленовыми группами в спейсере.



Согласно данным по измерению ζ -потенциала, практически все заряженные группы поликатионов оставались доступными для полианионов. Связывание с флуоресцентно меченным полиметакрилатным анионом осуществлялось особенно эффективно для sPP-3, тогда как устойчивость комплекса sPP-5 оказалась значительно ниже, мало отличаясь от стабильности комплекса поли-4-винилпиридиния, не обладающего суперзаряденностью.

Иными словами, удвоение плотности заряда является необходимым, но не досточным условием эффективной стабилизации комплексов, которая во многом определяется местоположением зарядов на цепях.

В отличие от исчерпывающего алкилирования, частичная кватернизация образцов позволяет получать сополимеры суперзаряженных пиридиниевых поликатионов с функциональными группами, например, sPP-3(β) степени алкилирования β , структурная формула которых приведена в правой части рисунка. Наличие в сополимере неалкилированных пиридиновых колец открывает широкие возможности направленной модификации таких полимеров и их практического использования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (14-08-01202a).

1. N.G Balabushevich, N.V. Borzenkova, V.A Izumrudov, N.I. Larionova, O.A. Bezborodova, E.R. Nemtsova, R.I. Yakubovskaya *Applied Biochemistry and Microbiology* 2014, 50, 206.

2. M.V. Zhiryakova, V.A. Izumrudov *Journal of Physical Chemistry B* 2014, 118, 8819.

3. P. Semenyuk, V. Izumrudov, V. Muronetz *FEBS Journal SI* 2014, 281, 415.

4. M.V. Zhiryakova, V.A. Izumrudov *Journal of Physical Chemistry B* 2014, 118, 13760.

5. V.V. Parashchuk, V.A. Izumrudov *Polymer Science Ser.A* 2015, 57, 24.

6. P.L. Semenyuk, E.V. Moiseeva, Yu.Yu. Stroylova, M. Lotti, V.A. Izumrudov, V.I. Muronetz *Archives of Biochemistry and Biophysics* 2015, 567, 22.

7. P. Semenyuk, V. Orlov, V. Muronetz, V. Izumrudov *Polymer* **2015**, 65, 210.

8. E.D. Maximova, E.B. Faizuloev, A.A. Nikonova, S.L. Kotova, A.B. Solov'eva, V.A. Izumrudov, E.A. Litmanovich, E.V. Kudryashova, N.S. Melik-Nubarov *European Polymer Journal* **2015**, 69, 110.

9. E.D. Maximova, M.V. Zhiryakova, E.B. Faizuloev, A.A. Nikonova, A.A.Ezhov, V.A. Izumrudov, V.N. Orlov, I.D. Grozdova, I.D. N.S. Melik-Nubarov *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2015**, 136, 981.

10. V.A.. Izumrudov, M.V. Zhiryakova, N.S. Melik-Nubarov *European Polymer Journal* **2015**, 69, 121.

ПОЛИМЕРНЫЙ КРОСС-МЕТАТЕЗИС – НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА МУЛЬТИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Ю.И. Денисова, М.Л. Грингольц, Л.Б. Кренцель, Г.А. Шандрюк, А.С. Перегудов*, А.Д. Литманович, Е.Ш. Финкельштейн, Я.В. Кудрявцев

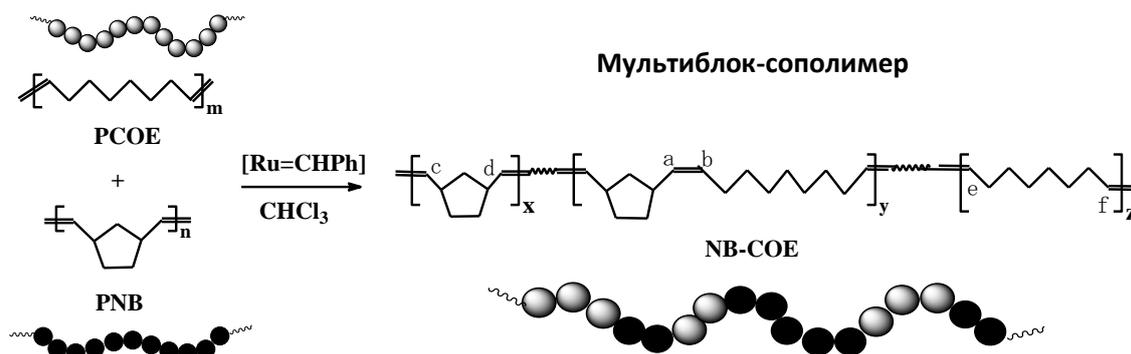
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

E-mail: yar@ips.ac.ru

С открытием металлокарбеновых инициаторов реакция метатезиса ненасыщенных соединений превратилась в высокоэффективный инструмент органической и полимерной химии. Однако кросс-метатезис между макромолекулами, или полимерный метатезис, до последнего времени оставался практически неизученным. Вместе с тем, реакция, в ходе которой происходит обмен участками макромолекул, представляет собой простой метод синтеза мультиблок-сополимеров из смеси гомополимеров. Реакции межцепного обмена известны для различных полимеров и используются на практике для *in situ* компатибилизации полимерных смесей, синтеза сополимеров и самозалечивания дефектных покрытий [1].

В качестве исходных модельных объектов нами были выбраны норборнен (NB) и циклооктен (COE). Их метатезисные гомополимеры являются важными промышленными продуктами. Полинорборнен (PNB), производимый под торговой маркой “Norsorex”, используют в качестве материала для сбора проливов нефтепродуктов, масел и т.п. Полиоктенамер (PCOE), известный как “Vestnamer”, является полукристаллическим каучуком с низкой температурой плавления и очень низкой вязкостью. Вместе с тем, метатезисная сополимеризация NB и COE затруднена из-за существенной разницы в их полимеризационной активности. Причиной этого является значительно более высокая напряженность норборненового цикла ($E = 100$ кДж/моль, $-\Delta G^{\circ} \text{ROMP} = 47$ кДж/моль) по сравнению с COE ($E = 16$ кДж/моль, $-\Delta G^{\circ} \text{ROMP} = 13$ кДж/моль). Известно, что сополимеризация NB и COE под действием различных каталитических систем ($\text{RuCl}_3/\text{PhOH}$, $\text{WCl}_6/\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CHPh}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2\text{NMe}_5\text{Mo}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$) даже при большом избытке COE приводит к смеси продуктов, близких к гомополимерам PNB и PCOE. Содержание гетеродиад NB-COE-диад настолько мало, что не может быть определено методом ^{13}C ЯМР. Более того, даже такой активный катализатор метатезиса, как катализатор Граббса I поколения сначала ведет гомополимеризацию норборнена до полного исчерпания мономера и только затем инициирует полимеризацию циклооктена.



Нам удалось синтезировать мультиблок-сополимеры NB и COE, применив новый подход, когда в качестве исходных веществ используются не мономеры, существенно отличающиеся по полимеризационной активности, а их гомополимеры с близкими по активности двойными связями. Следует отметить, что реакция метатезиса с участием полимеров изучена, главным образом, с точки зрения внутримолекулярного (в системе полимер-катализатор) или межмолекулярного (полимер-олефин) деградиционного метатезиса. Имеется всего пара примеров кросс-метатезиса между полимерами [2, 3]. Полиноборнены вовсе не изучены в этом отношении. Эффективность разрабатываемого подхода подтверждена получением статистических мультиблок-сополимеров на катализаторе Граббса I поколения. Новые сополимеры охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов анализа: ^1H , ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопией, ГПХ, ДСК, ДМА. Определены ключевые параметры реакции, позволяющие регулировать степень блочности получаемых сополимеров, их термические и кристаллические свойства [4, 5].

Кристалличность новых сополимеров детально исследована с помощью термического фракционирования в ячейке ДСК по методике последовательной самонуклеации и отжига (ТФСО), а также методом РСА [6]. Показано, что ТФСО позволяет получить ценную информацию о распределении полимерных кристаллитов по температуре плавления и, с использованием уравнения Томсона-Гиббса, по их размеру. Распределение по длине кристаллизующихся транс-последовательностей в PCOE и сополимерах NB-COE рассчитано по данным ЯМР в предположении о характерной для реакций межцепного обмена марковской статистике распределения звеньев NB и COE. Показано хорошее согласие данных ТФСО и расчетов, основанных на данных ЯМР о распределении звеньев.

Впервые изучена кинетика полимерного кросс-метатезиса. Для этого реакцию между PCOE и PNB проводили непосредственно в ячейке ЯМР-спектрометра, что позволило следить за превращениями активных центров – Ru-карбеновых комплексов – в реакционной смеси по протонным ЯМР

спектрам. Параллельно контролировали образование мультиблок-сополимера NB-COE и увеличение его блочности по углеродным ЯМР спектрам. Полученные экспериментальные данные количественно описываются двухстадийной кинетической моделью. На первой стадии исходный катализатор – $[Ru]=CHPh$ взаимодействует с полициклооктеном, образуя полимерный карбен $[Ru]=PCOE$. На второй стадии протекает обменная реакция, в ходе которой происходит переход карбенов со звеньев циклооктена на звенья норборнена и обратно с образованием гетероидов NB-COE, то есть формируются мультиблок-сополимеры. Концентрация карбена $[Ru]=PNB$ остается низкой на протяжении всего процесса, что свидетельствует о его более высокой реакционной способности по сравнению с карбеном $[Ru]=PCOE$. Понимание механизма полимерного кросс-метатезиса позволяет управлять этой малоизученной реакцией [7].

Изучена возможность использования катализатора Граббса II поколения в полимерном кросс-метатезисе. Показано, что, будучи менее активным на стадии инициирования – формирования полимерных карбенов, этот катализатор ведет обменную реакцию более интенсивно, чем катализатор Граббса I поколения.

Обнаружена возможность получения мультиблок-сополимеров норборнена и циклооктена в рамках one-pot процесса, сочетающего метатезисную полимеризацию с раскрытием цикла и полимерный кросс-метатезис. Нами было показано, что в такой системе под действием коммерчески доступного катализатора Граббса I поколения сначала преобладает гомополимеризация, однако со временем образуются сополимеры. Средняя длина блоков норборненовых и октенамерных звеньев в таких сополимерах уменьшается за сутки примерно в пять раз под действием обменной реакции кросс-метатезиса. Такой подход существенно проще, чем двухступенчатый метод, когда сначала синтезируют и выделяют гомополимеры, а затем проводят реакцию кросс-метатезиса между ними. Кроме того, расходуется меньше катализатора, и могут быть синтезированы сополимеры большей молекулярной массы. Полученные мультиблок-сополимеры сочетают в себе характеристики обоих мономеров, но практически не подвержены микрофазному разделению.

Перспективным представляется введение различных заместителей в мономерные звенья для синтеза функциональных мультиблок-сополимеров по реакции полимерного кросс-метатезиса. Таким способом нами были получены сополимеры, в которых введены объемные триметилсилильные группы в норборненовые звенья или гидроксильные группы – в циклооктеновые звенья. Это позволяет придавать сополимерам соответственно газоразделительные и амфифильные свойства.

1. Transreactions in Condensation Polymers / Ed. By S. Fakirov. Weinheim: Wiley, **1999**.
2. T. Maeda, S. Kamimura, T. Ohishi, A. Takahara, H. Otsuka, *Polymer* **2014**, *55*, 6245.
3. T. Ohishi, K. Suyama, S. Kamimura, M. Sakada, K. Imato, S. Kawahara, A. Takahara, H. Otsuka, *Polymer* **2015**, *78*, 145.
4. M.L. Gringolts, Yu.I. Denisova, G.A. Shandryuk, L.B. Krentsel, A.D. Litmanovich, E.Sh. Finkelshtein, Y.V. Kudryavtsev, *RSC Advances* **2015**, *5*, 316.
5. Ю.И. Денисова, М.Л. Грингольц, Л.Б. Кренцель, Г.А. Шандрюк, А.Д. Литманович, Е.Ш. Финкельштейн, Я.В. Кудрявцев, *Высокомолек. соед. Б* **2016**, *58*, 246.
6. G.A. Shandryuk, Yu.I. Denisova, M.L. Gringolts, L.B. Krentsel, A.D. Litmanovich, E.Sh. Finkelshtein, Y.V. Kudryavtsev, *Eur. Polym. J.* **2016**, in press.
7. Yu.I. Denisova, M.L. Gringolts, A.S. Peregudov, L.B. Krentsel, E.A. Litmanovich, A.D. Litmanovich, E.Sh. Finkelshtein, Y.V. Kudryavtsev, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 1796.

МУЛЬТИМАСШТАБНОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ: СИНТЕЗ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

А.А. Лазутин, М.К.Глаголев, В.В. Василевская, А.Р. Хохлов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

E-mail: yvvas@ineos.ac.ru

Важность развития методов компьютерного моделирования обусловлена тем, что современные экспериментальные исследования многих систем, относящихся к "мягкой материи", позволяют получить лишь самые общие параметры структуры, и детальное изучение их строения возможно лишь в рамках численных методов. К числу таких систем смело можно отнести сверхсшитые полимерные сетки.

Действительно, конформационные свойства полимерных сеток определяются химической структурой составляющих их цепей, и зависят от условий синтеза, плотности сшивок и закона их распределения. Помещенные в растворитель полимерные сетки набухают в термодинамически хорошем для полимерных субцепей растворителе и сокращают свои размеры в растворителе, термодинамически плохом. Чем ниже плотность сшивок в полимерном образце (больше эффективная степень полимеризации субцепей), тем большее количество хорошего растворителя может поглотить такая сетка, а значит, тем значительней амплитуда изменений размеров образца сетки при изменении качества растворителя и наоборот, высокая плотность сшивок обуславливает относительно небольшое набухание образца сетки в хорошем растворителе. Однако, сверхсшитые полимерные сетки, т.е. сетки с экстремально высокой плотностью сшивок (в случае полистирола - это более четырех сшивок на каждые десять звеньев) набухают в любых, термодинамически хороших и плохих, полярных и неполярных растворителях, и обладают уникальной способностью поглощать практически любые вещества и газы [1-2]. Первые образцы сверхсшитых сеток - сверхсшитый полистирол, были получены в конце 1960-х годов в Институте элементоорганических соединений РАН. С тех пор сверхсшитый полистирол нашел широкое применение в промышленности и научных исследованиях, а не так давно сверхсшитые сетки стали изготавливать на основе других макромолекул.

Один из способов получения сверхсшитых полимерных сеток – проведение быстрого сшивания по всему объему полимера, набухшего в хорошем растворителе. Быстрое образование большого числа сшивок фиксирует набухшее состояние макромолекул и препятствует релаксации этого состояния при изменении внешних условий. Вследствие этого в высушенном состоянии сверхсшитые сетки несут значительные внутренние

напряжения, чтобы избавиться от которых они впитывают практически любые жидкости или газы. Такое феноменологическое объяснение необычных свойств сверхсшитых сеток предложено В.А. Даванковым и М.П. Цурюпой [1-2], но, разумеется, оно не могло быть подкреплено теоретически, поскольку все известные подходы разработаны для полимерных сеток с малой плотностью сшивок и длинными субцепями. С другой стороны, в этом случае не могут быть применены и детальные атомистические расчеты, поскольку такие сильно флуктуирующие и неструктурированные системы требуют вычислительных ресурсов, недоступных современным исследователям.

Эффективным для решения этой задачи методом является мультимасштабное компьютерное моделирование, в рамках которого последовательно реализуется цепочка «квантовая механика – атомистическое моделирование – мезоскопическое описание – механика сплошных сред – макроскопические свойства материалов». В последнее время этот метод (вернее, совокупность методов) развивается для моделирования полимерных систем, в том числе, опубликовано достаточно большое число статей, описывающих расплавы и растворы полистирола в рамках атомистических и мезоскопических моделей. При этом изучению сшитых полистирольных систем посвящено всего несколько работ, в которых, впрочем, исследуется процесс формирования внутримолекулярных сшивок в одиночных цепях в рамках существенно огрубленной модели.

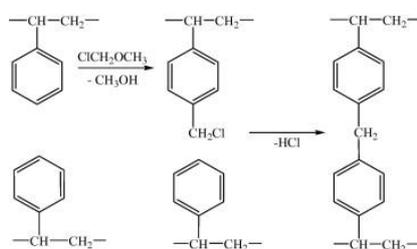


Рисунок 1. Схема реакции.

Нами впервые было проведено детальное мультимасштабное моделирование синтеза сверхсшитого полистирола и исследованы свойства полученных сеток [3-5].

Был рассмотрен процесс сшивания макромолекул полистирола, растворенных в дихлорэтано, дихлорметилловым спиртом (Рисунок 1). Вычисления начинались с атомистического моделирования раствора полистирола в дихлорэтано, которое было сопоставлено с экспериментальными данными. Результаты атомистических вычислений были использованы для создания огрубленной мезоскопической модели (Рисунок 2), описывающей конформационные свойства молекул

полистирола в дихлорэтано. Процесс сшивания моделировался в рамках мезоскопической модели. После сшивания было проведено обратное картирование в полноатомную структуру, проведено уравнивание, вычислены макроскопические свойства.

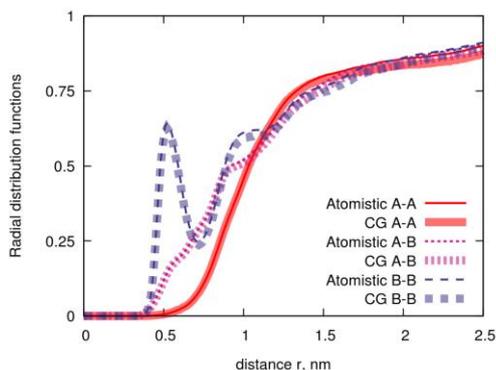
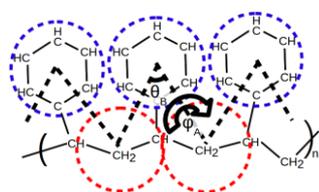


Рисунок 2. Мезоскопическая (CG) модель. Схема картирования и пример проверки соответствия атомистической и CG моделей.

На рисунке 3 представлен образец сверхсшитого полистирола (показаны только атомы углерода). Видно, что в сверхсшитом полистироле полости, заполненные растворителем, сосуществуют с областями с высоким содержанием полимера, связанными между собой мостиками. Было показано, что такая матрица возникает только при достаточно высоких концентрациях сшивателя и только при высоких скоростях реакции сшивания, и что неоднородность распределения полимера в объеме растет в процессе реакции по мере увеличения степени сшивания.

Можно считать, что сверхсшитая матрица является результатом кинетически замороженного эффективного микрофазного расслоения, обусловленного особенностями проведения реакции и вызванной этим неравномерностью распределения сшивков как в объеме, так вдоль цепи: часть фенильных колец содержат по несколько сшивков, тогда как другие оказались полностью свободными.

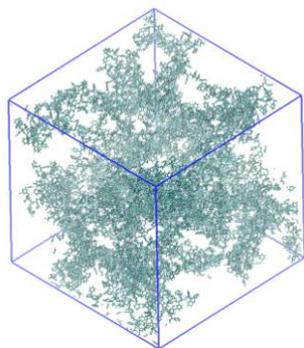


Рисунок 3. Мгновенный снимок сверхсшитого полистирола, набухающего в дихлорэтано.

Удельная поверхность и модуль упругости, рассчитаны распределения пор по размерам, определен максимальный размер поры. Результаты работы находятся в качественном, а в ряде случаев количественном согласии с экспериментальными данными (в частности, распределение пор по размеру, рассчитанное на основании моделирования, соответствует полученному экспериментально).

Отметим, что эти исследования важны не только с фундаментальной, но и, в первую очередь, с методологической точки зрения, поскольку была разработана цепочка методов, позволяющих проводить "компьютерный синтез" сверхсшитого полистирола и вычислять его микро- и макроскопические свойства в зависимости от густоты сшивки, скорости реакции, концентрации полимера и сшивающего агента и т.д.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 14-03-00073).

1. S. V. Rogozhin, V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa, Patent USSR 299165, **1969**.
2. M. P. Tsyurupa, V. A. Davankov, *Reactive & Functional Polymers* **2006**, *66*, 768.
3. A. A. Lazutin, M. K. Glagolev, V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov, *J.Chem.Phys.* **2014**, *140*, 134903(1-8) DOI: 10.1063/1.4869695.
4. M. K. Glagolev, A. A. Lazutin, V. V. Vasilevskaya, *Macromol. Symposia* **2015**, *348*, 14 DOI: 10.1002/masy.201400148.
5. M. K. Glagolev, A. A. Lazutin, V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov, *Polymer* **2016**, *86*, 168. DOI: 10.1016/j.polymer.2016.01.040.

СТРУКТУРЫ СПИРАЛЬНЫХ БИОПОЛИМЕРОВ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМИ СИММЕТРИЯМИ. ПРИМЕР α -СПИРАЛИ

А.Л. Талис

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

E-mail : talishome@mail.ru

Стерические взаимодействия молекул, связанные с их формами, накладывают жесткие структурные ограничения на способы размещения молекул в трехмерном евклидовом пространстве E^3 . Подобные взаимодействия во многом определяют и упаковки молекул в спиральных биополимерах, среди которых необыкновенной устойчивостью выделяются α -спираль, ДНК и др. Изучение спиральных биополимеров ответило на вопрос как они устроены¹, но проблема адекватного симметричного обоснования необыкновенной устойчивости таких упорядоченных систем все еще актуальна. В частности, и через 60 лет после экспериментального открытия строения α -спирали в классической работе², вопрос о симметричных конструкциях, отображающих закономерности ее строения, оставался открытым.

Известно, что расположение атомов любого кристалла определяется и условием достижения системой минимума энергии Гиббса, и инвариантностью системы относительно одной из 230 федоровских (пространственных) групп симметрии. Универсальность федоровских групп связана с их определением как дискретных групп преобразований E^3 , сохраняющих расстояния между точками (например, поворот вектора и его сдвиг). Федоровская группа - это замкнутый набор матриц, который получен из чисто математических соображений, не предполагающих существование атомов и их взаимодействий. Таким образом, необходимые (но не достаточные) условия расположения атомов упорядоченной системы могут быть получены уже при использовании симметричных конструкций, отображающих определенные топологические свойства E^3 . Одним из таких свойств является возможность вложения в E^3 высокосимметричных конечных подструктур неевклидовых структур (рис.а). Такие неевклидовые структуры обладают группами нежестких преобразований³, не сохраняющих расстояния между точками (например, поворот вектора и изменение его длины). На рис. б, в. показаны определяемые таким вложением структуры, реализующиеся в трехмерном евклидовом пространстве E^3 .

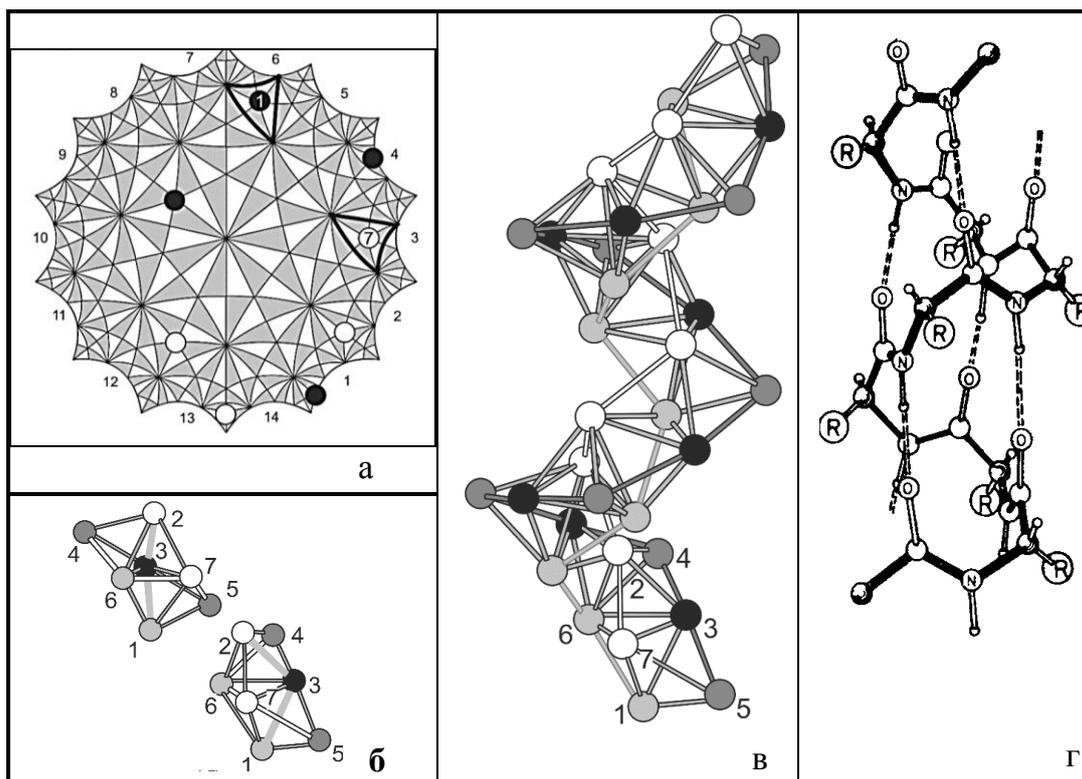


Рис. а) Регулярное разбиение особой подструктуры гиперболической плоскости на семиугольники³. В каждой вершине сходятся 3 семиугольника, каждый из которых разбит на 14 минимальных гиперболических треугольников с углами $\pi/2$, $\pi/3$, $\pi/7$. Ребра 1-6, 3-8, 5-10, 7-12, 9-14, 11-2, 13-4 отождествляются. Четыре черные и четыре белые кружка - вершины одного из 7 кубов. Каждая такая вершина - центр треугольника из центров семиугольников.

б) Два тетраблока, объединяемые по граням 1-5-7 и 2-4-6.

в) Спиральное объединение тетраблоков по граням, центры тетраблоков показаны черными шарами. Белые, черные, серые и светло-серые шары образуют спирали 40/11.

г) Структура α -спирали¹: полипептидная цепь показана жирной линией, радикалы обозначены буквой R, водородная связь показана пунктиром.

Всякий многогранник можно разбить на объединяемые по граням тетраэдры (рис.б), в E^3 правильные тетраэдры можно уложить только в цепи⁴ (рис.в). Четырехвалентный атом углерода аппроксимируется правильным тетраэдром. Для широкого класса биополимеров, допускающего аппроксимацию цепями правильных тетраэдров, удалось найти универсальную строительную единицу – тетраблок^{5,6}, который представляет собой 7-вершинное объединение по граням 4-х правильных тетраэдров (рис.б). Универсальность тетраблока обусловлена его однозначным соответствием особой подструктуре правильного разбиения плоскости Лобачевского (гиперболической плоскости) на семиугольники³, которая может быть вложена в E^3 (рис.а). Группами симметрии

гиперболической плоскости являются группы нежестких преобразований, которые связаны с n -мерными, $n > 3$ кристаллографическими решетками⁷. Если 3-мерные кристаллографические решетки определяют оси вращения только на угол $360^0:(L/p)$, с $L/p=2,3,4,6$ остатками на витке спирали, то 8-мерная кристаллографическая решетка E_8 определяет оси вращения и с нецелочисленными значениями L/p , в частности с $L/p = 40/11, 30/13, 30/7$.

Объединение двух тетраблоков по грани (рис.б) генерирует спираль (рис.в) с соотношением 2.4 шага спирали к радиусу и нецелочисленной винтовой осью $L/p = 40/11$. Такая спиральная упаковка тетраблоков определяет идеальную α -спираль, параметры которой с точностью до 2% соответствуют экспериментально определенным параметрам α -спирали. Это подтверждается сопоставлением основных структурных параметров идеальной и реальной α -спирали^{5,6,1}:

1) Отношение шага спирали к радиусу: 2.4 и 2.35, шаговый угол: $20,9^0$ и $20,5^0$, расстояние между атомами $C_\alpha-C_\alpha$: 3.81 А и 3.80А.

2) Оси спирального вращения: $40/11$ (вращение на 99^0) и $36/10$ (вращение на 100^0).

3) Соотношение $i \rightarrow i+4$, определяющее расположение водородных связей в α -спирали - это реализация соотношения $(40/11)^4=10_1$, которое означает совмещение i -го и $i+4$ -го атомов C_α вращением на $36^0=36^0 + 360^0 = 396^0 = 99^0 \cdot 4 = 360^0/10$ и сдвигом вдоль оси α -спирали.

4) Экспериментально наблюдаемая средняя длина α -спирали из 11 остатков определяется соотношением $(40/11)^{10} = 4_1$

5) Атомам N, C_α , C', O, H в пептидной плоскости α -спирали однозначно соответствуют выделенные по симметрии положения в тетраблоке.

Некристаллографической симметрией обладают и другие спиральные биополимеры¹, в частности, определяемые решеткой E_8 оси $30/13$ и $30/7$ являются осями скрученной β -структуры и π -спирали^{5,6}.

Тип спирали	Остатков на виток ¹	Определяемая решеткой E_8 ось L/p
β -структура	2.3	$30/13=2,(307692)$
α -спираль	3.6	$40/11= 3,(63)$
π -спираль	4.3	$30/7= 4,(285714)$

Некристаллографическая симметрия А,В,З-ДНК рассмотрена в работе⁵.

Выделение кристаллов в особый класс упорядоченных структур определяется наличием у каждого кристалла трансляционной решетки. Аналогично, возможность аппроксимации структуры линейным объединением тетраблоков (которое определяется соответствующей

некристаллографической симметрией), означает принадлежность данной структуры к особому классу спиральных биополимеров. К этому классу, в частности, относятся α -спираль, А,В,З-ДНК и другие спиральные биополимеры.

В общем случае, применение симметричных методов для исследования строения вещества позволяет априори определять необходимые условия существования структур и их симметрично – возможные трансформации. Такая возможность априорного отбора топологически – устойчивых структур может быть использована для оптимизации направленного синтеза (био)полимеров и предсказания их физико-химических и функциональных свойств. Кроме того, возможные, но пока экспериментально не наблюдавшиеся некристаллографические симметрии, могут указать на экспериментально пропущенные решения, например, для соответствующих форм ДНК.

1. Г. Шульц, Р.Ширмер. *Принципы структурной организации белков*. **1982**, М.: Мир.
2. L.Pauling, R.Corey, H. Branson. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. **1951**, 37, 205.
3. P. Martín, D. Singerman. *Eur. J. of Combinatorics*. **2012**, 33, 1619.
4. H. Babiker, S. Janeczko. *Combinatorial cycles of tetrahedral chains*. **2012**, *IM PAN Preprint 741*.
5. M.I.Samoylovich, A.L.Talis. *Acta Cryst*, **2014**, A.70, 186.
6. M.I. Samoylovich, A.L.Talis. *ArXiv:1606.01237 [physics.bio-ph]*, **2016**.
7. Дж. Конвей, Н. Слоэн. *Упаковки шаров, решетки и группы*. **1990**, М.: Мир.

НОВЫЕ КЛАССЫ ЦИКЛИЧЕСКИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ: СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ

А.В. Арзуманян, Р.А. Новиков, А.О. Терентьев

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

E-mail: aaav@ineos.ac.ru

Органические пероксиды традиционно являются востребованным классом соединений. Более 50 лет они широко представлены в промышленности и в научных исследованиях как окислители и продукты автоокисления, инициаторы радикальных процессов, сшивающие агенты, строительные блоки. В последние десятилетия органические пероксиды, особенно циклического строения, привлекают большое внимание благодаря биологической активности, например, как антималярийные, антигельминтные и противораковые препараты.

Пероксиды, содержащие SiOO-фрагмент, имеют как родственные, так и специфические области применения с C-пероксидами и используются в качестве инициаторов полимеризации, в реакциях гидроксирования аренов, пероксидирования, а также подвергаются термической трансформации с разрывом Si-C-связи, селективному восстановлению SiOOC- и SiOOSi-групп до SiOC- и SiOSi-групп. Кроме того, кремнийорганические пероксиды активно применяются для получения 1,2-диоксоланов, 1,2-диоксанов, 1,2,4-триоксанов, 1,2-диоксепанов, 1,2,4,5-тетраоксепанов, и 1,2,4,5-тетраоксанов. Si-Пероксиды являются интермедиатами в окислении по Флемингу и Тамао-Кумада.

Традиционно C-пероксиды рассматриваются также как возможные взрывчатые вещества, например, гексаметилентрипероксиддиамин (ГМТ), ди- и три-пероксиды ацетона и других кетонов; интерес к ним постоянно растет, однако нет никаких данных о взрывчатых свойствах соединений с SiOO-фрагментом.

В целом, химия Si-пероксидов развита существенно слабее в сравнении с химией C-пероксидов, в том числе, из-за ограниченного числа селективных методов их синтеза. Существует всего несколько подходов к получению продуктов с SiOO-фрагментом. Эти методы основаны на взаимодействии хлорсиланов с гидропероксидами в присутствии основания, реакций синглетного кислорода с силиленолями, соединений содержащих Si-H связь с озоном, гидропероксидов с N,O-бис(триметилсилил)ацетамидом и системы Co(L)₂/O₂/Et₃SiH с неопределенными соединениями.

Исследования по химии циклических Si-пероксидов, в том числе по их синтезу, представлены небольшим числом публикаций; сообщалось о структурах, содержащих фрагмент O-O-Si-O-O в цикле: 3,3,6,6,9,9-гексаметил-1,2,4,5,7,8-гексаокса-3,6,9-трисилонах, 1,2,4,5,7,8-гексаокса-3-силонанах и о некоторых других подобных структурах. Данные о

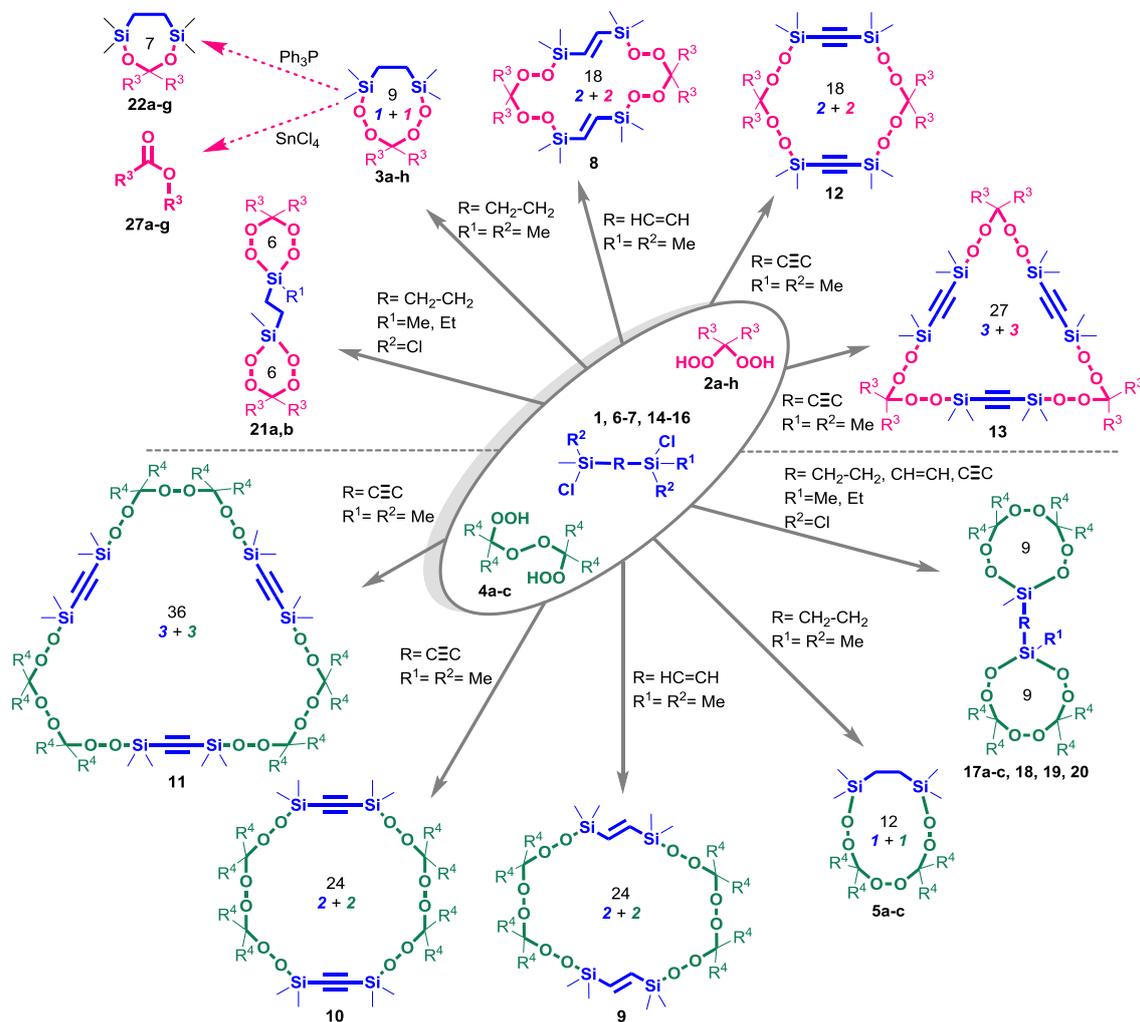
макроциклических и бициклических Si-пероксидах к моменту начала настоящего исследования отсутствовали. Такое положение дел во многом обусловлено использованием в синтезе циклических Si-пероксидов пары бифункциональных реагентов, которые легко образуют полимеры. Задача получения не олигомерных и полимерных, а циклических продуктов с заданным составом является сложной и не всегда разрешимой. Кроме того, подходы к получению циклических пероксидов дополнительно осложняются низкой устойчивостью O-O-фрагмента к действию многих реагентов, используемых в органическом синтезе.

Таким образом, целями настоящего исследования являлись:

- разработать общий подход к синтезу органических соединений с SiOO-фрагментом в составе цикла и исследовать общие закономерности протекания данного процесса;
- показать возможность существования Si-пероксидных макроциклов и бициклов, содержащих несколько O-O-групп в молекуле;
- изучить синтетический потенциал циклических Si-пероксидов.

Разработан общий метод синтеза соединений с Si-O-O фрагментом в составе цикла. Предложен общий механизм образования Si-пероксидов при взаимодействии симметричных дихлор- и тетрахлордисиланов с бисгидропероксидами (схема 1). В реакциях взаимодействия симметричных дихлордисиланов с дипероксидными соединениями процессы циклизации преобладают над полимеризацией, что является, по нашим сведениям, первым примером самоорганизации в циклы реагентов, по структуре традиционных для синтеза полимеров. В реакции 1,2-бис(диметилхлорсил)этана **1**, -этена **6** и -этина **7** с бисгидропероксидными соединениями **2a-h** и **4a-c** происходит образование 9-, 12-, 18-, 24-, 27- и 36-членных циклических кремнийсодержащих пероксидов **3a-h**, **5a-c** и **8-13** с высокими выходами (77 – 95%); ожидаемые полимерные пероксиды при этом не образуются. Важно отметить, что ранее не было известно ни одного примера 12-, 18-, 24-, 27- и 36-членных циклов **5a-c** и **8-13** с SiOOC-фрагментом.¹

Схема 1



Получены первые примеры циклических Si-пероксидов с двумя девятичленными пероксидными циклами **17-20** в реакциях 1,2-бис(дихлор(алкил)силил)этанов **14**, (*E*)-1,2-бис(дихлор(метил)силил)этена **15**, 1,2-бис(дихлор(метил)силил)этина **16** с 1,1'-дигидроперокси(циклоалкил)пероксидами **4a-c** с хорошими выходами (52 – 95%). Впервые получены и выделены в индивидуальном виде соединения с шестью пероксидными группами в одной молекуле **17-20**. При взаимодействии 1,2-бис(дихлор(алкил)силил)этанов **14** с 1,1-бисгидроперокси-4-*трет*-бутилциклогексаном **2d** образуются 6-членные бициклические пероксиды **21a,b** замещением двух атомов хлора в геминальном положении при атоме кремния гидропероксидными группами одной молекулы пероксида.²

Обнаружено, что при восстановлении 9-членных Si-пероксидов **3a-h** трифенилфосфином происходит селективное превращение двух SiOOC-фрагментов в SiOC-фрагменты. В результате циклическая система

сохраняется, а размер цикла уменьшается с 9- до 7-членного с образованием ранее неизвестных 1,6-диокса-2,5-дисилепанов **22a-g** с выходами 55-73%. Восстановление аналогичного 6-членного циклического пероксида приводит к другому результату: образуются 4- и 8-членные циклы. Таким образом, реализован первый пример синтеза циклических Si-эфиров из Si-пероксидов.³

Циклические Si-пероксиды **3a-h** селективно трансформируются в лактоны **27a-g** с высокими выходами (62-90%) при взаимодействии с SnCl₄. Это первый пример применения Si-пероксидов для синтеза лактонов.

Разработан метод, существенно улучшающий качество регистрируемых спектров DOSY ЯМР (один из ключевых методов анализа Si-циклов) в недостаточно вязком для этих целей CDCl₃. Добавление в раствор исследуемого вещества в CDCl₃ наноразмерного силикагеля в количестве 1% от массы раствора значительно увеличивает вязкость раствора, превращая его в устойчивый гель и, как следствие, происходит заметное разделение компонентов по коэффициентам диффузии. Метод представляет практическую ценность для анализа соединений, разлагающихся в DMSO-d₆ и D₂O, обычно используемых для DOSY ЯМР.³

1. A.V. Arzumanyan, R.A. Novikov, A.O. Terent'ev, M.M. Platonov, V.G. Lakhtin, D.E. Arkhipov, A.A. Korlyukov, V.V. Chernyshev, A.N. Fitch, A.T. Zdvizhkov, I.B. Krylov, Y.V. Tomilov, G.I. Nikishin, *Organometallics*, **2014**, 33, 2230-2246.
2. A.V. Arzumanyan, A.O. Terent'ev, R.A. Novikov, V.G. Lakhtin, V.V. Chernyshev, A.N. Fitch, G.I. Nikishin, *European Journal of Organic Chemistry*, **2014**, 31, 6877-6883.
3. A.V. Arzumanyan, A.O. Terent'ev, R.A. Novikov, V.G. Lakhtin, M.S. Grigoriev, G.I. Nikishin, *Organometallics*, **2016**, 35, 11, 1667-1673.

РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г.М. Коваленко, Е.С. Бокова, В.В. МIRONЦЕВА, К.С. Стежка

Московский государственный университет дизайна и технологии

E-mail: gregoryi84@mail.ru

Изучение процессов взаимодействия между комплементарными макромолекулами с образованием интерполимерных комплексов (ИПК) на протяжении многих лет является одной из актуальных задач химии и технологии полимеров. Обусловлено это уникальным строением ИПК, благодаря которым эти соединения перспективны как для самостоятельного применения в различных областях техники, медицины и биотехнологии, так и в виде модифицирующих добавок при создании композиционных полимерных материалов и покрытий, в том числе призванных работать в контакте с человеком [1].

Особый интерес для последнего направления представляют поликомплексы, стабилизированные кооперативной системой водородных связей, простейшими представителями которых являются комплексы поликарбоновых кислот. Наиболее распространенным способом получения таких ИПК является метод простого смешения разбавленных водных растворах указанных полимеров в интервале определенных значений pH [2].

На сегодняшний день накоплен достаточно весомый научный и практический опыт регулирования структуры и свойств ИПК, формируемых в водной среде, который показывает, что основную роль в процессе комплексообразования играют такие факторы как константа диссоциации полиакриловой кислоты, $pH_{кр}$ комплексообразования, глубина протекания интерполимерной реакции, характер образующихся связей и др.

Среди возможных способов влияния на эти процессы весьма перспективным является изменение среды комплексообразования полной или частичной заменой воды на органический растворитель. Такой переход от водных сред к бинарным интересен возможностью более тонко управлять интерполимерными взаимодействиями, изменять глубину конверсии интерполимерных реакций и тем самым влиять на структуру и свойства новых соединений. В этом направлении известно использование диметилформамида, диметилсульфоксида, изопропанола, высших и низших алифатических спиртов [3].

Цель работы – разработка научных основ и технологических решений получения интерполимерных комплексов в бинарных растворителях и их использование в качестве модифицирующих добавок для создания полимерных композиционных материалов с высокими показателями эксплуатационных свойств: гигиенических, физико-механических и др.

Разработан и реализован комплексный подход к исследованию условий получения интерполимерных комплексов поливинилового спирта (ПВС), полиэтиленоксида (ПЭО) с полиакриловой кислотой (ПАК) в бинарных растворителях, изучению структуры и свойств поликомплексов с целью использования их в качестве модифицирующих добавок при создании полимерных композиционных материалов.

В результате выполнения работы предложены технологические решения по получению композиционных материалов, модифицированных интерполимерными комплексами, различного назначения:

- высокогидрофильные композиционные материалы, представляющие собой нетканые полотна на основе 100% полиэфирного волокна, модифицированные интерполимерными комплексами ПАК-ПВС и ПАК-ПЭО. Сорбционная способность композитов по отношению к парам воды составляет 2 г/г, гигроскопичность - 50%, влагоотдача - 45%. В дополнительных материалах имеется акт о внедрении результатов работы на предприятии ООО «ИНТЦ ПОИСК»;

- нановолокнистые нетканые полотна, полученные из растворов ПВС и ПЭО, по технологии Nanospider™, модифицированные ИПК ПАК-ПВС и ПАК-ПЭО различного состава. Сорбционная активность материалов по отношению к парам воды составляет – 0,57 г/г, гигроскопичность – 10,8 %, влагоотдача – 6,8 %.

- 1 Bekturov E.A., Vimendina L.A. *Adv. Polym. Sci.* **1981**. V. 41. P. 99.
- 2 З.С. Нуркеева, Г.А. Мун, В.В. Хуторянский. Интерполимерные комплексы эфиров гликолей и композиционные материалы на их основе. – М.: *Высокомолекул. соед.* Б. **2001**. Т. 43, №5, с. 925-935.
- 3 Бокова Е.С. Физико-химические основы и технология модификации растворов полимеров в производстве волокнисто-пористых материалов. – *Дисс. д.т.н.* – Москва: МГУДТ, **2007**, с.193-205.

СИНТЕЗ МЕТАТЕЗИСНЫХ И АДДИТИВНЫХ СИЛАТРАН-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИТРИЦИКЛОНОНЕНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ

Д.А. Алентьев, М.В. Бермешев, П.П. Чапала, Л.Э. Старанникова, Ю.П. Ямпольский, Е.Ш. Финкельштейн

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН

E-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Кремнийсодержащие политрициклононены являются перспективными материалами для создания газоразделительных мембран [1-3]. Представляется интересным исследование газотранспортных свойств аддитивных и метатезисных политрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-енов, имеющих объёмные кремнийсодержащие группы. Одной из таких групп является силатрановая группа. Задачи настоящей работы включают в себя синтез мономера силатран-содержащего трицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-ена, исследование его метатезисной и аддитивной полимеризации, а также изучение газотранспортных свойств полученных полимеров.

Синтез мономера осуществляли в три стадии (Схема 1). Ключевой стадией являлась реакция $[2\sigma+2\sigma+2\pi]$ -циклоприсоединения винилтрихлорсилана к квадрициклану, приводящая к образованию экзо-трициклононена наиболее активного в полимеризации изомера. На второй стадии было проведено нуклеофильное замещение атомов хлора прикремнии на метокси-группы с последующей стадией переэтерификации полученного соединения триэтаноломином с образованием мономера, содержащего силатрановый фрагмент.

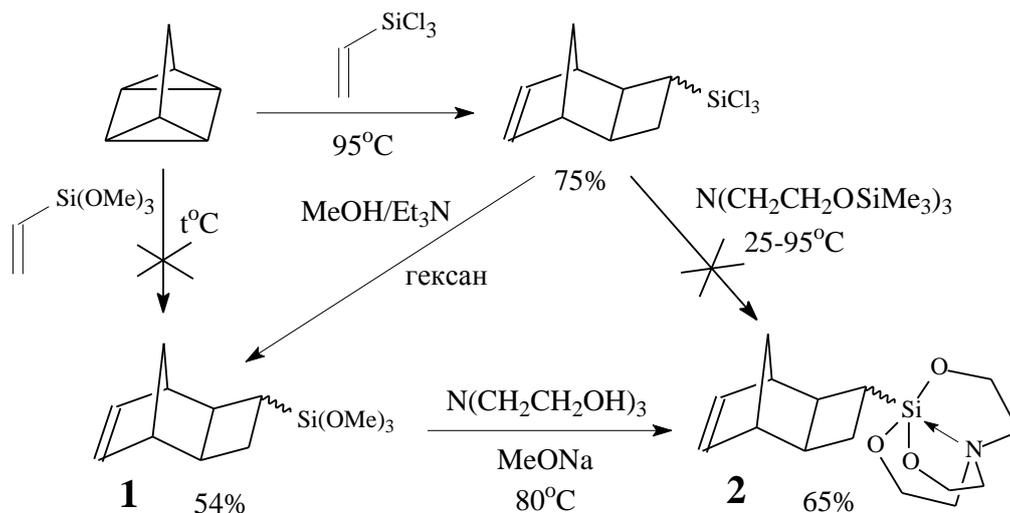


Схема 1

Соединения **1** и **2** нами получены впервые. Их строение было подтверждено с помощью ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, ГХ-МС, а также рентгеноструктурного анализа (соединение **2**, рисунок 1).

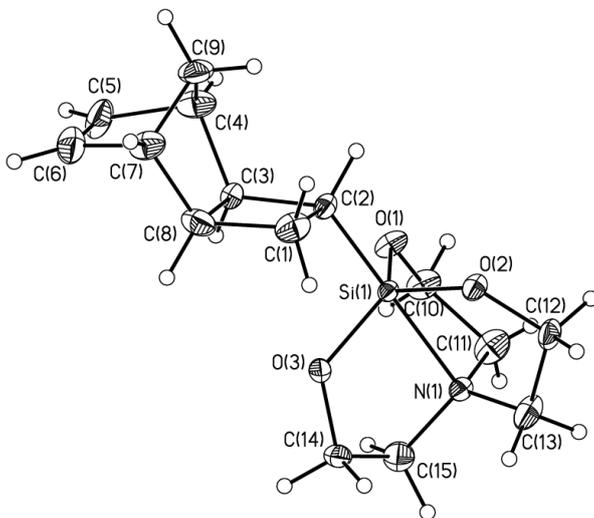


Рисунок 1. Строение соединения **2** согласно данным РСА.

Полученный мономер (**2**) содержит реакционноспособную силатрановую группу, которая может раскрываться в процессе полимеризации или при выделении полимера. Поэтому синтез растворимых высокомолекулярных полимеров на его основе являлся непростой задачей. Метатезисную полимеризацию осуществляли в присутствии катализатора Граббса первого поколения, аддитивную – под действием каталитических систем на основе соединений палладия, активированных борорганическими соединениями (Схема 2).

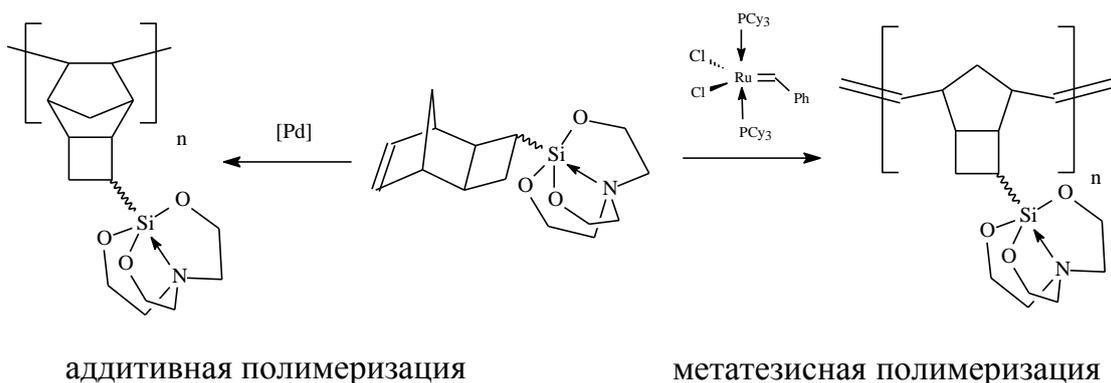


Схема 2

Соответствующие полимеры были получены с выходами 30-98%, они являлись аморфными и стеклообразными. Полимеры оказались нерастворимы в ароматических углеводородах, в отличие от других кремнийсодержащих полиноборненов, и растворялись только в дихлорэтане, ДМФА и ДМСО. Исследование газотранспортных свойств

полученного метатезисного полимера показало неожиданное влияние силатранового фрагмента на газопроницаемость полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ №14.W01.16.8160-МК (МК-8160.2016.3).

Литература

1. Bermeshev M., Bulgakov B., Demchuk D., Filatova M., Starannikova L., Finkelshtein E. // *Polym J.* **2013.** V.45. №7. P.718.

2. Bermeshev M. V., Syromolotov A. V., Starannikova L. E., Gringolts M. L., Lakhtin V. G., Yampolskii Y. P., Finkelshtein E. S. // *Macromolecules.* **2013.** V.46. №22. P.8973.

3. Chapala P. P., Bermeshev M. V., Starannikova L. E., Belov N. A., Ryzhikh V. E., Shantarovich V. P., Lakhtin V. G., Gavrilova N. N., Yampolskii Y. P., Finkelshtein E. S. // *Macromolecules.* **2015.** V.48. №22. P.8055.

НЕМНОГО О ПЕРСПЕКТИВАХ РАЗВИТИЯ ПОЛИИМИДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Т.К. Мусина

ООО «ЛИРСОТ», г. Мытищи, Россия

E-mail: lirsot@mail.ru

Проанализировано современное состояние работ в мире и в России в области производства арамидных и гетероциклических нитей и волокон, обеспечивающих высокий уровень достижений в наиболее технологичных отраслях промышленности – авиации, космонавтике, оборонной, где созданы материалы и изделия с высокими показателями модуля упругости, механической прочности, устойчивости к действию повышенных температур, открытого пламени, различных энергетических и волновых излучений. Сопоставлены физико-механические, физико-химические, термические и функциональные характеристики нитей и волокон из ароматических и гетероциклических полимеров: полиамидов, полиимидов, полибензимидазолов и нитей других классов. Выявлено, что, несмотря на высокий уровень механических характеристик наиболее развитых арамидных нитей, ряд их важнейших эксплуатационных показателей, таких, как модуль упругости, огнестойкость, термостабильность, достигли предела.

Отмечено, что в последнее время наблюдается заметное увеличение объёма поисковых работ в области получения высокопрочных высокомодульных высокотермостойких полиимидных нитей, которые могут в ряде изделий эффективно заменить арамиды. Указанное обстоятельство подтверждено исследованиями, проводимыми и в ООО «ЛИРСОТ».

Рассмотрены пути направленной модификации волокнообразующих полиимидов, регулирующих ударную прочность нитей, а также ряд их функциональных характеристик.

Перечислены основные области и эффективность использования полиимидных материалов, выпускаемых в настоящее время в ООО «ЛИРСОТ».



Лабораторное оборудование BUCHI Решения для научных исследований

Ротационный испаритель



- Русский язык, сенсорный дисплей 7".
- Датчик пены и датчик уровня обеспечивают автоматическую дистилляцию.
- Уведомления на телефон о статусе процесса.

Препаративный хроматограф



- Флэш-хроматография и препаративная ВЭЖХ.
- Встроенные ELSD и UV-Vis детекторы.
- Распознавание хромофоров и нехромофоров.
- Давление до 120 бар.

Распылительная сушилка



- Одностадийное получение порошка из водных, органических или кислотных растворов.
- Сушка термолabile соединений.
- Корректировка размера частиц на выходе.

Контакты представительства BUCHI в России СНГ:
Тел: +7 495 36 56 495
rus@buchi.com | www.buchi.ru

www.buchi.ru

Quality in your hands