

**КОНФЕРЕНЦИЯ-КОНКУРС
НАУЧНЫХ РАБОТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ПО ХИМИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРОВ**

16 ноября 2015 года

Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова
Москва

Спонсоры конференции



<http://www.ras.ru>



<http://www.rfbr.ru>



www.bruker.ru



www.acrus.ru



www.chimmed.ru



www.dia-m.ru

SIGMA-ALDRICH®

www.sigmaaldrich.com



www.sibur.ru



Международный Центр
Делового Сотрудничества
и Инновационных Технологий

www.деловые-консультации.рф



www.homa.ru



www.catrosa.ru



ООО «МаксиФлэкс»



www.fluorine1.ru

Состав программного комитета:

к.х.н. Перекалин Д.С., ИНЭОС РАН (председатель)

к.х.н. Разоренов Д.Ю., ИНЭОС РАН (секретарь)

к.х.н. Алексанян Д.В., ИНЭОС РАН

к.х.н. Асаченко А.Ф., ИНХС РАН

к.х.н. Борщёв О.В., ИСПМ РАН

к.х.н. Нелюбина Ю.В., ИНЭОС РАН

к.х.н. Новиков В.В., ИНЭОС РАН

к.х.н. Сухоруков А.Ю., ИОХ РАН

к.х.н. Чусов Д.А., ИНЭОС РАН

Мероприятие проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 15-33-10523.

Расписание

- 10.30** **Регистрация**
- 10.50** **Открытие**
- 11.00** **Бобровский Алексей Юрьевич (МГУ)**
Многофункциональные фотохромные ЖК-полимеры и композиты
(пленарная лекция)
- 11.40** **Морозова Софья Михайловна (ИНЭОС РАН)**
Конденсационные полимерные аналоги ионных жидкостей
- 12.00** **Ершова Ирина Васильевна (ИМХ РАН)**
Магнитное обменное взаимодействие между радикальными лигандами в изоструктурных бис-о-иминобензосемихиноновых комплексах металлов 13 группы
- 12.20** **Голуб Игорь Евгеньевич (ИНЭОС РАН)**
Диводородные связи с участием гидридов бора
- 12.40** **Голованов Иван Сергеевич (ИОХ РАН)**
Тримеризация оксимов в синтезе новых гетерокаркасных систем
- 13.00** **Обед**
- 14.00** **Румянцев Артем Михайлович (МГУ)**
Теоретическое изучение влияния процессов ионной ассоциации на поведение полиэлектролитных систем
- 14.20** **Кисель Александр Андреевич (ИМХ РАН)**
Алкильные и гидридный комплексы иттрия, содержащие лигандные системы на основе диазабутидаена: синтез, строение и каталитическая активность в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования и гидроаминирования
- 14.40** **Загидулин Алмаз Анварович (ИОФХ РАН)**
Диастереоселективные реакции циклоприсоединения 1-алкил-1,2-дифосфолов: новый метод синтеза энантио чистых фосфинов
- 15.00** **Панченко Павел Александрович (ИНЭОС РАН)**
Фотоактивные молекулярные системы на основе флуорофоров ряда 1,8-нафталимида для биологии и медицины
- 15.20** **Короткие презентации стендовых докладов**
- 16.20** **Стендовая сессия и кофе-брейк**
- 18.00** **Заккрытие конференции**

Многофункциональные фотохромные ЖК-полимеры и композиты

А.Ю. Бобровский, В.П. Шibaев

Химический Факультет МГУ, Москва 119991, e-mail: bbrvsky@yahoo.com

На современном этапе развития научно-исследовательских и прикладных работ в области высокомолекулярных соединений можно условно выделить две тенденции, направленные, с одной стороны, на получение и усовершенствование методов получения уже известных крупнотоннажных полимеров и, с другой стороны, на разработку новых типов так называемых «умных» (smart) материалов. К числу подобного рода систем относятся жидкокристаллические (ЖК) полимеры и ЖК композиты.

В докладе представлены результаты исследований проводимых под руководством авторов в течение последних лет в Московском университете и в сотрудничестве с лабораториями других научных организаций.

Содержание доклада включает рассмотрение нескольких типов многофункциональных т.н. гребнеобразных ЖК полимеров, боковые цепи которых содержат разнообразные группы, несущие определенную «функциональную нагрузку». Обязательным условием, отвечающим условию формирования ЖК фазы является преобладающее содержание мономерных звеньев содержащих мезогенные группы (1). В качестве со-мономеров могут выступать оптически-активные (хиральные) (2), fotocувствительные (3), электро-чувствительные (4) и другие боковые фрагменты (5) обеспечивающие проявление необходимых функциональных свойств (рис. 1).

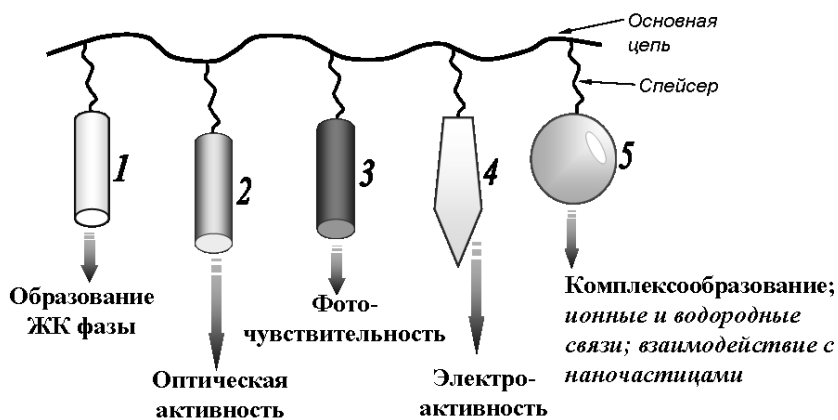


Рис. 1. Схема строения макромолекулы ЖК многофункциональных полимеров.

Другим подходом к дизайну «умных» ЖК полимерных систем является создание композитов пористых одноосно-ориентированных полиолефинов (ПЭ, ПП), наполненных низкомолекулярными и полимеризуемыми ЖК-смесями. Нами было показано, что молекулы жидких кристаллов самопроизвольно ориентируются вдоль пор полимеров-матриц. Введение в систему фотохромных групп позволило реализовать материалы с фотоуправляемыми дихроизмом и двулучепреломлением. Кроме того, данный подход сделал возможным создание на основе пористых плёнок ПЭ нового типа фотоактюаторов, т.е. материалов преобразующих световую энергию в механическую. Плёнки фотоактюаторов способны претерпевать быструю обратимую деформацию под действием света.

Многофункциональные ЖК полимеры и ЖК композиты представляют собой яркий пример самоорганизованных термо-, фото- и электроуправляемых «умных» материалов, которые могут быть использованы в самых разнообразных областях оптоэлектроники, фотоники, дисплейной технологии, устройствах с оптической памятью и информационной технике.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (14-13-00379).

Новый тип полимерных ионных жидкостей на основе конденсационных полимеров

С.М. Морозова

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

E-mail: sofionova@yandex.ru

Современные технологии предъявляют все более высокие и разнообразные требования к полимерам. С учетом уникальных свойств ионных жидкостей (ИЖ), можно было ожидать, что их введение в структуры макромолекул откроет путь к созданию новых полимеров, в которых способность к образованию покрытий, гелей, пленок и мембран будет сочетаться с ионной проводимостью, высокой хемо- и термостойкостью. Это привело к активному развитию нового научного направления, связанного с синтезом, исследованием свойств и применением полимерных аналогов ионных жидкостей (ПИЖ) - высокомолекулярных соединений, содержащих в мономерных звеньях фрагменты, схожие с ионами распространённых ИЖ [1, 2]. Отличительная особенность ПИЖ состоит в том, что благодаря их ионному строению, появляется дополнительная возможность регулирования свойств полимера. Подбором ионных пар можно в широких пределах изменять растворимость полиэлектролита, его гидрофильность, электропроводность, термостойкость и др. Это привело к внедрению новых полиэлектролитов в такие области науки и техники, как электрохимия, газоразделение, катализ, сорбция, водородная энергетика, материаловедение, био- и мембранные технологии [1, 2].

Проблема: к настоящему времени синтезированы разнообразные ПИЖ, отличающиеся строением катиона, природой аниона, наличием ионных центров в основной или боковой цепи полимера и т.д. Обычно их получают свободно-радикальной полимеризацией виниловых или метакриловых мономеров [1], тогда как сведения о конденсационных ПИЖ практически отсутствуют. Полимеризационные ПИЖ в большинстве случаев имеют низкие температуры стеклования и при комнатной температуре представляют собой липкую резиноподобную массу, способную к формированию лишь покрытий, тогда как для многих направлений практического использования требуются плёнкообразующие полимеры.

Цель исследования – разработка подходов к формированию нового типа ПИЖ на основе конденсационных полимеров с заданным комплексом свойств: повышенной термостойкостью, улучшенной механической прочностью и высокой газопроницаемостью.

В предлагаемой работе изучены условия формирования новых ионных полимеров конденсационного типа с применением различных подходов: поликонденсацией новых ионных диаминов и диолов с соответствующими нейтральными мономерами и перевод нейтральных конденсационных полимеров в ионную форму алкилированием и/или последующей кватернизацией азотсодержащих циклов.

Ионные мономеры. Разработаны методы синтеза новых ионных диолов (Рис.1, № 1, 2, 4-8) и диаминов (Рис.2, № 17, 20) с высокой степенью чистоты и выходами 40-90%. Синтез гидроксилсодержащих мономеров был осуществлен в несколько стадий: 1) алкилирование соответствующего гетероцикла дигидропи-ранильным производным бромэтанола; 2) кватернизация \square -бром- \square -спиртами; 3) снятие дигидропиранильной защиты. Преимуществом предлагаемого способа получения ионных мономеров по сравнению с методом, описанным в литературе [3], является высокая чистота продукта, достигаемая за счет протекания алкилирования исключительно по атому азота гетероцикла.

Ионный диамин, содержащий хинуклидиновый фрагмент (Рис.2, № 20), был получен в несколько стадий: 1) конденсация хинуклидона-3 с гидрохлоридом анилина в расплаве [4]; 2) кватернизация хинуклидинового цикла этилбромидом; 3) ионный обмен с $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$. В основе предложенного метода лежит существенное различие в основности первичных и третичных аминогрупп, обуславливающее высокую селективность алкилирования строго по атому азота гетероцикла. Ионный диамин с бензимидазольным фрагментом (Рис.2, № 17) был синтезирован по следующей методике: 1) алкилирование динитросоединения, содержащего бензимидазольный фрагмент, в присутствии депротонирующего агента; 2) кватернизация алкилгалогенидами с образованием бромидного ионного продукта; 3) восстановление нитрогрупп хлоридом олова (II).

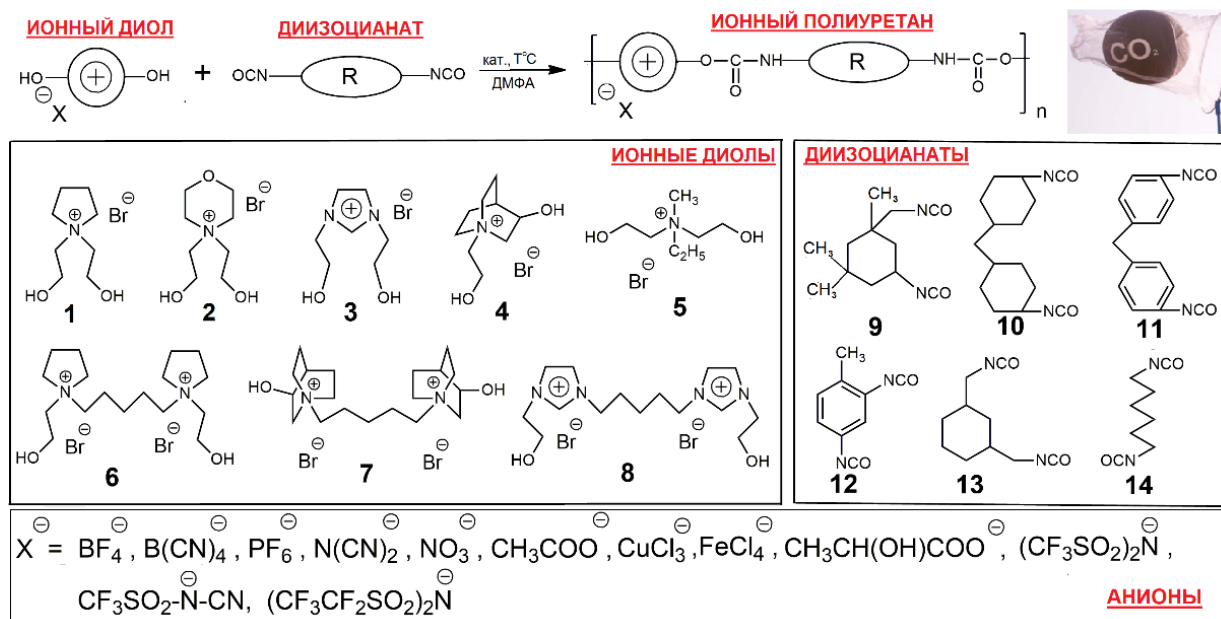


Рис. 1. Синтез ионных полиуретанов

Поликонденсация ионных мономеров. Найдены оптимальные условия поликонденсации ионных диолов с нейтральными диизоцианатами (Рис. 1) и ионных диаминов с диангиридами тетракарбоновых кислот (Рис. 2), позволившие получить высокомолекулярные ($M_w=3\div 12\times 10^4$) ионные полиуретаны (ПУ) и полиимиды (ПИ), соответственно. Синтезированные ПУ и ПИ характеризуются высокими $T_{\text{ст}}$ (до 395°C) и способностью образовывать плёнки с хорошими механическими свойствами ($E_p=30\div 80$ МПа, $\varepsilon_p=5\div 75\%$).

Полимераналогичные превращения нейтральных конденсационных полимеров. Переход от нейтральных ПИ к их ионным аналогам (Рис. 2) в зависимости от природы N-содержащего гетероцикла был впервые осуществлен в одну (кватернизация хинуклидинового фрагмента) или две стадии: алкилирование и последующая кватернизация бензимидазольного цикла. Полученные ионные ПИ, содержащие до 96% ионных звеньев, по сравнению с их нейтральными аналогами отличались повышенной устойчивостью к гидролизу и гидрофобностью (угол смачиваемости с водой до 94°).

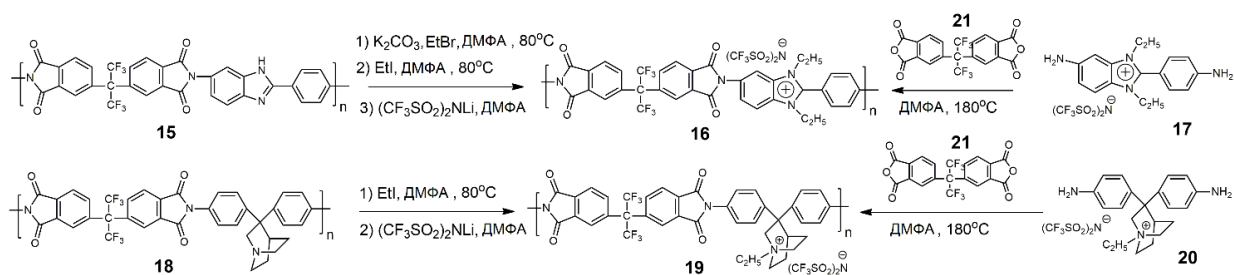


Рис. 2 Синтез ионных полиимидов

Практическая значимость работы. 1) Было исследовано поглощение CO_2 порошкообразными ионными ПУ с $T_{\text{ст}} > 30^\circ\text{C}$. Установлено, что для ПУ на основе диизоцианата **10** и диола **7** достигаются значения сорбции CO_2 в 7.8 мг/г (1 бар, 0°C), что является высоким показателем для ПИЖ. 2) На основе синтезированных ионных ПУ и ПИ были отлиты плёнки и изучены их газотранспортные свойства. Сформированные из ионных ПИ мембраны характеризовались самой высокой среди известных ПИЖ проницаемостью по CO_2 - 28.9 Баррер (20°C , 100 кПа). Наполнение плёнок ИЖ (до 50 мас.%) привело к увеличению проницаемости по CO_2 до 85.2 Баррер и повышению селективности разделения газов $\alpha\text{CO}_2/\text{N}_2$ до 34, что лежит в пределах верхней границы согласно диаграмме Робсона 2008 г. 3) На основе ионных ПИ и угля марки C_{sp} были созданы композитные пленочные электроды. Их использование вместо электродов с дорогостоящим LiFePO_4 позволило создать Li аккумулятор с удельной ёмкостью 100 мА ч/г при 25°C и высоких скоростях заряда/разряда (C/15).

Ссылки:

- [1] J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, 38(7), 1009.
- [2] A.S. Shaplov, R. Marcilla, D. Mecerreyes, *Electrochim. Acta*, **2015**, 175, 18.
- [3] Lee M., Choi U. H., Gibson H.W. et al. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21 (4), 708.
- [4] Гитис С.С., Федотов Ю.А., Выгодский Я.С. и др. *ЖОХ*, **1998**. 34 (9), 1405.

Публикации:

- 1) A.S. Shaplov, E.I. Lozinskaya, P.S. Vlasov, S.M. Morozova, D.Y. Antonov, et. al., *Electrochim. Acta*, **2015**, 175, 254.
- 2) A.S. Shaplov, , S.M. Morozova, L.C. Tomé, I.M. Marrucho, Ya.S. Vygodskii, et al., *Polym. Chem.*, **2015**, отправлено в печать.

**Магнитное обменное взаимодействие между радикальными лигандами
в изоструктурных бис-*o*-иминобензосемихиноновых комплексах
металлов 13 группы**

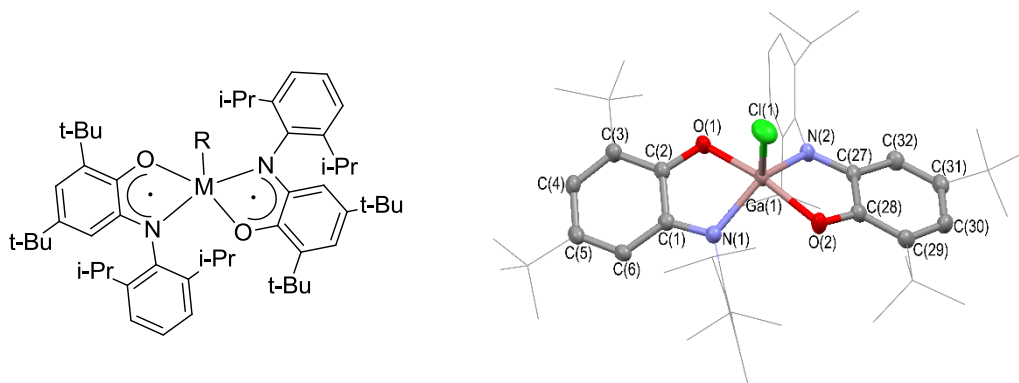
И.В. Ершова, А.В. Пискунов

ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

E-mail: irina@iomc.ras.ru

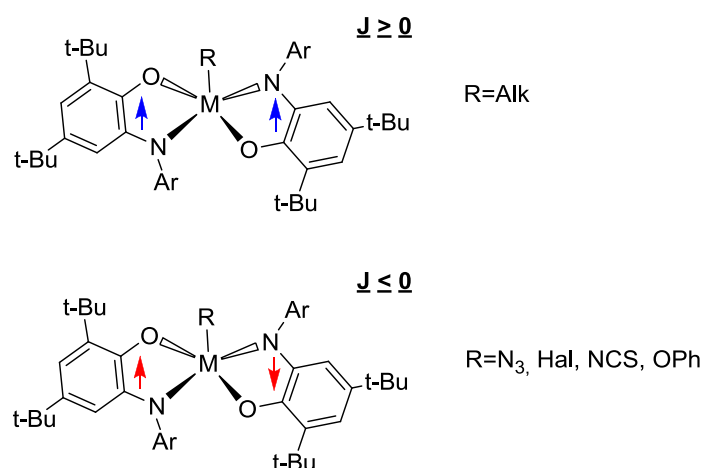
Развитие подходов к созданию новых магнитных материалов является одной из актуальных проблем в современной химии и в материаловедении. Создание молекулярных магнитов является конечной целью данного направления и включает в себя решение ряда задач. Одной из таких задач является определение факторов, контролирующих внутримолекулярные обменные взаимодействия между различными спиновыми центрами в молекуле.

В ходе разнообразных окислительно-восстановительных и обменных реакций нами синтезирована серия изоструктурных бис-*o*-иминобензосемихиноновых комплексов металлов 13 группы с общей формулой $imSQ_2MR$ (где $imSQ$ – анион-радикал 4,6-ди-*tert*-бутил-N-(2,6-ди-*изо*-пропилфенил)-*o*-иминобензохинона; $M = Al, Ga, In$; $R = Alk, Hal, NCS, N_3, OPh$).



Атом металла в полученных соединениях находится в пентакоординированном состоянии. Основание тетрагонально-пирамидального окружения комплексообразователя формируют атомы азота и кислорода радикальных лигандов, в апикальной позиции находится анионный заместитель R. Распределение длин связей в *o*-иминобензохиноновых лигандах однозначно

свидетельствует об их анион-радикальной природе. Геометрические характеристики комплексов в рамках одного металла не претерпевают существенных изменений. В то же время, для полученных соединений с разнообразными заместителями обнаружена сильная зависимость характера магнитного обмена между радикальными лигандами от природы диамагнитного заместителя R. Для бирадикальных комплексов содержащих углеводородный фрагмент R (метил, этил) наблюдается слабый ферромагнитный обмен между спинами органических радикалов и основное триплетное спиновое состояние комплексов. Для производных $imSQ_2MR$, включающих неорганические заместители R, обнаружен достаточно сильный антиферромагнитный обмен и основное синглетное спиновое состояние соединений.



Квантовохимическими расчетами установлено, что магнитное поведение комплексов с неорганическими заместителями R обусловлено присутствием канала антиферромагнитного обмена, образующегося в результате перекрывания атомных орбиталей *o*-иминобензохинона с *p*-орбиталями атомов галогенов, азота или кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 14-03-01296.

Диводородные связи и реакции с переносом протона с участием гидридов бора

И. Е. Голуб, О. А. Филиппов, В. П. Дядченко, Е. С. Шубина

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

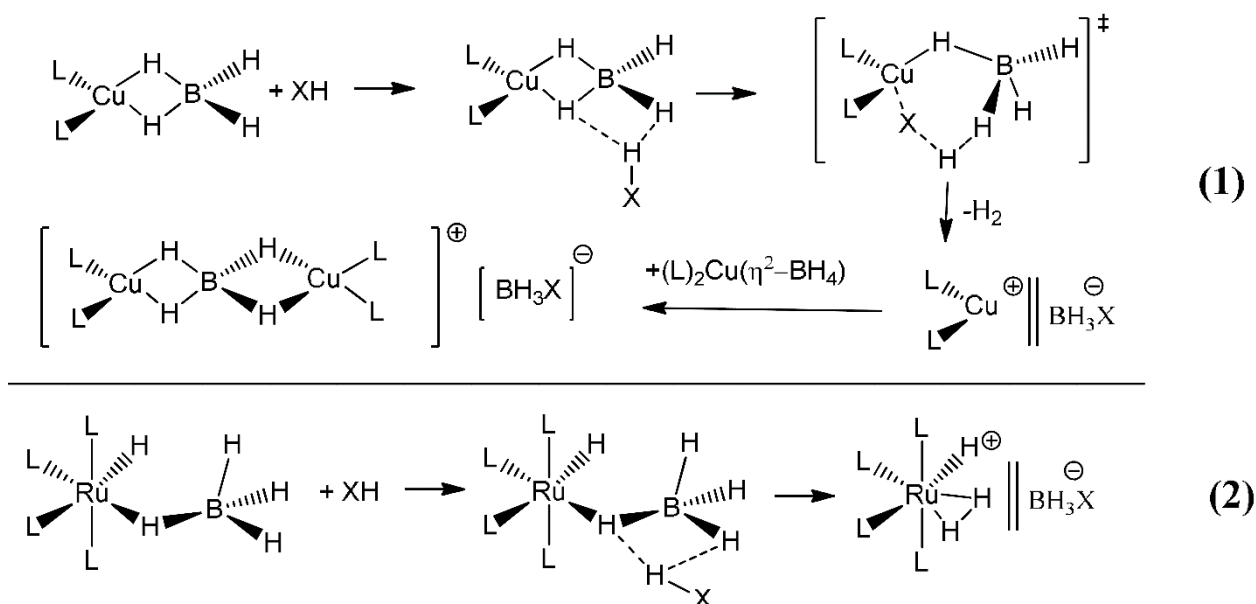
E-mail: seraph347@gmail.com

Важную роль в развитии “водородной энергетики”, играют гидриды металлов и комплексные гидриды бора, среди которых наиболее перспективны тетрагидробораты металлов (MBH_4) и амин-бораны ($\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$).¹ Реакционную способность гидридов бора в процессах, происходящих с выделением водорода (таких как металл-катализируемые реакции гидролиза и алкоголиза, дегидрирования и дегидросочетания^{2,3}) во многом определяют специфические межмолекулярные взаимодействия с протонодонорами, приводящие к образованию диводородно-связанных (ДВС) комплексов и последующему переносу протона.

Диводородно-связанные комплексы с участием тетрагидроборатных комплексов рутения и меди [$(\text{PPh}_2)_2\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)$, $(\text{CP}_3)\text{Cu}(\eta^1\text{-NBH}_3)$, $(\text{PP}_3)\text{Ru}(\eta^1\text{-NBH}_3)$ и $(\text{CP}_3)\text{Ru}(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)$ (где $\text{CP}_3 = \kappa_3\text{-H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ и $\text{PP}_3 = \kappa_4\text{-P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$)] впервые охарактеризованы спектральными (ИК, ЯМР, 190–300 К) и квантово-химическими методами (DFT с использованием CPSCM, NBO, AIM, NCI). Установлено, что координация BH_4^- по атому металла ведет к многообразию ДВС комплексов с участием $\text{BH}_{\text{мост.}}$, $\text{BH}_{\text{терм.}}$ и МН лигандов, в том числе с образованием би- и трифуркатных ДВС связей. Показано, что высокие значения эллиптичности $\text{H}\cdots\text{H}$ связей (AIM), а также наличие нескольких областей взаимного притяжения, расположенных на $\text{H}\cdots\text{H}$ контактах (NCI), могут служить критерием мультифуркатности ДВС комплекса.

На основе ИК-спектральных данных определены факторы основности (E_j), которые характеризует протоноакцепторную способность гидридного лиганда ($\text{BH}_{\text{терм.}}$) в тетрагидроборатных комплексах переходных металлов $E_j[(\text{CP}_3)\text{Cu}(\eta^1\text{-NBH}_3)] = 0.87 < E_j[(\text{PPh}_2)_2\text{Cu}(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)] = 0.91 < E_j[(\text{PP}_3)\text{Ru}(\eta^1\text{-NBH}_3)] = 0.98 < E_j[\text{BH}_4^-]$.^{4,5} Установлено, что координация BH_4^- лиганда по атому металла сопровождается понижением гидридного характера В–Н связи, однако увеличивает ее реакционную способность в реакциях с переносом протона.

Усиление протодонорной способности спирта приводит к увеличению относительной предпочтительности комплексообразования с мостиковым гидридным лигандом (M–H–B). Бифуркатные ДВС комплексы с координацией по терминальным лигандам а также терминальному и мостиковому гидридным лигандам являются интермедиатами переноса протона.



Впервые на основании результатов комплексного (спектрального и квантово-химического) исследования установлены механизмы переноса протона к боргидридным комплексам металлов. Показана роль льюисовых кислотных центров атомов металлов, стабилизирующих переходные состояния за счет цепочки взаимодействий, что приводит кconcertному переносу протона с низкими барьерами.

Установлено, что природа атома металла определяет механизм активации боргидридного фрагмента и стабилизации комплекса с молекулярным водородом: в случае атома меди перенос протона преимущественно идет по терминальному гидридному лиганду, координация атома кислорода по атому меди приводит к диссоциации H₃B(η²-H₂) фрагмента. В комплексах рутения и иридия в результате активации происходит разрыв BH_{мост.} связи и перенос протона к MH с образованием комплексов L_nM(η²-H₂).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 12-03-31176, 13-03-00604) и Российского научного фонда (проект №14-13-00801).

1. Lai, Q.; Paskevicius, M.; Sheppard, D. A.; Buckley, C. E.; Thornton, A. W.; Hill, M. R et. al, *ChemSusChem* **2015**, 2789-2825.
2. Melen, R. L., *Chem. Soc. Rev.* **2015**, DOI: 10.1039/C5CS00521C.
3. Johnson, H. C.; Hooper, T. N.; Weller, A. S., The Catalytic Dehydrocoupling of Amine–Boranes and Phosphine–Boranes. In *Synthesis and Application of Organoboron Compounds*, Fernández, E.; Whiting, A., Eds. Springer Int. Publ.: **2015**; 49, 153-220.
4. Golub, I. E.; Filippov, O. A.; Gutsul, E. I.; Belkova, N. V.; Epstein, L. M.; Rossin, A.; Peruzzini, M.; Shubina, E. S., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6486-6497.
5. Belkova, N. V.; Bakhmutova-Albert, E. V.; Gutsul, E. I.; Bakhmutov, V. I.; Golub, I. E.; Filippov, O. A.; Epstein, L. M.; Peruzzini, M.; Rossin, A.; Zanobini, F.; Shubina, E. S., *Inorg. Chem.* **2013**, *53*, 1080-1090.

Тримеризация оксимов в синтезе новых гетерокаркасных систем

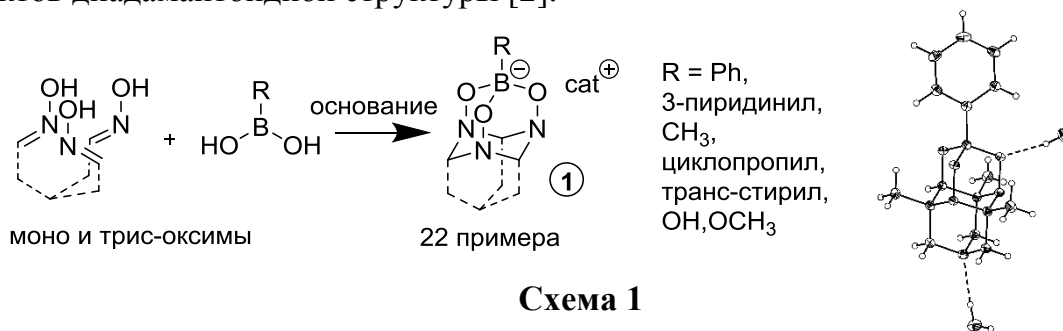
И.С. Голованов, А.Ю. Сухоруков, С.Л. Иоффе.

Лаборатория функциональных органических соединений ИОХ РАН

E-mail: igolovanov@ioc.ac.ru

Дизайн новых гетерокаркасных соединений всегда занимал важное место в органической химии. Это обусловлено не только эстетической привлекательностью высокосимметричных гетерополиэдрических структур, но и интересом к ним как к удобным модельным соединениям для изучения фундаментальных аспектов реакционной способности, структуры, стереодинамики, а также механизмов реакций [1]. К сожалению, традиционные синтетические методы во многом исчерпали себя применительно к синтезу новых гетерокаркасных систем, и для этой цели требуется развитие совершенно новых подходов.

Нами разработан оригинальный подход к сборке нового класса гетерокаркасных систем - 3-бор-2,4,10-триокса-1,5,7-триазаадамантанам – путем мультикомпонентной конденсации оксимов с бороновыми кислотами (схема 1). В реакцию вступают не только моно-, но и трис-оксимы, что приводит к сборке продуктов диадамантоидной структуры [2].



Предполагаемый механизм образования гетероадамтанов **1** включает равновесное образование циклотримеров оксимов, которые перехватываются бороновыми кислотами (схема 2). Современными квантовохимическими методами изучен как процесс циклотримеризации оксимов, так и возможность образования 3-гетеро-2,4,10-триокса-1,5,7-триазаадамтанов с Si, P и некоторыми другими элементами в качестве гетероатомов. Дальнейшей целью исследований является получение таких соединений.

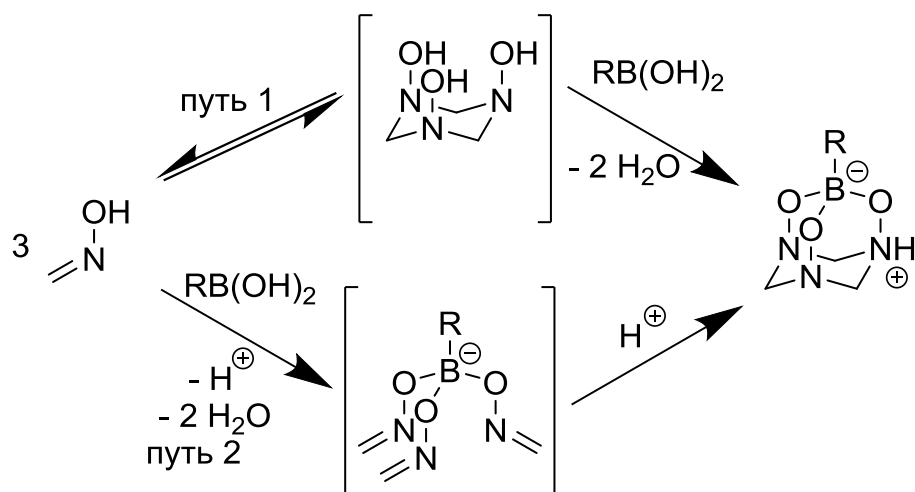


Схема 2

Полученные гетероадамантаны могут рассматриваться в качестве защитных групп для бороновых кислот, представляют интерес как реагенты в органическом синтезе, в частности, в реакциях C,C-кросс-сочетания, катализируемых соединениями переходных металлов. В настоящий момент ведется активное изучение химических свойств синтезированных гетероадамантанов, а также их фармакологической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (14-03-00933а) и Совета по грантам Президента РФ (МК-5957.2015.3).

1. Schwertfeger, H.; Fokin, A. A.; Schreiner, P. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 1022. DOI: 10.1002/anie.200701684
2. I. S. Golovanov, A. Yu. Sukhorukov, Yu. V. Nelyubina, Yu. A. Khomutova, S. L. Ioffe, V. A. Tartakovsky, *J. Org. Chem.*, **2015**, 80, pp 6728–6736. DOI: 10.1021/acs.joc.5b00892.

Теоретическое изучение влияния процессов ионной ассоциации на поведение полиэлектролитных систем

А. М. Румянцев, А. А. Рудов, И. И. Потемкин, Е. Ю. Крамаренко

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Email: rumyantsev@polly.phys.msu.ru

По сравнению с нейтральными полимерными системами, полиэлектролиты (ПЭ) демонстрируют сильное набухание в водных средах. Оно обусловлено диссоциацией ионогенных групп на цепях полимера, сопровождающейся появлением в системе подвижных низкомолекулярных противоионов.

В случае, если ионогенный полимер помещен в растворитель с низкой диэлектрической проницаемостью, формирование ионных пар между зарядами на цепях и противоионами становится энергетически выгодным, и ионная ассоциация оказывает сильное влияние на поведение полиэлектролита. При определенных условиях почти все противоионы конденсируются на полимерные цепи, и система переходит в иономерный режим. В работе [1] было экспериментально показано и теоретически объяснено, что ионизация геля в органическом растворителе может приводить к последовательным переходам системы из ПЭ состояния в иономерное и обратно, объем геля способен меняться в сотни раз. Наличие и положение переходов определяются размером противоиона геля. В случае большого противоиона ионная ассоциация невыгодна, и гель сильно набухает. Для малого противоиона иономерное состояние геля термодинамически равновесно в широкой области значений доли заряженных групп. Для противоионов промежуточного размера объяснены последовательные коллапс и возвратное набухание геля слабой поликислоты, вызванные титрованием.

Полимерные мицеллы с ПЭ короной в низкополярных растворителях изучались в [2]. Процессы ионной ассоциации в короне мицеллы аналогичны происходящим в полиэлектролитном геле [1]. В случае мицелл рост доли заряженных групп в блоке короны вызывает переходы между иономерным и полиэлектролитным состоянием короны, что в свою очередь приводит к скачкообразным и немонотонным изменениям агрегационного числа и размера мицелл.

Работа [3] посвящена изучению взаимодействия ПЭ микрогелей с противоположно заряженным поверхностно-активным веществом (ПАВ). По мере

добавления ПАВ в раствор противоионы микрогеля внутри него замещаются ионным ПАВ, способным формировать мицеллы. Агрегация ПАВ приводит к падению осмотического давления внутри микрогеля и его коллапсу. Дальнейший рост количества ПАВ приводит к потере микрогелями дисперсионной стабильности, а затем ее восстановлению в результате перезарядки микрогеля (изменения знака дзета-потенциала).

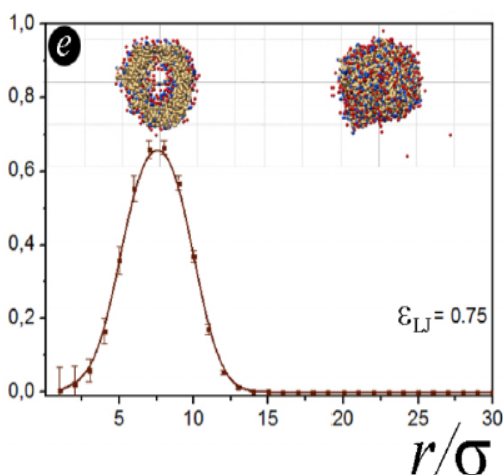


Рис. 1. Профиль плотности ПЭ микрогеля.

Однородное набухание ПЭ микрогелей обусловлено тем, что большая часть противоионов удерживается внутри него и, подобно идеальному газу, стремится равномерно заполнить как можно больший объем. Если же микрогель довольно мал, то его суммарный заряд недостаточен для того, чтобы все противоионы конденсировались на заряженную сферу микрогеля. В этом случае изначально однородно сшитый заряженный микрогель стремится минимизировать свою кулоновскую энергию и принимает конфигурации с разреженным/полым ядром и более плотной короной. Теоретическое предсказание неоднородного набухания микрогеля и разделения на ядро и оболочку [4] было подтверждено методами компьютерного моделирования (Рис. 1) [4].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-03-31500.

1. O. E. Philippova, A. M. Romyantsev, E. Yu. Kramarenko, A. R. Khokhlov. *Macromolecules* **2013**, 46, 9359.
2. A. M. Romyantsev, E. Yu. Kramarenko. *J. Chem Phys* **2013**, 138, 204904.
3. A. M. Romyantsev, S. Santer, E. Yu. Kramarenko. *Macromolecules* **2014**, 47, 5388.
4. A. M. Romyantsev, A. A. Rudov, I. I. Potemkin. *J. Chem. Phys.* **2015**, 142, 171105.

Алкильные и гидридный комплексы иттрия, содержащие ен-диамидную и амидо-иминную лигандные системы на основе диазабутадиена.

Синтез, строение и каталитическая активность в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования и гидроаминирования.

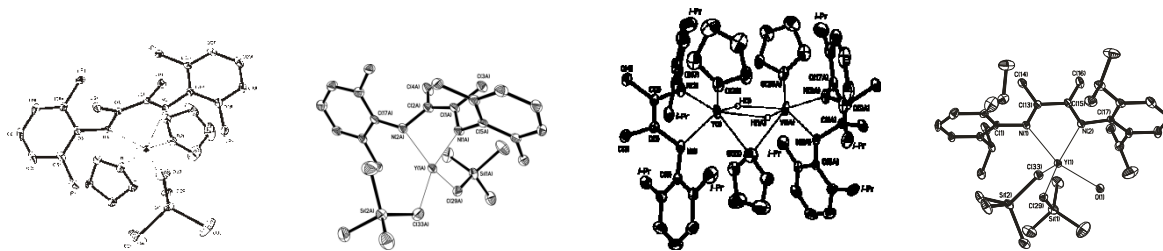
А. А. Кисель, Д. М. Любов, А. В. Черкасов, Г. К. Фукин, А. А. Трифонов
ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН.

E-mail: okishvegan@mail.ru

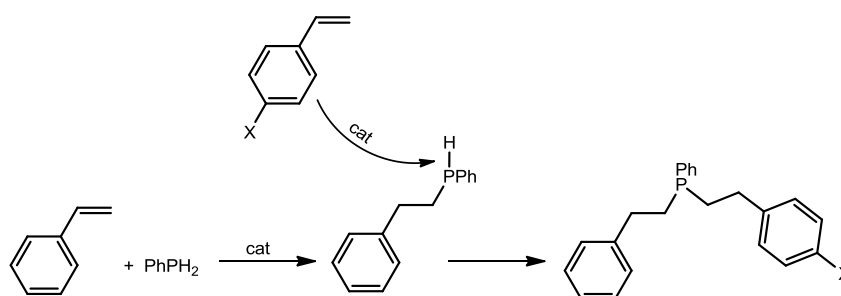
В связи с высокой биологической и промышленной важностью азотсодержащих и фосфорсодержащих молекул, большой интерес для научных и производственных исследований получила разработка эффективных методов синтеза данных молекул. Каталитические гидроаминирование и гидрофосфинирование, следует рассматривать как особенно перспективными, поскольку эти процессы предлагают одностадийное и атом-экономное получение сложных органических молекул с образованием связи C-N и C-P. Значительного прогресса в межмолекулярных версиях данных превращений достигнуто не было. Особой проблемой остается гидрофункционализация неактивированных олефинов.

До последнего момента подавляющее большинство катализаторов межмолекулярного гидрофосфинирования и гидроаминирования были представлены комплексами поздних переходных металлов, в частности платины и палладия. Однако активность и региоселективность катализаторов в сумме с жесткими условиями проведения реакции и ограниченного круга активированных субстратов оставляли желать лучшего. Большие величины ионного радиуса в ряду лантаноидов в сочетании с высокой Льюисовской кислотностью, а также широкие возможности молекулярного дизайна лигандов делают комплексы редкоземельных металлов исключительно перспективными катализаторами данных реакций присоединения.

Моноанионная амидо-иминная¹ и дианионная ен-диамидная² лигандные системы были успешно использованы для синтеза алкильных [(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)NC(Me)]₂Y(CH₂SiMe₃)(THF)₂ (1), {[2,6-*i*Pr₂C₆H₃NC(Me)=C(Me)N-C₆H₃-*i*Pr₂-2,6]Y(CH₂SiMe₃)₂}⁻{Li(THF)₄}⁺ (2), [(2,6-*i*Pr₂C₆H₃) N=C(Me)-C(CH₂)N(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)]Y(CH₂SiMe₃)₂(THF) (4) и гидридного {[(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)NC(Me)]₂YH(THF)}₂(THF) (3) комплексов иттрия.



Исследована реакционная способность и каталитическая активность полученных соединений в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования и гидроаминирования олефинов. Комплексы 1-4 промотируют межмолекулярное гидрофосфинирование замещенных стиролов с фенил- и дифенилфосфином в умеренных условиях с образованием единственного продукта присоединения против правила Марковникова. Было осуществлено постадийное алкилирование фенилфосфина различными олефинами с образованием асимметричных третичных фосфинов. Кроме того, алкильные и гидридный комплексы иттрия инициируют межмолекулярное гидроаминирование замещенных стиролов с пирролидином, морфолином и алифатическими аминами.



Работа выполнена при поддержке РФФИ (12-03-93109-НЦНИЛ), гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-5702.2015.3).

1. A.A. Kissel, D.M. Lyubov, T.V. Mahrova, G.K. Fukin, A.V. Cherkasov, T.A. Glukhova, D. Cui, A.A. Trifonov. *Dalton. Trans.* **2013**, 42, 9211-9225.
2. A. A. Kissel, Tatyana V. Mahrova, Dmitry M. Lyubov, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, I. Del Rosal and L. Maron. *Dalton. Trans.* **2015**, 44, 12137-12148

Диастереоселективные реакции циклоприсоединения 1-алкил-1,2-дифосфолов: новый метод синтеза энантиоцистых фосфинов

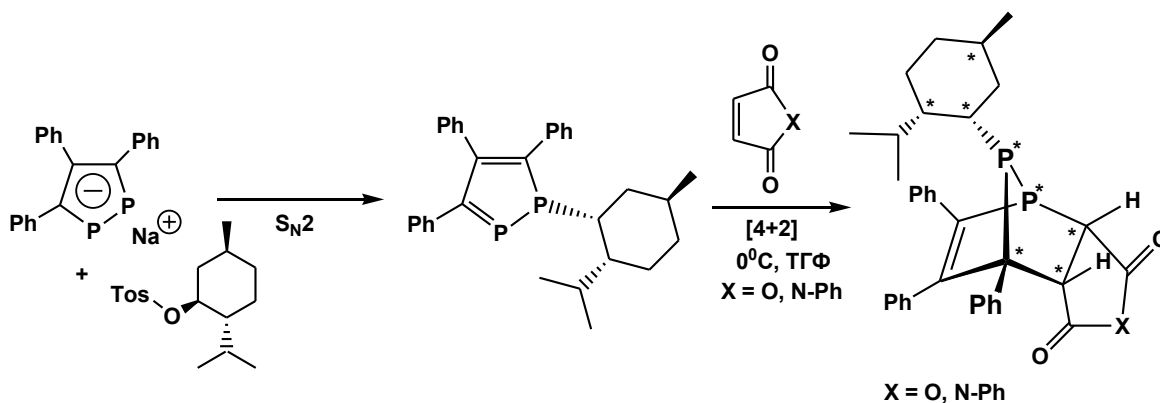
А. А. Загидуллин, В. А. Милюков, О. Г. Синяшин

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

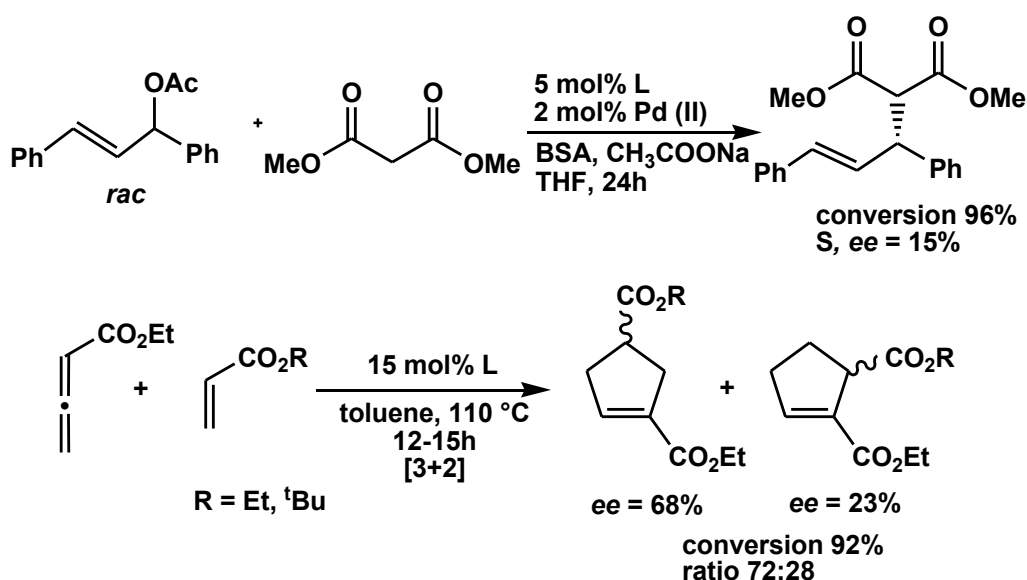
E-mail: zagidullin@iopc.ru

Эффективными катализаторами асимметрического синтеза являются комплексы переходных металлов с лигандами, в центрах которых находится оптически активный атом фосфора (III). Существенным недостатком таких катализаторов является возможность рацемизации хирального атома фосфора¹, что уменьшает оптическую чистоту целевого продукта реакции и ограничивает надежность подобных лигандов для использования в промышленных условиях. Однако рацемизацию атома фосфора можно предотвратить путем включения атома фосфора в жесткую каркасную систему. Удобным инструментом молекулярного дизайна хиральных каркасных фосфиновых лигандов являются реакции циклоприсоединения в ряду фосфациклопентадиенов (фосфолов).² Кроме того, важной особенностью реакций Дильса-Альдера является их обратимость и возможность проведения в асимметрическом варианте, что позволяет целенаправленно синтезировать только один стереоизомер в энантиоцистой форме.

Мы разработали простой метод синтеза хиральных 1-алкил-1,2-дифосфолов на основе реакций 3,4,5-трифенил-1,2-дифосфациклопентадиенида натрия с (-)-альфа-хлорметоксиментолом и (-)-ментилтозилатом. Реакция 1-неоментил-1,2-дифосфола с производными малеиновой кислоты протекает с очень высоким диастереомерным избытком ($d.e. = 88\%$), что позволяет выделить энантиоцистые дифосфанорборнены фракционной перекристаллизацией из смеси растворителей.³



Высокую диастереоселективность реакций [4+2] циклоприсоединения 1-ментил-1,2-дифосфола с производными малеиновой кислоты можно объяснить на основе данных рентгеноструктурного анализа - ментильный заместитель расположен таким образом, что подход диенофила становится более предпочтительным с одной стороны, чем с другой. Это первый пример применения диастереоселективной реакции циклоприсоединения для получения энантиочистых фосфинов.⁴ Полученные фосфины проявляют высокую активность и умеренную селективность как катализаторы реакций [3+2] циклоприсоединения активированных алленов и алкенов ($ee = 68\%$), а также в качестве лигандов в Pd-катализируемом аллильном алкилировании ($ee = 15\%$).



Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-7748.2015.3) и РФФИ (№ 14-03-31796).

1. K. Reichl, D. Ess, A. Radosevich., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9354.
2. (a) F. Mathey, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 954. (b) A. Zagidullin, I. Bezkishko, V. Miluykov, O. Sinyashin, *Mendeleev Commun.* **2013**, *23*, 117.
3. A. Zagidullin, V. Miluykov, F. Poyancev, Sh. Latypov, O. Sinyashin, P. Lonnecke, E. Hey-Hawkins, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *24*, 5326.
4. A. Zagidullin, V. Miluykov, E. Oschepkova, A. Tufatullin, O. Kataeva, O. Sinyashin, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 169.

Фотоактивные молекулярные системы на основе флуорофоров ряда

1,8-нафталимида для биологии и медицины

П.А. Панченко,¹ А.Н. Сергеева,¹ М.А. Захарко,¹ Ю.В. Федоров,¹

О.А. Федорова,¹ М.А. Грин²

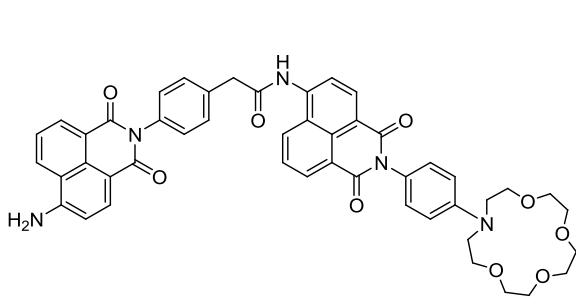
¹*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.*

E-mail: pavel@ineos.ac.ru

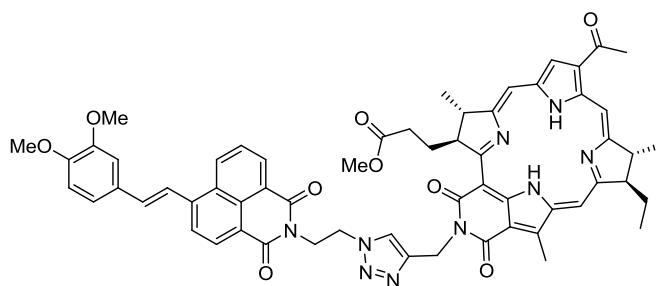
²*Московский государственный университет тонкой химической технологии*

им. М. В. Ломоносова

Производные имида нафталевой кислоты (1,8-нафталимида) представляют собой один из наиболее важных классов органических люминесцентных соединений, который широко применяется в качестве лазерных красителей, оптических отбеливателей, реагентов для люминесцентной дефектоскопии, компонентов солнечных батарей и электролюминесцентных устройств. Относительная простота синтеза производных нафталимида в сочетании с возможностью тонкой подстройки фотофизических характеристик при варьировании структуры молекулы делает данный класс люминофоров перспективным для создания на его основе фотоактивных молекулярных систем для применения в биологии и фотомедицине, в которых нафталимидный фрагмент выступает в качестве средства флуоресцентной визуализации.



Тип А (Флуоресцентные хемосенсоры)



Тип Б (Тераностики для ФДТ)

В настоящей работе рассмотрен синтез и проведено изучение спектрально-люминесцентных свойств бис(хромофорных) производных нафталимида, являющихся оптическими хемосенсорами на катионы металлов [1–3] и комбинированными препаратами, позволяющих сочетать фотодинамическую терапию (ФДТ) и флуоресцентную диагностику новообразований в организме [4]. В рамках первого направления («флуоресцентные хемосенсоры») нами были

разработаны краунсодержащие соединения типа А. Отличительной чертой сенсоров типа А является использование резонансного переноса энергии между хромофорами, что позволяет проводить самокалибровку флуоресцентного сигнала при проведении анализа *in vivo*. По второму направлению («тераностика для ФДТ») были синтезированы конъюгаты природных хлорофиллов с производными нафталимида (соединения типа Б), в которых порфириновый фрагмент является фотосенсибилизатором, ответственным за терапевтический эффект, а остаток нафталимида выполняет роль флуоресцентного навигатора. В работе проведено исследование ряда конъюгатов, различающихся по структуре спейсера между двумя фотоактивными фрагментами и по природе электронодонорных заместителей в нафталимидном ядре.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-31935.

1. P. A. Panchenko, Y. V. Fedorov, O. A. Fedorova, G. Jonusauskas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 22749.
2. P. A. Panchenko, Y. V. Fedorov, O. A. Fedorova, G. Jonusauskas, *Dyes Pigm.* **2013**, *98*, 347.
3. P. A. Panchenko, Y. V. Fedorov, V. P. Perevalov, G. Jonusauskas, O. A. Fedorova, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4118.
4. P. A. Panchenko, A. N. Sergeeva, O. A. Fedorova, Y. V. Fedorov, R. I. Reshetnikov, A. E. Schelkunova, M. A. Grin, A. F. Mironov, G. Jonusauskas, *J. Photochem. Photobiol. B* **2014**, *133*, 140.

Исследование каталитического поведения наночастиц палладия, стабилизированных солями фосфония

Д.М. Архипова, В.В. Ермолаев, В.А. Милюков, Д.Р. Исламов, О.Н. Катаева, Л.Ш.

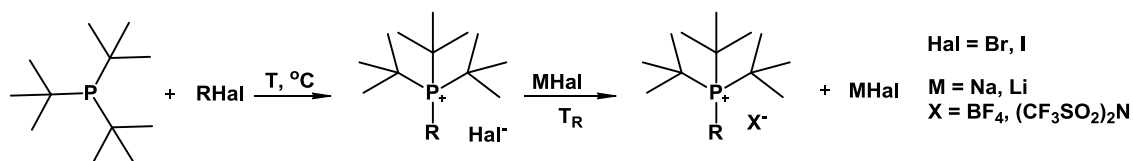
Нигматуллина, Г.А. Гайнанова, Л.Я. Захарова, О.Г. Сияшин

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

E-mail: arkhipova@iopc.ru

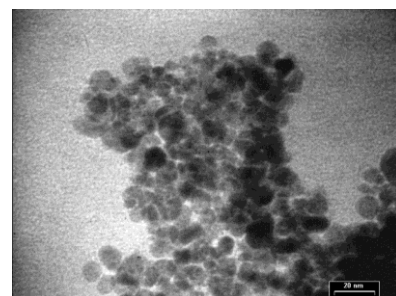
Наночастицы металлов благодаря своим уникальным свойствам, обусловленными размером, привлекают значительное внимание исследователей. Наиболее актуальной областью применения является использование наночастиц в катализе¹. Однако, из-за их термодинамической нестабильности необходимо использование стабилизаторов для предотвращения агрегации. Органические соли способны стабилизировать наночастицы переходных металлов благодаря электростатическому и стерическому факторам. Однако, вопрос механизма стабилизации наночастиц на настоящий момент остается открытым.

Применение солей фосфония (наименее изученных ионных жидкостей) в качестве стабилизирующих агентов позволяет успешно проводить каталитические реакции и открывает возможности для детального изучения механизма стабилизации наночастиц². Широкое структурное разнообразие солей фосфония открывает возможности для тонкой настройки физико-химических свойств стабилизатора³.

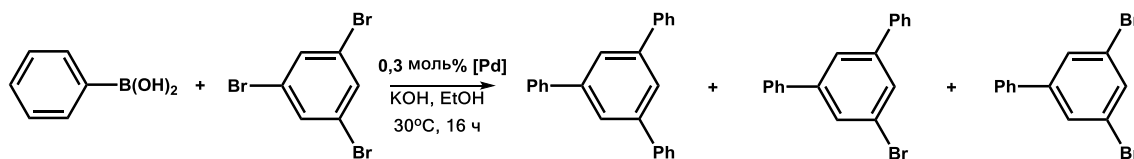


Нами был синтезирован ряд пространственно затрудненных солей фосфония, которые были исследованы рядом физико-химических методов.

Наночастицы палладия были получены *in situ* путем растворения соли палладия (II) в этиловом спирте в присутствии соли фосфония без использования дополнительных восстанавливающих агентов. Образование наночастиц было доказано методом просвечивающей электронной микроскопии.



Было проведено исследование степени конверсии 1,3,5-трибромбензола в 1,3,5-трифенилбензол в зависимости от соотношения соль фосфония/наночастицы палладия.



Для всех исследованных систем достижение максимума каталитической активности наночастиц палладия наблюдалось на небольших концентрациях стабилизатора, при дальнейшем прибавлении соли фосфония активность каталитической системы снижалась. Методом динамического светорассеивания было обнаружено, что увеличение размера агрегатов сопровождается уменьшением активности каталитической системы и наоборот.

Далее был проведен мониторинг степени конверсии реакции в зависимости от длины алкильного заместителя у атома фосфора. Высокие результаты показали каталитические системы, содержащие соли фосфония с алкильными цепочками средней длины, т.к. они реализуют баланс между электростатическим и стерическим способами стабилизации, что позволяет сохранить одновременно стабильность и активность наночастиц палладия.

Таким образом, наряду с природой стабилизатора, важным аспектом, влияющим на каталитическую активность наночастиц палладия, является количество использованного стабилизатора в реакционной смеси. Варьирование данных параметров каталитической системы позволяет подбирать оптимальные условия для проведения реакций.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-4440.2013.3), а также РФФИ (8451, офи 13-03-12170).

1. I. Saldan *et al*, *J Mater Sci*, **2015**, 50, 2337–2354.
2. A. Banerjee *et al*, *ChemSusChem*, **2012**, 5, 109 – 116.
3. G. Adamova *et al*, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 8316-8332.

Прямое селективное восстановительное аминирование

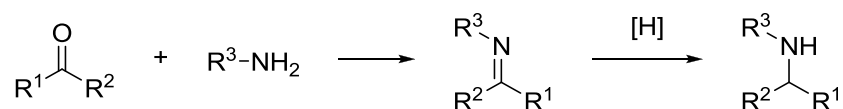
О. И. Афанасьев, А. А. Цыганков, Д. С. Перекалин, Н. В. Швыдкий, В. И. Малеев,
А. Р. Кудинов, Д. А. Чусов*

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

E-mail: o.i.afanasyev@gmail.com

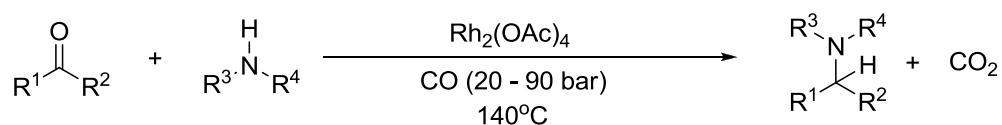
Восстановительное аминирование – удобный синтетический метод, позволяющий получать сложные азот-содержащие соединения из доступных исходных веществ. Из литературы известно¹, что число реакций восстановительного аминирования примерно равно общему числу восстановительных реакций, использованных в медицинской химии. Также восстановительное аминирование является одной из наиболее популярных реакция создания связи C-N как в промышленности, так и в лаборатории.

Существует большое количество способов осуществления восстановительного аминирования. Как правило, реакцию проводят в две стадии: получение основания Шиффа и его восстановление:



Для восстановления на второй стадии чаще всего используют водород или восстановители на основе гидридов. Они обладают высокой стоимостью, низкой селективностью и приводят протеканию побочного восстановления функциональных групп, содержащихся в молекуле. Таким образом, актуальна задача поиска новых дешевых восстановительных систем, толерантных к широкому диапазону функциональных групп.

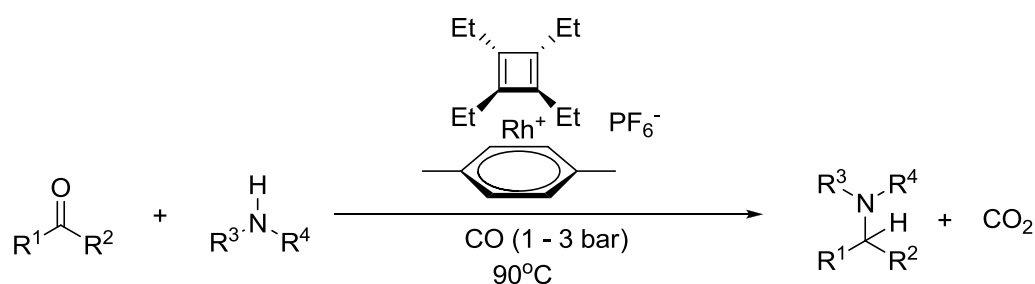
Недавно в нашей лаборатории была разработана новая реакция восстановительного аминирования без внешнего источника водорода². В качестве восстановителя в данной реакции используется монооксид углерода:



Монооксид углерода является побочным продуктом во многих промышленных процессах, поэтому имеет крайне низкую стоимость. Также CO

крайне мало исследован в органической химии в качестве восстановителя. Поскольку он не содержит атомов водорода, то не может гидрировать, а, следовательно, можно рассчитывать на высокую толерантность восстановительных систем на его основе к функциональным группам.

Однако у данной реакции имеется большой недостаток – она проходит при повышенном давлении монооксида углерода – до 90 атмосфер. В данной работе мы предлагаем новую каталитическую систему для восстановительного аминирования без внешнего источника водорода, основанную на циклобутадиенильном комплексе родия, которая позволяет сильно снизить давление, при котором протекает эта реакция, до 1 атмосферы:



Нами была показана высокая селективность данного процесса. В данных условиях не затрагиваются стандартные защитные группы, нитро- и цианогруппы, связь N-Vn, Ar-Br и другие. Также мы показали значительно большую эффективность нашей восстановительной системы по сравнению со стандартными восстановителями, в частности, NaBH_3CN . Таким образом, разработанная нами реакция является одним из наиболее селективных и мягких методов прямого восстановительного аминирования.

1. S. Roughley, A. Jordan, *J. Med. Chem.*, **2011**, *54*, 3451–3479.
2. D. Chusov, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 5199 – 5201.

Комплексы двухвалентных лантаноидов и щелочно-земельных металлов в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов

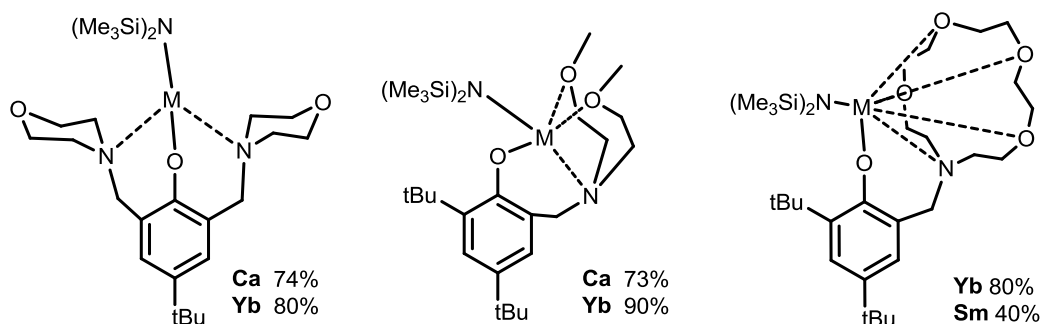
И. В. Басалов, А. А. Трифионов

Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН.

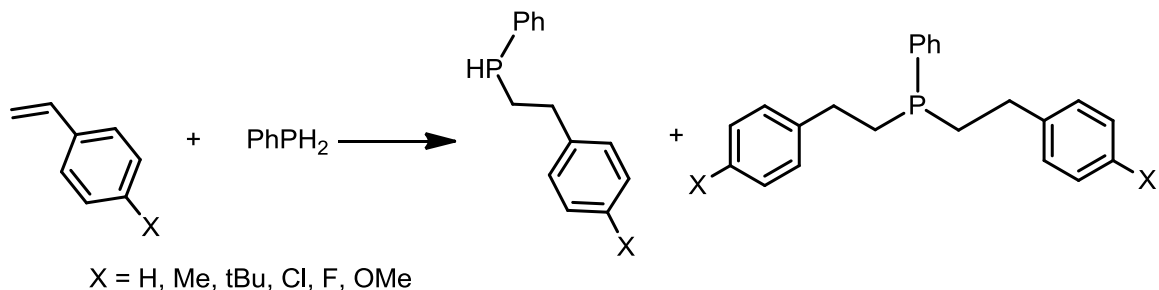
E-mail: basalov.vania@yandex.ru

Гидрофосфинирование – это присоединение связи Р–Н соединения трехвалентного фосфора к непредельной связи С–С(X), которое является удобным синтетическим методом образования С–Р связи. Такие фосфор-органические соединения находят широкий круг применений, начиная от лигандов в металлокомплексах до строительных блоков в медицинской химии и катализаторов в органическом синтезе.

Были получены и структурно охарактеризованы стабильные гетеролептические амидные комплексы двухвалентных иттербия, самария и кальция, содержащие аминоэтил-фенолятные лигандные системы.



Полученные соединения проявляют высокую каталитическую активность, продуктивность и селективность в реакции межмолекулярного гидрофосфинирования стирола фенилфосфином с высокими значениями TON и TOF вплоть до 0.04% загрузки катализатора.



Работа выполнена при поддержке РФФИ (12-03-93109-НЦНИЛ), гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-5702.2015.3)

1. I. V. Basalov, S.-C. Roşca, D. M. Lyubov, A. N. Selikhov, G. K. Fukin, Y. Sarazin, J.-F. Carpentier, A. A. Trifonov, *Inorg. Chem*, **2014**, *53*, 1654-1661.
2. I. V. Basalov, V. Dorcet, G. K. Fukin, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, A. A. Trifonov, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6033 – 6036

Взаимодействие металациклокумуленовых комплексов металлоценов IVБ группы с нитрилами и *N*-бензилиденанилином

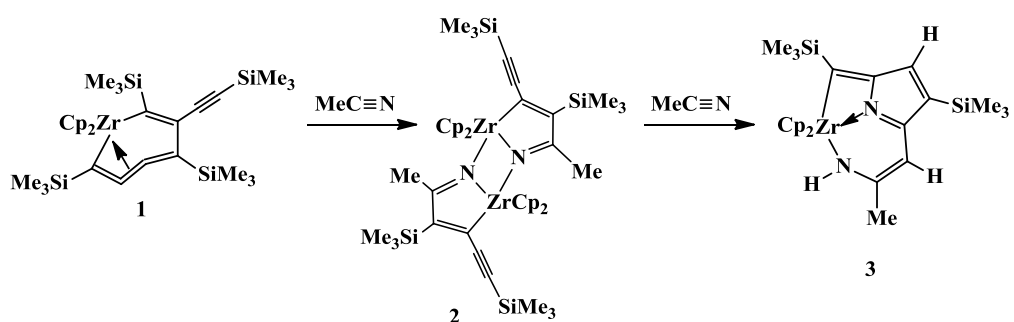
В.С. Богданов, М.В. Андреев, В.В. Бурлаков

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

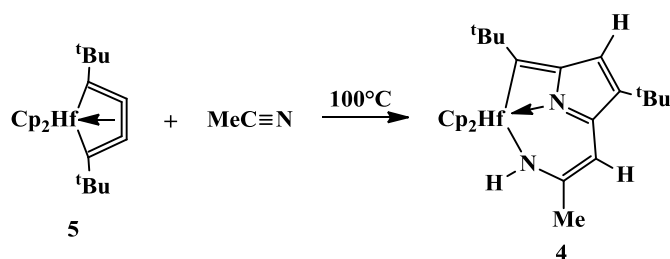
E-mail: novard@mail.ru

Металациклические производные металлоценов IVБ группы представляют собой важный класс соединений, широко используемый в синтезе и катализе. Особенно интересны пяти- и семичленные металациклокумуленовые комплексы металлов IVБ группы (см. напр. [1, 2]). Ранее мы показали, что эти цирконациклокумулены способны реагировать с ацетиленами с образованием новых семичленных цирконациклокумуленовых комплексов [2]. В настоящей работе сообщается о реакциях вышеуказанных металациклокумуленов с нитрилами и *N*-бензилиденанилином [3].

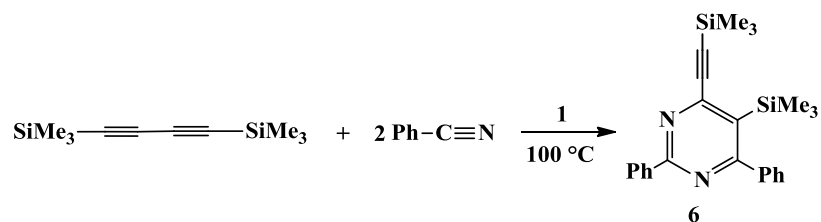
Мы нашли, что при взаимодействии семичленного цирконациклокумуленового комплекса **1** с эквимольным количеством ацетонитрила при 100°C получается димерный цирконаазациклопентадиеновый комплекс **2**, дальнейшее нагревание которого с избытком ацетонитрила при 100°C приводит к образованию трициклического комплекса **3**.



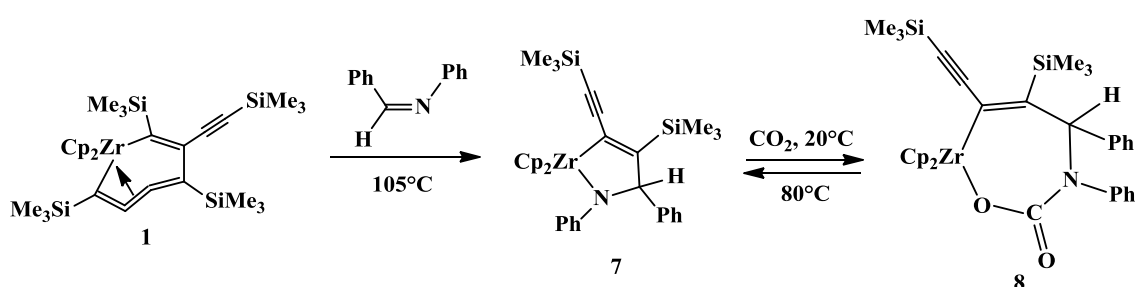
Аналогичный комплекс (**4**) был получен нагреванием при 100°C пятичленного гафнациклокумулена (**5**) с ацетонитрилом.



В отличие от ацетонитрила, взаимодействие бензонитрила с **1** приводит к образованию тетразамещенного пиримидина **6**, причем в присутствии избытка $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ эта реакция становится каталитической.



При взаимодействии **1** с *N*-бензилиденанилином происходит замещение одного из диацетиленовых фрагментов комплекса на *N*-бензилиденанилин и образуется цирконаазациклопентеновый металлацикл (**7**). Полученный **7** способен реагировать с углекислым газом при 20°C с образованием цирконациклооксазепинонового комплекса (**8**). Интересно, что эта реакция обратима и при 80°C соединение **8** теряет молекулу CO_2 , давая исходный комплекс **7**.



При протолизе **7** водой образуется ранее не описанный в литературе *N*-1-фенил-2,5-бис(триметилсилил)пент-2-ен-4-инанилин.

1. U. Rosenthal, V.V. Burlakov, M.A. Bach and T. Beweries. *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 719 (и приведенные там ссылки).
2. V.V. Burlakov, V.S. Bogdanov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, K. A. Lyssenko, I.V. Ananyev, U. Rosenthal and V.B. Shur. *Organometallics*, 2015, 34, 2471 (и приведенные там ссылки).
3. V.V. Burlakov, L. Becker, V.S. Bogdanov, M.V. Andreev, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, and U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 5304.

Синтез и изучение реакций каркасных перегруппировок металлокарборанов

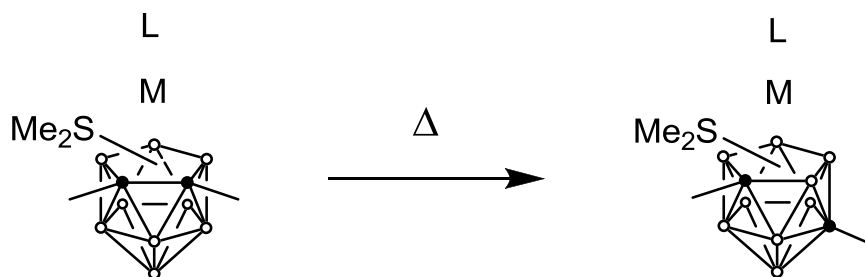
М. М. Виноградов, Ю. В. Нелюбина, В. В. Новиков, А. Р. Кудинов

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

E-mail: mmvngrdv@gmail.com

Металлокарбораны представляют значительный интерес из-за их разнообразной реакционной способности и необычного пространственного и электронного строения (трехмерной ароматичности). Одной из наиболее примечательных особенностей этого класса соединений является возможность протекания перегруппировок в металлокарборановом каркасе, которые приводят к изомерам с различным положением атомов металла или углерода. Несмотря на то, что на сегодняшний день известно достаточно много примеров перегруппировок в ряду металлокарборанов, эта информация имеет разрозненный характер, что затрудняет систематизацию и определение общих закономерностей протекания перегруппировок.

В настоящей работе нами был осуществлен направленный синтез серии родственных металлокарборановых комплексов на основе зарядкомпенсированных дикарболлид-анионов и проведено сравнительное изучение скоростей их термически инициируемых перегруппировок в контролируемых условиях.



Показано, что некоторые из полученных соединений вступают в реакцию уже при комнатной температуре, что является редким случаем низкотемпературных перегруппировок в ряду комплексов металлов с дикарболлид-анионами. Строение большинства соединений установлено с помощью рентгеноструктурного анализа. Установлено влияние природы атома металла, его лигандного окружения и положения заместителей в карборановом лиганде на скорость протекания реакций каркасных перегруппировок.

**Синтез N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$
взаимодействием PCl_5 и гексаметилдисилазана**

М.В. Горлов, А.С. Есин, Н.С. Бредов, В.В. Киреев

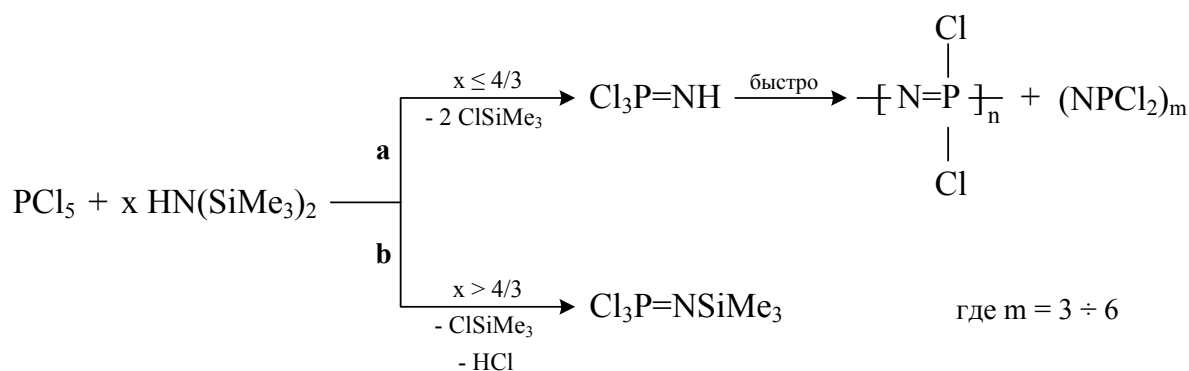
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

E-mail: mgorlov@muctr.ru

За последние два десятилетия проведено множество исследований по разработке новых методов синтеза полифосфазенов. Так в 1995 году Manners и соотр. показали, что фосфоранимин $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ может полимеризоваться при комнатной температуре по реакции живой катионной полимеризации в присутствии следовых количеств кислот Льюиса, таких как PCl_5 ¹. Данный подход обладает рядом преимуществ по сравнению с широко применяемым методом термической полимеризации гексахлорциклотрифосфазена, т.к. позволяет вести процесс при комнатной температуре и регулировать молекулярно-массовые характеристики образующегося полидихлорфосфазена². Однако, необходимым условием для широкого применения указанного способа является доступность исходного фосфоранимина.

В существующих способах синтеза мономера $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ в качестве исходного реагента применяются промышленно труднодоступные $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ или $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ ³⁻⁵, как правило, получаемые в лаборатории из гексаметилдисилазана $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ (ГМДС).

Нами разработана методика получения фосфоранимина непосредственным взаимодействием широкодоступного ГМДС с PCl_5 в дихлорметане, хлороформе и хлорбензоле. Образование целевого $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ становится возможным в присутствии избытка силазана, который выступает одновременно как реагент и акцептор выделяющегося в процессе реакции гидрохлорида. Необходимым условием для синтеза фосфоранимина с высоким выходом является ингибирование побочной реакции его полимеризации под действием исходного PCl_5 , интенсивно протекающей даже при комнатной температуре.



Проведение синтеза без предварительного растворения PCl_5 , т.е. гетерогенно, с точным контролем температурного режима процесса позволило поддерживать необходимый избыток силазана в системе вплоть до завершения процесса и минимизировать вероятность протекания полимеризации фосфоранимина. Кроме того, были существенно сокращены объем используемого растворителя и продолжительность реакции. Выход фосфоранимина по предлагаемой методике составляет не менее 55%. Полученное соединение охарактеризовано методами ^1H , ^{31}P и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

1. Honeyman, C. H.; Manners, I.; Morrissey, C. T.; Allcock, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7035-7036.
2. Allcock, H. R.; Crane, C. A.; Morrissey, C. T.; Nelson, J. M.; Reeves, S. D.; Honeyman, C. H.; Manners, I. *Macromolecules*. **1996**, *29*, 7740.
3. Honeyman, C. H.; Lough, A. J.; Manners, I. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2988.
4. Allcock, H. R.; Crane, C. A.; Morrissey, C. T.; Olshavsky, M. A. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 280.
5. Wang, B.; Rivard, E.; Manners, I. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1690-1691.

Получение мультиблок-сополимеров путем межцепного обмена по реакции кросс-метатезиса

Ю.И.Денисова, А.Д. Литманович, М.Л. Грингольд, Л.Б. Кренцель,

Г.А. Шандрюк, Я.В. Кудрявцев, Е.Ш. Финкельштейн

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

E-mail: denisova@ips.ac.ru

Метатезисная полимеризация олефинов – быстро развивающаяся область химии полимеров. Привлекательной особенностью метатезиса является возможность с его помощью собирать из простых объектов сложные молекулы и модифицировать их. Современные катализаторы, карбеновые комплексы ряда переходных металлов (Mo, Re, W или Ru), отличаются высокой активностью, нетребовательны к большинству функциональных групп, что позволяет вовлекать в реакцию практически любые органические молекулы [1]. Их способность вести живую полимеризацию обеспечивает возможность построения блок-, привитых и других сополимеров сложной архитектуры.

На сегодняшний день существует ряд промышленных процессов, основанных на реакции метатезиса разнообразных олефинов: синтез этилена и бутилена-2 высокой чистоты метатезисом пропилена (“Philips–Triolefin”, Канада), получение высших олефинов, которые используются при синтезе моющих средств (SHOP “Shell High Olefin Process - SHOP”), промышленный выпуск полинорборнена под маркой “Norsorex” (“CdF Chimie”, ORKEM), обладающего вибропоглощающими и адсорбционными свойствами.

В настоящее время несколько международных групп занимаются разработкой различных типов реакции метатезиса: кросс-метатезис, ADMET, ROMP, RCM и другие. Однако межцепной метатезис между полимерами практически не изучен. Имеются лишь единичные публикации, посвященные этой проблеме, которые показывают, что в полимерный кросс-метатезис могут быть вовлечены ненасыщенные гомополимеры, получаемые разными методами [2,3].

Нами впервые было показано, что полимерным кросс-метатезисом довольно просто получить сополимеры, которые трудно или невозможно получить сометатезисом мономеров [4].

Согласно литературным данным, сополимеризация норборнена и циклооктена в присутствии катализатора Граббса 1-го поколения невозможна из-за существенно разной активности мономеров. Предложенный нами подход дает возможность получать соответствующий сополимер, не прибегая к сложным структурным модификациям катализатора.

Нами разработан синтез статистических мультиблок-сополимеров норборнена и циклооктена по реакции кросс-метатезиса между полинорборненом и полициклооктеном в присутствии коммерчески доступного катализатора Граббса 1-го поколения [4]. Выделены и охарактеризованы новые мультиблок-сополимеры. Подробно изучены процессы, протекающие в реакционной смеси. С помощью метода ЯМР-спектроскопии исследованы превращения активных центров Ru-карбеновых комплексов в ходе реакции. Определена последовательность и константы скорости отдельных стадий. Это позволяет предсказывать строение цепи и дает возможность регулировать свойства получаемых мультиблок-сополимеров. [5]. Полученные результаты позволяют разработать стратегию синтеза различных групп сополимеров, используя функциональные группы обеспечивающие такие свойства, как память формы, самозаживление и др.. Нам удалось расширить знания о полимерном метатезисе и показать, что модификация полимеров путем межцепного обмена по реакции кросс-метатезиса дает возможность получать статистические мультиблок-сополимеры с различным строением цепи, а, следовательно, и различными свойствами.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-7525.2015.3).

1. Ed. by K. Grela, *Olefin Metathesis: Theory and Practice*, Wiley: USA, 2014.
2. H. Otsuka, T. Muta, M. Sakada, T. Maeda, A. Takahara, *Chem. Commun.* **2009**, 9, 1073.
3. T. Maeda, Sh. Kamimura, T. Ohishi, A. Takahara, H. Otsuka, *Polymer*. **2014**, 55, 6245.
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. Yu.I. Denisova, M. L. Gringolts, G. A. Shandryuk, L. B. Krentsel, D. Litmanovich, E. Sh. Finkelshtein, Y. V. Kudryavtsev submitted to *Beilst. J. Org. Chem.*

Сорбенты для водоподготовки на основе отработанных ионообменных смол

Е. В. Иканина, В. Ф. Марков

Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н.Ельцина, ikael@yandex.ru

Производственные стоки содержат тяжелые цветные металлы в концентрациях, в несколько раз превышающих ПДК. Методы реагентной обработки воды с помощью коагулянтов и извести безнадежно устарели, хотя их еще продолжают эксплуатировать¹. Сорбционный метод – один из самых перспективных, но большинство ионообменных смол, за исключением дорогостоящих, не избирательны, что осложняет очистку стоков, имеющих, как правило, сложный химический состав. Особенно часто приходится сталкиваться с проблемой извлечения цветных металлов из железосодержащих стоков, так как железо – один из самых распространенных элементов. Ионообменные смолы в таком случае отравляются железом, и принято считать, что они уже не проявляют сорбционных свойств и подлежат либо регенерации, либо утилизации.

Мы доказали обратное, синтезировав сорбенты, селективные к тяжелым цветным металлам, из насыщенных железом (III) ионообменных смол^{2,3}. Синтез сорбентов проводился в динамических условиях при комнатной температуре и включал в себя следующие основные этапы:

- 1) подготовку смолы и загрузку в сорбционную колонку,
- 2) насыщение смолы железом (III) путем сорбции из растворов солей,
- 3) промывку смолы водой от остатков соли железа,
- 4) обработку насыщенной смолы раствором щелочи,
- 5) промывку готового сорбента водой до pH 7-8.

Были определены структурно-сорбционные характеристики полученных сорбентов: емкость по тяжелым металлам достигает 11 мг-экв/г, рабочий диапазон pH 3-14, удельная поверхность 583 м²/г. Методом растровой электронной микроскопии и рентгеноспектральным микроанализом установлено, что содержание фазы железа (III) в составе сорбентов составляет 15-17 масс.% и она наноразмерная. Поры ионообменной смолы, представляющей собой органический

сополимер, играют для частиц железа (III) роль нанореакторов.

Установлено также, что сорбенты обладают выраженной селективностью к тяжелым цветным металлам, например, их емкость по меди (II) в присутствии ионов натрия, калия и кальция до 2.5 раз превышает емкость широко применяемого в промышленности катионита КУ-2×8.

Полученные нами данные свидетельствуют о возможности эффективного вторичного использования отработанных ионообменных смол для очистки стоков от тяжелых цветных металлов.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов на 2015-2017 г.г.

1. Е. В. Иканина, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева, *Вода: химия и экология*. **2011**, 9, 39.

2. В. Ф. Марков, Е. В. Иканина, Л. Н. Маскаева, *Сорбционные и хроматографические процессы*. **2010**, 10, 830.

3. Е. В. Иканина, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева, *Бутлеровские сообщения*. **2010**, 22, 16.

Реакция Радзишевского для цианэтилированных бензоморфолина и фенотиазина, перегруппировка Гофмана на основе полученных амидов

Исаев А.Ю.

Тюменский государственный университет

Email: aleksey_u_isaev@mail.ru

Известно, что целый ряд производных бензоксазинов и фенотиазинов обладает фармакологической активностью [1]. В то же время некоторые реакции замещенных оксазинов и тиазинов недостаточно изучены. К ним относятся реакции нуклеофильного присоединения гетероциклов такого типа к активированным углерод-углеродным связям, а также превращения функциональных групп в заместителях при атоме азота.

Была изучена реакция цианэтилирования бензоморфолина (I) и фенотиазина (II), восстановления соответствующих нитрилов и их превращения в реакции Радзишевского и перегруппировке Гофмана, согласно схеме:

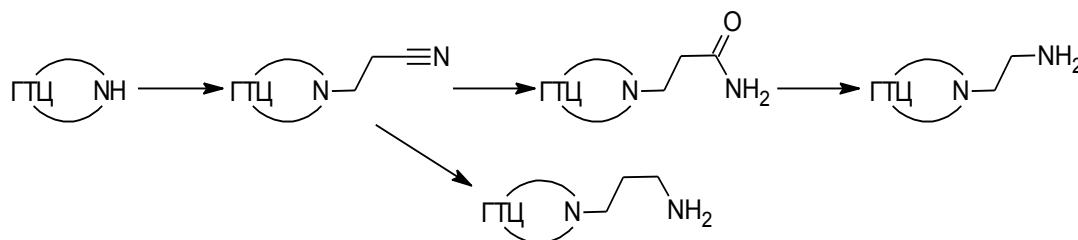


Схема. Превращения цианэтилированных гетероциклов
где ГТЦ: бензоморфолин, фенотиазин.

Для достижения данной цели было решено несколько задач: синтез исходных гетероциклов; цианэтилирование I и II; восстановление полученных нитрилов; изучение поведения N-(β-цианэтил)бензоморфолина (III) и N-(β-цианэтил)фенотиазина (IV) в условиях реакции Радзишевского; исследование перегруппировки соответствующих амидов по Гофману.

Проведение цианэтилирования в условиях межфазного катализа с использованием гидроксида тетрабутиламмония [2] позволило получить III с выходом до 69% и IV с выходом 64% [3-4].

Установлено, что III хорошо восстанавливается в системе NaBH₄/CoCl₂ в метаноле, с выходом N-(3-аминопропил)бензоморфолина (V) до 70%. Несколько

хуже протекает его восстановление другими реагентами, а восстановить **IV** не удалось ни в одной из использованных систем [5-7]. Происходила деструкция соединения **IV** различной степени, увеличивающаяся с ростом основных свойств восстановительной системы.

В отличие от восстановления, гидролиз **III** и **IV** в условиях реакции Радзишевского [8] протекает достаточно гладко с образованием ожидаемых амидов 3-(бензоморфолино)пропановой (**V**) и 3-(фенотиазинил-10)пропановой (**VI**) кислот с выходом 50% и 70% соответственно, несмотря на использование оснований.

Кроме этого было изучено поведение **VI** в условиях перегруппировки Гофмана [9]. Одним из основных продуктов превращения амида, наряду с фенотиозином, оказался нитрил с укороченной на одну метиленовую группу углеродной цепью: (фенотиазинил-10)ацетонитрил (**VII**).

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. 15-е изд. М.: Новая Волна. 2005. 187 с.
2. Mark T. Tierney, Mark W. Grinstaff // *Org. Lett.* 2000. V. 2. N. 22. P. 3413–3416.
3. Дюмаева И. В. Синтез и свойства нитрилов, координированных d-элементами, в реакциях присоединения, замещения и диенового синтеза. Автореф. дис. д. х. н. Москва: Московский гос. текстильный ун-т им. А.Н. Косыгина. 2010. 45 с.
4. Лопатинский В.П., Шехирев Ю.П., Сутягин В.М. // *Методы получения химических реактивов и препаратов.* Вып. 22. М.: ИРЕА. 1970. С. 47-49.
5. Shankare Gowda, D.Channe Gowda // *Tetrahedron.* 2002. V. 58. N. 11. P. 2211-2213
6. J. Osby, S. Heinzman, B. Ganem. // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. N 1. P. 67-72.
7. T. Satoh, S. Suzuki. // *Tetrahedron Letters.* 1969. V. 10. N. 52. P. 4555-4558.
8. S. Cacchi, D. Misiti, F. La Torre // *Synthesis.* – 1980. – N. 3. – P. 243-244.
9. Уэлис Э.С., Лэн Дж. Ф. Реакция Гофмана // *Органические реакции.* – М., 1951. – сб. 3. – С. 255-292.

Изучение процесса электрополимеризации порфина магния спектроэлектрохимическим методом

О. И. Истакова, Д. В. Конев, М. А. Воротынцев

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева.

E-mail: oistakova@gmail.com

Электроактивные материалы, получаемые путем введения порфиринового макроцикла в состав пленки сопряженного полимера в виде противоиона или его ковалентным связыванием, представляют большой практический интерес в силу сочетания ценных качеств проводящего полимера и каталитически активного центра MeN₄. Недавно был разработан высокоэффективный метод синтеза незамещенного порфирина – порфина магния MgP [1], благодаря чему впервые были получены гомополимеры порфина магния pMgP с оригинальными оптическими и электрическими свойствами [2], затем на их основе и другие полипорфины и полиметаллопорфины. Такие материалы, построенные только из порфиновых звеньев, представляют собой сопряженные полимеры, имеющие большие перспективы применения в электрокатализе и фотокатализе, в качестве сенсоров, фотоэлектрических преобразователей.

Углубленное изучение механизма синтеза пленки pMgP, а в особенности, установление количества отбираемых электронов у молекулы мономера в процессе электрополимеризации, представляет большой практический интерес, поскольку стехиометрически связано с количеством связей между мономерными блоками, т.е. дает возможность непосредственно определить этот важный структурный параметр полимерного материала.

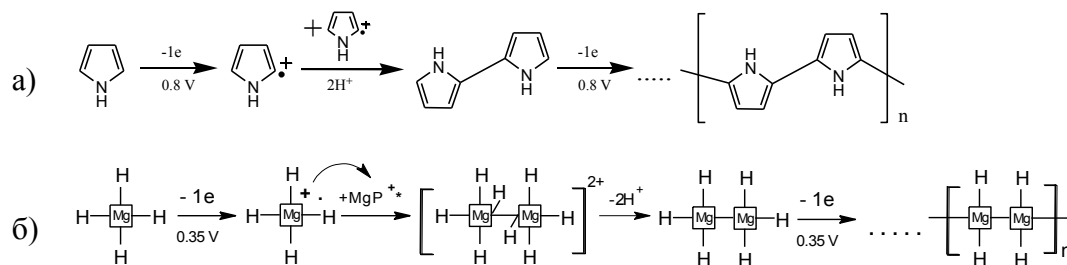


Рис. 1. Схема образования полимера в процессе электрополимеризации пиррола (а)
и порфина магния (б)

Количество электронов, затраченных на окисление молекулы мономера в расчете на одну мономерную единицу, является редокс-эквивалентом MgP в

реакции электрополимеризации (рис.1б). Целью настоящей работы являлось определение редокс-эквивалента MgP (а также Pu в качестве модельной системы (рис.1а)) спектроэлектрохимическим методом, основанным на сопоставлении количества пропущенного через цепь заряда с убылью количества мономера в растворе.

Спектры поглощения раствора и зависимость тока полимеризации от времени регистрировали одновременно. Затем каждому измеренному спектру ставилась в соответствие величина пропущенного заряда, полученная интегрированием хроноамперограммы от начального момента времени до момента измерения соответствующего спектра. Далее была применена оригинальная математическая обработка спектральных данных, позволившая отделить вклад мономера MgP в суммарное поглощение от вклада растворимых продуктов его окисления (в основном, его димера).

В результате была установлена величина редокс-эквивалента Pu, составляющая $2,5 \pm 0,1$ электрона на звено, и редокс-эквивалента MgP, составляющая $2,3 \pm 0,1$ электрона на звено. На основании полученных данных сделаны выводы о молекулярных структурах исследуемых сопряженных полимеров. Полученные данные были сопоставлены с результатами, полученными методом электрохимического пьезокварцевого микровзвешивания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-13-01244).

Список литературы

1. Dogutan D. K., Ptaszek M., Lindsey J. S. Direct synthesis of magnesium porphine via 1-formyldipyrromethane // J. Org. Chem. 2007. Vol. 72. № 13. P. 5008-5011.
2. Vorotyntsev M. A., Konev D. V., Devillers C. H. Magnesium (II) polyporphine: The first electron-conducting polymer with directly linked unsubstituted porphyrin units obtained by electrooxidation at a very low potential // Electrochim. Acta. 2010. Vol. 55. № 22. P. 6703-6714.

Разработка новых полимерных материалов

для высокоэффективных светоизлучающих диодов синего свечения

В. С. Каплин, О. Ю. Антонова, С. И. Позин*, С. Л. Дзвонковский

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

E-mail: piroklas@mail.ru;

**Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина*

Светоизлучающие вещества – это технологические материалы, без которых трудно представить современные устройства микроэлектроники. В настоящее время во всех цифровых экранах используются неорганические электролюминесцентные вещества. Изготовление оптических устройств на их основе довольно дорого и трудоёмко, в связи с чем актуальным представляется замена неорганических материалов органическими. При этом наибольший интерес проявляется к высокомолекулярным органическим соединениям из-за их устойчивости, относительной простоты получения и удобства в обработке.

Для большинства областей свечения уже созданы стабильно работающие устройства, но органические светоизлучающие диоды (OLED) синего свечения в своём роде уникальны [1], поскольку только ароматические соединения, такие как полифлуорен, обладают люминесценцией в синей области. Однако полифлуорен может быстро окисляться, и устройство теряет синий цвет.

В нашей лаборатории Ni^0 -катализируемой поликонденсацией был синтезирован разветвлённый полифенилен – поли(1,3,5-трисфенилбензол-4,4',4''-триил) который показал высокий квантовый выход люминесценции в растворе (почти 100% при измерении относительно хининсульфата) [2, 3]. Однако квантовый выход люминесценции в твердом состоянии и квантовый выход электролюминесценции не велики. Это может быть связано с низкой подвижностью носителей заряда. Опираясь на литературные данные, для повышения подвижности носителей заряда мы решили модифицировать разветвлённый полифенилен, вводя в полисопряжённую матрицу гетероатомы, например атомы азота, которые, обладая электронодонорными свойствами, должны обеспечивать дырочную проводимость. Для этого мы провели совместную поликонденсацию 1,3,5-трис-бромфенилбензола и трис-бромфениламина и синтезировали ряд образцов с различными соотношениями этих реагентов. Для

полученных образцов сняты спектры поглощения и фотолюминесценции и рассчитаны квантовые выходы люминесценции.

№ п/ п	Шифр образца	Содержание		Квантов ый выход, %	Положение максимумов на спектрах фотолюминесценции, <i>нм</i>
		фенилбензол ных блоков, % <i>мольн.</i>	фениламинн ых блоков, % <i>мольн.</i>		
1	ПВО- Б100	100	0	99	362
2	ПВО- Б90/А10	90	10	97	362; 378
3	ПВО- Б70/А30	70	30	90	362; 378; 441,06
4	ПВО- Б50/А50	50	50	75	362; 379,07; 448,93
5	ПВО- А100	0	100	45	362; 379,07; 451,06

Из таблицы видно, что при соотношении исходных реагентов до 50/50 % квантовый выход люминесценции остаётся достаточно высоким. В спектрах азотсодержащего полимера появляются дополнительные максимумы в сторону больших длин волн.

В продолжение настоящей работы планируется синтез материала с выбранным соотношением фенилбензольных и фениламинных блоков методом поликонденсации по реакции Сузуки и его более глубокое исследование, а также изучение электролюминесценции.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 15–53–78042.

1. Chang-Gua Zhen, John Kieffer *et al.* / *J. Advanced Functional Materials*. Feb. 22, 2011. V. 21. Issue 4. P. 699-707.
2. I. A. Khotina, O. E. Shmakova *et al.* / *Macromolecules*. 2003. V. 36. P.8353.
3. Irina A. Khotina, Roberto Consonni *et al.* / *European Polymer Journal*. 2013. V. 49 P. 4224–4237.

Синтез аморфного полимера перфторпропилвинилового эфира при высоких давлениях.

А. А. Жаров,^{a*} И.Б. Коновалова, Е. В. Полунин.

*^aИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский пр., 47.*

Факс: ().....E-mail: zharov@ioc.ac.ru

В настоящей работе приводятся результаты синтеза высокомолекулярного полимера ПФПВЭ путем полимеризации, инициированной радикальным инициатором и термической полимеризации, выполненной при высоких давлениях. Полученный полимер продукты анализировался методами ГЖХ, ИК-, ЯМР- F^{19} -спектроскопии и рентгенокопии. В области давлений 800 - 1200 МПа и температур до 180°C ПФПВЭ полимеризуется как в присутствии радикального инициатора пероксида перфтор п-толуиловой кислоты, кислорода, так и термически, давая высокомолекулярный полимер с выходом свыше 80%. Характеристическая вязкость полимера может достигать 0,8 дл/г.

Следует заметить, что, в случае введения в реакционную смесь кислорода при малых его концентрациях, скорость полимеризации и характеристическая вязкость полимера резко снижаются. По этой причине для получения воспроизводимых кинетических результатов, мономер для исследования кинетики и механизма полимеризации не должен содержать даже следов кислорода. Скорость полимеризации возрастает с давлением и температурой. При полимеризации побочным процессом является димеризация. При температуре 80 °C она составляет примерно 3%. В присутствии инициатора свыше 85°C выход полимера и его характеристическая вязкость падают, а при 90 °C полимеризация практически прекращается, что вызвано ускоренным распадом пероксида. При термическом инициировании полимеризация фактически прекращается при 190°C. В продуктах реакции при этом обнаружен димер, количество которого измеряется десятками процентов.

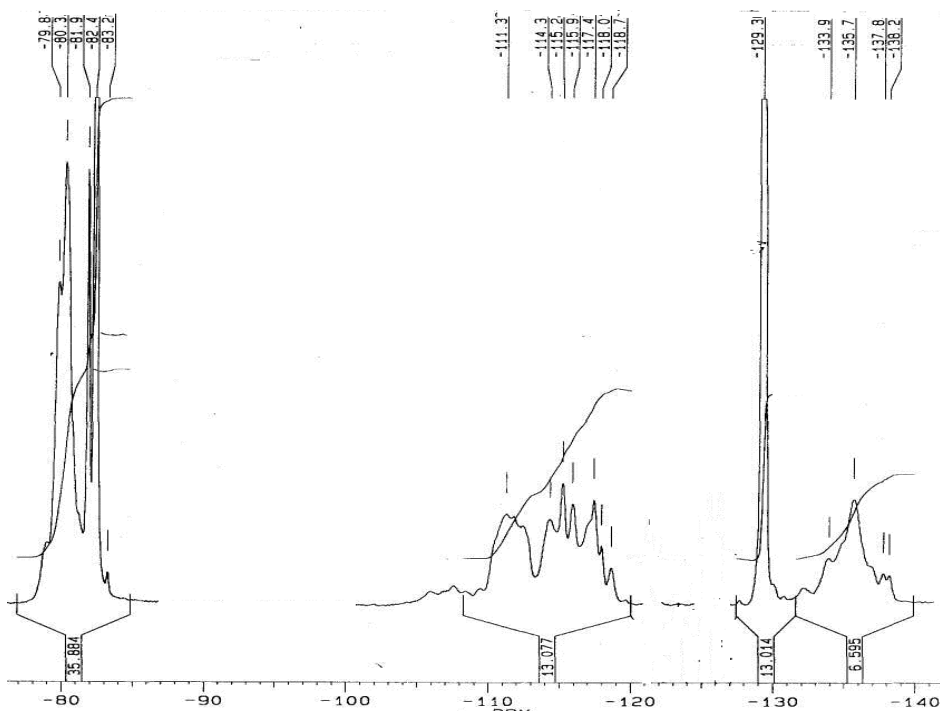
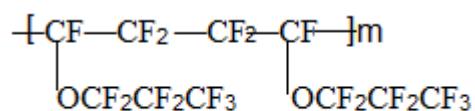
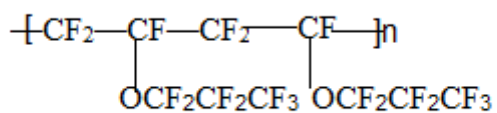


Рис. 1. ЯМР ^{19}F – спектр полиперфторпропилвинилового эфира. Полимер получен с инициатором при 1000 МПа, 80 °С.

В спектре ЯМР ^{19}F полученного полимера (рис. 2) сигналы находятся в областях -82 м.д. (область CF_3 группы), -111— -116 м.д.(область CF_2 группы), -130 м.д. (область CF_2 группы), -82,5 м.д. (область OCF_2 группы), -136 м.д. (область CF группы).

сигналы в области -111— -112 м.д. свидетельствуют о присоединении радикала к мономеру по типу «голова к хвосту», а в области -113—-116 м.д. – о присоединении радикала к мономеру по типу «голова к голове», «хвост к хвосту»⁶.

По данным ЯМР- спектра можно заключить, что 40-50% полимерной цепи состоит из звеньев, образованных голова к голове и голова к хвосту, и строение полимера можно описать формулами:



Модель адсорбции метиленового синего на полтитанате калия

А.В. Косарев, А.В. Гороховский, Е.В. Третьяченко, Д.С. Ковалева

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

E-mail: aleteia@inbox.ru

В настоящее время каталитические процессы приобретают всю большую роль в решении проблемы очистки сточных вод. Одним из наиболее эффективных физико-химических методов является фотокатализ с применением полупроводниковых компонентов на основе полтитанатов калия (ПТК). Они сочетают в себе свойства высокоэффективных адсорбентов и катализаторов фоторазложения соединений органической и неорганической природы¹.

Нами разработаны математические модели, описывающие следующие характеристики фотокатализаторов на основе ПТК по отношению к удалению красителя метиленового синего из промышленных сточных вод.

Уравнение диффузии молекулы метиленового синего в структуре ПТК можно представить следующим образом:

$$\frac{\partial c(\lambda, t)}{\partial t} = D \frac{1}{\lambda} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\lambda \frac{\partial c(\lambda, t)}{\partial \lambda} \right), \quad (1)$$

где D -коэффициент диффузии, λ - длина диффузионного пути, $c(\lambda, t)$ – концентрация диффундирующего красителя.

Выражение для константы k_a скорости адсорбции имеет вид:

$$k_a = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{c_0 - c_k}{c_0} \right), \quad (2)$$

где τ – среднее время процесса адсорбции, c_0 – начальная концентрация адсорбтива, c_n и c_k – начальная и конечная концентрация адсорбтива соответственно. Выражение, описывающее зависимость изменения Δc концентрации красителя в водной макрофазе, имеет вид:

$$\Delta c = \frac{c_0 \Delta c_{\min}}{c_0 - c_0 \exp(-k_a t) + \Delta c_{\min} \exp(-k_a t)}, \quad (3)$$

где Δc_{\min} – минимальное значение величины Δc , в условиях заполнения всех адсорбционных центров ПТК.

Скорость окисления красителя на поверхностных гидроксилах ПТК может быть выражена следующим образом:

$$-\frac{d[MC]}{dt} = \phi_{ox}(J_0)_m [O_2][MC]\Theta(O_2)\Theta(MC), \quad (4)$$

где $[O_2]$ и $[MC]$ – равновесные концентрации кислорода и красителя в растворе; $\Theta(O_2)$ и $\Theta(MC)$ – доли поверхности ПТК, занятые кислородом и красителем соответственно, ϕ_{ox} – квантовая эффективность процесса окисления посредством образования заряда на красителе, $(J_0)_m$ – интенсивность излучения.

Коэффициент к защитного действия представляет собой величину:

$$k = \frac{\Gamma_{\infty} \Delta \Omega}{vc_0}, \quad (5)$$

где Γ_{∞} – величина предельной адсорбции, $\Delta \Omega$ – площадь поверхности адсорбента, v – скорость потока.

Тогда минимальная масса m_{\min} и стоимость C очистки взаимосвязаны следующим образом:

$$C = m_{\min} C_0 = \frac{v(c_n - c_k) + \gamma}{\Gamma_{\infty}} C_0, \quad (6)$$

где C_0 – стоимость 1 кг адсорбента.

Полученные результаты являются теоретической основой применения основе ПТК в качестве высокоэффективных средств очистки промышленных сточных вод на основе сочетания адсорбционных, диффузионных и фотокаталитических свойств. Высокая эффективность и низкая стоимость данных систем очистки обуславливает их важную роль в устойчивом развитии промышленных экосистем.

1. G. Duca, *Homogeneous Catalysis with Metal Complexes Springer Series in Chemical Physics*, **2012**, 102, 351

Реологический анализ отверждения олигомерной смолы ЭД-20

Косарев А.В.

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

E-mail: aleteia@inbox.ru

Реология отверждающейся олигомерной системы является источником важной информации о технологии синтеза сетчатых полимеров и композитов на их основе. Принципиальными при этом являются данные об изменении вязкости таких систем в условиях отверждения. Наша работа посвящена учету структурного фактора в модели, описывающей изменение вязкости олигомерной смолы в ходе отверждения. Нами проведены эксперименты по определению вида зависимости степени отверждения олигомерной смолы как функции от времени. В качестве объекта исследования была выбрана смола ЭД-20 (ТУ 2252-003-62517430-01, ООО «Экоклас»), в качестве отвердителя – полиэтиленполиамин (ПЭПА). Величину степени отверждения x рассчитывали как массовую долю смолы, образовавшей сетчатую нерастворимую структуру, относительно начальной массы смолы.

Зависимость степени отверждения x от времени представлена на рис. 1. Определим порядок и константу скорости процесса отверждения смолы ЭД-20 в рассматриваемом диапазоне температур в рамках классического закона действующих масс. Значения константы скорости и порядка реакции в рассматриваемом температурном интервале приведены в табл. 1.

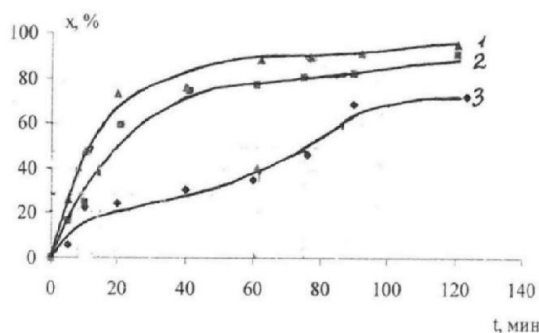


Рис. 1 Зависимость степени отверждения x смолы ЭД-20 от продолжительности отверждения (1-50 °C, 2- 40 °C, 3 - 30°C).

Как видно из табл. 1, при увеличении температуры реакция отверждения приближается к процессам первого порядка. Увеличение кинетических параметров процесса (порядка реакции и константы скорости) при возрастании температуры объясняется повышением доли активных молекул в реакционной системе. В связи с этим представляется интересной оценка энергии активации $E_{\text{акт}}$ процесса отверждения.

Табл. 1 Значения константы скорости и порядка реакции отверждения смолы ЭД-20 в температурном интервале 30÷50 °С

Температура отверждения	n	$k \cdot 10^4$
50°С	0,77	11,905
40°С	0,70	6,251
30°С	0,62	2,083

Наблюдаемое снижение энергии активации в ходе отверждения объясняется переходом диффузионной фазы этого процесса в кинетическую. Нами показано, что отношение объемных долей полимерной фазы в момент времени t и в момент гелеобразования τ может быть представлено соотношением:

$$\frac{\varphi_t}{\varphi_\tau} = \frac{x_t}{x_\tau} \quad (1)$$

В соответствии с теорией Чонга¹, мы показали, что выражение для вязкости отверждающейся системы как функции структурных параметров (объема молекулы олигомерной смолы) и агрегационных характеристик (плотность, молярная масса смолы, степень конверсии в сшитый продукт) имеет вид:

$$\eta_t = \eta_0 \left(1 + \frac{1,25x_t \rho_{cm} V_{ol} N_A}{M_{cm} (1 - x_t/x_\tau)} \right)^2 \quad (2)$$

Нами показано, что зависимость вязкости отверждающейся олигомерной смолы от продолжительности процесса носит экстремальный характер, что объясняется изменением характера движения системы после достижения точки гелеобразования. Модель позволяет прогнозировать вязкость до точки гелеобразования и актуальна для решения задач химической технологии и полимерного материаловедения.

1. J.S. Chong, E.B. Christiansen, A.D. Baer *J. Appl. Polym. Sci.*, **1971**, 15. 2007.

Разработка нового поколения производных изониазида

В.Н. Куликов, Р.С. Никулин, А.Н. Родионов, Ю.А. Белоусов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

E-mail: kulikov_v_n@mail.ru

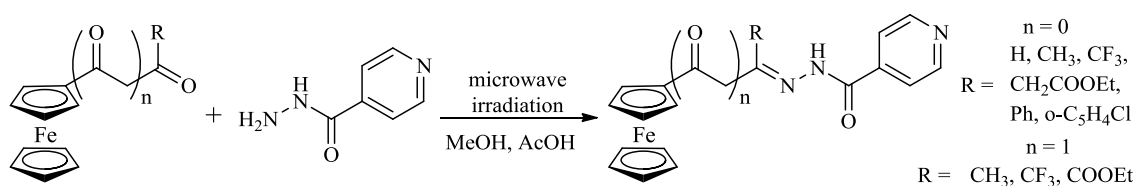
Туберкулёз – вызываемое группой бактерий *Mycobacterium tuberculosis* complex инфекционное заболевание, являющееся второй по значимости причиной смерти от какого-либо одного инфекционного агента.¹ Причины столь широкого распространения данного заболевания кроются в особенностях роста, строения, биохимии возбудителя и его взаимодействия с организмом-хозяином. Носителями *M. tuberculosis* являются треть населения планеты – представители всех стран, всех слоёв и всех профессий. При неблагоприятном внешнем воздействии и изменении внутренних факторов организма – ослаблении иммунной системы, гормональных нарушениях, отклонениях в гомеостазе и др. – носительство микобактерий может перейти в активную форму болезни.

Лечение туберкулёза обычными антибактериальными препаратами невозможно из-за наличия у микобактерий чрезвычайно гидрофобной клеточной стенки, которую большинство антибиотиков не могут преодолеть. Но и к действующим препаратам довольно быстро вырабатывается устойчивость возбудителя из-за высокой частоты появления мутаций у микобактерий. В настоящее время одним из наиболее активных антимикобактериальных средств первого ряда является изониазид (гидразид изоникотиновой кислоты). Однако эффективность его применения снижается из-за всё большего распространения штаммов микобактерий с множественной лекарственной устойчивостью (МЛУ-ТБ). Поэтому, во-первых, при лечении туберкулёза всегда используется несколько препаратов и, во-вторых, необходим постоянный поиск новых противотуберкулёзных средств.

Для микобактерий характерны медленный рост и способность длительное время пребывать в макрофагах хозяина в покоящемся состоянии. Этим обусловлена большая длительность курсов лечения – 3-12 месяцев. Все современные противотуберкулёзные препараты обладают выраженными побочными эффектами, ярко проявляющимися при столь длительных курсах.²

Поэтому особое значение приобретает разработка безопасных для человека антимикобактериальных средств.

Известно, что гидразоны изониазида, в том числе и ферроценсодержащие, также проявляют антимикобактериальную активность, причём и в отношении устойчивых к изониазиду штаммов микобактерий.³ Для изучения её зависимости от структуры алкилиденового фрагмента синтезирован ряд ферроценсодержащих гидразонов конденсацией карбонильных производных ферроцена с гидразидом изоникотиновой кислоты:



Производные изониазида, как правило, демонстрируют высокую антимикобактериальную активность и действуют на устойчивые к изониазиду штаммы. В то же время, производным ферроцена свойственна высокая липофильность, что может облегчить прохождение клеточных стенок микобактерий, и низкая токсичность для человека и животных.^{4,5} Это позволяет ожидать от полученных соединений высокую активность в отношении МЛУ-ТБ и большую, чем у изониазида, терапевтическую широту.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 14-03-00980 и 14-03-31469).

1. 19-й доклад ВОЗ о глобальной борьбе с туберкулезом, **2014**.
2. Справочник лекарств РЛС [Электронный ресурс]: Справочник лекарств РЛС, режим доступа: <http://www.rlsnet.ru>, свободный.
3. G.M. Maguene, J. Jakhlala, M. Ladymana, A. Vallina, *et al.*, *Eur. J. Med. Chem.*, **2011**, 46, 31-38.
4. Жауэн Ж., Биометаллоорганическая химия (пер. с англ.), БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва, 2010, 494 с.
5. В. Н. Бабин, Ю. А. Белоусов, В. И. Борисов, В. В. Гуменюк, Ю. С. Некрасов, Л. А. Островская, И. К. Свиридова, Н. С. Сергеева, А. А. Сименел, Л. В. Снегур, *Изв. АН Сер. хим.*, **2014**, №11, 2405-2422.

Влияние характеристик поверхности и генезиса гематита на протекание процесса синтеза дифениловых эфиров в присутствии карбоната калия.

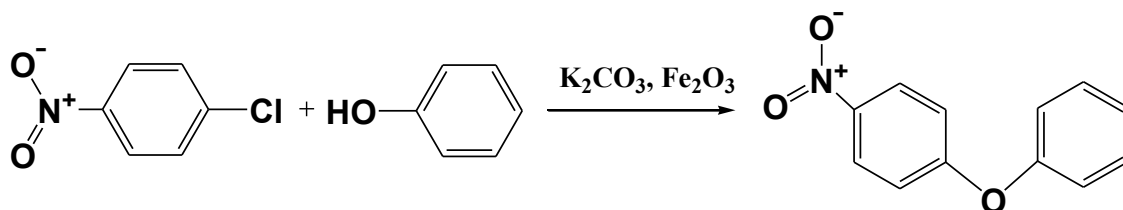
А. С. Люткин., Е.М. Волков

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

E-mail: andrewstudent@rambler.ru

Дифениловый эфир широко применяется в различных областях науки и техники [1]. Замещенные дифениловые эфиры получают из реакции *para*-нитрогалогенбензолов с феноксид-анионами, формируемыми *in situ* при взаимодействии фенола с карбонатом калия.

Нами было показано [2], что внесение оксида железа (III) (гематита) ускоряет процесс, причем наблюдаемый эффект зависит от способа получения гематита (оксиды железа (III) были получены из FeSO₄, Fe(OH)₂, FeCO₃ и соли Мора). Наибольшее влияние из рассмотренного набора на изучаемую реакцию оказывает оксид железа (III), полученный из сульфата железа и прошедший дополнительную механическую обработку.



Особенностью реализации рассмотренного процесса является его гетерофазность. Карбонат калия практически не растворим в апротонных диполярных растворителях, в которых обычно проводят синтез диарилловых эфиров. Параметры этой гетерофазной системы оказывает существенное влияние на скорость и полноту реализации процесса нуклеофильного замещения. Несмотря на различие объяснений роли поташа в процессе, по мнению авторов ряда работ [3-4], ключевая стадия процесса протекает на границе раздела фаз.

Нами было показано, что и в присутствии гематита ключевые процессы, включая взаимодействие с субстратом, протекают на поверхности твердой фазы. Предположительно это связано с тем, что оксид железа производит активацию карбоната калия, увеличивая его эффективность в процессе формирования феноксида за счет образования лабильных железосодержащих частиц на поверхности твердой фазы.

Протекание подобных процессов в значительной степени определяется локализацией реакционной зоны реагентов и поэтому важнейшее значение приобретает предыстория твердофазных образцов, поскольку последняя в значительной степени определяет характер поверхности и, соответственно, природу активных центров.

Для более детального установления природы и структуры реакционных центров образцов гематита с различным способом получения методом атомно-силовой микроскопии была изучена фактура их поверхности.

На основании полученных данных можно сделать заключение о размере элементов поверхности, способствующих наиболее эффективному промотированию процесса. По-видимому, при этом размере реализуется наибольшая площадь контакта гематита с карбонатом калия, обеспечивающего формирования лабильных наноразмерных структур, взаимодействующих затем с фенолом и образующих реакционноспособный металлоорганический комплекс.

1. Dong Hwi Kim, Chan Moon Chang, Jong Wook Park, Se Young Oh // *Ultramicroscopy*. 2008. 108. P. 1233.
2. Волков Е.М., Орлов В.Ю., Люткин А.С., Дворецкий Н.В. // *Изв. вузов. Хим. и хим. техн.* - 2012, том 55, вып. 4, с. 104.
3. Абрамов И.Г., Плахтинский В.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2002. Т. 45 вып. 1. С. 3.
4. Vlasov V.M., Khalfina I.A. *Book of Abst. Of Conf. "Reaction mechanisms and Organic Intermediates"*. S-Peterburg, 2001. 61.

Компьютерное моделирование структурообразования в растворах лецитина и желчной кислоты.

А.А. Маркина¹, В.А. Иванов¹, П.В. Комаров^{2,3}, А.Р.Хохлов¹, S.-H. Tung⁴

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва

²Институт элементоорганических соединений РАН, Москва,

³Тверской государственный университет, Тверь,

⁴National Taiwan University, Taipei (Taiwan)

E-mail: markina@polly.phys.msu.ru

В последнее время большое внимание уделяется проблеме самоорганизации биологических поверхностно-активных веществ, благодаря широкой области практического применения. Такие структуры могут быть использованы при изготовлении композитов со сложным мезоскопическим порядком, для направленной доставки лекарств и в других медицинских приложениях. Типичный представитель фосфолипидов - это фосфатидилхолин, представляющий собой цвиттерионный ПАВ, имеющий положительный заряд на холиновой группе и отрицательный на фосфатной группе. Фосфатидилхолин является необходимым для организма веществом, так как служит основным компонентом клеточной мембраны. В воде, как правило, фосфолипиды образуют бислой или везикулы. Желчные кислоты также являются амфифильными молекулами и играют важную роль в ряде физиологических процессов, таких как выведение избытков холестерина и эмульгирование жиров.

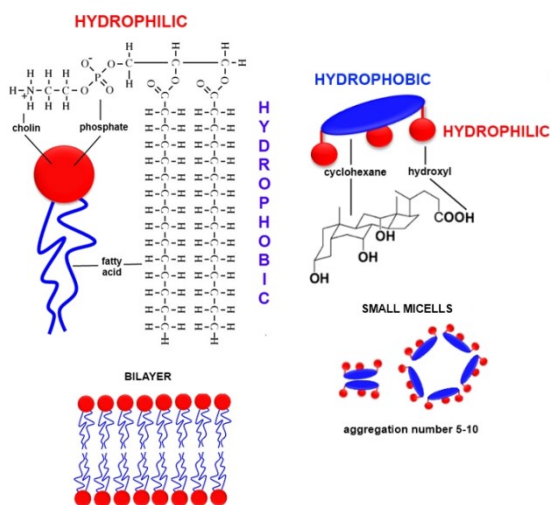


Рис. 1. Структура молекулы лецитина и желчи

Добавление солей желчных кислот в водный раствор лецитина индуцирует образование вытянутых структур, имеющих форму эллипсоидов и цилиндрических мицелл. В данной работе методами компьютерного моделирования был зафиксирован эффект влияния низкомолекулярной соли на изменение морфологии агрегатов лецитина и соли желчной кислоты. В зависимости от концентрации соли, а также от мольного соотношения лецитина и желчной кислоты мы наблюдали трансформацию эллипсоидальных и цилиндрических структур в длинные червеобразные мицеллы. Такие длинные гибкие червеобразные мицеллы могут вызвать экспериментально наблюдаемое повышение вязкости раствора лецитина [1].

Все расчеты мы выполнили с помощью метода диссипативной динамики частиц (DPD) [2] с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова. Мы использовали модифицированную нами программу DPDCHEM. Реализация программы основана на использовании алгоритма распараллеливания data-decomposition.

[1] Cheng C.-Y., Oh H., Wang T.-Y., Raghavan S.R., Tung S.-H. // *Langmuir* 2014. Vol. 30 P.10221.

[2] Groot R.D., Warren P.B. // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107. P. 4423.

Направленный синтез (Z)- и (E)-2-галогенвинилтеллуридов и дителлуридов на базе тетрагалогенидов теллура и ацетиленов

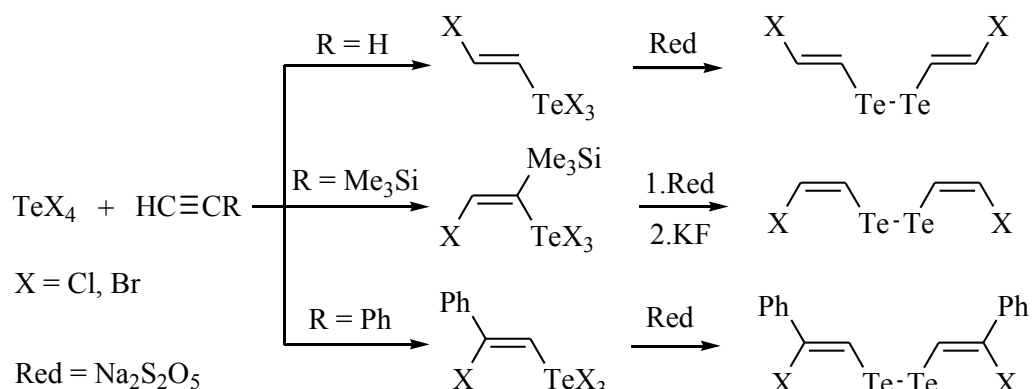
М. В. Мусалова, М. В. Мусалов, В. А. Панов, А. Г. Хабибулина,

В. А. Потапов, С. В. Амосова

Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, ул. Фаворского E-mail:
maria_musalova@irioch.irk.ru

Известно, что диорганилдителлуриды являются универсальными реагентами для введения органилтеллуридной группы в нуклеофильных, электрофильных или радикальных реакциях¹. Найдены теллуруорганические соединения с высокой биологической активностью, в том числе содержащие 2-галогенвинилтеллуридную группу².

Целью работы является стереоселективный синтез 2-галогенвинилтеллуридов и дителлуридов как (Z)-, так и (E)-строения на базе тетрагалогенидов теллура и ацетиленов. Нами впервые осуществлены реакции тетрахлорида и тетрабромид теллура с ацетиленом³. Реакции протекают стереоселективно как *анти*-присоединение и приводят к продуктам (E)-строения. Найдены условия, позволяющие селективно получать моно- или бис-аддукты, (E)-(2-галогенвинил)теллуриды или (E,E)-бис(2-галогенвинил)теллуриды.



Разработаны эффективные способы получения неизвестных ранее (E,E)-бис(2-галогенвинил)теллуридов и -дителлуридов с выходом до 98% восстановлением продуктов реакции тетрагалогенидов теллура с ацетиленом. Реакция тетрахлорида теллура с триметил(этинил)силаном протекает как *син*-присоединение с образованием (Z)-1-триметилсилил-2-хлорвинилтеллури-

трихлорида. Восстановление последнего метабисульфитом натрия приводит к (Z,Z) -бис(1-триметилсилил-2-хлорвинил)дителлуриду, десилилированием которого под действием KF получен неизвестный ранее (Z,Z) -бис(2-хлорвинил)дителлурид.

Впервые осуществлено стереоселективное присоединения TeBr_4 к фенилацетилену с образованием (Z) -2-бром-2-фенилвинилтеллур трибромида, восстановление которого приводит к (Z,Z) -бис(2-бром-2-фенилвинил)дителлуриду. Аналогичным образом синтезированы (Z,Z) -бис(2-хлор-2-фенилвинил)дителлурид и (Z,Z) -бис(2-хлор-1,2-дифенилвинил)дителлурид из TeCl_4 , фенилацетилена и дифенилацетилена.

Таким образом, на основе реакций тетрагалогенидов теллура с ацетиленами разработаны технологичные эффективные регио- и стереоселективные способы получения новых теллурурганических соединений, осуществлён направленный синтез бис(2-галогенвинил)дителлуридов (E,E) - и (Z,Z) -строения, которые являются важными исходными реагентами для стереоселективного введения в органические соединения 2-галогенвинилтеллуридной группы как (E) -, так и (Z) -конфигурации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-31911_мол_а).

1. N. Petraghani, H. A. Stefani, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1613.
2. E. R. T. Tiekink, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6390.
3. M. V. Musalova, V. A. Potapov, S. V. Amosova, *Molecules* **2012**, *17*, 5770.

Эффективные способы получения пропаргилселенидов и алленилтеллуридов на основе диорганилдихалькогенидов и пропаргилгалогенидов

М. В. Мусалов, В. А. Панов, М. В. Мусалова, С. А. Живетьева,

И. В. Шкурченко, В. А. Потапов, С. В. Амосова

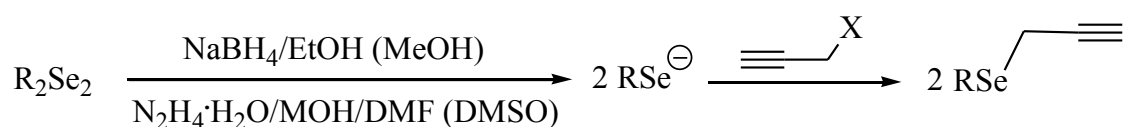
Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского СО РАН

Педагогический институт Иркутского государственного университета

E-mail: panov_v_a@irioch.irk.ru

Известные в литературе данные о пропаргилселенидах относятся, в основном, к арильным производным. Пропаргилфенилселенид используется в органическом синтезе для получения природных соединений¹. Вместе с тем, в литературе имеется мало сведений о синтезе простейших алкилпропаргилселенидов. Цель настоящей работы - разработка эффективных способов получения органилпропаргилселенидов и алленилорганилтеллуридов, в том числе ранее не известных, на основе диорганилдихалькогенидов и пропаргилгалогенидов.

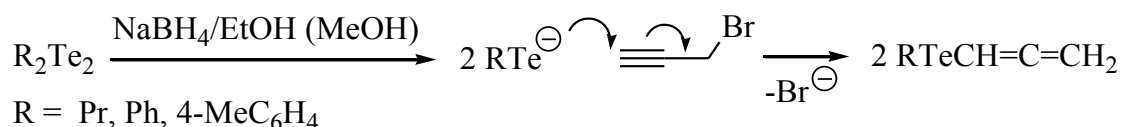
Нами разработаны эффективные способы получения органилпропаргилселенидов с высокими выходами (90-96%) из диорганилдиселенидов и пропаргилгалогенидов. Способы получения основаны на генерации из диорганилдиселенидов органилселенолат-анионов, которые вступают в реакцию нуклеофильного замещения с пропаргилгалогенидами. Генерация органилселенолат-анионов осуществляется в основно-восстановительных системах гидразингидрат - КОН (NaOH) - ДМФА (DMSO) или под действием боргидрида натрия в спиртах (этанол, метанол). Следует отметить, что метилпропаргилселенид и пропилпропаргилселенид ранее не были описаны в литературе.



R = Me, Pr, Ph, 4-MeC₆H₄; M = K, Na; X = Br, Cl

В реакции органилтеллурилат-анионов с пропаргилбромидом в аналогичных условиях пропаргилтеллуриды не образуются. Реакция селективно приводит к алленилорганилтеллуридам с выходами 70-93%. Установлено, что образование

алленилорганилтеллуридов не является результатом изомеризации пропаргилтеллуридов. Селективное образование алленилорганилтеллуридов указывает на то, что в этом случае происходит 1,3-нуклеофильное замещение с нуклеофильной атакой объемного органилтеллуrolат-аниона на терминальный атом углерода тройной связи пропаргилбромида с образованием алленильного фрагмента и бромид-аниона.



Алленилпропилтеллурид и алленил-4-толилтеллурид до наших исследований не были описаны в литературе. В известной работе² алленилфенилтеллурид получен с выходом 27% взаимодействием фенилтеллуrolат-аниона с пропаргилбромидом.

Таким образом, разработаны эффективные селективные способы получения органилпропаргилселенидов и алленилорганилтеллуридов, в том числе ранее не известных, с высокими выходами на основе доступных диорганилдихалькогенидов и пропаргилгалогенидов.

1. H. J. Reich, S. K. Shah, P. M. Gold, R. E. Olson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3112.
2. G. Pourcelot, *Compt. Rend.* **1965**, *260*, 2847.

Теоретическое исследование конденсата возбужденных состояний

в многоатомных системах

А. В. Попов

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова

E-mail: Popov.Barnaul@mail.ru

При описании взаимодействия частиц вещества с внешним полем необходимо учитывать не только воздействие поля на вещество, но и вещества на поле. Особенно важно учесть взаимное воздействие при полях, сравнимых с полями в самих атомах, молекулах, или кластерах. Такие поля стали вполне достижимы с появлением мощных лазеров. Воздействие мощных лазеров на вещество приводит к перестройке электронных оболочек и энергетической структуры вещества. Такая перестройка структуры может происходить и в результате химических реакций. При этом поле взаимного влияния атомов или молекул достаточно велико.

Для наиболее полного и глубокого понимания того, что происходит в процессе формирования вещества, необходима такая теория, которая бы позволила рассчитать различные свойства вещества в рамках единой схемы. При этом особого внимания заслуживают методы, основывающиеся на первых принципах квантовой физики, не использующие введения каких-либо эмпирических параметров. Расчеты важны еще и потому, что многие параметры легче вычислить, чем непосредственно измерить в ходе проведения прямого эксперимента. С помощью теоретических данных, базирующихся на хорошей теории, можно смоделировать свойства вещества, даже пока не синтезированного. Стоит отметить, что на формирование вещества влияет большое количество конкурирующих факторов, а потому невозможно ограничиться лишь качественными соображениями, необходим точный количественный расчет. При этом важен выбор метода расчета, его физическая корректность и математическая точность. В теоретическом исследовании электронной структуры вещества за последние годы достигнут значительный успех. При этом чаще всего используются методы расчета электронной структуры вещества, находящегося в основном состоянии. Однако, наибольший интерес представляют возбужденные состояния – тепловые, вакансионные, примесные, электромагнитные и др. Именно в таких состояниях

находятся электроны реального вещества. К тому же, при измерении каких-либо характеристик электрона, находящегося в основном состоянии, происходит неизбежное воздействие на него, которое автоматически переводит частицу в возбужденное состояние. Поэтому проблема описания открытых многоатомных систем, систем с поглощением и излучением в рамках единого подхода остается актуальной и по сегодняшний день.

Ранее мной было показано, что возбуждение влияет на топологические свойства самой среды, такие как ее связность и размерность.¹ Предложен новый оригинальный и достаточно универсальный метод описания электронных возбужденных состояний в атоме с учетом ширины энергетических уровней². С помощью этого метода были получены следующие оригинальные результаты: рассчитаны спектральные характеристики атомов и малых кластеров бериллия, магния, кальция, с помощью которых была показана принципиальная возможность формирования метастабильных возбужденных состояний, оценено время жизни этих состояний³⁻⁵. Предсказанная в моих работах 2002-2006 гг. принципиальная возможность образования димера бериллия не только на расстояниях между атомами вблизи 8 боровских радиусов, но и вблизи 4 боровских радиусов нашла экспериментальное подтверждение в 2009 году⁶. В 2012 году удалось получить аналитическое решение спектральной задачи для возбужденного атома водорода с использованием математического аппарата теории несамосопряженных операторов⁷. А в этом году несамосопряженные операторы удалось применить для описания электронных возбуждений в кристаллическом литии⁸.

В дальнейшем планируется транслировать предложенную методику расчета электронных возбуждений на более сложные органические соединения.

1. А.В. Попов, Известия высших учебных заведений. Физика. 2005, 9, 52.
2. А.В. Попов, Оптика и спектроскопия. 2002, 93, 5.
3. A.V. Popov, Computational Materials Science. 2006, 36, 217.
4. А.В. Попов, ЖЭТФ. 2005, 128, 227.
5. А.В. Попов, Физика твердого тела. 2008, 50, 1530.
6. J.M. Merritt, V.E. Bondybey, M.C. Heaven. Science, 2009, 324, 1548.
7. А.В. Попов, Известия АГУ. 2012, 2, 154.
8. А.В. Попов, Кристаллография. 2015 – в печати.

Новая жизнь производных перфторизобутилена

А.В. Синько, С.М. Игумнов

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

ЗАО НПО "ПуМ-Инвест"

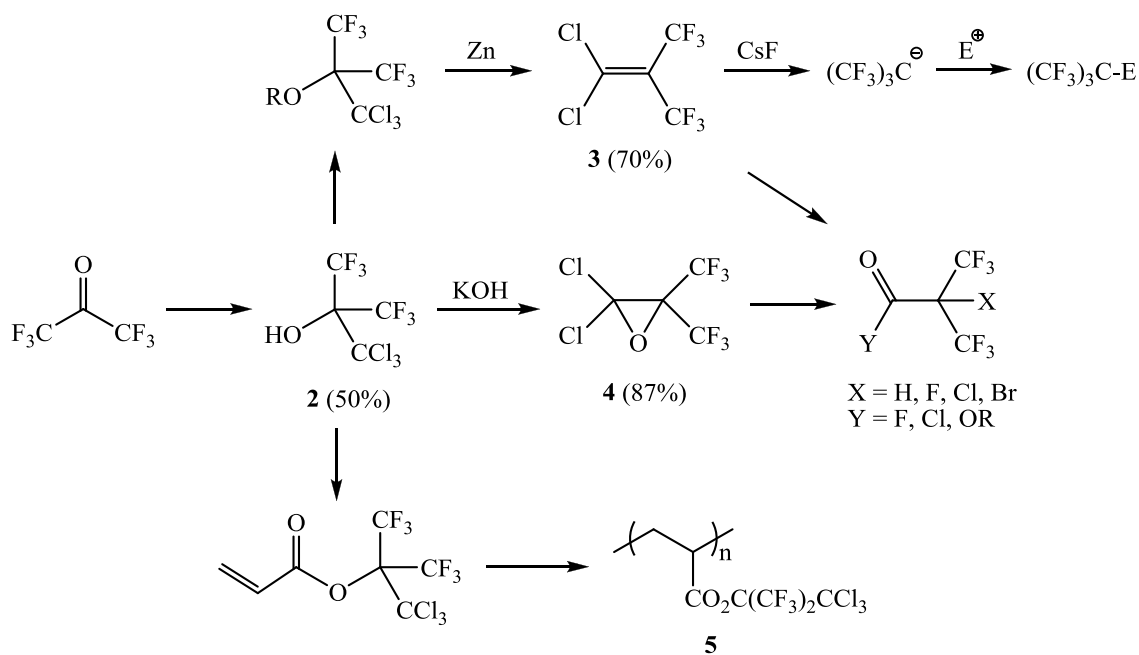
E-mail: sinkoav@gmail.com

Перфторизобутилен (**1**), являясь одним из наиболее электрофильных фторолефинов, чрезвычайно легко взаимодействует с нуклеофильными реагентами с образованием продуктов присоединения или замещения. Например, в присутствии F^- **1** легко образует перфтор-*трет*-бутильный анион – $(CF_3)_3C^-$, который используется для получения различных органических соединений, содержащих перфтор-*трет*-бутильную группу. Несомненный синтетический интерес представляют также и такие производные **1** как гексафторизомаляновая кислота, 2,2-бис(трифторметил)кетен и –тиокетен [1].

Ранее источником **1** являлась фракция С-4, образующаяся при получении тетрафторэтилена и гексафторпропилена пиролизом фреона 22. Усовершенствование технологии пиролиза – проведение процесса в присутствии водяного пара – позволило практически полностью исключить образование фракции С-4 (**1**, перфторбутен-2 и перфторциклобутан). В кубовых остатках после отгонки тетрафторэтилена и гексафторпропилена содержание перфторциклобутана составляет ~0,2%. Это важное с точки зрения техники безопасности изменение технологии – перфторизобутилен чрезвычайно токсичен – одновременно поставило задачу изыскания препаративно доступных методов синтеза **1** и его производных.

Ранее было показано, что на основе 3,3,3-трихлор-2,2-(бис-трифторметил)пропанола (**2**), содержащего пергаллоидированный *трет*-бутильный фрагмент, могут быть получены С-4-пергаллоидированные соединения различных классов взаимодействием как с электрофильными, так и нуклеофильными агентами. Так, **2** фторируется по реакции Свартса с образованием дихлоргептафтор-, хлороктафтор- и перфтор-*трет*-бутанолов. Под действием PCl_5 **2** деоксихлорируется, давая 1,1-дихлоргексафторизобутилен **3**, однако выход **3** в этой реакции не превышает 20%. Дегидрохлорированием **2** водной щелочью была получена окись 1,1-дихлоргексафторизобутилена (**4**) с 50%-ным выходом [2-3].

Очевидно, что соединения **2-4** обладают значительным синтетическим потенциалом, в связи с чем мы разработали препаративные методы их синтеза и изучили их реакционную способность.



В результате этих исследований нами показано, что для синтеза производных высокотоксичного ($\text{LCt}_{50} 960 \text{ мг} \cdot \text{мин} \cdot \text{м}^{-3}$), газообразного (Т.кип. $6-7^\circ\text{C}$) и малодоступного перфторизобутилена (**1**) можно использовать значительно менее токсичный ($\text{LCt}_{50} > 25000 \text{ мг} \cdot \text{мин} \cdot \text{м}^{-3}$) 1,1-дихлоргексафторизобутилен (**3**) (Т.кип. $72-73^\circ\text{C}$) и окись 1,1-дихлоргексафторизобутилена (**4**) (Т.кип. $69-70^\circ\text{C}$) [4]. Также в ходе работы было установлено, что поли(перфтор-2-трихлорметилизопропил)акрилат (**5**) является перспективным полимерным материалом для изготовления оптических волноводов [5].

1. Зейфман Ю.В., Тер-Габриэлян Е.Г., Гамбарян Н.П., Кнунянц И.Л. Успехи химии, 1984, 53, с.431-461
2. Зейфман Ю.В., Известия АН Сер хим, 1992, т.41, 464-467.
3. R.E.A. Dear, E.E. Gilbert, J.J. Murray, Tetrahedron 1971, 27, 3345.
4. С.М. Игумнов, А.А. Тютюнов, А.В. Синько, Заявка на патент РФ №2015131994 от 31.07.2015.
5. А.А. Тютюнов, А.В. Синько, С.М. Игумнов, О.А. Мельник, Я.С. Выгодский, Е.В. Хайдуков, В.И. Соколов, Док. Акад. Наук, в печати.

Получение полигидроксильных производных тиакаликс[4]арена

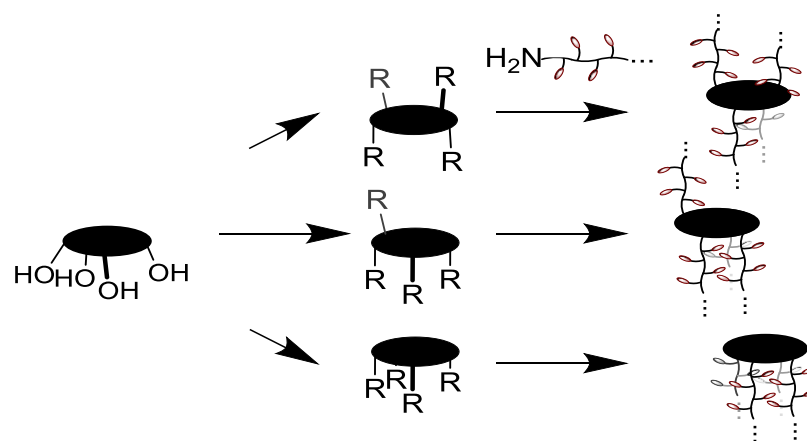
Р. Р. Ситдиков, И. И. Стойков, И. С. Антипин

Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ.

E-mail: ruzals@gmail.com

Протеогликаны на поверхности клеток играют важную роль в различных процессах распознавания, включая внутриклеточное распознавание, адгезию и дифференциацию клеток. Поэтому весьма перспективным является получение наноразмерных рецепторов, использующих углеводные фрагменты в качестве сенсорных и структурообразующих групп. Разработка эффективного процесса модификации углеводными фрагментами поверхности синтетических полифункциональных соединений может служить основой для конструирования супрамолекулярных рецепторных систем и материалов.¹⁻²

Удобной исходной синтетической макроциклической платформой для размещения связывающих фрагментов, является тиакаликс[4]арен, к преимуществам которого относится лёгкость получения исходного макрогетероцикла и стереоизомеров на его основе (*конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*), позволяющих ориентировать вокруг платформы заместители с требуемыми связывающими и сигнальными группами. Проблематика задачи состоит в том, что в химии каликсаренов, как примера молекулы с несколькими близко расположенными реакционными центрами, сложно оптимизировать протекание реакции с реагентами, содержащими несколько слабо отличающихся друг от друга функциональными группами. Для решения данной задачи было исследовано протекание реакции с модельными аминами при усложнении структуры и количества функциональных групп. Варьированием условий синтеза и соотношения реагентов, мы разработали методики введения в структуру стереоизомеров тиакаликс[4]арена амидных и гидроксильных фрагментов, таких как аминсахара.



Структура соединений была установлена и подтверждена с помощью методов ЯМР спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного и рентгеноструктурного анализа. Свойства полученных макроциклов были исследованы на предмет селективного связывания биологически релевантных субстратов (дикарбоновые кислоты и анионы) а также склонности к самоассоциации (методом динамического светорассеяния).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ мол_а 14-03-31389.

1. F. Sansone, L. Baldini, A. Casnati, R. Ungaro. Calixarenes: from biomimetic receptors to multivalent ligands for biomolecular recognition. *New J. Chem. The Royal Society of Chemistry*. **2010**, 34, 2715.
2. J.-M. Lehn. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. Wiley-VCH. **1995**, 263.
3. S.B. Nimse, T. Kim. Biological applications of functionalized calixarenes. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 366-386.
4. D. K. Ariga, J.P. Hill, M.V. Lee, A. Vinu, R. Charvet, S. Acharya. Challenges and breakthroughs in recent research on self-assembly. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, 9, 1-98.
5. Р. Р. Ситдиков, Г. Р. Хасанова, И. И. Стойков. Синтез производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, модифицированных по нижнему ободу фрагментами аминоклуккозы. *Бутлеровские сообщения*. 2014. Т.39. №10. С.29-34.

1-Алкинилтриазены в рутений-катализируемых реакциях [2+2]

циклоприсоединения и гидровинилирования.

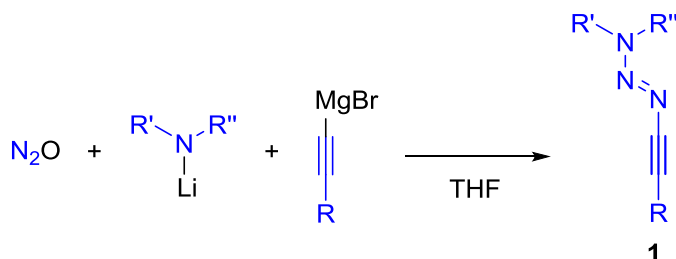
А. А. Сулейманов^{*#}, К. Северин^{*}

^{*} *Институт химических наук и инженерии (ISIC), Федеральная политехническая школа Лозанны (EPFL), Лозанна, Швейцария*

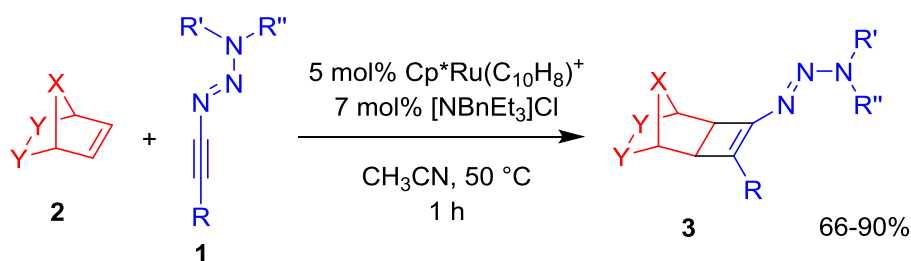
[#] *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

E-mail: abdualom11@gmail.com

Недавно в группе проф. Северина был обнаружен метод синтеза новой группы триазенов – 1-алкинилтриазенов из оксида азота (I), амида лития и реактива Гриньяра.¹ Сразу после этого открытия в той же лаборатории было показано, что 1-алкинилтриазены **1** имеют реакционную способность схожую с инамидами.²

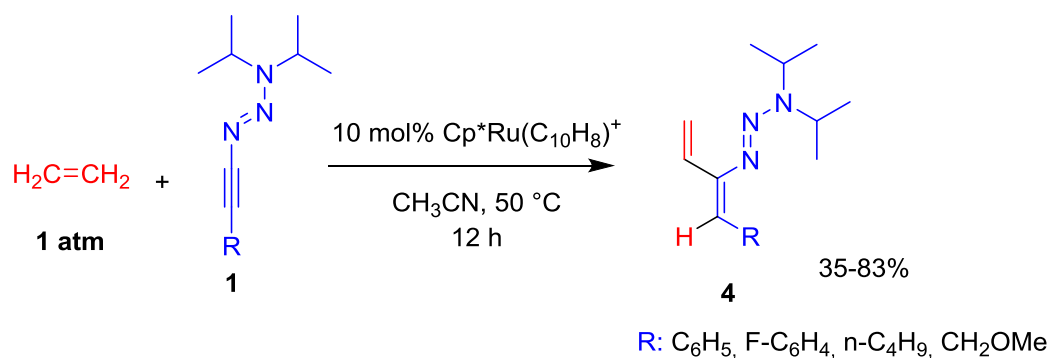


В продолжение изучения химии 1-алкинилтриазенов мы исследовали Ru-катализируемую реакцию [2+2] циклоприсоединения³ **1** с бициклическими алкенами **2**. Мы показали, что данная реакция идет в относительно мягких условиях и с высокими выходами в присутствии катализатора рутения [Cp*Ru(C₁₀H₈)]BPh₄ с добавлением [NBnEt₃]Cl.



R: C₆H₅, X-C₆H₄, n-C₄H₉, CH₂OMe
X/Y: CH₂/CCO₂Me, O/CCO₂Me, CH₂/CH₂, CH₂/CH
R'/R'': iPr/iPr, Me/iPr, Me/Me, Cy/Cy

При попытке провести аналогичную реакцию с этиленом, мы обнаружили, что в качестве продукта реакции селективно образуется диеновое производное **4**. Примечательно, что в литературе описан всего один пример подобного сочетания этилена с алкином.⁴



Новые полученные соединения **3** и **4** могут быть легко функционализированы путем кислотного расщепления триазеновой группы.⁵ На данный момент это является предметом текущих исследований нашей лаборатории.

Литература:

1. G. Kiefer, T. Riedel, P. J. Dyson, R. Scopelliti, K. Severin *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 302–305.
2. F. G. Perrin, G. Kiefer, L. Jeanbourquin, S. Racine, D. Perrotta, J. Waser, R. Scopelliti, K. Severin *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, Early View (16 SEP 2015). DOI: 10.1002/anie.201507033.
3. K. Parthasarathy, C.-H. Cheng *Compr. Org. Syn. II* **2014**, *5*, 222–272.
4. N. Saito, K. Saito, M. Shiro, Y. Sato *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2718-2721.
5. D. B. Kimball, M. M. Haley *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3338–3351.

Некоторые особенности механизма механохимической галоидной модификации эластомеров

Сухарева К.В.³, Андриасян Ю.О.¹, Михайлов И.А.³, Тарелко К.В.², Попов А.А.^{1,3}

1- Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

2 - МИТХТ им. Н.М. Ломоносова, Москва, Россия

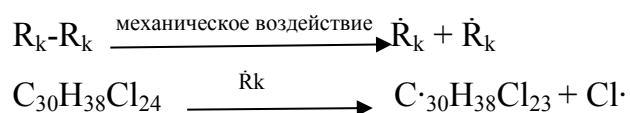
3 - Российский экономический университет им Г.В. Плеханова, Москва, Россия

E-mail: aspirantras@mail.ru

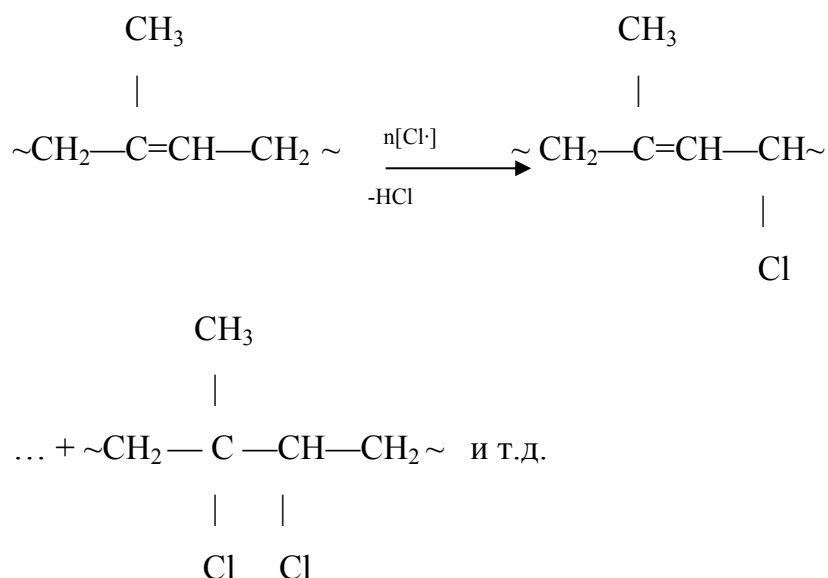
Ранее, при изучении закономерностей протекания механохимической галоидной модификации [1] было установлено, что при проведении процесса модификации в резиносмесителе в режиме саморазогрева, температура перерабатываемого каучука в зависимости от типа полимера может изменяться от 25 до 150 °С. В зависимости от температуры в фазе каучука, совмещенного с галоидсодержащим модификатором, могут протекать три типа химических процессов.

Предполагалось, что при температуре от 25 до 120 °С протекает реакция «деструкционной теломеризации», где телогеном выступает галоидсодержащий модификатор, являющийся полигалогенпроизводным предельных углеводородов метанового ряда $C_{30}H_{38}Cl_{24}$.

Макрорадикалы каучука \dot{R}_k , образовавшиеся в процессе механодеструкции при переработке каучука в резиносмесителе в соответствии с эффектом Хараша инициируют распад хлорсодержащего модификатора на радикал хлора и радикал остатка модификатора.



Далее образовавшиеся радикалы галогена способны взаимодействовать с механически активированными макромолекулами изопренового каучука по механизму цепного радикального галогенирования [2]. При этом также возможно протекание реакций рекомбинации между радикалами галогена, макрорадикалами изопренового каучука и радикалами остатка модификатора.



При температуре 120 °С начинается процесс дегидрохлорирования хлорсодержащего модификатора, совмещенного с каучуком. Выделяющийся хлористый водород в присутствии макрорадикалов каучука в соответствии с эффектом Хараша [3] взаимодействует с двойной связью каучука.

Если в среде каучука, совмещенного с хлорсодержащим модификатором, отсутствуют радикалы, то при температурах 120 °С и выше выделяющийся вследствие дегидрохлорирования модификатора HCl взаимодействует с двойной связью термомеханически активированного каучука в соответствии с правилом Марковникова. В результате протекания всех этих трех процессов образуется хлорсодержащий полимер.

Из литературы по механохимии [4] известно, что давление набухания, возникающее при взаимодействии полимера с растворителем, способно вызывать в полимерной фазе механохимические превращения аналогичные тем, которые протекают при переработке полимера (эластомера) в резиносмесителе.

Целью наших исследований было изучение механизма механохимической галоидной модификации каучуков, различающихся по своей неопределенности при температуре, не превышающей начало реакции дегидрохлорирования хлорсодержащего модификатора (120°С) . Галоидную модификацию модельных

образцов проводили при 25°C. Изучение механизма механохимической галоидной модификации каучуков проводили с применением метода ЭПР-спектроскопии.

В качестве объектов исследования были взяты:

1. Натуральный каучук марки SVR-3L; (непредельность 98%)
2. Бутилкаучук марки БК-1675; (непредельность 1,7%)
3. Хлорсодержащий модификатор $C_{30}H_{38}Cl_{24}$.

На первой стадии исследований в качестве инициатора радикального расщепления модификатора брали долгоживущий нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксил, часто применяемый в качестве спиновой метки в ЭПР-исследованиях полимеров [5].

В кварцевую рабочую кювету помещали 10%-й раствор модификатора в бензоле и наблюдали изменения ЭПР-спектра во времени. Результаты ЭПР исследований показали отсутствие радикалов. Затем в кювету помещали нитроксильный радикал и изучали изменение концентраций радикалов во времени. О концентрации радикалов судили по величине площади спектра ЭПР. В результате проведенных исследований было установлено, что до 22 мин. от начала эксперимента наблюдается увеличение концентрации радикалов, затем от 23 до 35 мин. происходит уменьшение концентрации радикалов.

Предполагается, что на первой стадии (до 22 мин.) преобладает процесс иницированного расщепления хлорсодержащего модификатора на радикал хлора и радикал остатка модификатора. Затем от 23 до 35 мин. преобладают реакции рекомбинации образовавшихся радикалов между собой и нитроксильным радикалом.

В предыдущей работе [6] нами было установлено, что в процессе набухания каучуков НК и БК в бензоле вследствие протекания механической деструкции идет образование макрорадикалов каучука, которые были обнаружены методом ЭПР-спектроскопии. Далее при изучении механизма механохимической галоидной модификации с применением метода ЭПР изучали изменение концентрации радикалов в системе, где в качестве инициатора радикального расщепления модификатора были использованы макрорадикалы каучуков, образовавшихся вследствие их набухания в бензоле.

В результате изучения спектров ЭПР вышеприведенных систем было установлено, что в системах каучук + 10%-й раствор модификатора в бензоле показывает изменение концентрации радикалов во времени. Рост и уменьшение концентрации радикалов в системе БК + модификатор + бензол происходит в течение 60 минут, а в системе НК + модификатор + бензол в течение 140 минут. Такое различие в изменении концентрации радикалов во времени указывает на различие в реакционной способности функциональных групп каучуков относительно радикалов хлора, а точнее на различие в их неопределенности.

Таким образом, проведенные исследования показали, что макро-радикалы каучука, образовавшиеся в результате деструкции при набухании, способны инициировать радикальный распад хлорсодержащего модификатора на радикал хлора и радикал остатка. Далее радикал хлора, взаимодействуя с термомеханически активированной макромолекулой каучука, приводит к образованию хлорсодержащего каучука.

Список используемой литературы:

1. Андриасян Ю.О. Эластомерные материалы на основе каучуков подвергнутых механохимической галоидной модификации: Дис. ... д-ра техн.наук. М.: МИТХТ, 2004. – 362 с.
2. Донцов А. А., Лозовик Г. Я., Новицкая С. П. Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979. 232 с.
3. Перкалин В. В., Зонис С. А. Органическая химия. М.: Просвещение, 1982. 560 с.
4. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978. – 384 с.
5. Вассерман А.М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров, М.: Наука, 1986. 250 с.
6. XVII Международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность, сырьё, материалы, технологии», (Москва 23-27 мая 2011 г.), НТЦ НИИШП, С. 82–84.

Амиды гетероциклических дикислот с фосфорсодержащими функциями:

новые лиганды для связывания f-элементов

О.К. Фарат¹, А.В. Харчева²

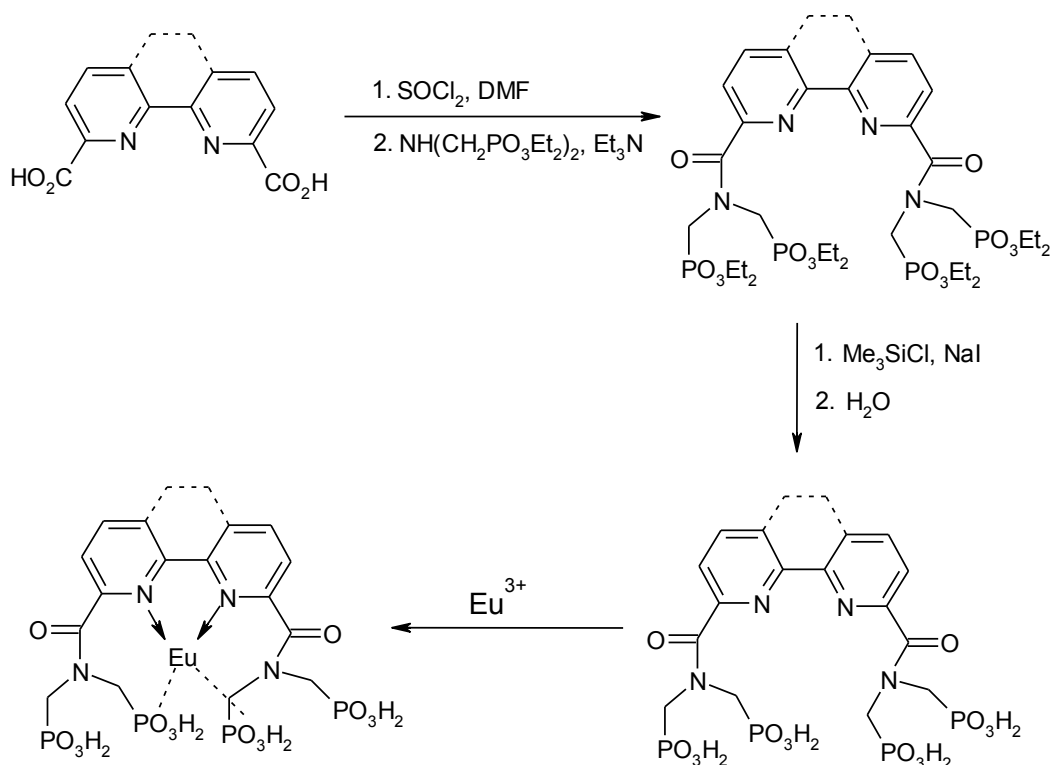
¹Химический факультет МГУ

²Физический факультет МГУ

E-mail: faratok@mail.ru

Координационные соединения f-элементов относятся к одному из наиболее перспективных классов эффективных и устойчивых красителей для биомедицинских исследований из-за высокой яркости и больших времен жизни их свечения. Люминесцентные свойства комплексов во многом управляются строением органического лиганда. В данной работе были синтезированы комплексы европия с фосфорорганическими лигандами на основе амидов гетероциклических кислот.

Лиганды были синтезированы ацилированием вторичных аминов хлорангидридами гетероциклических кислот. Гидролиз фосфорсодержащей функции был осуществлен с помощью системы реагентов – $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{NaI}$ в сухом ацетонитриле с последующей обработкой водой.



Строение полученных соединений установлено на основании ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК и масс-спектрометрии.

Для синтезированных диамидов изучено взаимодействие с нитратами и трифторацетатами трехвалентных лантаноидов, а также фотофизические свойства полученных комплексов. Максимум оптической плотности в растворах комплексов расположен в УФ области. Спектры люминесценции содержат максимумы, характерные для иона редкоземельного элемента (615 нм – для европия). Комплекс $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ с лигандом на основе 2,2'-бипиридила в метанольном растворе имеет квантовый выход 36%, а при добавлении небольшого количества воды резко падает до 15%. Дальнейшее разбавление метанола водой не изменяет квантовый выход данного комплекса.

Пентафторфенилтрифторборат калия в реакциях нуклеофильного замещения

А. Ю. Шабалин^{а,в}, В. В. Бардин^{б,в}, Н. Ю. Адонин^{а,в}

^аИнститут катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,

^бНовосибирский институт органической химии

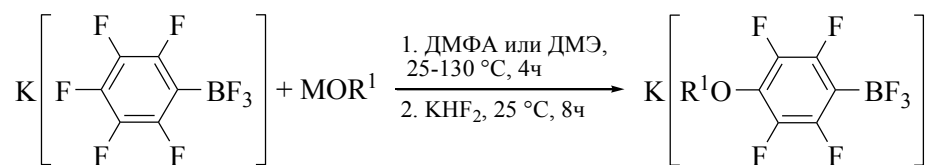
им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,

^вНовосибирский государственный университет.

E-mail: shabalin@catalysis.ru

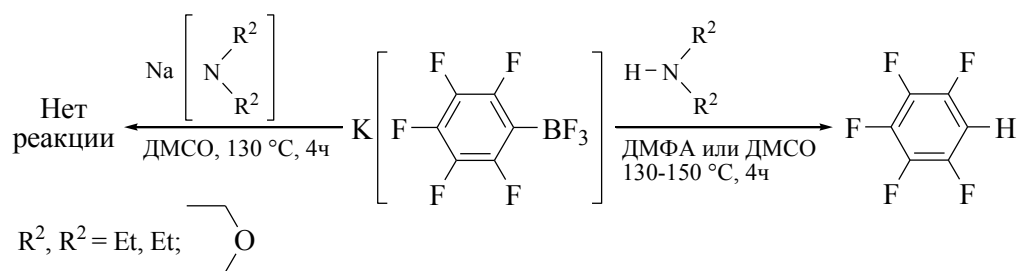
Общий способ получения органотрифторборатов калия $K[RBF_3]$ основан на взаимодействии соответствующих органилборных кислот или их производных с бифторидом калия KHF_2 . Альтернативные подходы к получению данных реагентов базируются на различных превращениях органических заместителей R. Среди разрабатываемых методов направленной модификации органических фрагментов солей $K[RBF_3]$ одним из наименее исследованных является ароматическое нуклеофильное замещение.^{1,2}

В настоящей работе изучено взаимодействие пентафторфенилтрифторбората калия $K[C_6F_5BF_3]$ (**1**) с различными нуклеофильными реагентами. Было обнаружено, что соль **1** легко вступает в реакции с широким кругом O-нуклеофилов, включающим Bu^tOK , $PhOK$ и алкоксиды, генерируемые *in situ* из спиртов ROH ($R = Me, Et, Pr^n, Pr^i, Bu^n, PhCH_2, CH_2CHCH_2, Ph(CH_2)_2$) и NaN , давая с высокими выходами соответствующие 4-замещенные тетрафторфенилтрифторбораты.³

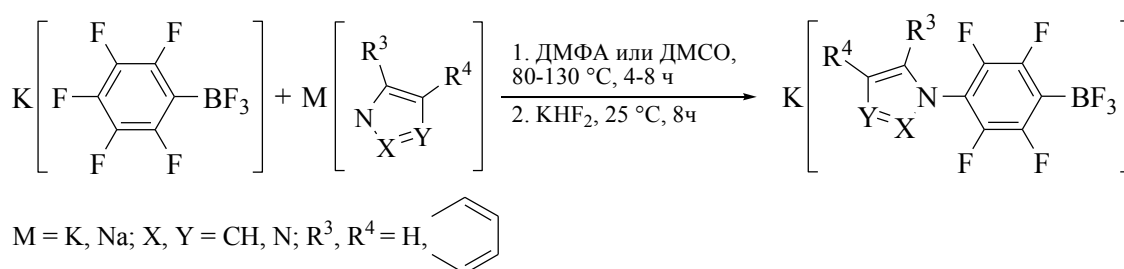


$M = K, Na; R^1 = \text{алкил, аллил, арил, бензил}$

Попытка вовлечь в реакцию алифатические амины и их производные не увенчались успехом, по-видимому, вследствие их меньшей нуклеофильности. Так, целевые продукты замещения $K[C_6F_5BF_3]$ не удалось получить даже в более жестких условиях.⁴



В тоже время органотрифторбораты $\text{K}[4\text{-RC}_6\text{F}_4\text{BF}_3]$, где R = 1-пирролил, 1-имидазолил, 1-пиразолил, 1-индолил, 1-бензимидазолил, могут быть синтезированы с хорошими выходами путем взаимодействия $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ с N-нуклеофильными реагентами, генерируемыми *in situ* из соответствующих азотсодержащих ароматических гетероциклов.⁴



Таким образом, разработан новый подход к получению 4-замещенных тетрафторфенилтрифторборатов калия, $\text{K}[4\text{-RC}_6\text{F}_4\text{BF}_3]$, и выявлены основные закономерности протекания реакций нуклеофильного замещения с участием $\text{K}[\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$. Все полученные соединения были выделены и охарактеризованы с помощью элементного анализа, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{11}B и ^{19}F .

1. S. Darses, J.-P. Genet, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 288.
2. G. A. Molander, B. Canturk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9240.
3. A. Y. Shabalin, N. Y. Adonin, V. V. Bardin, S. A. Prikhod'ko, M. N. Timofeeva, M. V. Bykova, V. N. Parmon, *J. Fluorine Chem.* **2013**, *149*, 82.
4. A. Y. Shabalin, N. Y. Adonin, V. V. Bardin, O. P. Taran, A. B. Ayusheev, V. N. Parmon, *J. Fluorine Chem.* **2013**, *156*, 290.

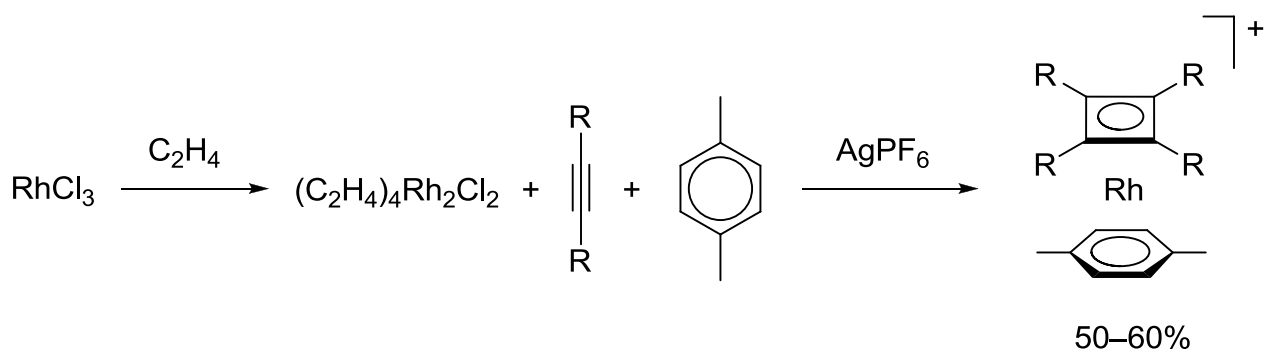
Синтез циклобутадиеновых комплексов родия

Н.В. Швыдкий, Д.С. Перекалин, А.Р. Кудинов

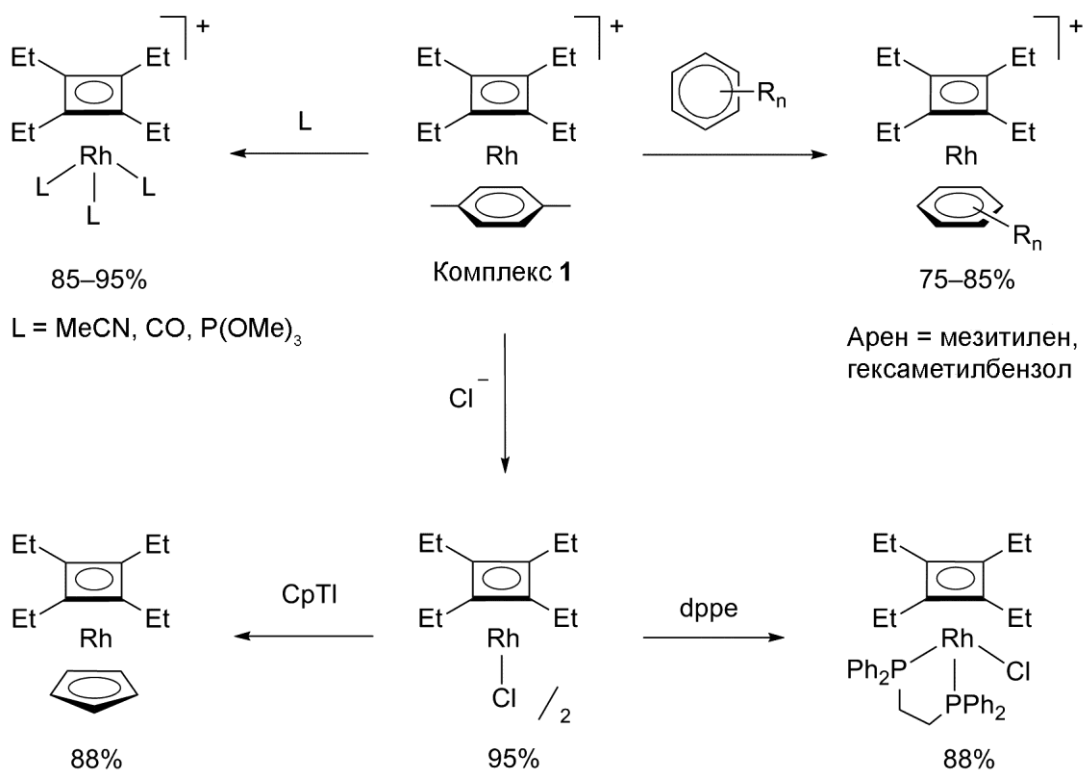
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.

E-mail: nikich-shv@mail.ru

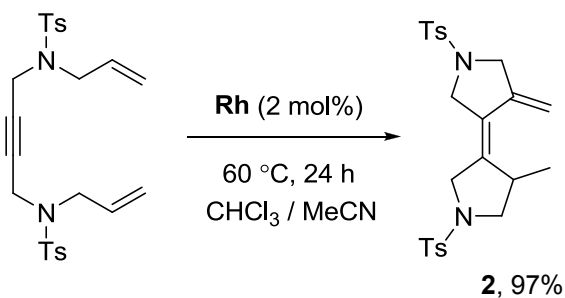
Диеновые комплексы родия широко применяются в металлоорганическом синтезе и катализе¹. В то же время их циклобутадиеновые аналоги были практически не изучены из-за отсутствия удобных методов получения таких соединений. Нами предложен первый общий способ синтеза циклобутадиеновых комплексов родия в две стадии из RhCl_3 :



Было обнаружено, что циклобутадиеновый лиганд образуется только из интернальных алкинов, таких как гексин-3, дифенилацетилен, метилфенилацетилен или циклододекадиин. Показано, что полученный циклобутадиеновый комплекс **1** может легко обменивать ксилол на различные 2-электронные лиганды и арены, что открывает простой путь к получению разнообразных полусэндвичевых и сэндвичевых комплексов². Структуры полученных соединений подтверждены с помощью рентгеноструктурного анализа, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии и данных элементного анализа.



Каталитические свойства циклобутадиеновых комплексов родия не описаны в литературе. Мы обнаружили, что комплекс **1** в присутствии ацетонитрила катализирует необычную циклоизомеризацию 1,4-(N-аллилтозиламидо)-2-бутина с образованием диена **2** с выходом 97%.



¹ P. Tian, H.-Q. Dong, G.-Q. Lin, *ACS Catalysis*, **2012**, 2, 95–119

² D.S. Perekalin, N.V. Shvydkiy, Y.V. Nelyubina, A.R. Kudinov, *Chem. Eur. J.*, **2015**, doi:10.1002/chem.201503270

Синтез функциональных производных бис(дикарболлид) кобальта и нидо-карборана через укорочение диэтиленгликольной цепи

А. В. Шмалько^{а,б}, М. Ю. Стогний^а, И. Б. Сиваев^а, В. И. Брегадзе^а,
Л. В. Коваленко^б

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

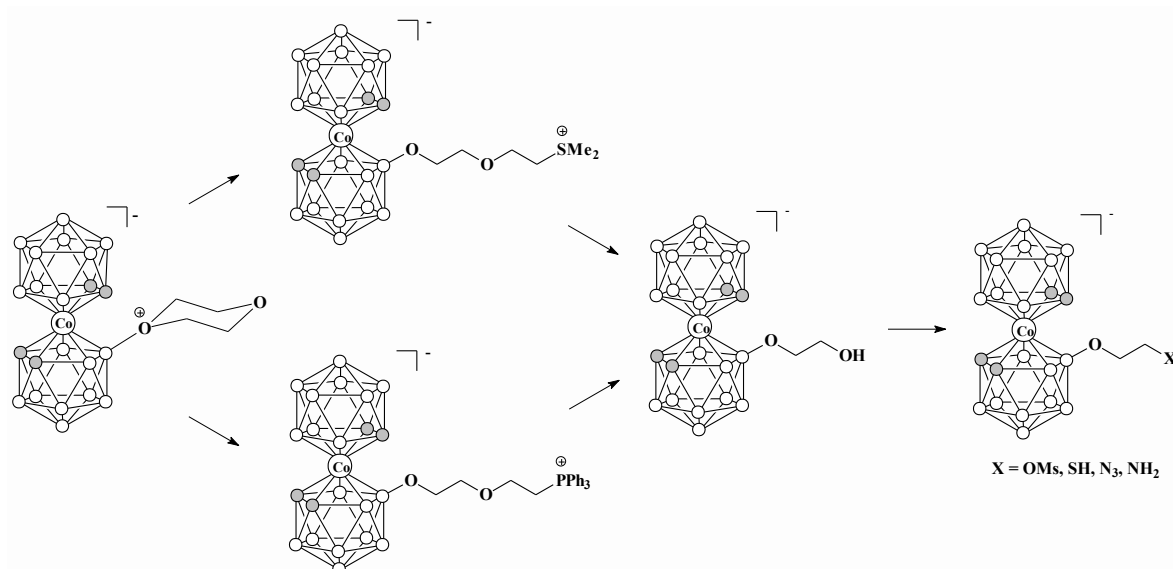
^б *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл., д. 9, 125047, Москва, Россия*

E-mail: akimbend@yandex.ru

Нуклеофильное раскрытие циклических оксониевых производных полиэдрических гидридов бора является эффективным способом получения соединений, 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.¹ Вместе с тем, в ряде случаев необходимо получение соединений с более коротким спейсером между борным остовом и функциональной частью молекулы.

Ранее было описано укорочение заместителя через раскрытие 1,4-диоксанового производного бис(дикарболлид) кобальта цианид-ионом с последующим элиминированием акрилонитрила.² Нами разработан удобный способ укорочения диэтиленгликолиевого спейсера без использования цианида. При взаимодействии 1,4-диоксанового производного бис(дикарболлид) кобальта с диметилсульфидом и трифенилфосфином были получены соответствующие сульфониевое и фосфониевое производные, обработка которых основаниями привела к продукту укорочения - этиленгликольному производному.

В результате ряда трансформаций этиленгликольного производного был получен ряд производных бис(дикарболлид) кобальта с другими концевыми функциональными группами (SH, NH₂, N₃).



Данный подход может быть использован для укорочения боковой 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.³

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (13-03-00581).

1. I.B. Sivaev, V. I. Bregadze. In: *Boron Science: New Technologies and Applications*, CRC Press, **2011**, p. 623-636.
2. I.B. Sivaev, Z.A. Starikova, S. Sjöberg, V.I. Bregadze, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 649, p. 1-8.
3. I.B. Sivaev, A.V. Prikaznov, S.A. Ahufriev, *J. Organomet. Chem.* **2013**, 747, p. 254–256.

Гетерополиядерные соединения Ru(II)-Pt(IV) – перспективные антипролиферативные агенты

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

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские Горы 1/3, 119991б Москва, Россия

E-mail: nosovayulia@yahoo.com

С момента открытия противоопухолевой активности цисплатина исследования в области противораковых соединений металлов, в основном, были сосредоточены на соединениях платины, механизм которых включает связывание с молекулой ДНК¹.

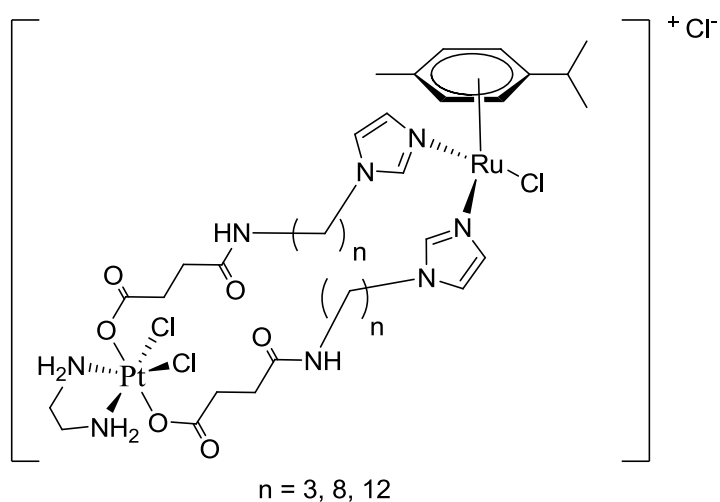
В последнее время возрос интерес к поиску противоопухолевых соединений на основе рутения. Два комплекса Ru(III), NAMI-A и KP1019, находятся на второй стадии клинических испытаний, а соединения Ru(II), представляющие класс RAPTA показали активность *in vivo* по отношению к метастазирующим опухолям²⁻⁴. Механизм противоракового действия соединений рутения отличен от соединений платины, и основными мишенями являются различные белки и рецепторы, а не молекула ДНК⁵.

Комбинация платины и рутения в одной молекуле может привести к уникальной активности. В то же время область гетерополиядерных соединений платины и рутения представлена небольшим количеством работ^{6, 7}.

Целью данной работы был синтез гетерополиядерных соединений Ru(II)-Pt(IV) как потенциальных противораковых агентов.

Полученные соединения охарактеризованы методами ЯМР (¹H, ¹³C), масс-спектрометрии и элементного анализа. Активность лигандов и гетерополиядерных соединений Ru(II)-Pt(IV) была изучена по отношению к различным линиям раковых клеток.

Для изучения связывания полученных соединений с белками и ДНК был использован метод масс-спектрометрии. В качестве мишеней использовали модельные соединения убиквидин и гуанинтрифосфат. Также было исследовано связывание с предполагаемой мишенью – нуклеосомной частицей, содержащей в составе как гистоновые белки, так и цепочку ДНК.



Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (14-13-00483).

1. B. Lippert, *Cisplatin: Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug*, Verlag Helvetica Chimica Acta, 1999.
2. C. Scolaro, A. Bergamo, L. Brescacin, R. Delfino, M. Cocchietto, G. Laurency, T. J. Geldbach, G. Sava and P. J. Dyson, *Journal of Medicinal Chemistry*, 2005, **48**, 4161-4171.
3. A. Bergamo, Masi, A., Dyson, P.J., & Sava, G. , *International Journal of Oncology*, 2008, **33**, 1281-1289.
4. J. M. Rademaker-Lakhai, *Clinical Cancer Research*, 2004, **10**, 3717-3727.
5. M. Groessl, O. Zava and P. J. Dyson, *Metallomics*, 2011, **3**, 591-599.
6. K. van der Schilden, F. Garcia, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot and J. Reedijk, *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, **43**, 5668-5670.
7. Y. Qu and N. Farrell, *Inorganic Chemistry*, 1995, **34**, 3573-3576.

**Экспериментальное исследование реологии
магнитоактивных эластомеров во внешнем магнитном поле**

В. В. Сорокин^{1,2*}, Г. В. Степанов³, М. Shamonin⁴, G. Monkman⁴,
А. Р. Хохлов^{1,2}, Е. Ю. Крамаренко^{1,2}

¹*Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова,
Физический факультет. E-mail: v_sorokin@polly.phys.msu.ru*

²*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

³*Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений ГНИИХТЭОС*

⁴*East Bavarian Centre for Intelligent Materials (EBACIM), Ostbayerische Technische
Hochschule Regensburg*

Магнитоактивный эластомер (МАЭ) - композитный материал, состоящий из полимерной сетки с внедренными в нее магнитными частицами. При помещении во внешнее магнитное поле происходит структурирование магнитных частиц вдоль линий магнитного поля, что приводит к изменению целого ряда свойств МАЭ, в частности, механических и вязкоупругих. В магнитном поле наблюдаются магнитострикция, эффект памяти формы, магнитореологический эффект, эффект Пэйна.

Целью данного исследования было изучение влияния жесткости матрицы, массовой доли и состава магнитного наполнителя, размера частиц, анизотропии распределения наполнителя в матрице на реологические свойства МАЭ, а также явления гистерезиса МАЭ во внешнем магнитном поле.

Экспериментально изучены зависимости динамического модуля МАЭ, коэффициента потерь и нормальной силы от частоты и амплитуды деформации, а также от величины внешнего магнитного поля и времени. МАЭ изготовлены на основе силиконовых матриц различной жесткости. В качестве наполнителя использовались частицы карбонильного железа диаметром 3 – 5, 50 – 60 мкм. Образцы различались жесткостью матрицы, массовой долей и пространственным распределением наполнителя, а также распределением частиц наполнителя по размеру.

Было показано, что модуль накопления и модуль потерь МАЭ растут на два порядка в магнитном поле до 600 мТл (магнитореологический эффект). Кроме того, во внешнем магнитном поле наблюдается ярко выраженная зависимость динамического модуля от амплитуды деформации (эффект Пэйна), вызванная магнитными взаимодействиями частиц наполнителя. С уменьшением начального модуля матрицы и увеличением доли наполнителя магнитореологический эффект и эффект Пэйна усиливаются. Изначальная анизотропия образцов также способствует большему отклику на магнитное поле.

Были впервые изучены особенности гистерезиса динамического модуля, а также введена количественная характеристика величины гистерезиса. Динамический модуль демонстрирует гистерезис как при увеличении/уменьшении магнитного поля, так и при увеличении/уменьшении амплитуды. Максимальный гистерезис наблюдается при значениях поля, когда упругие силы матрицы сопоставимы с магнитными силами взаимодействия наполнителя. Предсказано, что любая физическая величина, зависящая от внутренней структуры магнитного наполнителя, должна демонстрировать явление гистерезиса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00914, 13-03-12147) и German Federal Ministry of Education and Research (BMBF grants No. 01DJ13006, 17PNT021).

1. V. V Sorokin, E. Ecker, G. V Stepanov, M. Shamonin, G. J. Monkman, E. Y. Kramarenko, and A. R. Khokhlov, "Experimental study of the magnetic field enhanced Payne effect in magnetorheological elastomers.," *Soft Matter*, vol. 10, no. 43, pp. 8765–8776, Oct. 2014.
2. V. V Sorokin, G. V Stepanov, M. Shamonin, G. J. Monkman, A. R. Khokhlov, and E. Y. Kramarenko, "Hysteresis of the viscoelastic properties and the normal force in magnetically and mechanically soft magnetoactive elastomers: Effects of filler composition, strain amplitude and magnetic field," *Polymer*, vol. 76, pp. 191–202, Oct. 2015.

Растворы с контролируемыми вязкоупругими свойствами на основе цилиндрических мицелл ПАВ и цепей гидрофобно модифицированного полимера при контакте с различными концентрациями углеводов.

А.А. Иванова, А.В. Шибает, О.Е. Филиппова

Студентка 5 курса

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

E-mail: ivanova@polly.phys.msu.ru

Благодаря способности к самоорганизации молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водных растворах могут образовывать мицеллы различной формы. Особый интерес представляют, так называемые, цилиндрические мицеллы, поскольку обладают свойствами аналогичными полимерам. Такие мицеллы способны переплетаться в растворе, образуя при этом сетку топологических зацеплений. Это придает растворам вязкоупругие свойства, вследствие чего они широко используются в промышленности в качестве загустителей. Молекулы ПАВ в мицеллах связаны между собой слабыми ковалентными взаимодействиями, что делает вязкоупругие растворы ПАВ достаточно восприимчивыми к различным внешним факторам. Например, при добавлении углеводов цилиндрические мицеллы разрушаются, и раствор теряет вязкоупругие свойства. Это свойство ПАВ находит широкое применение в нефтедобывающей промышленности: вязкоупругие ПАВ используются в качестве основного компонента жидкостей для гидроразрыва пласта (ГРП). Однако водные растворы ПАВ оказываются восприимчивы к высоким температурам, вязкий физический гель, образованный цилиндрическими мицеллами, разрушается и раствор теряет вязкоупругие свойства. Это делает невозможным дальнейшее использование таких растворов в качестве вязкоупругой основы для ГРП, так как жидкость должна быть химически устойчивой и достаточно вязкой, чтобы удержать проппант во взвешенном состоянии, в противном случае произойдет преждевременное осаждение проппанта, что поставит под угрозу всю процедуру ГРП. Растворы полимеров же, напротив, более устойчивы к повышенным температурам, однако физический гель, образованный полимерами, не разрушается

при контакте с нефтью, к тому же при высоких скоростях сдвига полимерные цепочки необратимо разрушаются. Поэтому возникает интерес к изучению сетки, образованной взаимопроникающими цилиндрическими мицеллами ПАВ и цепями полимера. Можно ожидать, что такая сетка будет восприимчива к углеводородам и устойчива к температурам.

В данной работе было исследовано реологическое поведение растворов анионного ПАВ (олеата калия) в присутствии полимера (гидрофобно модифицированного полиакриламида с высокой степенью блочности), а также реологическое поведение таких растворов при добавлении углеводородов. Было изучено влияние различных концентраций углеводорода на вязкоупругие растворы ПАВ. Было показано, что физический гель, образованный цилиндрическими мицеллами ПАВ, при контакте с углеводородами разрушается, и гелеподобная система превращается в жидкость с низкой вязкостью. Также было показано, что добавление малых количеств полимера к водным растворам ПАВ (0.35 вес.%) приводит к увеличению вязкости растворов в 8 раз (до значений порядка 900 Па*с). Такое поведение объясняется образованием общей сетки из цилиндрических мицелл ПАВ и цепей полимера. Затем было исследовано влияние различных концентраций углеводорода на вязкоупругие растворы, содержащие цилиндрические мицеллы ПАВ и полимер. Было показано, что при добавлении одинакового количества углеводорода в растворы ПАВ и ПАВ/полимер, вязкость и модули накопления и потерь уменьшаются. Это обусловлено разрушением цилиндрических мицелл. Однако, для полного разрушения сетки, образованной мицеллярными и полимерными цепями, необходимо большее количество углеводорода, чем для мицеллярной сетки.

Таким образом, при добавлении гидрофобно модифицированного полимера сохраняется восприимчивость растворов к углеводородам, однако для разрушения полимерно-мицеллярной сетки требуется несколько большее количество углеводорода.

Содержание

Устные доклады	стр
Бобровский Алексей Юрьевич (МГУ) Многофункциональные фотохромные ЖК-полимеры и композиты	5
Морозова Софья Михайловна (ИНЭОС РАН) Конденсационные полимерные аналоги ионных жидкостей	7
Ершова Ирина Васильевна (ИМХ РАН) Магнитное обменное взаимодействие между радикальными лигандами в изоструктурных бис-о-иминобензосемихиноновых комплексах металлов 13 группы	11
Голуб Игорь Евгеньевич (ИНЭОС РАН) Диводородные связи с участием гидридов бора	13
Голованов Иван Сергеевич (ИОХ РАН) Тримеризация оксимов в синтезе новых гетерокаркасных систем	16
Румянцев Артем Михайлович (МГУ) Теоретическое изучение влияния процессов ионной ассоциации на поведение полиэлектролитных систем	18
Кисель Александр Андреевич (ИМХ РАН) Алкильные и гидридный комплексы иттрия, содержащие лигандные системы на основе диазабутидаена: синтез, строение и каталитическая активность в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования и гидроаминирования	20
Загидуллин Алмаз Анварович (ИОФХ РАН) Диастереоселективные реакции циклоприсоединения 1-алкил- 1,2-дифосфолов: новый метод синтеза энантиоочищенных фосфинов	22
Панченко Павел Александрович (ИНЭОС РАН) Фотоактивные молекулярные системы на основе флуорофоров ряда 1,8-нафталимида для биологии и медицины	24

Стендовые доклады	стр
Архипова Дарья Михайловна (ИОФХ РАН) Исследование каталитического поведения наночастиц палладия, стабилизированных солями фосфония	26
Афанасьев Олег Ильич (ИНЭОС РАН) Прямое селективное восстановительное аминирование	28
Басалов Иван Владимирович (ИМХ РАН) Комплексы двухвалентных лантаноидов и щелочно-земельных металлов в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов	30
Богданов Вячеслав Сергеевич (ИНЭОС РАН) Взаимодействие металлациклокумуле-новых комплексов металлоценов IV Б группы с нитрилами и N-бензилиденанилином	32
Виноградов Михаил Михайлович (ИНЭОС РАН) Синтез и изучение реакций каркасных перегруппировок металлакарборанов	34
Горлов Михаил Владимирович (РХТУ) Синтез N-(триметилсилил)трихлорфосфор-анимина $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ взаимодействием PCl_5 и гексаметилдисилазана	35
Денисова Юлия Игоревна (ИНХС РАН) Получение мультиблок-сополимеров путем межцепного обмена по реакции кросс-метатезиса	37
Иканина Елена Васильевна (УрФУ) Сорбенты для водоподготовки на основе отработанных ионообменных смола	39
Исаев Алексей Юрьевич (ТюмГУ) Реакция Радзишевского для цианэтилированных бензоморфолина и фенотиазина, перегруппировка Гофмана на основе полученных амидов	41

Истакова Ольга Ивановна (РХТУ) Изучение процесса электрополимеризации порфина магния спектроэлектрохимическим методом	43
Каплин Владислав Сергеевич (ИНЭОС РАН) Разработка новых полимерных материалов для высокоэффективных светоизлучающих диодов синего свечения	45
Коновалова Инна Борисовна (ИОХ РАН) Синтез аморфного полимера перфторпропилвинилового эфира при высоких давлениях	47
Косарев Антон Валериевич (СГТУ) Модель адсорбции метиленового синего на полтитанате калия	49
Косарев Антон Валериевич (СГТУ) Реологический анализ отверждения олигомерной смолы ЭД-20	51
Куликов Виктор Николаевич (ИНЭОС РАН) Разработка нового поколения производных изониазида	53
Люткин Андрей Сергеевич (ЯрГУ) Влияние характеристик поверхности и генезиса гематита на протекание процесса синтеза дифениловых эфиров в присутствии карбоната калия	55
Маркина Анастасия Алексеевна (МГУ) Компьютерное моделирование структурообразования в растворах лецитина и желчной кислоты	57
Мусалова Мария Владимировна (ИриХ СО РАН) Направленный синтез Z- и E-галогенвинилтеллуридов и дителлуридов на базе тетрагалогенидов теллура и ацетиленов	59
Панов Владимир Альбертович (ИриХ СО РАН) Эффективные способы получения пропаргилселенидов и алленилтеллуридов на основе диорганилдихалькогенидов и пропаргилгалогенидов	61

Попов Андрей Валерьевич (АлтГУ) Теоретическое исследование конденсата возбужденных состояний в многоатомных системах	63
Синько Александр Владимирович (ИНЭОС РАН) Новая жизнь производных перфторизобутилена	65
Ситдииков Рузаль Рустамович (КФУ) Получение полигидроксильных производных тиакаликс[4]арена	67
Сулейманов Абдусалом Алишерович (ИНЭОС РАН) 1-Алкинилтриазены в рутений-катализируемых реакциях [2+2] циклоприсоединения и гидровинилирования	69
Сухарева Ксения Валерьевна (РЭУ им Г.В. Плеханова) Некоторые особенности механизма механохимической галоидной модификации эластомеров	71
Фарат Олег Константинович (МГУ) Амиды гетероциклических дикислот с фосфорсодержащими функциями: новые лиганды для связывания f-элементов	75
Шабалин Антон Юрьевич (ИК СО РАН) Пентафторфенилтрифторборат калия в реакциях нуклеофильного замещения	77
Швыдкий Никита Вячеславович (ИНЭОС РАН) Синтез циклобутандиеновых комплексов родия	79
Шмалько Аким Владимирович (ИНЭОС РАН) Синтез функциональных производных бис(дикарболлид) кобальта и нидо-карборана через укорочение диэтиленгликольной цепи	81
Носова Юлия Николаевна (МГУ) Гетерополиядерные соединения Ru(II)-Pt(IV) – перспективные антипролиферативные агенты	83

Сорокин Владислав Валерьевич (МГУ)	85
Экспериментальное исследование реологии магнитоактивных эластомеров во внешнем магнитном поле	
Иванова Анастасия Александровна (МГУ)	87
Растворы с контролируемыми вязкоупругими свойствами на основе цилиндрических мицелл ПАВ и цепей гидрофобно модифицированного полимера при контакте с различными концентрациями углеводов	