

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

21 ноября 2016 года

Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова

Москва

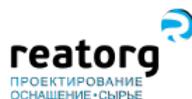
## Спонсоры конференции



[www.bruker.ru](http://www.bruker.ru)



[www.dia-m.ru](http://www.dia-m.ru)



[www.reatorg.ru](http://www.reatorg.ru)



DONAU LAB MOSCOW

[www.donaulab.ru](http://www.donaulab.ru)



[www.buchi.com/ru-ru](http://www.buchi.com/ru-ru)



[www.lirsot.ru](http://www.lirsot.ru)



[www.homa.ru](http://www.homa.ru)



[www.nikolab.ru](http://www.nikolab.ru)



[www.unico-sys.ru](http://www.unico-sys.ru)



[www.schag.ru](http://www.schag.ru)

## Информационные партнеры



## **Состав организационного комитета**

к.х.н. Панченко П. А., ИНЭОС РАН (председатель)

к.х.н. Перекалин Д. С., ИНЭОС РАН

к.х.н. Разоренов Д.Ю., 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. Чусов Д.А., ИНЭОС РАН

к.х.н. Тугашов К. И., ИНЭОС РАН

к.х.н. Айсин Р. Р., ИНЭОС РАН

## Расписание

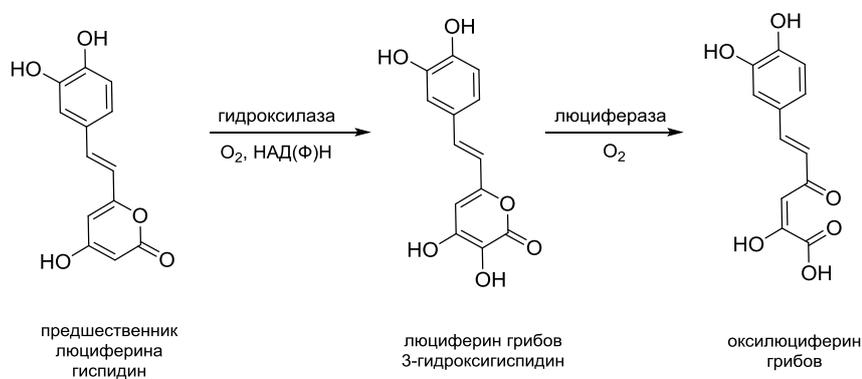
- 10.30**     **Регистрация**
- 10.50**     **Открытие**
- 11.00**     **Ямпольский Илья Викторович (ИБХ РАН)**  
Новые механизмы биолоюминесценции: почвенный червь *Fridericia* и высшие грибы  
(пленарная лекция)
- 11.40**     **Афанасьев Олег Ильич (ИНЭОС РАН)**  
Прямые атом-экономные восстановительные реакции аминов с карбонильными соединениями
- 12.00**     **Виль Вера Андреевна (ИОХ РАН)**  
Диацил пероксиды в окислительном сочетании: нестандартная стратегия создания С-О связи
- 12.20**     **Головешкин Александр Сергеевич (ИНЭОС РАН)**  
Новый подход к определению структуры разупорядоченных гетерослоистых нанокристаллов на основе дисульфида молибдена по данным порошковой рентгеновской дифракции
- 12.40**     **Медведев Михаил Геннадьевич (ИНЭОС РАН)**  
Инверсия Z-эффекта в ассоциатах карбоновых кислот
- 13.00**     **Обед**
- 14.00**     **Басалов Иван Владимирович (ИМХ РАН)**  
Межмолекулярное гидрофосфинирование олефинов на комплексах двухвалентных лантаноидов
- 14.20**     **Солодухин Александр Николаевич (ИСПМ РАН)**  
Звездообразные донорно-акцепторные олигомеры на основе трифениламина и его производных: синтез, свойства и применение
- 14.40**     **Чагаровский Алексей Олегович (ФНКЦ ДГОИ)**  
Реакции циклоприсоединения, аннелирования, димеризации и нуклеофильного раскрытия донорно-акцепторных циклопропанов
- 15.00**     **Швыдкий Никита Вячеславович (ИНЭОС РАН)**  
Переоткрывая циклобутадиеновые комплексы родия
- 15.20**     **Короткие презентации стендовых докладов**
- 16.20**     **Стендовая сессия и кофе-брейк**
- 18.00**     **Заккрытие конференции**

## Новые механизмы биолюминесценции: почвенный червь *Fridericia* и высшие грибы

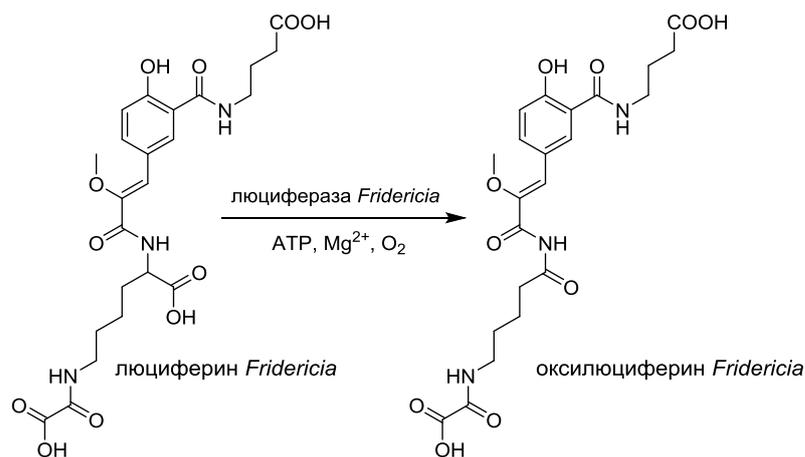
И. В. Ямпольский

*Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и  
Ю.А. Овчинникова РАН. E-mail: ivyamp@ibch.ru*

Биолюминесценция – свечение живых организмов – захватывающее и во многом загадочное природное явление. Описаны сотни видов светящихся живых существ: животных, грибов, бактерий и простейших. По современной оценке, в природе существует около 50 различных механизмов, лежащих в основе биолюминесценции. Во всех случаях, энергия кванта света выделяется в результате окисления кислородом низкомолекулярного субстрата (люциферина) при катализе специфичным ферментом – люциферазой. До недавнего времени были известны химические структуры 7 природных люциферинов. В 2014 и 2015 годах группе под руководством докладчика удалось расшифровать строение 2 ранее неизвестных люциферинов: высших грибов и почвенных червей. Также, были изучены механизмы окисления новых люциферинов в ходе люминесцентной реакции.



*Рисунок 1. Механизм биолюминесценции грибов*



*Рисунок 2. Механизм биолюминесценции червей Fridericia*

В докладе речь пойдет о технике расшифровки строения люциферинов, продуктов их окисления, молекулярном дизайне синтетических аналогов а также о поиске и клонировании новых люцифераз и ферментов биосинтеза люциферинов.

1. Purtov KV, Petushkov VN, Baranov MS, Mineev KS, Rodionova NS, Kaskova ZM, Tsarkova AS, Petunin AI, Bondar VS, Rodicheva EK, Medvedeva SE, Oba Yuichi, Oba Yomiko, Arseniev AS, Lukyanov S, Gitelson II, Yampolsky IV (2015) The chemical basis of fungal bioluminescence. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**: 8124–8128. (Front Cover)
2. Dubinnyi MA, Kaskova ZM, Rodionova NS, Baranov MS, Gorokhovatsky AY, Kotlobay A, Solntsev KM, Tsarkova AS, Petushkov VN, Yampolsky IV (2015) Novel mechanism of bioluminescence: oxidative decarboxylation of *Fridericia* luciferin. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**: 7065–7067.
3. Dubinnyi MA, Tsarkova AS, Petushkov VN, Kaskova ZM, Rodionova NS, Kovalchuk SI, Ziganshin RH, Baranov MS, Mineev KS, Yampolsky IV (2015) Novel Peptide Chemistry in Terrestrial Animals: Natural Luciferin Analogues from the Bioluminescent Earthworm *Fridericia heliota*. *Chem. Eur. J.* **21**: 3942–3947.
4. Petushkov VN, Dubinnyi MA, Tsarkova AS, Rodionova NS, Baranov MS, Kublitski VS, Shimomura O., Yampolsky IV (2014) A novel type of luciferin from Siberian luminous earthworm *Fridericia heliota*: structure elucidation by spectral studies and total synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**: 5566–5568.
5. Tsarkova AS, Kaskova ZM, Yampolsky IV (2016) A Tale Of Two Luciferins: Fungal and Earthworm New 2 Bioluminescent Systems. *Acc. Chem. Res.* DOI: 10.1021/acs.accounts.6b00322 (Front Cover)
6. Kaskova ZM, Tsarkova AS, Yampolsky IV (2016) 1001 Lights: Luciferins, Luciferases, Their Mechanisms of Action and Applications in Chemical Analysis, Biology and Medicine. *Chem. Soc. Rev.* (2016) **45**: 6048–6077.

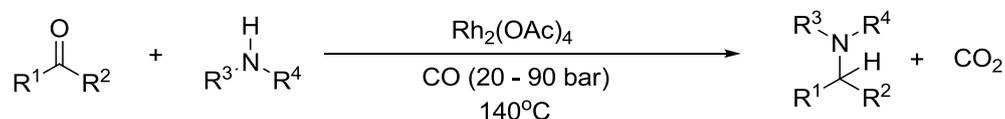
## Прямые атом-экономные восстановительные реакции аминов с карбонильными соединениями

О. И. Афанасьев, А. А. Цыганков, Д. С. Перекалин, Н. В. Швыдкий,  
Д. А. Чусов

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова  
РАН. E-mail: o.i.afanasyev@gmail.com*

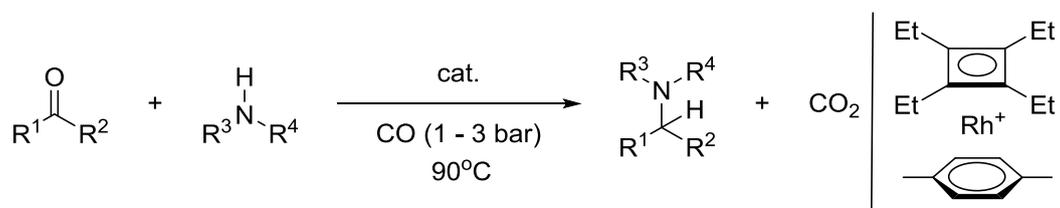
Восстановительное аминирование – удобный синтетический метод, позволяющий получать сложные азот-содержащие соединения из доступных исходных веществ. Как следует из литературы<sup>1</sup>, в медицинской химии число реакций восстановительного аминирования примерно равно общему числу восстановительных реакций. Также это один из наиболее популярных способов создания связи C-N в промышленности и в лаборатории. Важной задачей является разработка новых простых и эффективных подходов к проведению реакции восстановительного аминирования.

Недавно в нашей лаборатории была разработана новая реакция восстановительного аминирования без внешнего источника водорода<sup>2</sup>. В качестве восстановителя в данной реакции используется монооксид углерода:



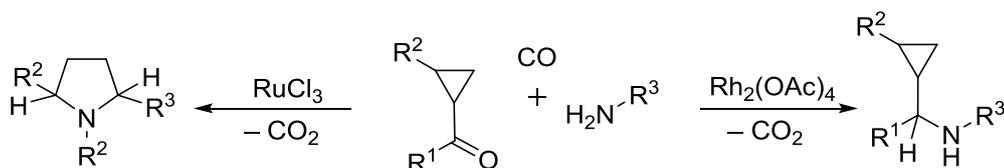
CO крайне мало исследован в органической химии в качестве восстановителя. Поскольку он не содержит атомов водорода, то не может гидрировать, а, следовательно, можно рассчитывать на высокую селективность процессов с его участием к различным функциональным группам.

В данной работе мы предложили новую каталитическую систему для восстановительного аминирования без внешнего источника водорода, основанную на циклобутаденильном комплексе родия. Комплексы такого типа впервые были применены в катализе, и при показали очень высокую эффективность – они позволили снизить давление, при котором протекает наша реакция, до 1 атмосферы<sup>3,4</sup>.



Нами была показана высокая селективность данного процесса. В данных условиях не затрагиваются стандартные защитные группы, нитро- и цианогруппы, связь N-Bn, Ar-Br и другие. Также мы показали значительно большую эффективность нашей восстановительной системы по сравнению со стандартными восстановителями, даже с  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ . Таким образом, разработанная нами реакция является одним из наиболее селективных и мягких методов прямого восстановительного аминирования.

Реакция восстановительного аминирования ценна не только сама по себе, но и как часть тандемных процессов. Мы обнаружили, что при проведении реакции восстановительного аминирования циклопропилкетонов в зависимости от используемого катализатора стандартное восстановительное аминирование может сопровождаться перегруппировкой циклопропанового кольца с образованием пирролидина.



Нам удалось создать два ортогональных метода синтеза пирролидинов и циклопропилметиламинов. В эту реакцию вступают не только донорно-акцепторные циклопропаны, но и обычный циклопропилметилкетон. Поэтому данный процесс является очень перспективным и многообещающим способом синтеза пирролидинов.

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.
3. D.S. Perekalin, N.V. Shvydkiy, Y.V. Nelyubina, A.R. Kudinov, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 16344–16348.
4. O.I. Afanasyev, A.A. Tsygankov, D.L. Usanov, D.S. Perekalin, N.V. Shvydkiy, V. I. Maleev, A.R. Kudinov, D. Chusov, *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 3, 2043–2046.

## Диацил пероксиды в окислительном сочетании: нестандартная стратегия создания С-О связи

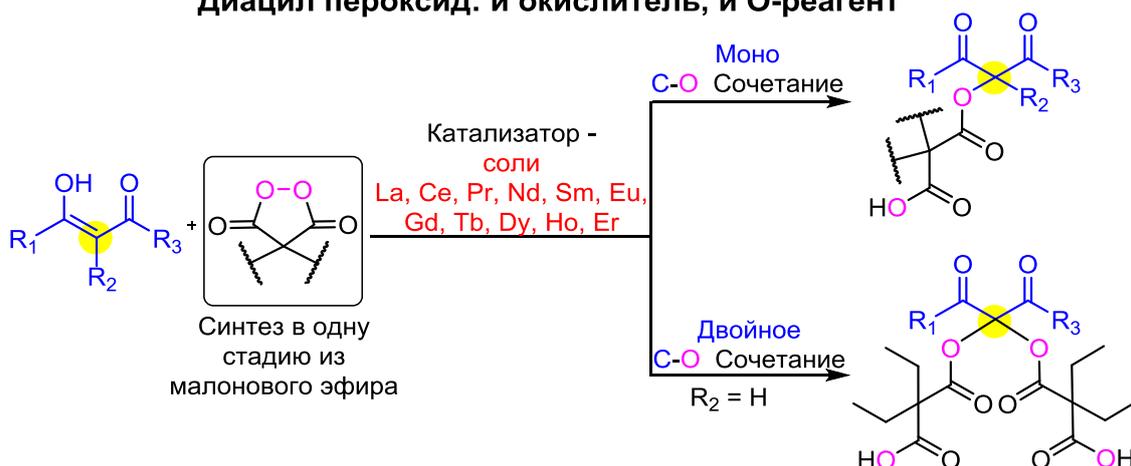
В. А. Виль, Е. С. Горлов, О. Н. Русина, Р. С. Помазунов,  
А. О. Терентьев

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН. E-mail:  
vera\_vill@mail.ru*

Разработка методов окислительного кросс-сочетания и СН-функционализации – одно из основных направлений развития современного органического синтеза. Эти процессы позволяют в минимальное количество стадий с высокой атомной эффективностью выходить на целевые структуры исходя из доступного сырья. Вместе с тем, сочетание путем активации связей С-Н в органических молекулах представляет крайне сложную научную задачу. Для расщепления СН-связей характерны высокие активационные барьеры, при этом в молекуле могут присутствовать различные связи С-Н и легкоокисляемые функциональные группы, что многократно осложняет обеспечение селективности синтеза. Особенно остро проблема протекания побочных процессов окисления и фрагментации выражена в окислительном С-О сочетании.<sup>1</sup>

Нами был предложен подход к окислительному С-О сочетанию, в котором один из реагентов, диацил пероксид, выступает одновременно в роли окислителя и О-компонента.<sup>2</sup> Впервые осуществлено окислительное С-О сочетание β-дикарбонильных соединений с диацил пероксидами, которое происходит без переноса активного кислорода на связь С=С енольной формы. Было показано, что система соль лантанида - органический пероксид может использоваться для селективных окислительных трансформаций. Широкий ряд солей лантанидов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y) катализирует обнаруженное окислительное С-О сочетание гораздо более эффективно, чем другие кислоты Льюиса и Бренстеда. Разработанный метод позволяет получать продукты окислительного моно- и ди- С-О сочетания селективно с высокими выходами в обширном структурном диапазоне.<sup>3</sup> В результате со 100% атомной эффективностью происходит региоселективное ацетоксилирование β-дикарбонильных соединений в α-положение.

## Диацил пероксид: и окислитель, и O-реагент



В рамках работы создан удобный метод синтеза циклопропил малонил пероксида из соответствующего малоната (диэтил 1,1-циклопропандикарбоксилата). Эта реакция - редкий пример получения пероксидов из сложных эфиров; как правило, пероксиды получают из кислот, ангидридов и хлорангидридов. Предложенный метод значительно упростил получение циклопропил малонил пероксида и сделал его доступным реагентом для лабораторного синтеза.<sup>4</sup>

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (14-23-00150).

1. I. B. Krylov, V.A. Vil', A.O. Terent'ev, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2015**, *11*, 92.
2. A.O. Terent'ev, V.A. Vil', G.I. Nikishin, W. Adam. *Synlett*, **2015**, *26*, 802-806.
3. A.O. Terent'ev, V.A. Vil', E.S. Gorlov, G.I. Nikishin, K.K. Pivnitsky, W. Adam. *J. Org. Chem.*, **2016**, *81* (3), 810-823.
4. A.O. Terent'ev, V.A. Vil', O.M. Mulina, K.K. Pivnitsky, G.I. Nikishin. *Mend. Commun.* **2014**, *24*, 345.

**Новый подход к определению структуры разупорядоченных  
гетерослоистых нанокристаллов на основе дисульфида молибдена по  
данным порошковой рентгеновской дифракции**

А. С. Головешкин, И. С. Бушмаринов, Н. Д. Лененко,  
А. А. Корлюков, А. С. Голубь

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.  
E-mail: golov-1@mail.ru*

Гетерослоистые соединения  $(\text{Org})_x\text{MoS}_2$  ( $x < 0.5$ ), состоящие из чередующихся монослоев дисульфида молибдена и гостевых слоев органических катионов (Org), проявляют уникальные заряд-транспортные и каталитические свойства. Эти свойства обусловлены присутствием метастабильной в обычных условиях структурной модификации  $\text{MoS}_2$ , которая стабилизируется в этих соединениях. На эффективность стабилизации влияет зарядовое состояние слоев  $\text{MoS}_2$  и их невалентные взаимодействия с катионами, для выявления которых требуется установить атомную структуру данных соединений. Для выявления данных взаимодействий необходимо установить атомную структуру этих соединений, однако из-за их малой структурной упорядоченности решение данной задачи рентгенодифракционными методами весьма затруднено.

Визуальный анализ дифрактограмм  $(\text{Org})_x\text{MoS}_2$  выявил их отдаленное сходство с таковыми для турбостратно разупорядоченных глин. Из этого мы сделали вывод, что в отличие от нанодисперсного дисульфида молибдена, образующегося в аналогичных условиях в отсутствие органических катионов и имеющего определенный порядок в наложении слоев,<sup>1</sup> гетерослоистые соединения представляют собой турбостратную систему, то есть соседние слои могут быть сдвинуты или повернуты друг относительно друга случайным образом.

Подход к описанию дифрактограмм гетерослоистых соединений  $\text{MoS}_2$ , реализованный в данной работе, основан на использовании метода сверхъячейки, ранее предложенного К. Уфером для фазового анализа разупорядоченных слоистых глин. Для моделирования дифрактограмм в сверхъячейке было задано положение упорядоченного фрагмента: единичного слоя  $\text{MoS}_2$  и ассоциированного с ним органического катиона. Применение данного подхода к ряду соединений  $\text{MoS}_2$  с алкиламмонийными катионами  $\text{R}_{4-x}\text{H}_x\text{N}^+$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, x=0,2$ ) позволило достоверно описать их дифрактограммы и в результате впервые установить атомную структуру неорганических и органических слоев в этих соединениях.<sup>2</sup> Было установлено, что  $\text{MoS}_2$  в соединениях находится в нестабильной в свободном виде 1Т-модификации: атомы Mo в ней имеют

октаэдрическую координацию и образуют зигзагообразные цепочки, а поверхность слоев, образованная атомами S, имеет нанорельеф, который определяет расположение и упаковку органических катионов в межслоевом пространстве.

При применении разработанного подхода для соединений MoS<sub>2</sub> с катионами более сложной формы было выявлено, что на дифрактограммах многих соединений присутствовали «лишние» пики, которые не могли быть описаны в рамках однослойной модели. Мы предположили, что возникновение данных отражений вызвано наличием корреляций в положениях слоев относительно друг друга. Для учета данного фактора в рамках вышеописанного подхода к моделированию дифрактограмм (Org)<sub>x</sub>MoS<sub>2</sub> была рассмотрена модель, содержащая два слоя гетерослоистого соединения. Это усовершенствование позволило в явном виде учесть преимущественное смещение слоев и установить строение серии гетерослоистых нанокристаллов MoS<sub>2</sub> с органическими катионами, содержащими разные по природе и геометрии фрагменты. В частности, были установлены структуры соединений с триметилфениламмонием, 1-метил-3-бутилимидазолием<sup>3</sup> и протонированными молекулами 1,8-бис(диметиламино)нафталина, уротропина, 1,10-фенантролина.

Определение атомной структуры изученных соединений открыло возможность для проведения квантовохимических расчетов их периодических моделей, что позволило получить и проанализировать распределение электронной плотности в этих системах, выявить и оценить энергии связывающих взаимодействий органических катионов с сульфидными слоями.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-03-00287 и 16-29-06184 офи\_м.

1. A.S. Goloveshkin, I.S. Bushmarinov, N.D. Lenenko, M.I. Buzin, A.S. Golub and M.Yu. Antipin, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 8509–8515.
2. A.S. Goloveshkin, N.D. Lenenko, V.I. Zaikovskii, A.S. Golub, A.A. Korlyukov, I.S. Bushmarinov, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 19206–19212.
3. A.S. Goloveshkin, I.S. Bushmarinov, A.A. Korlyukov, M.I. Buzin, V.I. Zaikovskii, N.D. Lenenko, A.S. Golub, *Langmuir*, **2015**, *31*, 8953–8960.

## Супрамолекулярный стереоэлектронный эффект

М. Г. Медведев<sup>а</sup>, И. С. Бушмаринов<sup>а</sup>, М. В. Панова<sup>б</sup>, К. А. Лысенко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

<sup>б</sup>Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН  
E-mail: medvedev.m.g@gmail.com

Из двух возможных конформаций карбоксильной группы (Рис. 1), в кристаллах и белках наблюдается, преимущественно, цис-конформация<sup>1</sup>. Данное конформационное предпочтение, также известное как Z-эффект<sup>2</sup>, обычно объясняют в терминах стереоэлектронных взаимодействий, а небольшое число отклонений связывают исключительно с эффектами кристаллической упаковки<sup>1</sup>. Ранее Z-эффект изучался только путем расчета свободных молекул кислот, без учета возможного влияния водородных связей.

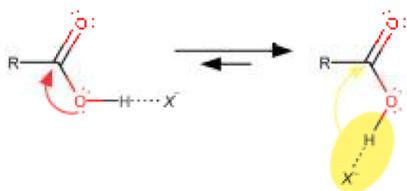


Рис. 1. Цис- (слева) и транс- (справа) конформации карбоксильной группы.

В данной работе на основе квантовохимических расчетов MP2<sup>3</sup>/aug-cc-pVTZ<sup>4</sup> и M11<sup>5</sup>/aug-cc-pVTZ нами впервые было проведено исследование влияния водородной связи, образуемой карбоксильной группой, на Z-эффект. Мы обнаружили<sup>6</sup>, что в супрамолекулярных системах вида RCOOH...X "изначальное" конформационное предпочтение карбоксильной группы (Z-эффект) инвертируется при образовании ею водородной связи с анионом, так что транс-конформация оказывается более выгодной по энергии (Рис. 1). Этот супрамолекулярный стереоэлектронный эффект (далее ССЭ), выявленный путем анализа атомных зарядов в рамках теории Р. Бейдера, играет важную роль в конформационном поведении карбоксильной группы в кристаллах и белках. Так, например, гормон инсулин запасается организмом в виде гексамера, в котором обнаруживаются три водородных связи транс-СООН–транс-СООН<sup>7</sup>, стабилизированных за счёт ССЭ.

ССЭ может быть независимо найден<sup>6</sup> из анализа конформационных предпочтений RCOOH...X в Кембриджской базе структурных данных.

Существование ССЭ приводит к выводу, что сильная водородная связь может заменять электронную пару в стереоэлектронных взаимодействиях<sup>6</sup> (Рис. 1). И действительно, нами было обнаружено, что

аналогичный эффект проявляется и в других соединениях: геминальных диолах и их полуэфирах. Таким образом, ССЭ имеет общий характер и может проявляться во всех соединениях, где атом, являясь донором электронной пары в «классическом» стереоэлектронном эффекте, также несет на себе водород и может образовывать водородную связь.

Результаты этой работы могут быть использованы для улучшения предсказания кристаллических структур и моделирования белковых комплексов: обе задачи состоят в оценке энергий взаимодействия между сотнями атомов и могут быть решены только с использованием эмпирических или полуэмпирических методов. Отсутствие явного учета ССЭ в этих методах приводит к систематическим ошибкам ~5-15 ккал/моль при определении относительных энергий конформаций в системах с ССЭ (~5% известных кристаллических структур и ~99.99% известных белков).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-6224.2016.3). Квантовохимические расчеты были выполнены на суперкомпьютере BlueGene/P факультета ВМК МГУ.

- (1) D'Ascenzo, L.; Auffinger, P. *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2015**, *71*, 164.
- (2) Juaristi, E.; Cuevas, G. *The Anomeric Effect*; CRC Press, 1994.
- (3) Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46* (7), 618.
- (4) Dunning Jr., T. H.; Peterson, K. A.; Wilson, A. K. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114* (21), 9244.
- (5) Peverati, R.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2* (21), 2810.
- (6) Medvedev, M. G.; Bushmarinov, I. S.; Lyssenko, K. A. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (39), 6593.
- (7) Smith, G. D.; Pangborn, W. A.; Blessing, R. H. *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* **2003**, *59* (3), 474.

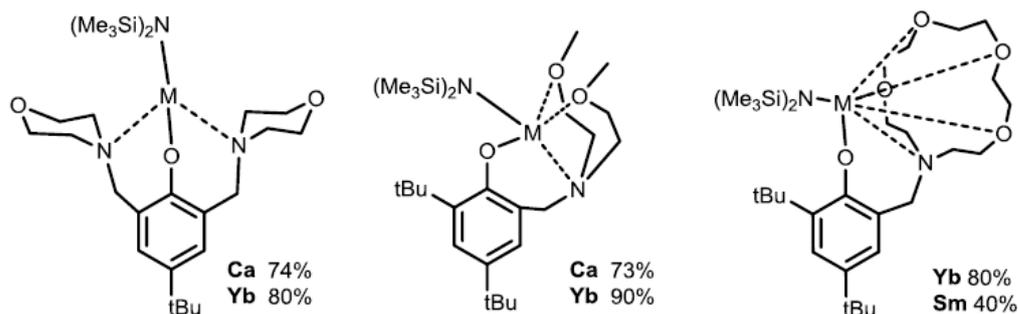
## Межмолекулярное гидрофосфинирование олефинов на комплексах двухвалентных лантаноидов

И.В. Басалов, А. А. Трифионов.

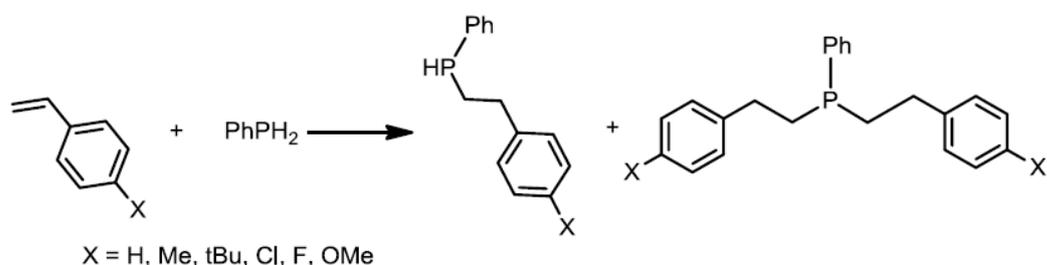
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева. РАН. E-mail: [basalov.vania@yandex.ru](mailto:basalov.vania@yandex.ru)

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 фосфорорганические 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.



Осуществлен первый пример каталитического алкилирования фосфина  $\text{RNH}_3$  стиrolами различного строения.

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

1. V. Basalov, V. Dorcet, G. K. Fukin, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, A. A. Trifonov, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6033 – 6036.
2. V. Basalov, B. Liu, T. Roisnel, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, A. A. Trifonov, *Organometallics* **2016**, *xx*, xxx–xxxx, DOI: [10.1021/acs.organomet.6b00252](https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00252)



малонитрилом при нагревании микроволновым излучением<sup>2</sup>. Исследование растворимости, электрохимических, термических и оптических свойств синтезированных олигомеров показало перспективность их использования в органических фотовольтаических ячейках с объемным гетеропереходом, при этом по ряду показателей они превзошли свои аналоги на основе трифениламина (растворимость, способность к кристаллизации и др.). Изготовленные фотовольтаические ячейки на основе полученных олигомеров в качестве донора и производного фуллерена PCBM[70] в качестве акцептора продемонстрировали высокую эффективность преобразования солнечной энергии, превышающую 4%<sup>4,5,6</sup>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 14-13-01380).

1. Ю. Н. Лупоносков, А. Н. Солодухин, С. А. Пономаренко, *Высокомолекулярная химия*, **2014**, 56(1), 111.
2. J. Min, Y. Luponosov, T. Ameri, A. Elschner, S. Peregudova, D. Baran, T. Heumüller, N. Li, F. Machui, S. Ponomarenko, C. J. Brabec, *Organic Electronics*. **2013**, 14, 219.
3. S. A. Ponomarenko, Y. N. Luponosov, J. Min, A. N. Solodukhin, N. M. Surin, M. A. Shcherbina, S. N. Chvalun, T. Ameri, C. J. Brabec, *Faraday Discuss.* **2014**, 174, 313.
4. J. Min, Y. N. Luponosov, A. N. Solodukhin, N. Kausch-Busies, S. A. Ponomarenko, T. Ameri, C. J. Brabec, *J. Mater. Chem. C*. **2014**, 36(2), 7614.
5. Y. N. Luponosov, J. Min, A. N. Solodukhin, A. V. Bakirov, P. V. Dmitryakov, M. A. Shcherbina, S. M. Peregudova, G. V. Cherkaev, S. N. Chvalun, C. J. Brabec, S. A. Ponomarenko, *J. Mater. Chem. C*. **2016**, 4, 7661.
6. Y. N. Luponosov, J. Min, A. N. Solodukhin, O. V. Kozlov, M. A. Obrezkova, S. M. Peregudova, T. Ameri, S. N. Chvalun, M. S. Pshenichnikov, C. J. Brabec, S. A. Ponomarenko, *Organic Electronics*. **2016**, 32, 157.

## Реакции циклоприсоединения, аннелирования, димеризации и нуклеофильного раскрытия донорно-акцепторных циклопропанов

А. О. Чагаровский,<sup>1,2</sup> О. А. Иванова,<sup>1,3</sup> И. В. Трушков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ФГБУ "ФНКЦ ДГОИ им. Дмитрия Рогачева" Минздрава РФ

<sup>2</sup> Российский университет дружбы народов

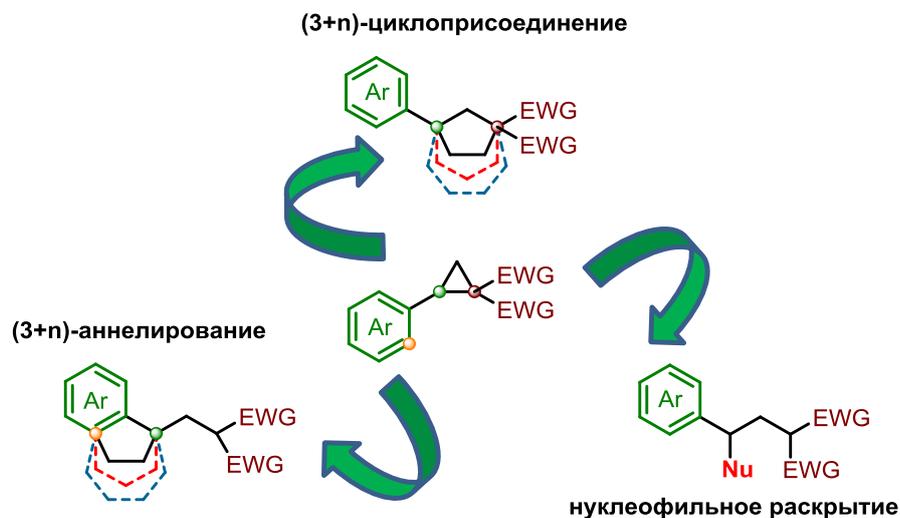
<sup>3</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет

E-mail: alex.chagarovskiy@gmail.com

Донорно-акцепторные циклопропаны (ДАЦ) проявляют широкий спектр реакционной способности, вступая в реакции радикального, нуклеофильного и электрофильного раскрытия малого цикла, а при взаимодействии с различными амбифильными реагентами образуя продукты циклоприсоединения и аннелирования.

При исследовании взаимодействия ДАЦ с различными диенами мы установили, что в зависимости от условий реакции и заместителей в исходных диене и циклопропане реакция может протекать как (3+4)- или (3+2)-циклоприсоединение, либо как (3+2)- или (3+4)-аннелирование.<sup>1-4</sup> Мы осуществили также реакции (3+2)-аннелирования при взаимодействии ДАЦ с алкенами и алкинами и показали, как природа реагентов и условия проведения реакции определяют хемоселективность процесса.<sup>5,6</sup>

Мы продемонстрировали, что продукты раскрытия ДАЦ азот-содержащими нуклеофилами могут быть эффективно превращены в разнообразные ди- и тетрагидропроизводные пиррола, в том числе аннелированные к другим гетероциклическим системам.<sup>7,8</sup> Также мы показали, что при действии кислот Льюиса ДАЦ могут вступать в реакции изомеризации<sup>9</sup> или димеризации<sup>10-13</sup> и оптимизировали условия для препаративного получения разных типов димеров.



Работа выполнена при поддержке РФФ (14-13-01178, синтез азагетероциклов из продуктов раскрытия ДАЦ азот-содержащими нуклеофилами), Министерства образования РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры», соглашение 8466) и РФФИ (12-03-00717, 12-03-33182, 12-03-31418, 09-03-00244).

1. A. O. Chagarovskiy, E. M. Budynina, O. A. Ivanova, Yu. K. Grishin, I. V. Trushkov, P. V. Verteletskii, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5385.
2. O. A. Ivanova, E. M. Budynina, A. E. Kaplun, A. O. Chagarovskiy, I. V. Trushkov, M. Ya. Melnikov, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1125.
3. А. О. Чагаровский, О. А. Иванова, Е. М. Будынина, Е. Л. Колычев, М. С. Нечаев, И. В. Трушков, М. Я. Мельников, *Изв. Акад. наук, сер. хим.* **2013**, 2407.
4. E. M. Budynina, O. A. Ivanova, A. O. Chagarovskiy, Yu. K. Grishin, I. V. Trushkov, M. Ya. Melnikov, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 12212.
5. Yu. A. Volkova, E. M. Budynina, A. E. Kaplun, O. A. Ivanova, A. O. Chagarovskiy, D. A. Skvortsov, V. B. Rybakov, I. V. Trushkov, M. Ya. Melnikov, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6586.
6. E. R. Rakhmankulov, K. L. Ivanov, E. M. Budynina, O. A. Ivanova, A. O. Chagarovskiy, D. A. Skvortsov, G. V. Latyshev, I. V. Trushkov, M. Ya. Melnikov, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 770.
7. E. M. Budynina, K. L. Ivanov, A. O. Chagarovskiy, V. B. Rybakov, I. V. Trushkov, M. Ya. Melnikov, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 3692.
8. A. S. Pavlova, O. A. Ivanova, A. O. Chagarovskiy, N. S. Stebunov, N. V. Orlov, A. N. Shumskiy, E. M. Budynina, V. B. Rybakov, I. V. Trushkov, *Chem. Eur. J.* **2016**, in press, doi: 10.1002/chem.201604056.
9. A. O. Chagarovskiy, O. A. Ivanova, E. R. Rakhmankulov, E. M. Budynina, I. V. Trushkov, M. Ya. Melnikov, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3179.
10. A. O. Chagarovskiy, O. A. Ivanova, E. M. Budynina, I. V. Trushkov, M. Ya. Melnikov, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4421.
11. O. A. Ivanova, E. M. Budynina, A. O. Chagarovskiy, I. V. Trushkov, M. Ya. Melnikov, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8852.
12. O. A. Ivanova, E. M. Budynina, A. O. Chagarovskiy, E. R. Rakhmankulov, I. V. Trushkov, A. V. Semeykin, N. L. Shimanovskii, M. Ya. Melnikov, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11738.
13. O. A. Ivanova, E. M. Budynina, D. A. Skvortsov, M. Limoge, A. V. Bakin, A. O. Chagarovskiy, I. V. Trushkov, M. Ya. Melnikov, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11482.

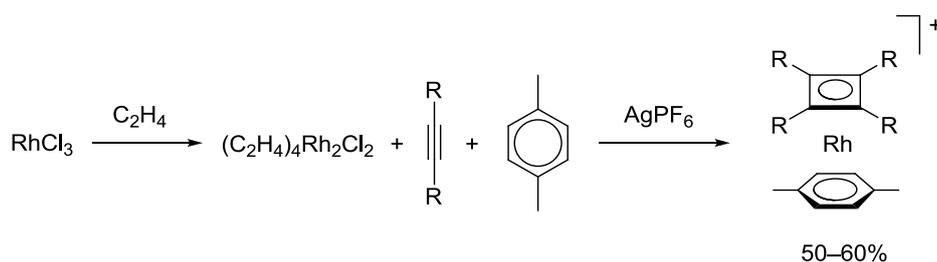
## Переоткрывая циклобутadiеновые комплексы родия

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

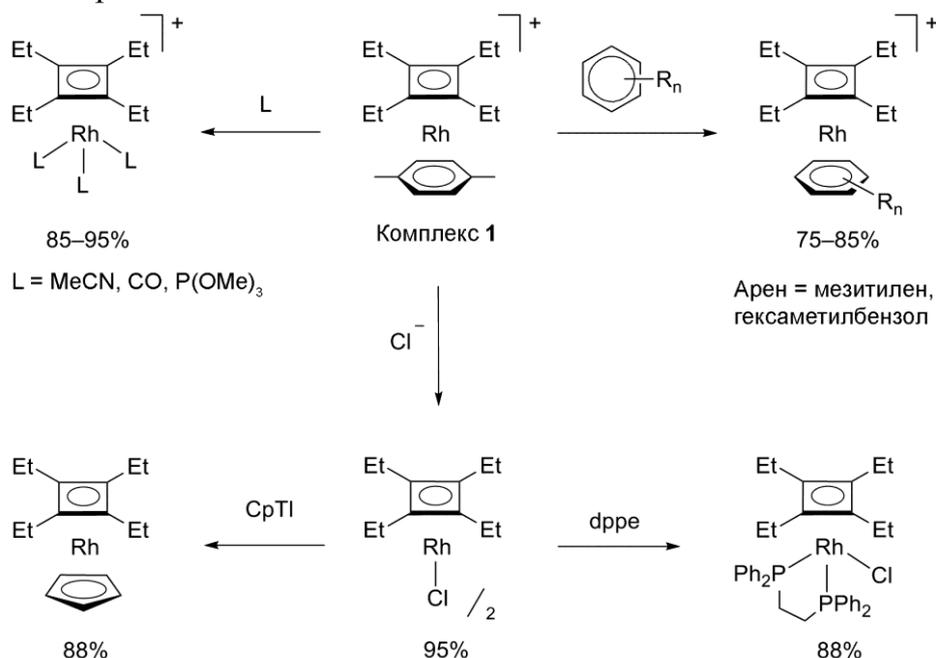
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.

E-mail: nikich-shv@mail.ru

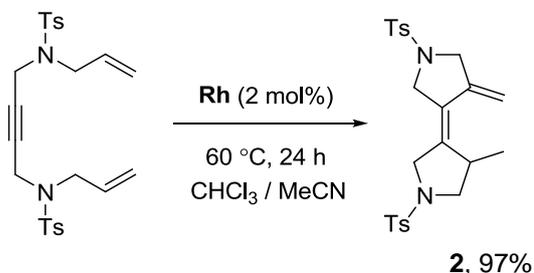
Диеновые комплексы родия широко применяются в металлоорганическом синтезе и катализе.<sup>1</sup> В то же время их циклобутadiеновые аналоги были практически не изучены из-за отсутствия удобных методов получения таких соединений. Нами предложен первый общий способ синтеза циклобутadiеновых комплексов родия в две стадии из  $\text{RhCl}_3$ :



Существенным преимуществом метода по сравнению с описанными в литературе является возможность получать циклобутadiеновые комплексы  $[(\text{C}_4\text{R}_4)\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2)]^+$  с различными заместителями R.<sup>2,3</sup> Кроме того, было показано, что тетраэтильный циклобутadiеновый комплекс **1** может легко обменивать ксилол на различные 2-электронные лиганды и арены, что открывает простой путь к получению не доступных ранее разнообразных полусэндвичевых и сэндвичевых комплексов. Структуры полученных соединений подтверждены с помощью рентгеноструктурного анализа,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии и данных элементного анализа.



Каталитические свойства циклобутадиеновых комплексов родия ранее не изучались из-за инертной структуры синтезированных комплексов. Разработанный метод синтеза циклобутадиеновых комплексов родия с лабильными лигандами позволил нам изучить их каталитическую активность. Было обнаружено, что они катализируют необычную циклоизомеризацию 1,4-(N-аллилтозиламидо)-2-бутина с образованием диена **2** с выходом 97%.



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

<sup>2</sup> D.S. Perekalin, N.V. Shvydkiy, Y.V. Nelyubina, A.R. Kudinov, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 16344-16348.

<sup>3</sup> N.V. Shvydkiy, E. A. Trifonova, A. M. Shved, Y. V. Nelyubina, D. Chusov, D. S. Perekalin, A. R. Kudinov, *Organometallics*, **2016**, 35, 3025–3031.

## Эмульсионная система на основе фторсодержащих порфиринов и перфторуглеродов для фотодинамической терапии рака

Е. В. Беляева, А. А. Маркова

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

*E-mail: [faftor.belyaeva@mail.ru](mailto:faftor.belyaeva@mail.ru)*

Порфирины и их производные широко известны в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) для фотодинамической терапии (ФДТ) злокачественных опухолей [1]. Роль ФС заключается в трансформации кислорода в активные формы, обладающие цитотоксическим эффектом. Известно, что насыщение опухоли кислородом повышает эффективность ФДТ [2], а в случае гипоксических опухолей может создать принципиальную возможность применения данного метода лечения.

Нами предложена мультифункциональная система на основе препарата «Перфторан» (перфторуглеродная эмульсия, применяющаяся как противогипоксическое и противоишемическое лекарственное средство) и порфиринов, растворенных во фторуглеродной фазе. Преимуществами данной системы является возможность усиления эффективности ФС за счет дополнительной оксигенации, а также использования метода МРТ  $^{19}\text{F}$  для визуализации опухоли [3].

Растворимость порфиринов достигнута путем введения в их структуру полифторалифатических фрагментов. Синтез фторсодержащих порфиринов осуществляли путем нуклеофильного замещения четырех атомов фтора в мезо-тетракис(пентафторфенил)порфирине на остатки полифторированных спиртов или путем конденсации полифторированных альдегидов с пирролом [4]. Были получены соединения, содержащие по четыре перфторалифатических заместителя с длиной углеродной цепи от 2-х до 8-ми атомов.

Способность порфиринов к фотосенсибилизированной генерации активных форм кислорода показана на примере образования синглетного

кислорода ( $^1\text{O}_2$ ). За меру результативности процесса принята квантовая эффективность фосфоресценции  $^1\text{O}_2$ .

Эмульсия с порфиринами приготовлена методом ультразвукового диспергирования. Соотношение основных компонентов (перфторуглерод-ПАВ-вода) выбрано аналогично составу препарата «Перфторан».

Показано, что фторсодержащие порфирины проявляют низкую темновую токсичность, а при возбуждении красным лазером (633 нм) вызывают быструю гибель опухолевых клеток в субмикромольных концентрациях, что отвечает требованиям к разработке противоопухолевых ФС. Порфирины в составе эмульсии проявили бóльшую фотоактивность, чем без неё, при этом темновая токсичность такой эмульсии оставалась низкой. Механизмом гибели опухолевых клеток при действии фторсодержащих порфиринов является фотонекроз. Этот механизм выявлен на адгезионной (аденокарцинома кишки НСТ116) и суспензионной (лейкоз К562) линиях клеток человека. Фотонекроз развивается в течение первых минут после начала освещения клеток и является необратимым событием.

Таким образом, комплексное действие перфторуглеродной эмульсии с фторсодержащими порфиринами увеличивает эффективность фотоповреждения мембран опухолевых клеток с сохранением низкой темновой токсичности, что обуславливает перспективность разработки таких систем в качестве противоопухолевых препаратов.

1. Nyman, E. S.; Hynninen, P. H. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2004**, 73 (1–2), 1–28.
2. Fuchs, J.; Thiele, J. *Free Radic. Biol. Med.* **1998**, 24 (5), 835–847.
3. Stoll, G.; Basse-Lüsebrink, T.; Weise, G.; Jakob, P. *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology* **2012**, 4 (4), 438–447.
4. Belyaeva E.V., Sigán A.L., Druzhinina I.E., Ikonnikov N.S., Chkanikov N.D. *Fluorine Notes*, **2015**, 5 (102).

## Гетерометаллические координационные соединения титана с фенолоспиртовыми лигандами – катализаторы полимеризации циклических эфиров

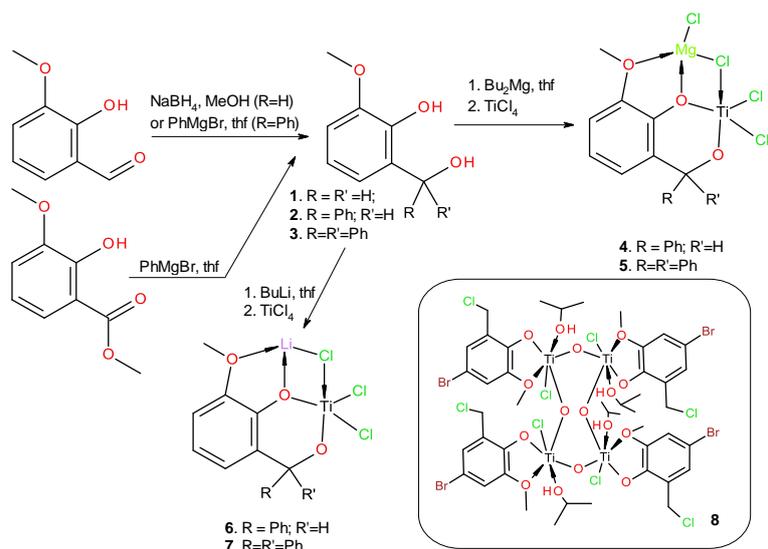
С. Ч. Гагиева, В. Т. Тускаев

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
Химический факультет, Российская Федерация, 119992 Москва, Ленинские  
горы, 1, стр. 3. E-mail: sgagieva@yandex.ru*

Все современные промышленные катализаторы полимеризации низших олефинов являются сложными гетерогенными системами, состоящими из  $TiCl_4$ , нанесенного на  $MgCl_2$ , модификаторов (т.н. внешние и внутренние доноры - диэфиры, диамины, алкоксосиланы и т.п.) и активаторов (алюминийорганические соединения) [1]. Если роль атома переходного металла и активатора в процессе полимеризации более менее понятна, то роль носителя – хлорида магния и модификаторов, которые в существенной степени определяют активность и свойства получаемых полимеров, остается предметом острых дискуссий.

Ранее нами был обнаружен факт активации пост-металлоценовых каталитических систем на основе  $Ti^{+4}$  соединениями непереходных металлов (лития и магния). Так, было показано, что каталитически неактивные титановые комплексы на основе производных тетраарилдиоксоландиметанола (лиганд  $OO-$  типа, ТАДДОЛ) [2-4] или фенолоспиртов [5], в присутствии соединений лития или магния становятся высокоактивными и не только в полимеризации этилена, но и пропилена и высших альфа-олефинов. Однако нам не удалось выделить и установить природу аддуктов пре-катализаторов с соединениями непереходных металлов по причине нестабильности последних. Нами синтезированы их «облегченные» аналоги, что приводит к получению более стабильных гетерометаллических комплексов.

Из *орто*-ванилина или метил-6-метоксисалицилата были получены соответствующие фенолоспирты **1-3**, взаимодействием которых с дибутилмагнием и хлоридом титана были получены гетерометаллические соединения **4-5** (Рисунок 1). Реакция литиевых солей лигандов **1-3** с хлоридом титана приводит к литиевым аналогам **6,7**. Взаимодействие бромированного аналога лиганда **1** с дихлорди(изопропокси)титаном приводит к образованию тетраядерного титанового комплекса **8**.



**Рисунок 1.** Схема синтеза гетероядерных комплексов с лигандами  $OO^{2-}$ -типа

Полученные комплексы, в присутствии диэтилалюминийхлорида и дибутилмагния проявляют высокую каталитическую активность в реакции полимеризации этилена (до 2500 кг ПЭ/мольTi·атм·ч). Полученные полимеры, имеют очень высокие молекулярные массы и высокие значения температуры плавления (139.2–147 °С) при кристалличности образцов в 52–56 %.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ-14-03-00904).

1. Y. V. Kissin *Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts*, Elsevier: Amsterdam, 2008.
2. Rishina L.A., Galashina N.M., Gagieva S.Ch, Tuskaev V.A, Kissin Y.V. *Vysokomol. Soedin, Ser B* 2011;53:284. *Polym. Sci. B (Engl. Transl.)*, **2011**, 53, 42-51.
3. Rishina L.A., Galashina N.M., Gagieva S.C., Tuskaev V.A., Kissin Y.V., *Eur Polym J.*, **2013**, 49, 147-155.
4. Tuskaev V. A., Gagieva S. C., Maleev V. I., Borissova A. O., Solov'ev M. V., Starikova Z. A., Bulychev B. M., *Polymer*. **2013**, 54, 4455-4462.

## Квантово-химическое моделирование окисления СО на кластерах золота, стабилизированных фосфиновыми лигандами

М.Н. Голосная, Д.А. Пичугина, Н.Е. Кузьменко

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: mashagolosnaya@gmail.com

Синтез и изучение свойств кластеров  $[Au_n(PR_3)_mX_k]$ , в том числе каталитических, представляет современное научное направление исследований [1]. Стоит отметить, что именно кластер Шмида с предполагаемой формулой  $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$  является основным компонентом коммерческого реактива Nanogold®, широко применяемого для получения катализаторов на основе наночастиц золота [2]. В настоящий момент известен широкий спектр гомогенных и гетерогенных каталитических реакций с участием  $[Au_n(PR_3)_mX_k]$ . Однако механизм этих процессов и природа активных центров точно не установлены. Среди имеющихся в литературе гипотез можно выделить следующее: формирование особых центров в результате донорного влияния фосфиновых групп на ядро кластера [3], активация кластера посредством полного или частичного удаления лигандной оболочки [4], образование специфических центров [5]. Еще одной особенностью данных кластеров является наличие электроноакцепторных групп, влияющих на стабильность, электронные и химические свойства. Замена группы X позволяет получать кластеры с новыми свойствами, и такой «лиганд-инжиниринг» открывает перспективы направленного синтеза функциональных материалов с заданными свойствами, в том числе и катализаторов.

Цель представленной работы заключалась в моделировании каталитических свойств кластеров, стабилизированных фосфиновыми лигандами и дополнительной группой X. Решение поставленной задачи проводилось на кластерах состава  $[Au_4(dmp)_2X_2]^{2+}$  (*dmp* – бис(дифенилфосфинометил)фенилфосфин), (X = -Cl, -CPh, -SCH<sub>3</sub>) с помощью квантово-химического метода. Вычисления были выполнены методом функционала плотности РВЕ в скалярно-релятивистском подходе с релятивистским гамильтонианом Дирака-Кулона-Брейта в квантово-химической программе Priroda [6].

На первом этапе работы была изучена стабильность кластеров на основе энергии связи ( $E_b$ ) и разницы энергий высшей заполненной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) и их реакционная способность в реакциях лигандного обмена. Показано, что тип лиганда X слабо влияет на стабильность, но определяет реакционную

способность данных кластеров. Найдено, что  $[\text{Au}_4(\text{dmp})_2(\text{CPh})_2]^{2+}$  является хорошим прекурсором для синтеза кластеров с  $-\text{Cl}$  и  $-\text{SCH}_3$  группами [7].

Далее, мы изучили способность кластера к связыванию молекулярного кислорода на примере  $[\text{Au}_4(\text{dmp})_2(\text{CPh})_2]^{2+}$  и  $[\text{Au}_4(\text{dmp})_2\text{CPh}]^{2+}$ , активированного посредством удаления одного CPh лиганда. Показано, что активация кислорода возможна и на кластере с сохранением лигандной оболочки.

Проведено моделирование окисления CO на кластере  $[\text{Au}_4(\text{dmp})_2(\text{CPh})_2]^{2+}$ , протекающего по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда или Или-Райдела. Показано, что удаления одного из фосфиновых лигандов приводит к снижению энергетических барьеров на ключевых этапах реакции окисления CO.

Работа выполнена при поддержке гранта Правительства РФ (ИШ-8845.2016.3).

1. S.A. Ivanov, I. Arachchige, C.M. Aikens, J. Phys. Chem. 2011, 115, 8017.
2. M.Brust, M.Walker, D.Bethell, D.J.Schiffrin, R.Whyman. J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1994**, 801.
3. Y. Pei, N. Shao, Y. Gao, X. C. Zeng. ACS Nano. **2010**, 2009–2020, 4.
4. O. Lopez-Acevedo, K. Kacprzak, J. Akola, H. Häkkinen. Nature Chemistry. **2010**, 329-334, 4.
5. M. H. Suhre, M. Reif, S.F. Kirsch, Org. Lett. **2005**, 3925–3927, 7.
6. D.N. Laikov, Chem. Phys. Lett. **2005**, 416, 116.
7. M.N.Golosnaya, D.A. Pichugina, N.E. Kuz'menko. Russian Journal of Physical Chemistry A, in press

# Разработка и направленный синтез высокоэффективных ингибиторов фосфодиэстеразы подтипа 4В

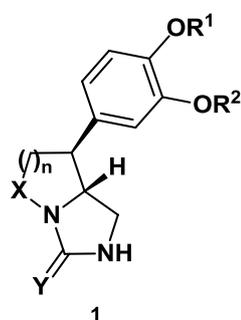
В. С. Дорохов, А. Ю. Сухоруков, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

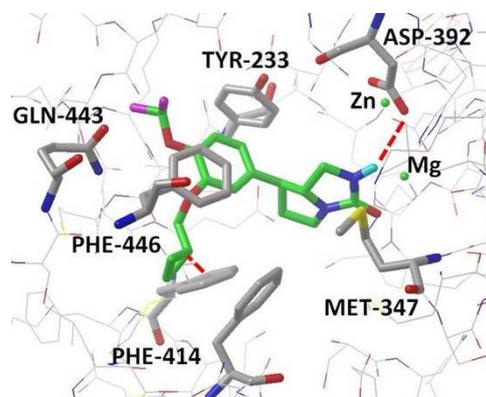
*E-mail: valdoroh@gmail.com*

Ингибиторы фосфодиэстеразы подтипа 4В (фермента, катализирующего гидролиз циклического аденозинмонофосфата и регулирующего его концентрацию внутри клеток) используются как сильнодействующие фармакологические препараты для лекарственной терапии респираторных заболеваний (хронической обструктивной болезни лёгких и бронхиальной астмы)<sup>1,2</sup>. Эффективность ингибиторов ФДЭ 4В подтверждена лабораторными и клиническими испытаниями<sup>3</sup>, однако активность используемых в настоящее время лекарственных средств этого типа недостаточно высока, и многие из них имеют побочные эффекты.

Цель настоящей работы заключается в дизайне новых высокоактивных ингибиторов ФДЭ 4В при помощи методов молекулярного докинга, последующем их стереоселективном синтезе и испытаниях *in vitro*. В качестве «платформы» для создания целевых ингибиторов мы выбрали жесткий каркас бициклического конденсированного имидазолидинона **1** с арильным (гетероарильным) заместителем, эффективно связывающимся с т.н. ролипрамовым сайтом ФДЭ 4В.



R<sup>1</sup> - CH<sub>3</sub>, AlkF  
R<sup>2</sup> - cycloalkyl, Ar  
X - CH<sub>2</sub>, CAlk<sub>2</sub>, O  
Y - O, S  
n = 1,2



В результате работы мы предсказали несколько потенциально высокоактивных ингибиторов фосфодиэстеразы подтипа 4В и разработали

подход к их рацемическому и асимметрическому синтезу из алифатических нитросоединений и других доступных предшественников.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (14-50-00126).

1. J. M. Michalski, G. Golden, J. Ikari, S. I. Rennard, *Clinical Pharmacology & Therapeutics* **2012**, *91* (1), 134-142.
2. D. Wang, X. Cui, *International journal of chronic obstructive pulmonary disease*, **2006**, *1* (4), 373.
3. A. Gavaldà, R. S. Roberts, *Expert opinion on therapeutic patents*, **2013**, *23* (8), 997-1016.

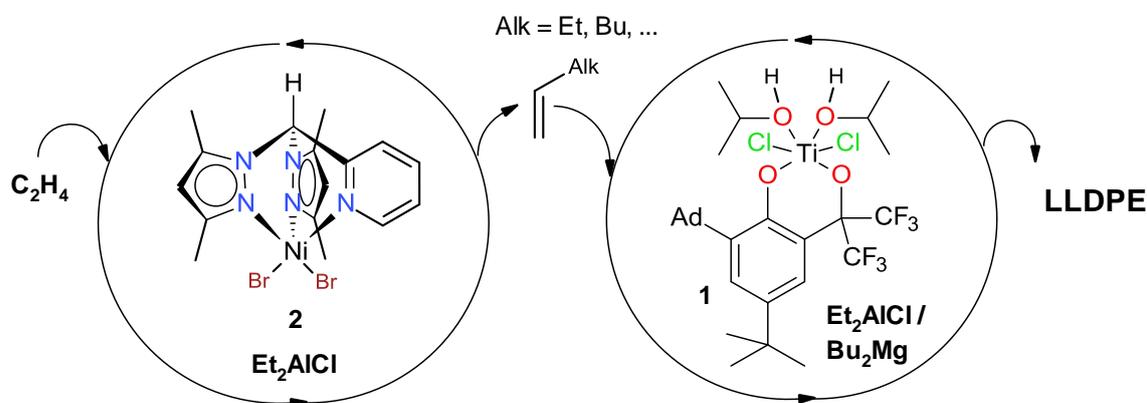
## Тандемные каталитические системы с участием гетероскорпионных комплексов никеля (II)

Зубкевич С.В., Гагиева С.Ч., Тускаев В.А., Константинов А.В., Магомедов К.Ф.

МГУ, Химический факультет, Ленинские горы 11, Москва 119991, Россия,  
e-mail: zubkevich.sergey@gmail.com

Тандемный катализ полимеризации этилена – перспективное направление научных разработок, позволяющее получать линейный полиэтилен низкой плотности *insitu* с использованием единственного сырья, этилена. На сегодняшний день более половины производимого полиэтилена – это полиэтилен низкой плотности, что связано с его лучшими механическими характеристиками и более простой переработкой по сравнению с полиэтиленом высокой плотности. Линейный полиэтилен низкой плотности представляет из себя сополимер этилена с различными высшими  $\alpha$ -олефинами, которые получают в ходе реакции олигомеризации этилена. В процессе тандемного катализа олигомеризация и дальнейшая сополимеризация совмещены в одном процессе.

Ранее в нашей лаборатории был получен комплекс титана (IV) с лигандом, производным 2-гидроксиметилфенола, имеющим адамантовый заместитель:  $[O^{\wedge}O]TiCl_2 \cdot 2^iPrOH$  **1**.<sup>1</sup> При активации смесью диэтилалюминийхлорида и дибутилмагния ( $Et_2AlCl/Bu_2Mg$ ) он способен эффективно сополимеризовать этилен с  $\alpha$ -олефинами.



В качестве катализатора олигомеризации был использован [N,N,N-(2-[бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метил]пиридин дибромид никеля (+2) **2**, который показал высокие активности при активации Et<sub>2</sub>AlCl(323 г/ммоль(Ni)\*ч). В качестве катализатора сополимеризации был использован титандихлоридный комплекс с фенолоспиртовымлигандом**1**, при активации Et<sub>2</sub>AlCl/Bu<sub>2</sub>Mg. В результате был получен разветвленный полиэтилен, с включением этильных и бутильных боковых ветвей - 2-3%.

Полученные результаты позволяют использовать предлагаемый нами подход для одностадийного получения наиболее востребованного продукта - разветвленного полиэтилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-80071  
МОЛ\_ЭВ\_а.

1. Gagieva S.Ch, Kurmaev D.A., Tuskaev V.A., Zubkevich S.V., Borissova A.O., Fedyanin I.V., Bulychev B.M. Preparation of linear low-density polyethylene from ethylene by tandem catalysis of titanium (IV) and nickel (II) non-metallocene catalysts. // Polyhedron, 98, 131-136.

## Направленный синтез регио- и диастереомерно чистых спиропирролидиноксиндолов

А. Н. Измestъев,<sup>a</sup> В. А. Карноухова<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН.*

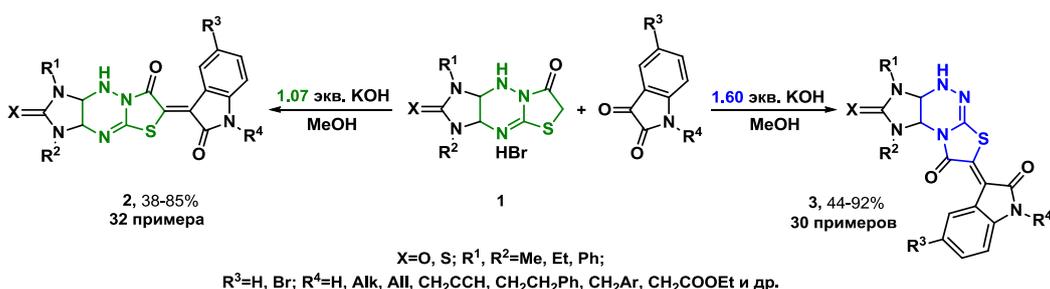
<sup>b</sup> *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.*

*E-mail: nebeli@mail.ru*

Одним из наиболее изучаемых классов соединений, получаемых по реакции [3+2]-циклоприсоединения, являются структуры, содержащие спирооксиндольный фрагмент, входящий в состав целого класса природных алкалоидов, таких как *хорсфилин* и *митрафиллин*, а также ряда важных антипролиферативных препаратов, таких как *элакомин* и *спиробраснин*.

Особый интерес к подобным структурам подтверждается устойчиво высоким количеством публикуемых работ, в которых описаны реакции циклоприсоединения, протекающие с высокой регио- и диастереоселективностью и приводящие к единственным изомерам.<sup>1</sup> Однако, это лишает возможности проведения процесса стереоконтролируемым образом, и для получения других стереомеров приходится разрабатывать альтернативные методы синтеза.

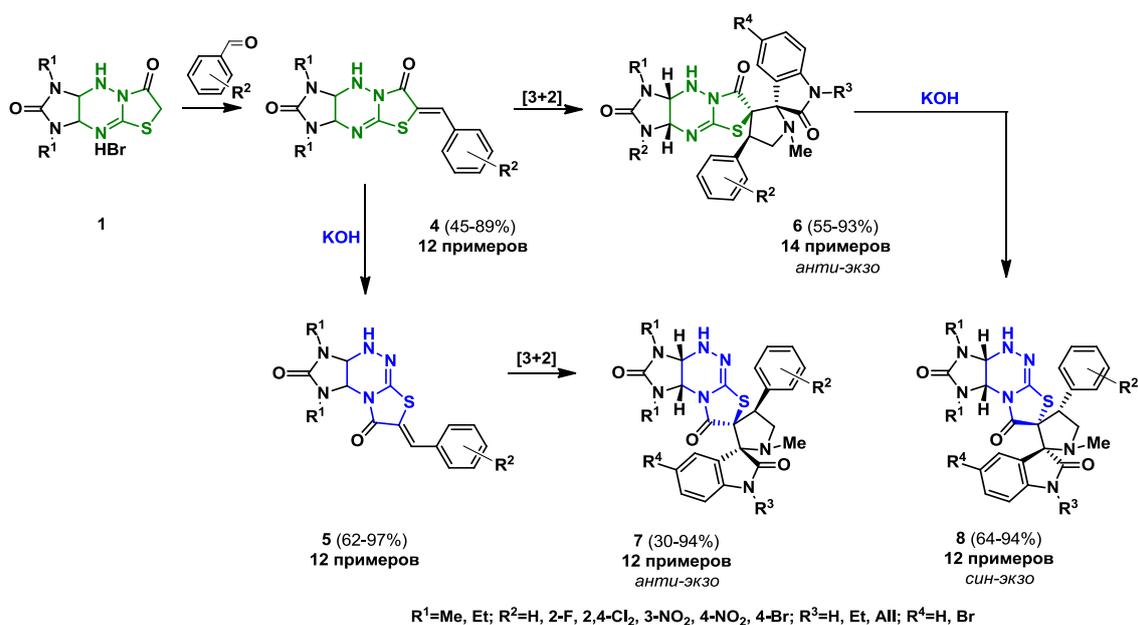
Одним из таких подходов может служить основно-индуцируемая перегруппировка в ряду имидазо[4,5-*e*]тиазоло[3,2-*b*]триазинов, открытая недавно в реакциях соединений **1** с изатинами и позволяющая вести направленный синтез одного из двух региоизомерных илиденпроизводных **2**, **3** в зависимости от количества добавляемой щелочи.<sup>2</sup>



Поэтому **целью** настоящего исследования стало изучение возможности применения обнаруженной нами перегруппировки для направленного синтеза недоступных ранее регио- и диастереомерно чистых бисспиропирролидиноксиндольных структур.

Для решения поставленной задачи нами были синтезированы арилметиленпроизводные имидазотиазоло[3,2-*b*]триазинов **4** конденсацией трициклических продуктов **1** с ароматическими альдегидами,

а также их изомерные производные имидазотиазоло[2,3-с]триазинов **5** перегруппировкой соединений **4** при действии на них раствора KOH.



Оба изомера **4**, **5** оказались способны вступать в реакции [3+2]-диполярного циклоприсоединения с азометинилами, генерируемыми *in situ* из изатина или его производных и саркозина, образуя при этом биспирополигетероциклические структуры **6**, **7** в виде единственных *анти-экзо* стереомеров. Трансформация же циклоаддуктов **6** приводит к продуктам формального *син-экзо* присоединения **8**, что объясняется обращением спиропиirroлидиноксиндольного фрагмента вокруг одинарной C-S связи при раскрытии тиазолидинонового цикла.

Таким образом, исследуемая нами перегруппировка открывает новые синтетические возможности в синтезе практически важных спирооксиндольных соединений регио- и диастереоконтролируемым образом из известных или легкодоступных гетероциклических структур. В конце концов, исследуемая нами перегруппировка — это эстетически привлекательный процесс, и данная работа является красочным тому подтверждением.

1. N. Lashgari, G. M. Ziarani, *Arkivoc* **2012**, 1, 277.
2. G. A. Gazieva, A. N. Izmet'sev, Y. V. Nelyubina, N. G. Kolotyorkina, I. E. Zanin, A. N. Kravchenko, *RSC Adv.* **2015**, 5, 43990.

# Комплексы редкоземельных элементов в катализе реакций функционализации олефинов

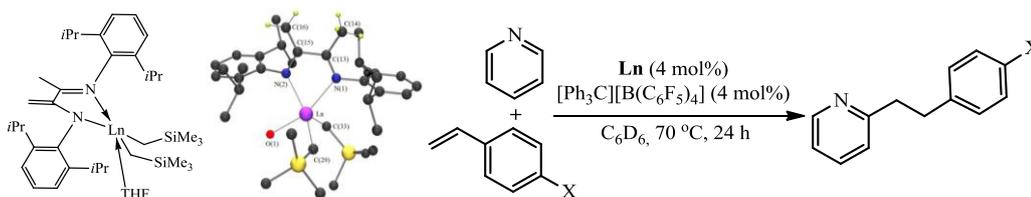
А. А. Кисель, А. А. Трифионов

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

E-mail: okishvegan@mail.ru

Производные пиридинов являются одними из наиболее важных гетероциклических структурных блоков органических соединений, которые нашли широкое распространение в фармацевтике, биомиметике, металлоорганической химии и области функциональных материалов. Поэтому разработка быстрых и дешевых способов получения таких молекул вызывает особый интерес среди научно-исследовательских коллективов. Наиболее экономным и привлекательным методом функционализации аренов является присоединение олефинов за счет активации С-Н связи кольца. Данная тема начала развиваться еще с конца XX века, и лишь несколько лет назад были достигнуты определенные успехи.

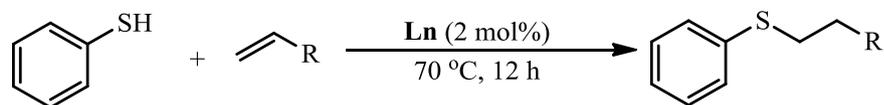
Были получены и структурно охарактеризованы диалкильные комплексы иттрия и лютеция  $[(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{-C}(\text{CH}_2)\text{N}(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Lu}$ ), содержащие амидо-иминную лигандную систему, на основе 1,4-диазабутадиена.<sup>1</sup> Установлено, что каталитические системы на основе диалкильных комплексов совместно с  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  в качестве активатора проявляют высокую каталитическую активность в реакциях присоединения пара-замещенных стиролов к пиридину и его производным.



В связи с высокой биологической и промышленной важностью серосодержащих молекул, большой интерес для научных и производственных исследований получила разработка эффективных методов синтеза данных молекул. Каталитическое гидротиирование следует рассматривать как особенно перспективное, поскольку этот процесс предлагает одностадийное и атом-экономное получение сложных органических молекул с образованием связи С - S.

Были получены и структурно охарактеризованы алкильные и гидридные комплексы иттрия, содержащие ен-диамидную лигандную

систему. Данные соединения проявляют высокую каталитическую активность в реакции межмолекулярного гидротииолирования олефинов с тиофенолом. В ходе реакции образуется исключительно продукт присоединения против правила Марковникова. Каталитические реакции проходят при 70°C с количественными конверсиями без использования растворителя.



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, T. V. Mahrova, D. M. Lyubov, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, Iker Del Rosal, Laurent Maron, *Dalton Trans.* 2015, 44, 12137-12148.

## **Получение нового композита на основе рыбного коллагена и наногидроксиапатита**

М.А. Козина, В.Ж. Корокин, А.Д. Рябов

*Национальный Исследовательский Нижегородский государственный  
университет им. Н. И. Лобачевского.*

*E-mail: kozinamarina1@yandex.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется созданию биокompозитных материалов, предназначенных для использования в медицине, косметологии, пищевой и легкой промышленности. Наиболее перспективными являются композиты, обладающие высокими показателями биосовместимости за счет сочетания минеральных компонентов с природными полимерными матрицами.

Целью данной работы является получение композита на основе рыбного коллагена и наногидроксиапатита, который может представлять интерес как заменитель тканей человеческого организма. Главная задача работы – разработка метода получения композита наногидроксиапатита с морским коллагеном и анализ его физико-химических свойств.

В Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского проводятся разработки новых материалов, в том числе, методов выделения, исследования, модификации коллагена из отходов пищевого рыбного производства, а также получения и оптимизации методов синтеза наногидроксиапатита.

В частности, получены и исследованы образцы различных форм морского коллагена (порошки, пленки, гели). Выделение коллагена осуществляется по методике, описанной в патенте [1]. По результатам разработки синтез наногидроксиапатита подана заявка на патент [2].

При получении имплантатов для человека необходимым условием является способность коллагена к биодegradации. Для данных целей чаще всего используют коллаген или желатин животного происхождения. В последнее время большое внимание уделяется композитам с морским коллагеном. Он имеет целый ряд преимуществ по сравнению с аналогом животного происхождения. Это, в первую очередь, большее структурное сходство с коллагеном человека, обеспечивающее высокий уровень биосовместимости.

Морской коллаген используется в тканевой инженерии при замещении участков кожи, костной ткани, изготовлении искусственных кровеносных сосудов, клапанов. В России отсутствует производство морского коллагена и композитов на его основе. В связи с этим отечественные разработки способов получения рыбного коллагена и композитных материалов на его основе являются весьма актуальными.

Важен и экологический аспект, т.к. сырьем для морского коллагена являются отходы рыбного производства.

В связи с поставленной целью была проведена серия работ по получению нового композита на основе наногидроксиапатита и морского коллагена. В качестве основного способа образования композита была выбрана реакция соосаждения компонентов в реакторе периодического действия. Изучено влияние внешних условий, а также концентраций исходных компонентов на состав и свойства продуктов соосаждения. Исследование получаемых соединений проводили с использованием современных способов химического и физико-химического анализа. Образование композитов на основе морского коллагена и наногидроксиапатита было подтверждено с помощью атомно-силового микроскопа AURIGA CrossBeamWorkstation, CarlZeiss.

1. Семенычева Л.Л., Астанина М.В., Кузнецова Ю.Л., Валетова Н.Б., Гераскина Е.В., Таранкова О.А. Способ получения уксусной дисперсии высокомолекулярного рыбного коллагена. Патент РФ № 2567171, 2014.
2. Князев А.В., Буланов Е.Н., Блохина А.Г., Корокин В.Ж. Способ получения наногидроксиапатита. Заявка на патент №2015154409 от 17.12.2015.

## Триэтилборан как источник бороксильных радикалов в мономерной среде

Козина Т.А., Маткивская Ю.О., Часова Ю.О.

*Национально-исследовательский Нижегородский Государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского.*

*E-mail: [kozina.tanya.t98@gmail.com](mailto:kozina.tanya.t98@gmail.com)*

Большой интерес к системам триалкилборан–кислород, как инициаторам радикальной полимеризации, связан с обнаруженными в последнее время оригинальными закономерностями, позволяющими проследить образование полимерных цепей по механизму обратимого ингибирования («живых» цепей) за счет бороксильных радикалов образующихся при окислении триалкилборана.

Целью данной работы явилось получение экспериментальных данных при сополимеризации бутилакрилата (БА) с винилбутиловым эфиром (ВБЭ) компенсационным способом в присутствии триэтилборана (ТЭБ) при моделировании условий синтеза.

В связи с поставленной целью в данной работе компенсационная сополимеризация БА с ВБЭ при кипении и в избытке последнего (дозированно вводился БА) проводилась в присутствии ТЭБ, сокомпонентом которому являлся кислород воздуха, незначительного количества которого в кипящем эфире оказалось достаточно для окисления ТЭБ. Активизацию триалкилборана проводили двумя различными способами:

- 1) дозировали метакриловую кислоту (МАК) вместе с БА в смесь ВБЭ с  $2Et_3B*ГМДА$ ;
- 2) однократно вводили МАК в смесь ВБЭ с  $2Et_3B*ГМДА$ .

После дозирования БА продолжали термостатирование смеси в течение некоторого времени. Для всех образцов сополимеров, синтезированных в присутствии ТЭБ за разное время, были определены состав и строение с использованием методов ИК и ЯМР  $^{13}C$  спектроскопии. Оказалось, что все образцы имеют практически эквимольный состав и близкое к чередующемуся строение сополимера, как это имело место и ранее при иницировании процесса динитрилом азоизомаасляной кислоты [3].

Анализ молекулярно-массовых характеристик показал, что во всех исследованных случаях имеет место формирование макромолекул на двух

центрах роста цепи: по механизму «живых» за счет участия боросильных радикалов и обычного сополимера. Установлено также, что способ введения МАК оказывает влияние на соотношение фракций сополимеров, образованных разными центрами роста.

- [1] M.Yu.Zaremski, E.S. Garina, M.E. Gurskii, Yu.N. Bubnov, *Polym. Sci. Ser. B*, 2013,**55**, 5-6, 304.
- [2] Г.В. Королев, А.П. Марченко, *Успехи химии*, 2000, **69**, 5, 447.  
Гераськина Е.В. Дисс. канд.хим.наук. 2015. г. 186 с.

## Детектирование лабильных форм цинка в тканях растений с помощью нового «off-on» сенсора на основе флуоресцентного красителя BODIPY

М. А. Козлов<sup>1</sup>, И. Е. Злобин<sup>2</sup>, А.В. Карташов<sup>2</sup>, Ю. А. Волкова<sup>1</sup>, Заврзин И. В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИОХ им. Н.Д.Зелинского РАН, <sup>2</sup>ИФР им. К.А.Тимирязева РАН

E-mail: kozlov.mikhail.a@gmail.com

Цинк является одним из самых опасных загрязнителей городских почв.<sup>1</sup> Его избыточные концентрации, отрицательно влияет на развитие растений, вызывая ингибирование фотосинтеза, нарушение транспорта ассимилятов и минерального питания, изменение водного и гормонального статусов организма и торможение роста.<sup>2</sup> Токсическое воздействие цинка на ткани растений определяется фракцией металла, находящаяся в цитоплазме в лабильной и реакционноспособной форме, т.е. либо в виде свободных ионов, либо в виде относительно непрочных растворимых комплексов с низкомолекулярными органическими соединениями.<sup>3</sup> В связи с чем, при проведении экологического мониторинга зеленых насаждений мегаполиса актуально оценивать не только суммарное содержание цинка в растительных тканях, как это предусмотрено ныне действующими правилами, но и наличие в растениях свободных («подвижных») или непрочно связанных с органическими соединениями ионов  $Zn^{2+}$ .

Мы разработали новый «off-on» сенсор на ионы  $Zn^{2+}$ , позволяющий детектировать лабильные формы цинка в корнях растений. Исходя из 2,4-диметил-3-этилпиррола **1** и хлорацетилхлорида **2** нами была осуществлена сборка каркаса флуоресцентного красителя 4,4-дифтор-4-бор-3а,4а-диазо-с-индаценового ряда (BODIPY) **3**, содержащего в мезо-положении хлорметильный заместитель (Схема 1). Введение в молекулу BODIPY **3** по мезо-положению хелатирующей группы - бис(2-пиридилметил)амин - селективный лиганд на ионы цинка<sup>5</sup> - позволило впервые получить «off-on» сенсор на ионы цинка ZS-1.

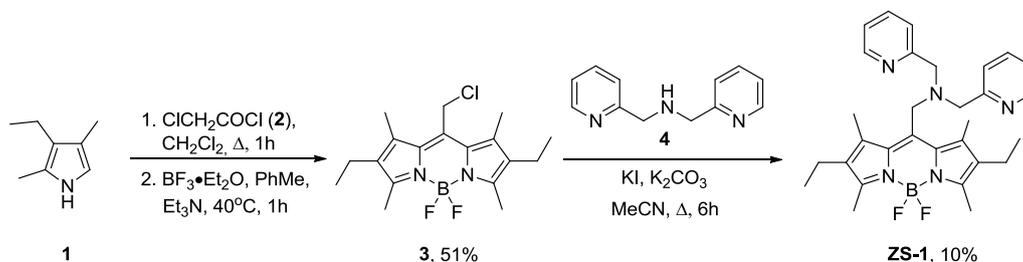


Схема 1. Синтез соединения ZS-1.

Для соединения ZS-1 были изучены основные фотохимические, как в свободном состоянии, так и в виде комплексов с ионами различных металлов ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ); показана его селективность по

отношению к ионам  $Zn^{2+}$ . Флуориметрическое титрование раствора красителя проводили в 100%-м ацетонитриле с использованием растворов трифлатов солей. Обнаружено, что молекулы красителя взаимодействовали с ионами цинка в соотношении 1:1; разгорание флуоресценции при связывании с ионами цинка было кратно 3.2.

Краситель был использован для детектирования изменения уровня лабильного цинка *in vivo* в корнях растений. Было обнаружено, что избыточное содержание ионов  $Zn^{2+}$  в питательной среде приводит к значительному возрастанию количества лабильного цинка в клетках ризодермы корня по сравнению с корнями контрольных растений (Рис.1А). Одновременно с этим отмечалось нарушение целостности мембран клеток ризодермы корня (рис.1Б) и снижение активности внутриклеточных эстераз (рис. 1В), свидетельствующее о снижении уровня жизнеспособности клеток корня.

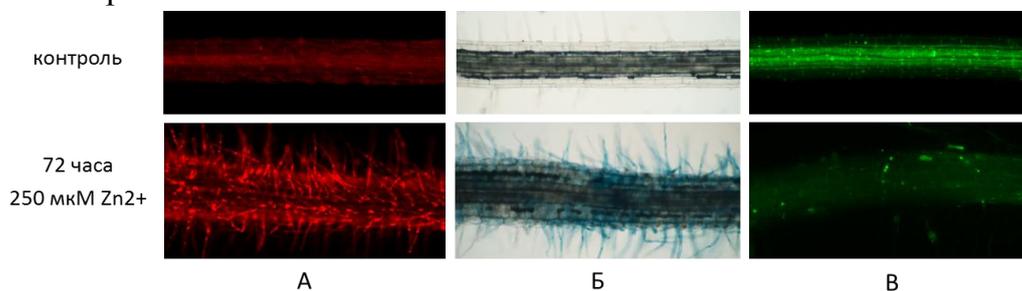


Рис.1. Степень повреждения мембран (А), уровень жизнеспособности (Б) и содержание лабильного цинка (В) в клетках корня рапса

Таким образом, было показано, что возрастание содержания лабильных форм цинка в тканях приводило к развитию в них повреждающих эффектов избытка цинка. В дальнейшем оценка свободных или лабильно связанных ионов  $Zn^{2+}$  в тканях растений может помочь характеризовать степень их токсического воздействия на зеленые насаждения и степень риска сокращения фитоценозов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 115-34-70030 «МОЛ\_а\_мос»

1. Limura R., Ito H., Chino M., *Proc. Inst. Sem. Tokyo.* **1977**, p. 357-364.
2. Ricachenevsky F.K., Menguer P.K., Sperotto R.A., Fett J.P., *Plant Sci.* **2015**, 236, 1-17.
3. А.Ф. Титов, В.В. Таланова, Н.М. Казнина, Г.Ф. Лайдинен. *Институт биологии КарНЦ РАН. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007*. с. 172.
4. (a) Hancock, R. D. *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 615–621. (b) Mizukami, Sh.; Okada, S.; Kimura, S.; Kikuchi, K., *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7630–7638. (c) Goldsmith, Ch. R.; Lippard, S. J., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 555–561 (d) Xu, Zh.; Yoon, J.; Spring, D. R. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1996–2006.

## Новая каталитическая система полимеризации этилена на основе комплексного соединения титана(+4) с поликарбином

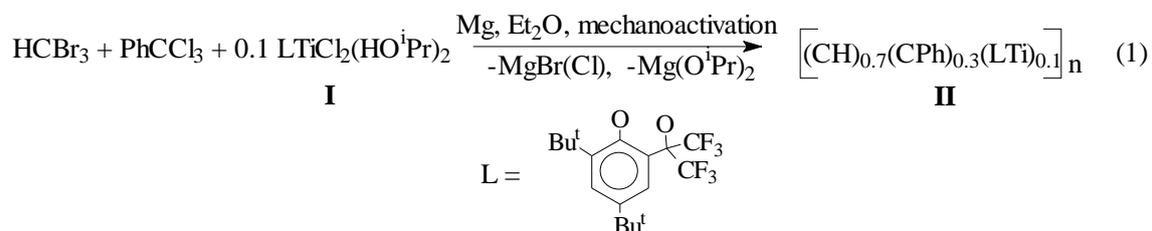
Н.А. Колосов, А.И. Сизов, Т.М. Звукова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический ф-т.

E-mail: [kolosovna@mail.ru](mailto:kolosovna@mail.ru)

Современное состояние развития полимерной промышленности требует использования гетерогенных катализаторов, что необходимо для многих факторов, в том числе для вариации размеров синтезируемых полимерных материалов, предотвращения загрязнения установки и экологической безопасности. В настоящее время имеются работы по способам иммобилизации и нанесения катализаторов, но зачастую после иммобилизации каталитическая активность оказывается гораздо ниже, чем при гомогенных условиях полимеризации.<sup>1-3</sup> Оригинальность и практическая значимость данной работы заключаются в использовании малоизученных органических полимеров класса поликарбинов в роли носителей и, возможно, активаторов металл-содержащих катализаторов полимеризации олефинов.

При выполнении работы был реализован новый подход к синтезу поликарбинов, содержащих соли магния, находящихся в полимерах в нанокристаллическом состоянии. Последние, будучи активными кислотными центрами, способны обеспечивать как фиксацию соединений титана(+4), так и их активацию, т.е. выполнять функцию промоторов, как это, например, происходит в пост-металлоценовых системах, содержащих хлорид лития или магния.<sup>4-5</sup> Таким образом, был разработан метод синтеза каталитической системы на основе комплексного соединения титана (+4) состава  $LTiCl_2(O^iPr)_2$  (**I**), где  $L = [(^tBu)_2(C_6H_2)O][C(CF_3)_2O]$  и полимерного лиганда семейства поликарбина. Синтез осуществлен путем реакции  $HCBr_3$ ,  $PhCCl_3$ , магния и исходного комплекса **I** в условиях механохимической активации (реакция 1).



Состав и строение продуктов реакции 1 изучены с помощью с ЯМР, ЭПР - спектроскопии, а также элементного анализа. В соответствии с полученными данными, в ходе реакции происходит включение исходного соединения **I** в формирующуюся поликарбиновую структуру, при этом в

спектре ЯМР продукта реакции **II** проявляются пики, свидетельствующее о наличии связи Ti-C, т.е. включение соединения **I** в полимер протекает путем алкилирования атома титана фрагментами образующейся поликарбиновой цепи. Согласно данным ЭПР, в ходе реакции 1, атом титана не меняет степень окисления, несмотря на присутствии такого сильного восстановителя, как магний. Необходимо отметить, что в реакции 1 образуется также значительное количество галогенидов магния ( $MgBr_2$ ,  $MgCl_2$ ), которые, вероятно, оказывают существенное влияние на каталитическую активность данной системы.

Полученная каталитическая система была испытана в реакции полимеризации этилена. Полимеризацию этилена проводили в толуоле при давлении мономера 0.7 атм и трех температурах 30, 50 и 70 °С. В качестве активатора был использован метилалюмоксан (MAO) в мольном соотношении  $Al/Ti = 6200$ . В ходе изучения каталитической активности была отмечена очень высокая эффективность рассматриваемой системы. Так, максимальная активность составила 23650 кг ПЭ/(моль Ti час атм) при температуре 50°С. Увеличение и уменьшения температуры приводит к падению активности до 11500 кг ПЭ/(моль Ti час атм). Следует отметить, что каталитическая активность исходного комплекса **I** при активации MAO не превышает 1000 кг ПЭ/(моль Ti час атм).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты №№ 16-33-80049, 15-03-06976).

1. К.П. Брыляков, *Успехи химии*, **2007**, 76, 3, 279.
2. H.G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 4, 1205.
3. K.P. Bryliakov, E. P. Talsi, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, 256, 23–24, 2994.
4. V.A. Tuskaev, S.Ch. Gagieva, M.V. Solov'ev, D.A. Kurmaev, N.A. Kolosov, I.V. Fedyanin, B.M. Bulychev, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2015**, 797, 159.
5. V.A. Tuskaev, S.Ch. Gagieva, V.I. Maleev, M.V. Solov'ev, A.O. Borissova, Z.A. Starikova, B.M. Bulychev, *Polymer*, **2013**, 54, 4455.

## Разработка новой удобной методологии синтеза функционализированных пиримидинов

А. С. Комендантова, А. В. Комков, Ю. А. Волкова, И. В. Заварзин

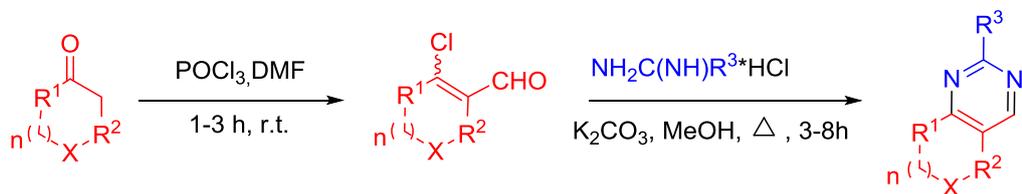
*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского.*

*E-mail: annkomend@gmail.com*

Пиримидиновый цикл является важнейшим фармакофором, определяющим биологическую активность многих природных и синтетических соединений. ДНК-формирующие аминокислоты, витамин В1, а также противоопухолевые/гипотензивные препараты и сосудорасширяющие средства содержат 2-аминопиримидиновый фрагмент. Широкий спектр биологической активности 2-аминопиримидинов делает их привлекательными объектами для органического синтеза и обуславливает интерес к разработке новых методов их получения.

Классическим методом синтеза 2-аминопиримидинов является конденсация диметиламино- и алкоксипроизводных  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов с алкил(арил)гуанидинами.[1,2] Существенными недостатками этого метода является синтетическая труднодоступность реагентов, их высокая стоимость, а также в ряде случаев необходимость проведения реакций в инертной атмосфере.

Мы разработали новую удобную методологию синтеза функционализированных 2-аминопиримидинов в две стадии из енолизуемых кетонов. Предлагаемый подход включает обработку кетонов реагентом Вильсмейера-Хаака, приводящую к  $\beta$ -хлорформилэтиленам,[3] которые в свою очередь легко вступают в гетероциклизацию с гуанидинами с образованием 3,4-функционализированных 2-аминопиримидинов.



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H, Alk, Ar, steroid}$

$n = 5, 6, 7$

$x = \text{C, N, S}$

$\text{R}^3 = -\text{NH}, -\text{CH}_2, -\text{NH-CH}_2\text{-Ph,}$

$\text{R}^3 = -\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N-o-F-Ph}$

$\text{R}^3 = -\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{O}$

30-98%

Общность метода была продемонстрирована для широкой серии субстратов, включая ациклические, циклические, гетероциклические и

стероидные кетоны, ацетофеноны, а также различные гуанидины и ацетомидин. Выходы продуктов варьировались от умеренных до количественных (30-98%) в зависимости от стабильности промежуточного  $\beta$ -хлорформилэтилена.

Достоинствами разработанного метода являются доступность исходных реагентов, широкий круг активных, стабильных на воздухе субстратов и простота исполнения. Практическая значимость метода была продемонстрирована полусинтезом лекарственных препаратов – Иматиниба (ингибитор протеинтирозинкиназы, который применяется в терапии хронического миелолейкоза) и Моцетинотата (селективного ингибитора гистоновых деацетилаз), который используется в комбинированной терапии пациентов с немелкоклеточным раком легкого) и синтезом пиримидиновых производных стероидов эстранового и андростного рядов, аннелированных по кольцу А или Д.

1. Е.В.Королева, К.Н.Гусак, Ж.В.Игнатович, *Успехи химии*, **2010**, 79 (8), 720-747.
2. Prajapti S.; Nagarsenkar A.; Guggilapu S.; Gupta K.; Allakonda L.; Jeengar M.; Naidu Babu, Bathini N., *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **2016**, 26, # 13, 3024 – 3028.
3. Komkov A., Komendantova A., Menchikov L., Chernoburova E., Volkova Y., Zavarzin I., *Org. Lett.*, **2015**, 17 (15), 3734–3737.

## Физико-химическое исследование активированного угля для адсорбции органических соединений

С.А. Кулайшин, М.Д. Веденяпина

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.*

*E-mail: S.Kulaishin@mail.ru*

В настоящее время в различных странах широко изучаются адсорбционные свойства различных типов активированных углей, получаемых из возобновляемого сырья, в том числе из скорлупы кокосового ореха. Последнее интенсивно используется в России для извлечения ценного минерального сырья<sup>1</sup>.

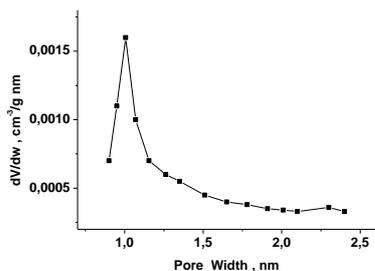
Нами было найдено, что активированный уголь из скорлупы кокосового ореха фирмы «*Pingluo Derun Charcoal Carbon*» адсорбирует 2,4-дихлорфеноксиуксусную кислоту (2,4-Д) из водных растворов. Процесс протекает медленно, но максимальная адсорбционная ёмкость его оказывается значительно большей, чем в приведённых в литературе данных<sup>2</sup>. Для понимания этих свойств АУКО мы изучили физико-химические свойства этого адсорбента.

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (*FE-SEM*) на электронном микроскопе *Hitachi SU8000*. На рис. 1 приведены микрофотографии поверхности АУКО. Из них хорошо видно, частицы этого материала имеют сотовую структуру, что, по-видимому, и обеспечивает ему уникальную механическую прочность<sup>1</sup>. На внешней поверхности

*Рис.1*  
*Микроструктура*  
*поверхности АУКО*

частиц, так же видны входы размером 2-5 мкм.

Вывод о микропористости исследуемого образца подтверждается исследованием пористости путем низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом анализаторе *ASAP 2020*. Общая поверхность АУКО определялась методом БЭТ. Пористость определялась по Дубинину-Радушкевичу. Было найдено, что распределение пор лежит в пределах 0.7 – 2.0 нм. Средний размер пор 0.8 нм. Объём пор по



t-plot составляет  $0.41 \text{ см}^3/\text{г}$  и по Дубинину-Радускевичу –  $0.42 \text{ см}^3/\text{г}$ . Общая поверхность по БЭТ равна  $1070 \text{ м}^2/\text{г}$ , поверхность микропор –  $1039 \text{ м}^2/\text{г}$ . Внешняя поверхность составляет  $30.5 \text{ м}^2/\text{г}$ . О характере функциональных групп на поверхности АУКО судили по ИК-

спектру. Согласно литературным данным поглощение при  $1105 \text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям С-ОН в спиртах. Пик при  $1562 \text{ см}^{-1}$  отвечает пульсации ароматического кольца. Полоса при  $3436 \text{ см}^{-1}$  отвечает валентному колебанию О-Н в адсорбированной воде. Полосы при  $2924$  и  $2854 \text{ см}^{-1}$  соответствуют ножничным типам колебаний в  $-\text{CH}_2-$  фрагментах алканов. Пик при  $1637 \text{ см}^{-1}$  характерен для несопряженных валентных колебаний связей в алкенах.

Из полученных данных можно сделать вывод, что медленная адсорбция на исследуемом в данной работе АУКО связана с затруднением транспорта молекул 2,4-Д в глубину пор, поскольку средний диаметр пор меньше  $1 \text{ нм}$ , а мезопоры отсутствуют совсем. Высокая максимальная адсорбционная ёмкость АУКО объясняется тем, что он не подвергался нами дополнительной активации и сохранил поэтому большую удельную поверхность. Подобные микропористые адсорбенты, можно использовать для очистки замкнутых водоёмов, где важна не скорость адсорбции, а общая ёмкость адсорбента. В этом случае трудоёмкая и дорогостоящая дополнительная активация адсорбента может оказаться излишней.

*Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии*

1. P. A. Laxen, G. S. M. Becker, R. Rubin, *J. S. Afr. I. Min. Metall.* **1979**. I. 11. P. 315.
2. V.O. Njoku, M. Asif, B.H. Hameed, *Desalination and Water Treatment.* **2015**. V. 55. P. 132.

**(Бис)амидные и (бис)тетраметилалюминатные комплексы  
редкоземельных элементов с тридентатным амидинатным лигандом.  
Синтез, строение и изучение каталитической активности в  
полимеризации изопрена.**

О.А. Линникова<sup>а</sup>, А.О. Толпыгин<sup>а</sup>, А.В. Черкасов<sup>а</sup>, А.А. Трифонов<sup>а, б</sup>

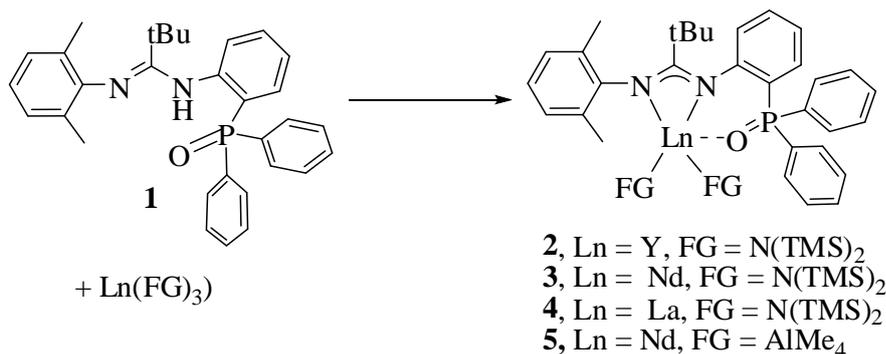
<sup>а</sup> ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН  
г. Нижний Новгород, 603137 Троицына, 49, E-mail: [lese93@mail.ru](mailto:lese93@mail.ru)

<sup>б</sup> ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.  
Несмеянова РАН г. Москва, 119334, ул. Вавилова, 28

Амидные комплексы редкоземельных элементов привлекают значительный интерес ученых благодаря своей высокой реакционной способности. К настоящему времени, амидные комплексы РЗМ нашли широкое применение в качестве инициаторов полимеризации большого числа мономеров, таких как этилен, стирол, метилметакрилат, и циклических эфиров. Однако неожиданным является тот факт, что, в отличие от алкильных комплексов, амидные производные РЗЭ являются малоизученными инициаторами стереоселективной полимеризации изопрена.

Ранее<sup>1</sup> нами была разработана методика синтеза тридентатного амидинатного лиганда 2-(P(O)Ph<sub>2</sub>)PhNC(tBu)(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). Установлено, что диалкильные комплексы на его основе проявляют очень высокую активность и *цис*-1, 4 селективность (до 96.6%) в полимеризации изопрена.

С целью изучить влияние “уходящей” группы в комплексах РЗЭ на активность и региоселективность в полимеризации изопрена, а также чтобы иметь возможность исследовать каталитические возможности комплексов РЗЭ с большими величинами ионных радиусов (Nd, La), нами была получена серия новых диамидных 2-(P(O)Ph<sub>2</sub>)PhNC(tBu)(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)Ln(N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Ln = Y(**2**), Nd(**3**), La(**4**)<sup>2</sup> комплексов РЗЭ, а также гетеробиметаллический тетраметилалюминатный комплекс неодима 2-(P(O)Ph<sub>2</sub>)PhNC(tBu)(2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)Nd[(μ-Me)<sub>2</sub>AlMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**5**).



Установлено, что диамидные производные **2-4** в составе трехкомпонентных каталитических систем **2-4**/борат/ $\text{AlR}_3$  ( $\text{AlR}_3 = \text{Al}i\text{Bu}_3, \text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}$ ; борат =  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4], [\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ) являются активными в полимеризации изопрена и позволяют достичь количественной конверсии 1000 эквивалентов мономера за 1 час. Полученные образцы полиизопрена характеризуются полидисперсностью  $M_w/M_n = 1.29-2.12$  и содержанием *цис*-1, 4 звеньев 38.6-88.7%. Кроме того нами было изучено влияние природы вводимого в каталитическую систему алюминийорганического сокатализатора, а также соотношения  $[\text{Ln}]/[\text{AlR}_3]$  на активность, регио- и стереоселективность в полимеризации изопрена.

Тетраметилалюминатный комплекс **5** способен инициировать полимеризацию изопрена в составе не только трех- **5**/борат/ $\text{AlR}_3$  ( $\text{AlR}_3 = \text{Al}i\text{Bu}_3, \text{Al}i\text{Bu}_2\text{H}, \text{AlMe}_3$ ; борат =  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4], [\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ), но и двухкомпонентных **5**/борат каталитических систем, проявляя при этом схожую с диамидами **2-4** активность. Образцы полимеров, полученные с использованием биметаллического комплекса неодима **5**, обладают очень низкой полидисперсностью ( $M_w/M_n = 1.13-1.51$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-13-00742).

1. A. O. Tolpygin, T. A. Glukhova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, D. V. Aleksanyan, D. Cui, A. A. Trifonov, *Dalton Trans*, **2015**, 44, 16465.
2. A. O. Tolpygin, O. A. Linnikova, T. A. Glukhova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Trifonov, *RSC Adv*, **2016**, 6, 17913.

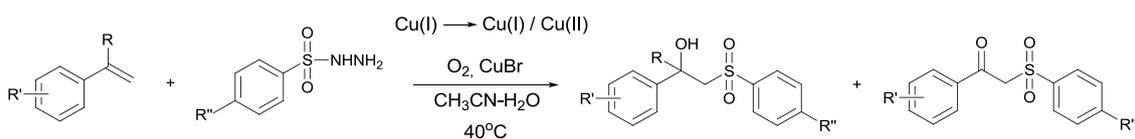
## Окислительные превращения на основе сульфонилгидразидов

О.М. Мулина, Д.А. Пиргач, Д.В. Демчук,  
М.А. Сыроешкин, А.О. Терентьев

ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН.  
E-mail: olgademetra@yandex.ru

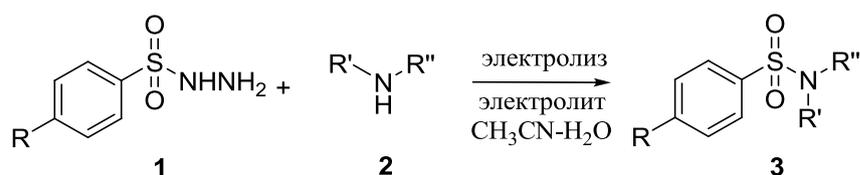
Создание методов образования связей углерод-сера и азот-сера для получения структур, активно используемых для получения антибактериальных, противовоспалительных и противоопухолевых препаратов, а также термоустойчивых пластмасс, является актуальной задачей современной органической химии. В последние десятилетия особое внимание исследователей привлечено к окислительно-восстановительным процессам, включая радикальные, что связано с разнообразием используемых субстратов и мягкими условиями протекания реакций. В качестве S-реагентов широкое применение находят сульфонилгидразиды, из которых под действием окислителей генерируются сульфонил-радикалы<sup>1</sup>, вступающие в широкий ряд процессов окислительного сочетания.

Одним из широко используемых окислителей является кислород. Процессы с его участием в большинстве случаев протекают с использованием катализаторов или медиаторов, для этой цели широко применяются соли и комплексы металлов переменной валентности<sup>2</sup>. Нами был обнаружен процесс получения  $\beta$ -гидроксисульфонов путем окисульфонилования стиролов сульфонилгидразидами под действием системы  $O_2/Cu(I)$ , которая в ходе реакции трансформируется в систему  $O_2/Cu(I)/Cu(II)$  с низким содержанием в ней  $Cu(II)$ , о чем свидетельствует отсутствие окраски реакционной массы, характерной для ионов  $Cu(II)$ . В результате одновременно образуются  $\beta$ -гидроксисульфоны, главные продукты, и побочные  $\beta$ -кетосульфоны. В случае использования  $\alpha$ -метилстиролов в качестве стартовых реагентов образуются  $\beta$ -гидроксисульфоны с высокими выходами<sup>3</sup>.



Другим широко используемым окислителем для проведения окислительно-восстановительных процессов с участием органических соединений является электрический ток, что обусловлено его дешевизной и доступностью, а также многообразием механизмов электрохимических реакций и отсутствием необходимости утилизации отходов, образующихся

при использовании химических реагентов<sup>4</sup>. Нами был осуществлен электросинтез сульфамидов из арилсульфонилгидразидов и аминов. Процесс проводят в растворе  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$  с использованием галогенидов в качестве поддерживающих электролитов и редокс катализаторов в конструктивно простой неподделенной электрохимической ячейке, позволяющей достигать высоких плотностей тока, с применением недорогих электродов: графитового анода и железного катода. Выходы целевых продуктов составили 56-98%.



Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 14-23-00150).

1. W. Wei, C. Liu, D. Yang, J. Wen, J. You, Y. Suo, H. Wang, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10239.
2. K. M. Gligorich, M. S. Sigman, *Chem. Commun.* **2009**, 3854.
3. A. O. Terent'ev, O. M. Mulina, D. A. Pirgach, D. V. Demchuk, M. A. Syroeshkin, G. I. Nikishin, *RSC Adv.* **2016**, 6, 93476.
4. Y. N. Ogibin, M. N. Elinson, G. I. Nikishin, *Russ. Chem. Rev.* **2009**, 78, 89.

## Прогнозирование свойств и направленный синтез наногибридных материалов на основе кластеров золота

Никитина Н.А., Пичугина Д.А., Мажуга А.Г., Кузьменко Н.Е.

*Химический факультет, Московский Государственный Университет им.  
М.В. Ломоносова*

*e-mail: [nnikitina1719@gmail.com](mailto:nnikitina1719@gmail.com)*

Кластеры золота, стабилизированные тиолатными лигандами, являются актуальными объектами исследования<sup>1</sup>. Благодаря тому, что известен состав и структура большинства  $Au_n(SR)_m$ , данные объекты представляют перспективную основу для получения наноматериалов с заданными свойствами. Однако, их низкая стабильность в растворе препятствует их активному применению. В представленной работе обсуждаются результаты фундаментального исследования влияния стабилизирующего лиганда на структуру и устойчивость кластеров  $Au_n(XR)_m$ , полученные на основе квантово-химического расчета и синтетических подходов. Особое внимание уделено поиску метода, который позволял бы адекватно описывать взаимодействия как внутри ядра кластера, так и в скрепленном фрагменте оболочки.

На первом этапе было проведено тестирование, включающее расчет равновесных межатомных расстояний и энергии диссоциации  $Au_2$ ,  $AuS$ , димерных циклических молекул  $[(AuSCH_3)_4]_2$  с помощью неэмпирических квантово-химических методов (MP2, CCSD, CCSD(T), DFT) при использовании псевдопотенциала SBKJС в программах NWChem и PRIRODA. Показано, что среди 22 функционалов наиболее точно описывают Au–Au и Au–S взаимодействия следующие методы: PW91, BP86, TPSS, TPSSh, SVWN5 и PBE96, а для описания ковалентных и нековалентных взаимодействий в циклических фрагментах  $(AuSCH_3)_4$  рекомендованы функционалы SVWN5 и TPSS+D3, PBE96+D3. Подобное тестирование различных квантово-химических методов для  $Au_n(SR)_m$  ранее не было проведено.

Далее была исследована зависимость расстояния Au–Au между двумя циклическими фрагментами  $(AuSCH_3)_x$  при увеличении  $x$  от 4 до 8. Показано, что величина  $R(Au-Au)$  для  $x=4, 7$  и  $8$  меньше, чем для  $(AuSCH_3)_5$  и  $(AuSCH_3)_6$ . По данным расчета связывание одного и двух атомов золота с  $(AuSCH_3)_x$  ( $x=4-8$ ) является выгодным процессом. Данная информация способствует лучшему пониманию механизма образования  $Au_n(SR)_m$ , в растворе который к настоящему моменту не установлен.

Далее было исследовано строение и свойства кластеров<sup>2,3</sup>  $\text{Au}_{20}(\text{SCH}_3)_{16}$  и  $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$ . Были рассчитаны энергии различных изомеров кластеров, различающихся составом ядра и скрепочных оболочек; структура наиболее стабильного изомера совпала с данными РСА<sup>2,3</sup>. Как отмечалось ранее, недостатком данных соединений является их невысокая стабильность, которую возможно изменить заменой лиганда на селен- и теллуросодержащие лиганды. При этом предполагают<sup>4</sup>, что в растворе разрушение кластера происходит благодаря разрыву связи Au-SR, а при нагревании теряется алкильный заместитель лиганда. Два этих процесса были смоделированы для  $\text{Au}_{20}(\text{XCH}_3)_{16}$  и  $[\text{Au}_{25}(\text{XCH}_3)_{18}]^-$  (X=S, Se, Te). По данным расчета, изменение энергии в обоих процессах уменьшается в ряду  $-\text{SCH}_3 > -\text{SeCH}_3 > -\text{TeCH}_3$ . Рассчитанная разница в энергии ВЗМО и НСМО кластеров уменьшается в аналогичной последовательности, что указывает на большую стабильность  $\text{Au}_{20}(\text{SCH}_3)_{16}$  и  $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^-$ .

Основываясь на полученных квантово-химических данных о стабильности кластеров золота, были синтезированы методом Бруста-Шифрина  $[\text{Au}_{25}(\text{Cys})_{18}]^-$  и  $\text{Au}_{25}@\text{BSA}$  (Cys – цистеин, BSA – бычий сывороточный альбумин; данные соединения являются серосодержащими), исследованы их оптические спектры поглощения, оценены размеры кластеров с помощью просвечивающей электронной микроскопии, определены заряды частиц.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки Ведущих научных школ РФ (грант НШ 8845.2016.3).

1. Д.А. Пичугина, Н.Е. Кузьменко, А.Ф. Шестаков, *Успехи химии*. **2015**, *11*, 1114.
2. C. Zeng, C. Liu, Y. Chen, N.L. Rosi, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11922.
3. M.W. Heaven, A. Dass, P.S. White et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754.
4. W. Kurashige, M. Yamaguchi, K. Nobusada, Y. Negishi *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2649.

## Методы синтеза 2-фтораллилсиланов на основе превращений *гем*-фторхлор- и *гем*-фторбромциклопропанов с раскрытием цикла

М.А. Новиков, Ю.Д. Маслова, Н.В. Волчков, М.Б. Липкинд и О.М. Нефедов

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

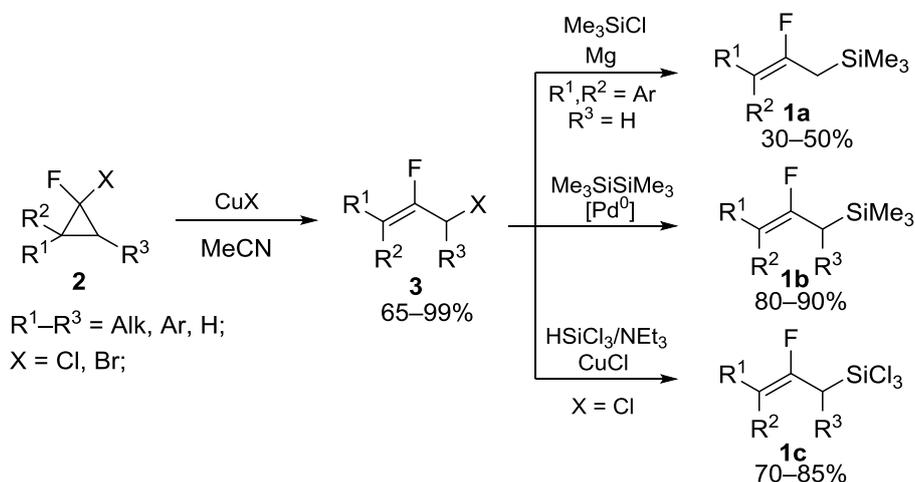
E-mail: manovikov@ioc.ac.ru

В ряду фторорганических соединений важное место занимают структуры, содержащие фторалкеновый фрагмент, среди которых за последние десятилетия были обнаружены молекулы с высокой противовирусной, противораковой активностями, потенциальные вещества для лечения диабета, ВИЧ и других заболеваний.

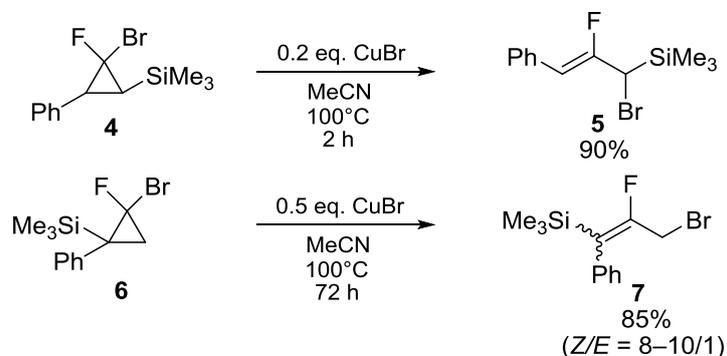
Для получения функциональных фторалкенов и фторциклоалкенов с высокой диастерео- или энантиоселективностью перспективными фторированными синтонами являются фторзамещенные аллилсиланы. Однако известны лишь отдельные примеры получения фтораллилсиланов, что обуславливает высокую актуальность исследований по разработке общих методов получения и исследованию синтетических превращений этих структур.

Нами разработан новый общий подход к получению алкил- и арилзамещенных 2-фтораллилсиланов **1** различного строения, основанный на найденном нами недавно каталитическом способе активации под действием соединений меди (I) превращений *гем*-фторхлор- и *гем*-фторбромциклопропанов **2** с раскрытием цикла по типу циклопропилаллильной трансформации.

Показано, что 2-фтораллилсиланы **1** могут быть получены силилированием различными методами 2-фтораллилгалогенидов **3**, легкодоступных по реакциям изомеризации *гем*-фторгалогенциклопропанов **2** в присутствии каталитических количеств CuX (X = Cl или Br).



Также был разработан альтернативный подход к функционально замещенным 2-фтораллилсиланам, заключающийся в катализируемой CuX (X = Cl, Br) изомеризации силилзамещенных *гем*-фторгалогенциклопропанов, легко получаемых циклопропанированием алкенилсиланов.



В частности, изомеризация 1-фенил-2-силилзамещенного циклопропана **4** приводит к получению 1-бром-2-фторсилана **5** с высоким выходом. Напротив, в случае 1-фенил-1-силилзамещенного циклопропана **6** основным продуктом изомеризации является винилсилан **7**. В случаях алкилзамещенных *гем*-фторгалогенсилилциклопропанов процессы катализируемой CuX изомеризации осложнены образованием смесей аллилсиланов и винилсиланов, а также значительной долей продуктов дегидрогалогенирования и полимеризации.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-33-00620 мол\_а.

## Имидазо[2.1-b]бензотиазолы – новый класс модуляторов ГАМК<sub>A</sub>

### рецепторов: молекулярный дизайн, синтез и активность

Рассохина И.В., Тихонова Т.А., Цветков В.Б., Кондрахин Е.А.\* ,

Волкова Ю.А., Заварзин И.В.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН*

*ФГБНУ «НИИ фармакологии им. В.В. Закусова»*

[irassovl@mail.ru](mailto:irassovl@mail.ru)

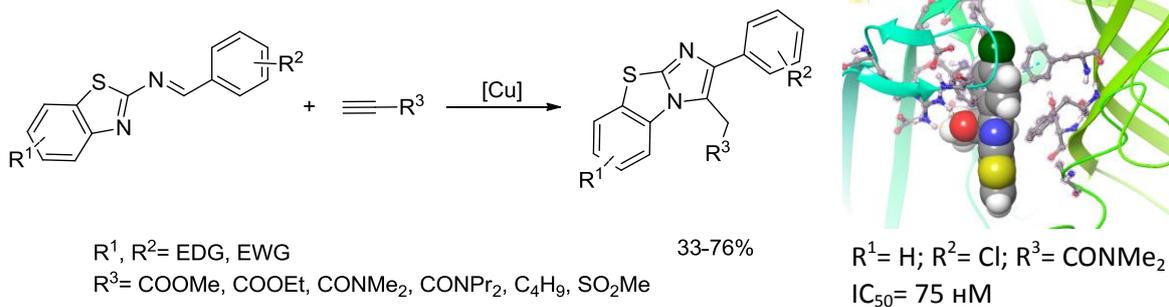
Рецепторы  $\gamma$ -аминомасляной кислоты типа А (ГАМК<sub>A</sub>) относятся к жизненно важным биологическим мишеням, регулирующим ключевые процессы центральной нервной системы и психики человека: процессы обучения и формирования памяти, бодрствования и сна. Рецепторы ГАМК<sub>A</sub> напрямую и опосредованно задействованы в различных заболеваниях: депрессии, шизофрении, биполярных расстройствах, бессоннице, эпилепсии, алкоголизме и тд.<sup>1</sup> В связи с чем, разработка селективных лигандов с ГАМК<sub>A</sub>-модулирующей активностью имеет принципиальное значение для установления механизмов развития этих заболеваний и для разработки новых поколений анксиолитических, противоэпилептических и снотворных лекарственных средств.

***Целью настоящей работы стал рациональный дизайн новых модуляторов ГАМК<sub>A</sub> рецепторов на основе имидазо[2.1-b]бензотиазольных производных.*** Выбор последних был продиктован данными, проведенного нами, компьютерного скрининга библиотеки имидазотиазольных структур, впервые рассмотренных в качестве потенциальных модуляторов ГАМК<sub>A</sub> рецепторов.

В рамках выполнения работы нами:

- проведена оптимизация функциональных заместителей в имидазо[2.1-b]бензотиазольном ядре методом молекулярного моделирования. Показано, что оптимальным является введение  $\text{CH}_2\text{COR}$  заместителя в 5-е и ароматического заместителя в 6-е положения имидазо[2.1-b]бензотиазольной системы.

- разработана новая методология синтеза имидазо[2.1-b]бензотиазолов, основанной на тандемной медь-катализируемой *5-exo dig* реакции конденсации ацетиленов<sup>2,3</sup> с основаниями Шиффа, полученными из 2-аминобензотиазолов и ароматических альдегидов. Эффективность предложенной методологии была продемонстрирована на серии донорно- и акцепторно-замещенных субстратов, что позволило получить широкую серию лигандов целевой функциональности с выходами от хороших до высоких.



- проведена оценка сродства синтезированных соединений к ГАМК<sub>A</sub> рецептору методом радиолигандного конкурентного связывания. Показано, что синтезированные соединения обладают высокой активностью ( $\text{IC}_{50}$  6-320 нМ) сопоставимой с активностью клинического препарата Золпидема ( $\text{IC}_{50}$  32 нМ).

1. R. Jiang, A. Taly, D. Lemoine, A. Martz, O. Cunrath, T. Grutter *The EMBO Journal* **2012**, 31, 2143-2143.

2. I. V. Rassokhina, V. Z. Shirinian, I. V. Zavarzin, V. Gevorgyan, and Y. A. Volkova *J. Org. Chem.* **2015**, 80 (21), pp 11212–11218.

3. N. Chernyak, V. Gevorgyan, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2803.

## Электросинтез 4-амино-3,6-дихлорпиридин-2-карбоновой кислоты.

Д.И. Родикова, М.Д. Веденяпина.

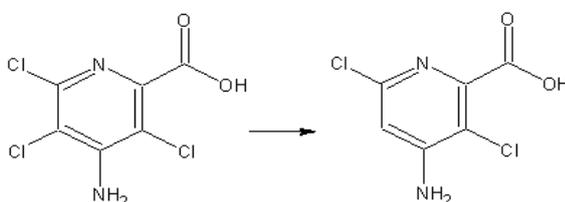
*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.*

*E-mail: ultradi@list.ru*

4-амино-3,6-дихлорпиридин-2-карбоновая кислота (аминопиралид) является послевсходовым гербицидом, и широко используются в сельском хозяйстве. Синтез аминопиралида представляет значительную сложность и ведется, обычно используя в качестве исходного сырья другой более доступный гербицид – 4-амино-3,5,6-трихлорпиридин-2-карбоновую кислоту (пиклорам). Запатентован электрохимический синтез аминопиралида из пиклорама, заключающийся в катодном восстановлении последнего на серебряном электроде [1, 2].

В настоящей работе была исследована возможность провести электрохимический синтез аминопиралида, используя малоизнашиваемый и имеющий широкий диапазон рабочих потенциалов алмазный электрод, допированный бором (АЭДБ).

При помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии, выполненной на приборе *LaChrom Elite*, было показано, что электрохимическое восстановление пиклорама в щелочной среде приводит к образованию аминопиралида по приведённой ниже схеме:



Указанный продукт получается при использовании в качестве катода как серебряного, так и боралмазного электродов.

Было найдено также, что электролиз идет с одинаковой эффективностью как в разделённой, так и в неразделённой ячейке, что указывает на стойкость продукта реакции к анодному окислению.

### Список использованной литературы

1. Метод синтеза высокочистой 4-амино-3,6-дихлорпиридин-2-карбоновой кислоты электрохимическим восстановлением. Патент КНР № 101575712 (2009)
2. Электрохимическое восстановление галогенированных 4-аминопиколиновых кислот. Патент США № 7666293 (2010)

## Термомеханические свойства полиметакрилатов

Рукавишникова В.Н., Емельянов Д.Н., Волкова Н.В.

*ННГУ им. Н.И. Лобачевского  
E-mail: Valulya-M@rambler.ru*

Температуры переходов аморфных полимеров из одного состояния в другое, а именно, температура стеклования и температура текучести, являются основными характеристиками свойств полимеров. Температура стеклования зависит от строения и полярности полимера, влияющей как на гибкость цепи, так и на энергию межмолекулярного взаимодействия. Одним из способов модификации и снижения температуры стеклования полимеров является пластификация [2].

Известно, что в ряде случаев для широкого круга полимеров небольшие количества пластификаторов до 10-15 % одновременно со снижением температуры стеклования приводит к увеличению жесткости и хрупкости системы. Это явление получило название антипластификации [3].

Целью данной работы явилось исследование температурных переходов метакриловых (со)полимеров и наполненных глиной полимерных акрилатных композиций. Такие композиции используют как доделочные массы при реставрации памятников из камня и керамики.

Объектами исследования служили сополимер бутилметакрилата (БМА) с метилметакрилатом (ММА) и смесь полибутилметакрилата (ПБМА) с олигомером бутилметакрилата (ОБМА). (Со)полимеры были синтезированы методом блочной полимеризации. Молекулярную массу сополимеров и ПБМА изменяли введением регулятора – лаурилмеркаптана (ЛМК). У полученных (со)полимеров были измерены температуры стеклования ( $T_{ст}$ ) и текучести ( $T_{т}$ ), молекулярная масса (ММ) и молекулярно-массовое распределение.

Кроме того в качестве объектов исследования были выбраны наполненные глиной и ее смесью с песком ПБМА, полиизобутилметакрилат (ПИБМА) и сополимер бутилметакрилата с 5 мас.% метакриловой кислоты (БМК-5), полученные в промышленных условиях методом суспензионной полимеризации.

С ростом содержания ММА в сополимерах БМА-ММА их температуры стеклования и текучести увеличиваются. Присутствие регулятора ЛМК, который приводит при синтезе к снижению молекулярной массы, не влияет на значения температуры стеклования, но способствует снижению температуры текучести. Чем больше содержание ММА в сополимере, тем шире температурный интервал перехода. Это характерно, как для низкомолекулярных, так и для высокомолекулярных сополимеров.

При увеличении содержания ММА в нем на 10 мас.% плато эластичности уменьшается в 1,2 раза. А при увеличении молекулярной массы сополимера температурный интервал высокоэластического состояния сополимера независимо от его состава возрастает примерно в 4 раза.

С увеличением содержания олигомера в смесях ПБМА–ОБМА происходит снижение средних молекулярных масс ( $M_n$  и  $M_w$ ) и коэффициента полидисперсности.

Из сравнения ПБМА, полученного в отсутствие олигомера, следует вывод: чем шире молекулярно-массовое распределение и выше полидисперсность ПБМА, тем шире температурные интервалы перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое и из высокоэластического состояния в вязкотекучее и шире интервал, соответствующий плато высокоэластичности полимера. В присутствии олигомера наблюдается обратная зависимость вышеуказанных параметров от полидисперсности.

Температура текучести ПБМА в зависимости от содержания олигомера в смеси изменяется экстремально с максимумом при содержании 2,5 мас.% ОБМА. Это можно объяснить проявлением эффекта антипластификации.

Введение наполнителя в полимер приводит к резкому изменению термомеханических свойств наполненных композиций. С ростом содержания наполнителя в полимерной композиции происходит возрастание ее температуры размягчения. Чем сильнее взаимодействует полимер с поверхностью наполнителя, тем сильнее изменяется температура размягчения полимерной композиции. Наиболее слабое взаимодействие с частицами красной глины наблюдается в композиции на основе ПИБМА, введение наполнителя в которую слабо влияет на температуру размягчения.

Степень взаимодействия между полимером и частицами наполнителя в композиции определяется содержанием в ней наполнителя и составом и строением полимерной макроцепи.

1. Е. М. Готлиб, Пластификация полярных каучуков, линейных и сетчатых полимеров. Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, Казань, 2008. 271 с.

## Системы полиол-карбокатион как катализаторы для утилизации диоксида углерода

Ю. А. Рулев, З. Т. Гугкаева

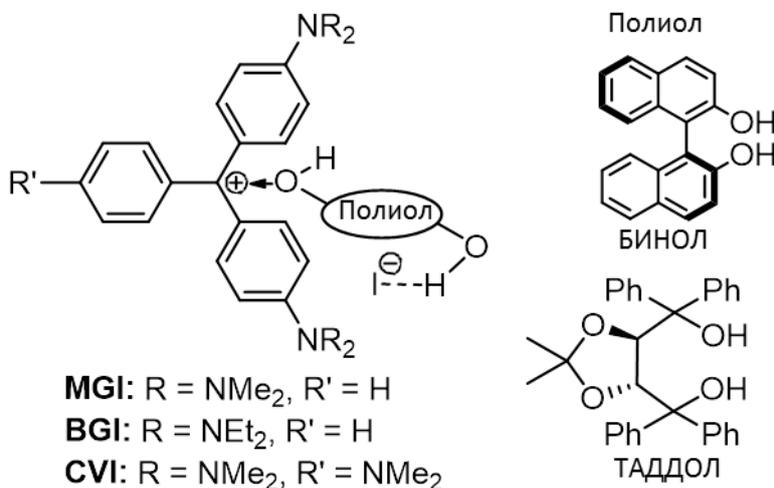
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.

E-mail: raven-rulev@mail.ru

Поиск новых технологий для утилизации диоксида углерода является одной из наиболее актуальных химических задач. Реакция присоединения  $\text{CO}_2$  к эпоксидам является высокоэффективным атом-экономичным процессом, приводящим к образованию циклических карбонатов, коммерчески важных веществ.<sup>1</sup>



В настоящее время существует значительное количество каталитических систем, применяющихся для синтеза циклических карбонатов. Эти системы относятся либо к различным металлокомплексам,<sup>2</sup> в которых кислотой Льюиса является ион металла, либо к органокатализаторам, таким как фосфониевые и аммониевые соли, спирты и фенолы, являющиеся кислотами Бренстеда.<sup>3</sup>



В рамках данной работы мы предложили использовать в качестве кислот Льюиса хорошо известные коммерчески доступные стабильные карбокатионы, а именно триарилловые красители как катализаторы для получения циклических карбонатов. Мы проверили активность малахитового зеленого (MGI), бриллиантового зеленого (BGI) и кристаллического фиолетового (CVI) с иодид-ионами в качестве противоионов в реакции циклоприсоединения  $\text{CO}_2$  к эпоксидам. Было обнаружено, что дополнительное увеличение активности данных систем может быть достигнуто за счет добавления к ним различных кислот

Бренстеда, в качестве которых мы использовали производные БИНОЛа и ТАДДОЛа. На основании экспериментов с дейтерозамещенными энантиомерно чистыми эпоксидами был предложен механизм процесса.

1. M. North, R. Pasquale, C. Young. *Green Chem.*, **2010**, 12, 1514–1539.
2. A. Decortes, A.M. Castilla, A.W. Kleij. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9822 – 9837.
3. M. Cokoja, M.E. Wilhelm, M.H. Anthofer, W.A. Herrmann, F.E. Kühn. *ChemSusChem*, **2015**, 8(15), 2436–2454.

**Получение гибридных углерод-карбид кремниевых волокон  
термолизом целлюлозных прекурсоров с добавками эфиров  
ортокремниевых кислот**

И. Ю. Скворцов, И. С. Макаров, А.К. Беркович, М.В. Миронова

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена  
Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им.  
А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН).*

*E-mail: amber5@yandex.ru*

Одной из важных задач прикладной науки является не только получение качественных углеродных волокон (УВ), но и разработка композиционных материалов на их основе. В данном аспекте существенную роль играет совместимость матрицы с наполнителем. Использование соединений с кремнием позволяет наметить пути решения данной проблемы [1].

Нанесение кремниевых соединений на поверхность УВ с дальнейшей высокотемпературной обработкой позволяет получать карбидокремниевые волокна, которые используются для армирования изделий из титана. Иной путь основан на использовании традиционных прекурсоров УВ, например, целлюлозных и полиакрилонитрильных (ПАН), модифицированных соединениями кремния, которые при термолизе трансформируются в УВ, содержащие карбид кремния (КК). Анализ литературы показал, что на данный момент идет активный поиск решения этой задачи, а именно: различные способы модификации поверхности или введение добавок в полимерную матрицу волокна-прекурсора [1-3].

Авторы данной работы специализируются на получении волокон-прекурсоров УВ из растворов ПАН и целлюлозы и их превращению в углеродные волокна. Необходимость их модификации кремнийорганическими соединениями привела к постановке данной работы, целью которой является: получение композиционных волокон через растворы целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде (ММО) с добавками тетраэтоксисилана (ТЭОС).

В ходе проведения исследований был разработан способ введения ТЭОС в раствор целлюлозы, позволяющий добиться равномерного распределения наполнителя. Изучение реологических свойств наполненных растворов не выявило принципиальной разницы в значениях вязкости по сравнению с целлюлозными растворами, что позволяет не изменять параметры формования волокон. Полученные композиционные волокна, содержащие до 15% ТЭОС, были проанализированы методами РСА, ПЭМ, СЭМ, ИК-спектроскопии и показано, что введение добавки подавляет

кристаллизацию целлюлозы, останавливая процесс на стадии 2D упорядочения. По механическим свойствам композиционные волокна уступают по прочности целлюлозным, но существенно превосходит их по деформационным (удлинение при разрыве возрастает в 4-5 раз).

При термообработке композиционных волокон до температуры 1400°C было выявлено, что введение в целлюлозную матрицу ТЭОС позволяет увеличить углеродный остаток на 7%, что превышает привес за счет КК (связи Si-C были зарегистрированы в ИК спектрах). КК локализуется в УВ в виде равномерно распределенных участков. В то же время, не было отмечено эффекта усиления механических свойств композитных УВ.

Дальнейшая работа будет базироваться на разработанной теоретической модели образования частиц из ограниченно растворимых в полимерной матрице алкоксисиланов за счет протекающей реакции гидролитической поликонденсации и сопутствующего фазового разделения [4], что может улучшить равномерность распределения частиц КК в углеродной матрице и, как результат, улучшить свойства композитного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-33-60218 мол\_а\_дк).

1. J. Mentz, M. Muller, *Mater. Sci. Eng. A*, **2006**, 425, 64–69.
2. Олри П., RF Patent 2256013; 2005.
3. Y.H. Jo, Y.M. Jin, S.H. Lee, *J. Korean Society of Safety*, **2016**, 31 (1) 66-73.
4. И. Ю. Скворцов, Диссертация канд. хим. наук, МИТХТ, **2011** Москва.

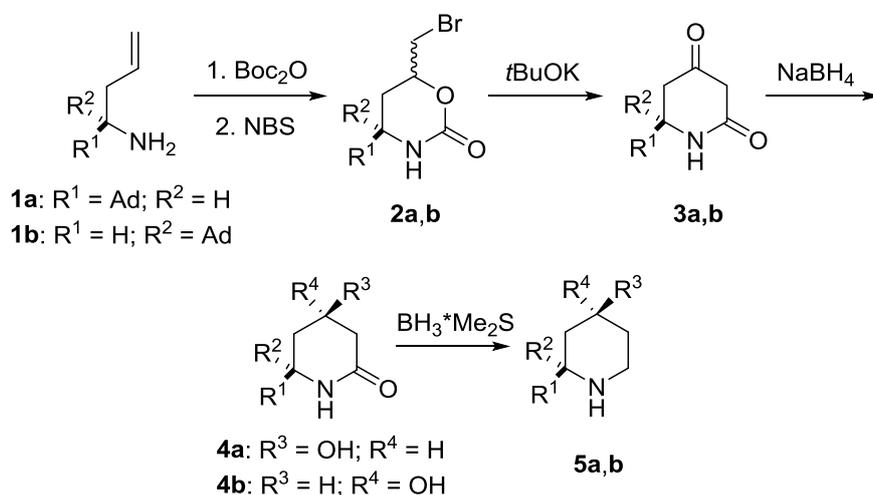
## Новые енолятные перегруппировки в синтезе производных пиперидин-2,4-дионов

Р. М. Тихов, Н. Ю. Кузнецов

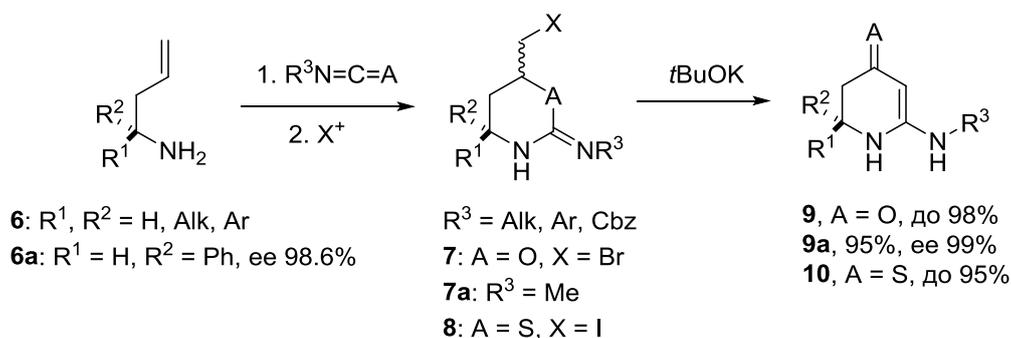
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН  
E-mail: tikhov.rabdan@gmail.com

Пиперидины – особый класс гетероциклов, который входит в структуру многих алкалоидов и биологически активных молекул. Их карбонильные производные – пиперидиноны и пиперидиндионы – помимо биологической активности обладают высоким синтетическим потенциалом, так как могут быть легко функционализированы в разных участках пиперидинового кольца. Традиционные методы синтеза дионовых производных ограничены и используют чувствительные дикарбонильные соединения для построения пиперидинового каркаса.<sup>1</sup> Ранее нами была открыта новая енолят-изоцианатная перегруппировка и на ее основе разработан эффективный стереоселективный синтез 6-замещенных пиперидин-2,4-дионов из доступных и стабильных гомоаллиламинов.<sup>2,3</sup>

Развивая эту методологию построения азаетероциклов, был реализован направленный синтез (*S*)- и (*R*)-6-(1-адамантил)-пиперидин-2,4-дионов и ряд их производных с потенциальной противовирусной активностью **3-5**.



Кроме того, нами были открыты две новые енолятные перегруппировки, которые позволили синтезировать 6-амино-2,3-дигидропиперидин-4-(ти)оны **9**, **10**.<sup>4,5</sup> Метод включает в себя последовательность из 3-х стадий: 1) ацилирование аминогруппы; 2) реакцию галоциклокарбамирования; 3) ключевую енолятную перегруппировку под действием основания.



Отсутствие рацемизации в ходе всей цепочки превращений позволяет получать энантиомерно чистые производные пиперидинов, что было показано на примере соединения **9a**. Мы доказали, что механизм последнего превращения идет через образование (тио)енолят-карбодиимидного интермедиатов. Для каждого типа перегруппировок были проведены <sup>1</sup>H ЯМР кинетические эксперименты, свидетельствующие о мономолекулярном порядке реакций, и рассчитаны соответствующие константы скоростей.

Данный подход открывает новые пути к синтезу сложных производных пиперидинов. В настоящее время проводятся исследования реакционной способности полученных соединений и противовирусной активности производных адамантана.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 15-13-00109.

1. P. M. Weintraub, J. S. Sabol, J. M. Kane, D. R. Borcharding, *Tetrahedron* **2003**, 59, 2953-2989.
2. N. Yu. Kuznetsov, V. I. Maleev, V. N. Khrustalev, A. F. Mkrtchyan, I. A. Godovikov, T. V. Strelkova, Yu. N. Bubnov, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 334-344.
3. N. Yu. Kuznetsov, V. N. Khrustalev, T. V. Strelkova, Yu. N. Bubnov, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2014**, 25, 667-676.
4. N. Yu. Kuznetsov, R. M. Tikhov, I. A. Godovikov, V. N. Khrustalev, Yu. N. Bubnov, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 4283-4298.
5. N. Yu. Kuznetsov, R. M. Tikhov, T. V. Strelkova, Yu. N. Bubnov, K. A. Lyssenko, *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 4525-4528.

## Синтез и строение гексахлороплатинатов аммония

А. Р. Ткачёва, В. В. Шарутин

*Южно-Уральский государственный университет (национальный  
исследовательский университет)*

*E-mail: alyonatkachyova@gmail.com*

Химия комплексных соединений платины достаточно хорошо изучена, однако существуют немногочисленные, структурно охарактеризованные ионные комплексы платины типа  $[R_4N][PtCl_6]$  [1].

Продолжая работу по изучению особенностей строения подобных соединений [2-5] мы синтезировали ряд производных платины из гексахлороплатиновой кислоты и хлоридов тетраорганиламмония в водно-ацетоновом растворе с выходом до 98%:



$R_4N = NH_3OH$ , т.пл. 109°C, 78% (I),  $NH_2(CH_3)_2$ , т.пл. 235°C, 60% (II),  
 $NH((CH_3)C_9H_7)$ , т.пл. 241°C, 98% (III),  $NH(C_2H_5)_2$  т.пл. 216°C 83% (IV).

При концентрировании растворов наблюдали образование кристаллов оранжевого или светло-желтого цвета, которые фильтровали и сушили.

ИК-спектры всех соединений содержат интенсивные полосы поглощения в областях ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3052-3029, 2975-2899 (C-H), 3443-3290 (N-H), 1388-1036 (C-N).

Для установления особенностей строения синтезированных соединений использован метод рентгеноструктурного анализа, с помощью которого установлена структура комплекса IV. Показано, что кристалл комплекса IV ( $[Et_2NH_2]_2 [PtCl_6]$ ) состоит из тетраэдрических катионов диэтиламмония (CNC 114.41°) и centrosymmetric октаэдрических анионов  $[PtCl_6]^{2-}$  ( $\nu_{cis-ClPtCl}$  89.88-90.19°).

ИК-спектры комплексов I-IV снимали на ИК-Фурье-спектрометре SHIMADZU IRAffinity-1S в таблетках KBr.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) кристаллов IV выполнен на автоматическом дифрактометре Bruker AXS Smart Apex (Mo K $\alpha$ -излучение,  $\lambda$  0,71073 Å, графитовый монохроматор).



## Диамидные и дихлоридные комплексы титана и циркония с полидентатными бис(амидинатными) лигандами

А. О. Толпыгин<sup>а</sup>, А. С. Шавырин<sup>а</sup>, Д. Джиамбастиани<sup>б</sup>, А. А. Трифонов<sup>а, в</sup>.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт Металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук, Троицкая, 49, г. Нижний Новгород, 603137; [toa02@yandex.ru](mailto:toa02@yandex.ru)*

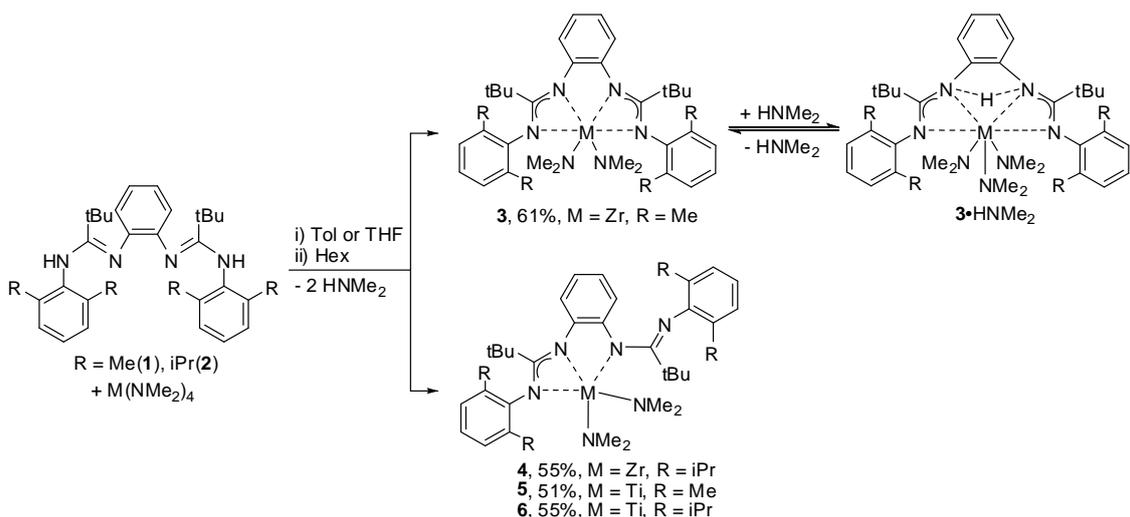
<sup>б</sup> *Institute of Chemistry of OrganoMetallic Compounds, ICCOM-CNR, Via Madonna del Piano 10, 50019 Sesto F.no, Florence, Italy.*

<sup>в</sup> *ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова г. Москва, 119334, ул. Вавилова, 28*

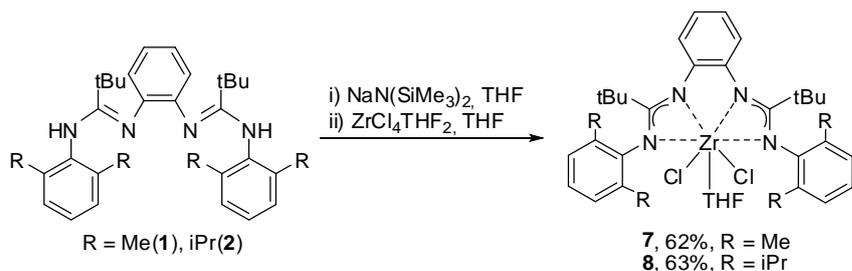
Комплексы металлов IV группы находят широкое применение в качестве катализаторов полимеризации и сополимеризации олефинов<sup>1</sup>, гидроаминирования<sup>2</sup>, гидроаминоалкилирования<sup>3</sup> и других промышленно важных реакций. В этой связи, изучение зависимости реакционной способности и каталитических возможностей комплексов металлов IV группы от их молекулярного строения является важной фундаментальной и прикладной задачей.

Целью нашей работы является изучение строения, реакционной способности а также каталитической активности в полимеризации этилена комплексов титана и циркония с бис(амидинатными) лигандами, содержащими различные заместители при атомах азота.

Установлено, что бис(амидины) **1** и **2** легко реагируют с  $Zr(NMe_2)_4$ , в то время как для реакции с  $Ti(NMe_2)_4$  требуется длительное нагревание реакционной смеси до 130 °С. Проведенные рентренокструктурные исследования диамидных комплексов **3-6** выявили существенное влияние ионного радиуса центрального атома металла а также объема заместителей при амидинатных атомах азота на тип координации бис(амидинатных) лигандов, которые способны выступать в качестве как три- так и тетрадентатных дианионных лигандов.



В дихлоридных комплексах **7**, **8**, в отличие от диамидов **3** и **4**, бис(амидинатные) лиганды являются тетрадентатными. Более того, их тип координации не зависит от природы заместителей при амидинатных атомах азота, что, вероятно, связано с меньшим стерическим объемом хлоридных лигандов по сравнению с  $\text{NMe}_2$  группами.



Комплексы **3-6** в составе двухкомпонентной системы с MAO (**3-6**/MAO = 1:800) проявили невысокую активность в полимеризации этилена (TOF = 399-1026 моль этилена/моль катализатора×час<sup>-1</sup>).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-33-00021 мол\_а.

1. K. S. Whiteley, Polyethylene. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2011**; 29, pp 1–38.
2. T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 3795.
3. P. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4988.

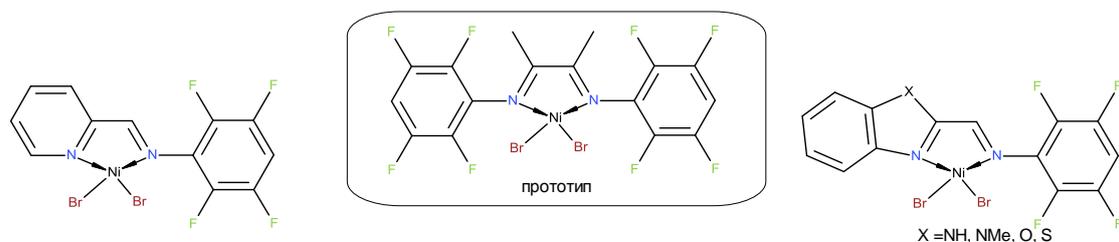
## **Координационные соединения никеля с дииминными лигандами – катализаторы олигомеризации олефинов**

В. Т. Тускаев, С. Ч. Гагиева

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
Химический факультет, Российская Федерация, 119992 Москва, Ленинские  
горы, 1,  
стр. 3., Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова  
РАН. Email: [tuskaev@yandex.ru](mailto:tuskaev@yandex.ru)*

Линейные альфа-олефины (ЛАО) – важные интермедиаты в производстве сополимеров, в частности, линейного полиэтилена низкой плотности, синтетических лубрикантов, детергентов и пластифицирующих спиртов. ЛАО получают в ходе олигомеризации этилена. В настоящее время наиболее интенсивно развивающимся направлением является разработка катализаторов селективной олигомеризации этилена на основе координационных соединений переходных металлов. Изучение каталитической активности комплексов поздних переходных металлов с альфа-дииминными лигандами явилось одним из основополагающих направлений возникновения постметаллоценового катализа. Несмотря на двадцатилетний этап развития этой области исследования потенциал этих соединений не исчерпан. Большинство работ исследователей были сосредоточены на получении катализаторов полимеризации олефинов, а применение подобных для олигомеризации этилена приводит к получению олигомеров, содержащих значительное количество полиэтилена, что делает их совершенно бесперспективными для промышленного использования. Нами ранее было показано [1,2], что введение перфторированного ароматического кольца в структуру лиганда позволяет не только значительно повысить каталитическую активность, но и снять проблему образования нежелательного полимерного продукта. Следующей задачей является повышение содержания олефинов с терминальной двойной связью в составе продуктов реакции.

Для этого была синтезирована серия несимметричных лигандов и никелевых комплексов на их основе:



Показано, что синтезированные комплексы максимальной активности достигают в присутствии хлорированных алюминийалкилов и с добавками трифенилфосфина (оптимизированные условия процесса олигомеризации этилена: температура 30 °С, соотношение Al/Ni - 150/1, давление мономера - 3 атм). Полученные координационные соединения, после активации алюминийорганическими соединениями (АОС) различного состава олигомеризуют этилен, с образованием бутенов, до 83%.

Преимущество полученных каталитических систем по сравнению с уже известными заключается в их патентной чистоте, дешевизне и представляемой ими возможности получения олефинов с заданными функциональными свойствами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ-16-03-00643).

1. S.C. Gagieva, D.A. Kurmaev, V.A. Tuskaev, T.M. Zvukova, B.M. Bulychev *Inorganica Chimica Acta*. **2016**, 442, 167–171.

2. L. A. Rishina, Yu. V. Kissin, S.S. Lalayan, S.C. Gagieva, D.A. Kurmaev, V.A. Tuskaev, B.M. Bulychev *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2016**, 423, 495–502.

# Алкильные комплексы иттрия, содержащие замещенные дифенилметильные лиганды – синтез и каталитическая активность в полимеризации изопрена

А. Фаюми, Д.М. Любов, А.А. Трифонов

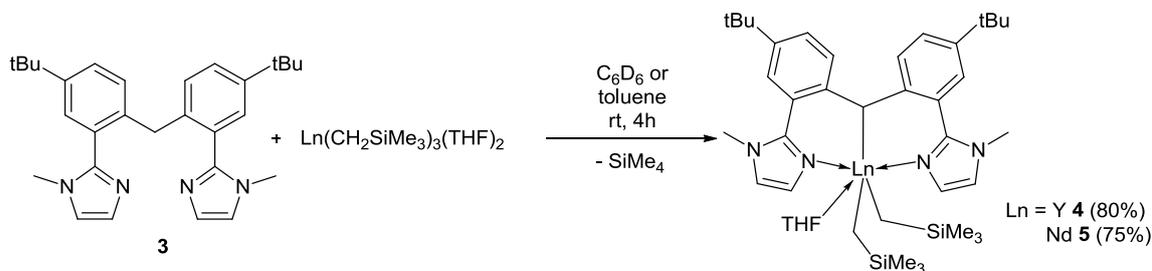
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук

E-mail: [trif@iomc.ras.ru](mailto:trif@iomc.ras.ru), [dmitrylyubov@iomc.ras.ru](mailto:dmitrylyubov@iomc.ras.ru), [adfu\\_87@hotmail.com](mailto:adfu_87@hotmail.com)

Диалкильные комплексы редкоземельных металлов являются уникальным классом соединений и представляют интерес как эффективные катализаторы или их предшественники различных превращений олефинов, диенов и ацетиленов. Стабильность и реакционная способность алкильных производных редкоземельных металлов в значительной степени определяется координационным и стерическим заполнением сферы металлоцентра. В связи с этим поиск нового лигандного окружения, представляется актуальной задачей, как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, поскольку дает возможность оптимизации реакционной способности металлокомплекса посредством конструирования координационной сферы металла.

В нашем исследовании был использован полиидентатный дифенилметильный лиганд, содержащий в орто-положениях фенильных колец дополнительные донорные группировки. Так по реакции кросс-сочетания Стилле был получен и охарактеризован дифенилметан с имидазольными заместителями [4-tBu-2-(1-MeC<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (**3**).

Показано, что при действии на **3** ди- и триалкильные производные редкоземельных металлов происходит селективная активация связи С-Н дифенилметана с образованием новых смешано-алкильных комплексов {[4-tBu-2-(1-MeC<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CH}Ln(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(THF) (Ln = Y (**4**), Nd (**5**)) и {[4-tBu-2-(1-MeC<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>2</sub>CH}Y(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)[Amd<sup>OMe</sup>] (**6**).



Для полученных смешано-алкильных комплексов была изучена каталитическая активность в полимеризации изопрена. Установлено, что

каталитической активностью обладают трехкомпонентные системы на основе смешано-алкильных комплексов совместно с боратами ( $\text{HNB} = [\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ;  $\text{TB} = [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ) и  $\text{Al}i\text{Bu}_3$  (соотношение  $\text{Ln}/\text{borate}/\text{Al} = 1/1/10$ ). Было обнаружено влияние степени загрузки координационной сферы атома металла в комплексе на стереоселективность в полимеризации изопрена.

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

## **Влияние электролита на электрохромные свойства поли(пиридиний) трифлата**

*Фролов Дмитрий Григорьевич, Петров Михаил Михайлович  
Аспирант, аспирант*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
физический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [d\\_frolov@polly.phys.msu.ru](mailto:d_frolov@polly.phys.msu.ru), [mikepetrov@gmail.com](mailto:mikepetrov@gmail.com)*

Электрохромные вещества (ЭВ) обладают отличительными электрооптические свойствами. Приложенное напряжение индуцирует протекание окислительно-восстановительных реакций, приводящих к изменению редокс-состояний молекул и спектров поглощения веществ. Одной из перспективных групп ЭВ являются электропроводящие полимеры. Важной особенностью работы ЭВ является ионный транспорт, обеспечивающий сохранение электронейтральности системы. Выбор подходящего электролита для оптимальной работы электрохромного вещества является одной из важнейших задач области. Целью данной работы было исследование электрохромных свойств поли(пиридиний) трифлатов в зависимости от используемого электролита (KCl, LiCl, NaCl, KBr).

Основные электрохимические и оптические характеристики образцов были исследованы методами циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и оптической спектроскопии. В работе показано, что не только замена катиона, но и аниона электролита влияет на время переключения и контраст. При увеличении размера катиона наблюдается изменение времени переключения и контраста. Особенно яркий эффект наблюдается в NaCl. Замена аниона Cl<sup>-</sup> на больший Br<sup>-</sup>, в целом, положительно влияет на систему - увеличивается контраст, уменьшается время обесцвечивания, однако при этом увеличивается время окрашивания. Таким образом, соотношение размеров ионов системы оказывает большое влияние на такие электрохромные характеристики системы, как время окрашивания, контраст и эффективность окрашивания.

## Исследование влияния полидисперсности на морфологию пленок диблок-сополимеров метилметакрилата и стирола.

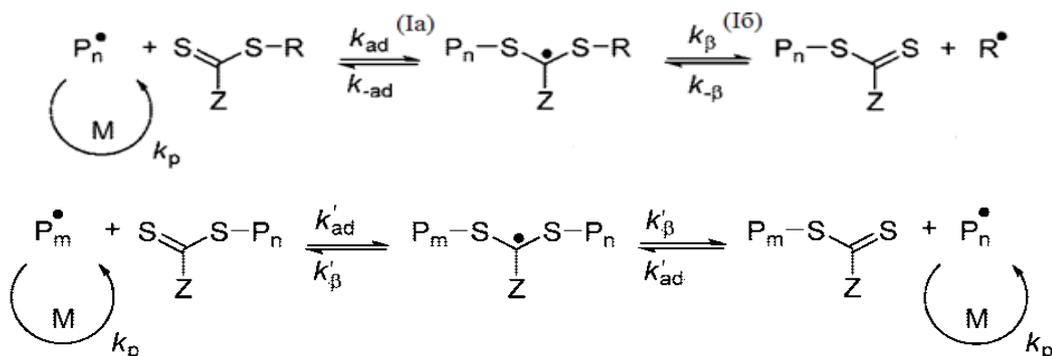
К. Е. Чекуров, А.И. Барабанова, А. Р. Хохлов

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.  
E-mail: kirillswim@rambler.ru*

Способность блок-сополимеров к микрофазовому расслоению с образованием различных упорядоченных структур с периодом в нанодиапазоне, представляет интерес для создания инновационных наноматериалов и наноустройств.

В настоящее время достаточно хорошо изучено влияние таких параметров, как молекулярный вес, состав и архитектура блок-сополимеров на их микрофазовое расслоение в растворах и расплавах. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о влиянии полидисперсности отдельных блоков на морфологию пленок из блок-сополимеров.

Цель данной работы состоит в исследовании влияния полидисперсности диблок-сополимеров метилметакрилата и стирола (ПММА-блок-ПСТ-сополимеров) на морфологию пленок на их основе. Синтез сополимеров осуществлялся двухстадийной псевдоживой радикальной сополимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединение-фрагментация.



С использованием различных агентов передачи цепи, были получены ПММА-блок-ПСТ-сополимеры разного состава как с узким, так и с широким молекулярно-массовым распределением ПММА-блоков. Морфологию пленок синтезированных образцов ПММА-блок-ПСТ-сополимеров, исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния.

## Содержание

<b>Устные доклады</b>	<b>стр.</b>
Ямпольский Илья Викторович (ИБХ РАН) <i>Новые механизмы биолюминесценции: почвенный червь <i>Fridericia</i> и высшие грибы</i>	5
Афанасьев Олег Ильич (ИНЭОС РАН) <i>Прямые атом-экономные восстановительные реакции аминов с карбонильными соединениями</i>	7
Виль Вера Андреевна (ИОХ РАН) <i>Диацил пероксида в окислительном сочетании: нестандартная стратегия создания C-O связи</i>	9
Головешкин Александр Сергеевич (ИНЭОС РАН) <i>Новый подход к определению структуры разупорядоченных гетерослоистых нанокристаллов на основе дисульфида молибдена по данным порошковой рентгеновской дифракции</i>	11
Медведев Михаил Геннадьевич (ИНЭОС РАН) <i>Инверсия Z-эффекта в ассоциатах карбоновых кислот</i>	13
Басалов Иван Владимирович (ИМХ РАН) <i>Межмолекулярное гидрофосфинирование олефинов на комплексах двухвалентных лантаноидов</i>	15
Солодухин Александр Николаевич (ИСПМ РАН) <i>Звездообразные донорно-акцепторные олигомеры на основе трифениламина и его производных: синтез, свойства и применение</i>	17
Чагаровский Алексей Олегович (ФНКЦ ДГОИ) <i>Реакции циклоприсоединения, аннелирования, димеризации и нуклеофильного раскрытия донорно-акцепторных циклопропанов</i>	19
Швыдкий Никита Вячеславович (ИНЭОС РАН) <i>Переоткрывая циклобутандиеновые комплексы родия</i>	21

<b>Стендовые доклады</b>	<b>стр.</b>
Беляева Елизавета Викторовна (ИНЭОС РАН) <i>Эмульсионная система на основе фторсодержащих порфиринов и перфторуглеродов для фотодинамической терапии рака</i>	23
Гагиева Светлана Черменовна (МГУ) <i>Гетерометаллические координационные соединения титана с фенолоспиртовыми лигандами – катализаторы полимеризации олефинов</i>	25
Голосная Мария Николаевна (МГУ) <i>Квантово-химическое моделирование окисления CO на кластерах золота, стабилизированных фосфиновыми лигандами</i>	27
Дорохов Валентин Сергеевич (ИОХ РАН) <i>Разработка и направленный синтез высокоэффективных ингибиторов фосфодиэстеразы подтипа 4B</i>	29
Зубкевич Сергей Вадимович (МГУ) <i>Тандемные каталитические системы с участием гетероскорпионных комплексов никеля (II)</i>	31
Изместьев Алексей Николаевич (ИОХ РАН) <i>Направленный синтез регио- и диастереомерно чистых спиропирролидиноксидолов</i>	33
Кисель Александр Андреевич (ИМХ РАН) <i>Комплексы редкоземельных металлов в катализе реакций функционализации олефинов</i>	35
Козина Марина Алексеевна (ННГУ) <i>Получение нового композита на основе рыбного коллагена и гидроксиапатита</i>	37
Козина Татьяна Алексеевна (ННГУ) <i>Триэтилборан как источник бороксильных радикалов в мономерной среде</i>	39

Козлов Михаил Александрович (ИОХ РАН) <i>Детектирование лабильных форм цинка в тканях растений с помощью нового «off-on» сенсора на основе флуоресцентного красителя BODIPY</i>	41
Колосов Николай Александрович (МГУ) <i>Новая каталитическая система полимеризации этилена на основе комплексного соединения титана(+4) с поликарбином</i>	43
Комендантова Анна Сергеевна (ИОХ РАН) <i>Разработка новой удобной методологии синтеза функционализированных пиримидинов</i>	45
Кулайшин Станислав Андреевич (ИОХ РАН) <i>Физико-химическое исследование активированного угля для адсорбции органических соединений</i>	47
Линникова Олеся Алексеевна (ИМХ РАН) <i>(Бис)амидные и (бис)тетраметилалюминатные комплексы редкоземельных элементов с тридентатным амидинатным лигандом. Синтез, строение и изучение каталитической активности в полимеризации изопрена</i>	49
Мулина Ольга Михайловна (ИОХ РАН) <i>Окислительные превращения на основе сульфонилгидразидов</i>	51
Никитина Надежда Анатольевна (МГУ) <i>Прогнозирование свойств и направленный синтез наногибридных материалов на основе кластеров золота</i>	53
Новиков Максим Александрович (ИОХ РАН) <i>Методы синтеза 2-фтораллилсиланов на основе превращений гем-фторхлор- и гем-фторбромциклопропанов с раскрытием цикла</i>	55
Рассохина Ирина Владимировна (ИОХ РАН) <i>Имидазо[2.1-b]бензотиазолы – новый класс модуляторов ГАМК<sub>A</sub> рецепторов: молекулярный дизайн, синтез и активность</i>	57
Родикова Дарья Игоревна (ИОХ РАН) <i>Электросинтез 4-амино-3,6-дихлорпиридин-2-карбоновой кислоты</i>	59

Рукавишникова Валентина Николаевна (ННГУ) <i>Термомеханические свойства полиметакрилатов</i>	60
Рулёв Юрий Александрович (ИНЭОС РАН) <i>Системы полиол-карбокатион как катализаторы для утилизации диоксида углерода</i>	62
Скворцов Иван Юрьевич (ИНХС РАН) <i>Получение гибридных углерод-карбид кремниевых волокон термолизом целлюлозных прекурсоров с добавками эфиров ортокремниевых кислот</i>	64
Тихов Рабдан Магомедович (ИНЭОС РАН) <i>Новые енолятные перегруппировки в синтезе производных пиперидин-2,4-дионов</i>	66
Ткачёва Алёна Романовна (ЮУрГУ) <i>Синтез и строение гексахлороплатинатов аммония</i>	68
Толпыгин Алексей Олегович (ИМХ РАН) <i>Диамидные и дихлоридные комплексы титана и циркония с полиидентатными бис(амидинатными) лигандами</i>	70
Тускаев Владислав Алиханович (МГУ) <i>Координационные соединения никеля с дииминными лигандами – катализаторы олигомеризации олефинов</i>	72
Фаюми Ахмад (ИМХ РАН) <i>Алкильные комплексы иттрия, содержащие замещенные дифенилметильные лиганды – синтез и каталитическая активность в полимеризации изопрена</i>	74
Фролов Дмитрий Григорьевич (МГУ) <i>Влияние электролита на электрохромные свойства поли(пиридиний) трифлата</i>	76
Чекуров Кирилл Евгеньевич (ИНЭОС РАН) <i>Исследование зависимости морфологии пленок диблок-сополимеров от полидисперсности отдельных блоков</i>	77