



Федеральное агентство научных организаций

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук

Студенческая стендовая сессия «Начинающий учёный»

НУ! - 2015

Сборник тезисов докладов

г. Москва

МИКРОВОЛНОВАЯ АКТИВАЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ ГАЛОГЕНА НА АЗИДОГРУППУ В ГЕТЕРОАРИЛБРОМИДАХ ПРИ КАТАЛИЗЕ СОЛЯМИ CU(I)

АРЕНТОВА Анастасия Васильевна¹ РОДКИНА Наталья Владимировна²

¹МГУ им.М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, 3 курс.

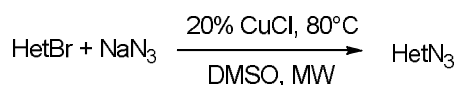
²Специализированный учебно-научный центр (факультет) им. А.Н. Колмогорова




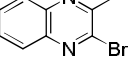
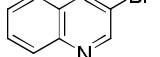
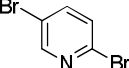
Лаборатория ядерного магнитного резонанса

Органические азиды находят широкое применение в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения ^[1], в частности, медь-катализируемого 1,3-диполярного присоединения азидов к ацетиленам (CuAAC) ^[2]. Основной метод синтеза арилизидов - реакция солей диазония с азидом натрия для гетероциклических субстратов, являющихся привлекательными фармакофорами зачастую неприменим.

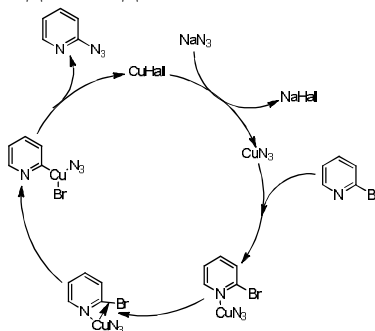
Мы показали, что реакция 2-бромпиридина с азидом натрия в условиях микроволнового облучения проходит в присутствии 20% CuCl в ДМСО при 80 °С со 100% конверсией и высоким выходом продукта.

В этих условиях происходит селективное замещение атома брома в α-положении пиридинового кольца на азидогруппу. Замещенные производные оказались менее активны и для завершения реакция требует от 1.5 до 2 часов. Замещение в β-положении требует активных субстратов.



Субстрат						
t, мин	60	120	120	120	120	90
Выход, %	88	95	91	87	92	82

Мы предполагаем, что подобные особенности активности катализатора обусловлены тем, что координация с пиридиновым атомом азота способствует окислительному присоединению гетероаригалогенида к меди:



Список литературы

- [1] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1963**, 2, 565.
 [2] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2596.

Подпись докладчика:

А. В. Арентова

Подпись руководителя:

к.х.н., с.н.с. А.С. Сигеев

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОАГУЛЯЦИИ ПРЕКУРСОРОВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

АСТАХОВ Алексей Михайлович

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, выпускник

Лаборатория физической химии полимеров

Одним из наиболее распространенных способов производства углеродного волокна является использование волокон полиакрилонитрила (ПАН). При этом качество и структурные особенности получаемого в конце процесса углеродного волокна сильно зависят от параметров исходного ПАН-волокна [1].

Ввиду этого, проблема детального описания процесса получения и предсказания свойств ПАН-волокон представляется весьма актуальной. Волокна получают сухим (испарение растворителя) или мокрым (осаждение в коагуляционной ванне) способом из растворов ПАН, а также комбинацией этих способов. При этом свойства волокна сильно зависят от способа получения и таких параметров, как температура, состав раствора и состав коагуляционной ванны. Например, при использовании 'жестких' коагуляционных ванн с большой долей осадителя на поверхности волокна быстро образуется плотная корка, препятствующая диффузии растворителя из волокна, и в итоге волокно получается пористым и неоднородным.

В докладе обсуждаются первые результаты моделирования процесса получения ПАН-волокна в коагуляционной ванне (растворитель – диметилсульфоксид, осадитель – вода). Все расчеты проводились в рамках метода диссипативной динамики частиц (DPD) [2]. Так как одна DPD частица в модели отвечает примерно 120 реальным мономерным звеньям ПАН, было введено два состояния ПАН-частиц – растворенный ПАН и коагулированный ПАН. Были получены мгновенные профили плотности в ячейке моделирования, и некоторые мгновенные снимки системы, по которым можно судить, что диффузия воды внутрь волокна происходит неоднородно. Также, на полученной зависимости радиуса волокна от времени явно видно изменение скорости, связанное с образованием поверхностной корки, а для близких к реалистичным масштабам ячеек моделирования наблюдалось образование слоистой структуры.

Также рассматривалось испарение растворителя с поверхности струи прядильного раствора. Было показано, что в этом случае на поверхности волокна также образуется плотный слой.

Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова в рамках совместного проекта с Научно-исследовательским институтом промышленных технологий Тайваня.

Литература:

1. С. Симамура. Углеродные волокна. Пер. с япон. / Под ред. С. Симамуры. — М.: Мир, 1987 - 304 с.
2. Groot R.D., Warren P.B. // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. P. 4423.

Подпись докладчика:

А.М.Астахов

Подписи научных руководителей:

профессор, д.ф.-м.н. В.В.Василевская

доцент, д.ф.-м.н. В.А.Иванов

НОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИАРИЛФОСФОРИЛИРОВАННЫХ КЕТОНОВ

Байкова Алина Эдуардовна

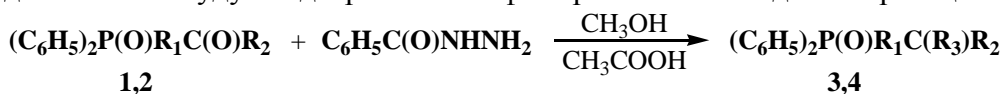
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, I курс
магистратуры

Лаборатория гомолитических реакций элементоорганических соединений

Быстрый рост числа публикаций по фосфорорганическим соединениям, в том числе и по окисям фосфинов, связан с их прикладными свойствами и наличием удобных функциональных групп для осуществления последующих превращений. Среди реакций β-окисей фосфинов важную роль занимает взаимодействие с азотсодержащими соединениями, приводящее к получению разнообразных гетероциклических систем, в частности, хинолов и 1,8-нафтиридина [1]. Так, реакция α- и β-окисей фосфинов с гидразинами приводит к соответствующим гидразонам и далее по известному пути к пиразолам [2, 3]. Известно и сравнительно новое превращение позволяющее провести каталитическое олефинирование гидразонов [4].

Мы осуществили такое взаимодействие с диарилфосфорилированным гидразоном и получили соответствующий гем-дигалогеналкен.

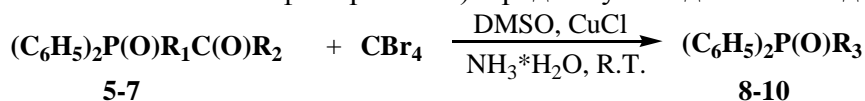
Нами также исходя из кетонов **1** и **2** получены ряд новых диарилфосфорилированных гидразонов: N'-(4-(дифенилфосфорил)бут-3-ен-2-илидин)бензогидразин (**3**) и N'-(5-(дифенилфосфорил)-1,5-дифенилпент-1-ен-3-илидин)бензогидразин (**4**), которые в дальнейшем будут подвергаться олефинированию и вводятся в реакцию циклизации.



(1) R₁: CHCH, R₂: CH₃, (3) R₁: CHCH, R₂: CH₃, R₃: NNHC(O)C₆H₅

(2) R₁: CH(C₆H₅)CH₂, R₂: CHCHC₆H₅, (4) R₁: CH(C₆H₅)CH₂, R₂: CHCHC₆H₅, R₃: NNHC(O)C₆H₅

Проведенные радикальные реакции ряда кетонов (в условиях реакции каталитического олефинирования) в ряде случаев дали неожиданный результат.



(5) R₁: CH₂, R₂: CH₃, (8) R₃: CHBr₂

(6) R₁: CHCH, R₂: CHCHC₆H₅, (9) R₃: CHCHC(CH₃)CBr₂

(7) R₁: CH(C₆H₅)CH₂, R₂: CH₃, (10) R₃: CH(C₆H₅)CH₂Br

Полученные новые соединения **3**, **4**, **8-10**, охарактеризованы методами ЯМР, масс-спектрометрии, элементным анализом и, в ряде случаев, рентгеноструктурным анализом.

В поисках других методов олефинирования фосфорилированных кетонов в настоящее время изучаются результаты проведения реакции в условиях Кори-Фукса [5].

Список литературы

- [1] Palacios F., Aparicio D., Vicario J. *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 2002, 4131-4136.
- [2] Almirante N., Benicchio A., Cerri A., Marazzi G., Santagostino M. *Synlett*, **1999**, 3, 299-302.
- [3] А. А. Амбарцумян, Е. И. Горюнов, Г. В. Бодрин, И. Б. Горюнова, А. Б. Урюпин, Т. Т. Васильева, К. А. Кочетков, Э. Е. Нифантьев, ... *Докл. АН*, 2013, **448**, № 4, 413-416
- [4] А.В. Шастин, В.М. Музалевский, В.Н. Коротченко, Е.С. Баленкова, В.Г. Ненайденко, Е.С. Баленкова. *ЖОрХ*, **2006**, 42(2), 200.
- [5] E. J. Corey, P. L. Fuchs. *Tetrahedron Letters*, **1972**, 13, 3769-3772.

Автор:

Научные руководители:

А. Э. Байкова
к.х.н., с.н.с., А. А. Амбарцумян
д.х.н., зав.лаб., К. А. Кочетков

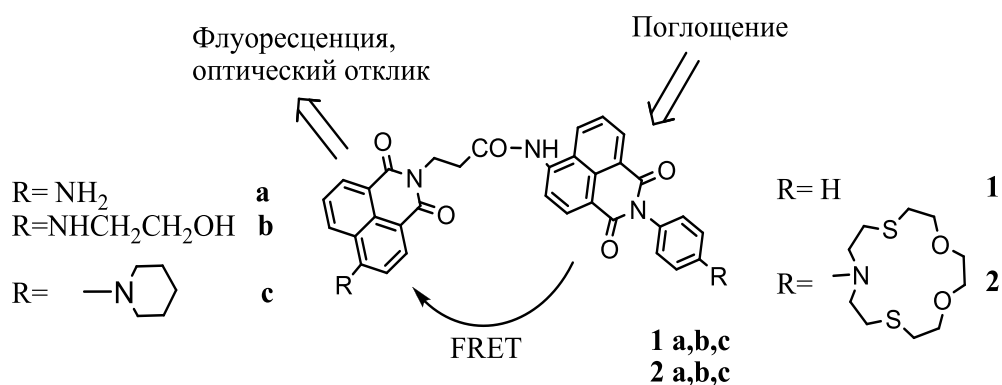
ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДА

ВЛАСОВА Ольга Евгеньевна

Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, 5 курс

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем

Производные имиды нафталевой кислоты (1,8-нафталимида) являются эффективными органическими люминофорами, широко используемыми в качестве красителей для природных и синтетических волокон, лазерных красителей, оптических отбеливателей, дихроичных красителей, реагентов для люминесцентной дефектоскопии [1]. В последние годы производные нафталимида достаточно часто выступают в роли сигнальных элементов оптических молекулярных устройств сенсорного типа. Дизайн подобных систем предполагает такое сочетание хромофорного и ионофорного фрагмента в одной молекуле, при котором комплексообразование будет приводить к заметному изменению спектральных характеристик [2].



Целью настоящей работы является синтез краунсодержащих бис(хромофорных) систем на основе 4-амино- и 4-(ацил)амино-1,8-нафталимида с общей формулой **1-2(abc)**, являющихся основой для создания флуоресцентных ратиометрических сенсоров для катионного анализа. Сочетание в одной молекуле двух структурно близких нафталиимидных хромофоров создает условия для эффективного резонансного переноса энергии (FRET, Förster Resonance Energy Transfer), обеспечивающего переключение флуоресцентных характеристик при комплексообразовании. В рамках проделанной работы, исходя из 4-нитронафталевого ангидрида, нами было получено модельное соединение **1c**, которое в дальнейшем планируется использовать для сравнительного анализа сенсорных свойств краунсодержащих флуоресцентных рецепторов. В ходе работы также было проведено изучение влияния структуры азотосодержащего заместителя в 4-м положении нафталинового ядра на спектральные характеристики сигнального аминафталиимидного фрагмента.

Список литературы:

1. Б.М. Красовицкий, Б.М.Болотин. *Органические люминофоры*. М.: Химия, 1984.
2. V. Valeur. *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

Автор: _____
Научный руководитель: _____ Пенченко П.А.

25.06.2015

СИНТЕЗ ГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ НА ОСНОВЕ 2,6-БИС[(ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФОСФИНО)МЕТИЛ]ФЕНИЛЬНОГО ЛИГАНДА

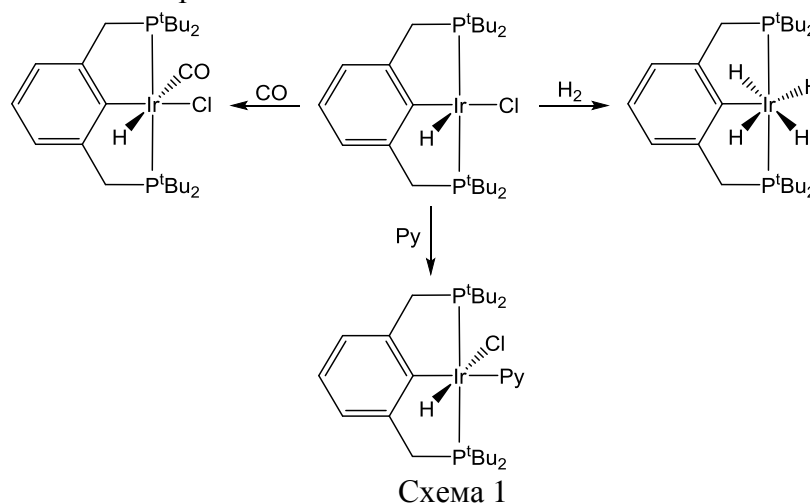
ГУЛЯЕВА Екатерина Сергеевна

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 2 курс

Лаборатория Гидридов металлов

Известно, что комплексы переходных металлов на основе 1,3-бис[(ди-трет-бутилфосфино)метил]бензола (РСР) являются эффективными катализаторами различных процессов: реакции кросс-сочетания Сузуки и Хека, гидрирования кетонов с переносом атома водорода, реакции гидроаминирования и полимеризации, и др [1]. Особое место среди них занимают комплексы иридия, обладающие высокой каталитической активностью при дегидрировании алканов [2]. Однако, при этом возможна необратимая инактивация каталитического комплекса за счет координацией субстрата по атому металла, а также при координации малых молекул, таких как N_2 [3], H_2 , H_2O , CO , CO_2 [4] и молекул растворителя (Схема 1). Тем не менее, до настоящего времени практически ничего не известно о взаимодействии гидридов иридия с кислотами и основаниями.

Поэтому были синтезированы гидридные комплексы иридия (Схема 1) и исследовано их взаимодействие с различными протодонорами (фторированные спирты, фенолы, NH-кислоты) и основаниями (аминопиридины) методами ЯМР-, ИК- и УФ-вид-спектроскопии в широком диапазоне температур (298–200 К) и определены термодинамические параметры межмолекулярного взаимодействия. Продукт взаимодействия $Ir(РСР)HCl$ с пиридином впервые был выделен в виде монокристалла, структура комплекса подтверждена методом РСА.



Список литературы

- [1] Van der Boom M.E., Milstein D. *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 1759-1792.
- [2] Gupta M., Hagen C., Kaska W.C., Cramer R.E., Jensen C.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 840-841.
- [3] Jensen C.M. *Chem. Commun.*, **1999**, 2443-2449.
- [4] Lee D.W., Jensen C.M., Morales-Morales D., *Organometallics*, **2003**, 22, 4744-4749.

Подпись докладчика:

Е.С. Гуляева

Подпись руководителей:

к.х.н. Е.М. Козинец
И.Е. Голуб

СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ КРАУН-СОЕДИНЕНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

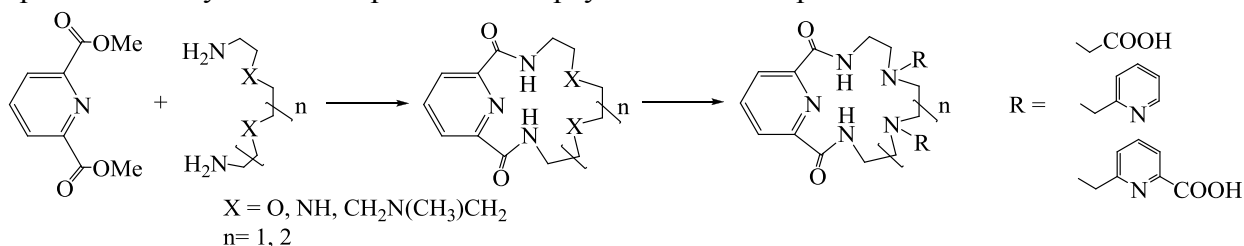
ЗУБЕНКО Анастасия Дмитриевна

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, выпускник

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем

Краун-эфиры и их производные способны прочно и селективно связывать ионы металлов, что делает данные соединения интересными для исследователей и дает широкие возможности их практического применения в органическом синтезе, в аналитической химии, в медицине и т.д. В последнее время всё большее внимание уделяется азааналогам краун-эфиров, т.к. наличие аминогрупп в соединении способствует хорошей водорастворимости лигандов и позволяет вводить дополнительные координирующие группы, увеличивающие прочность образуемых комплексов за счет хелатного эффекта.

Целью нашей работы является выявление зависимости комплексообразующих свойств азакраун-соединений от их структуры. Исходя из анализа литературных данных по реакциям макроциклизации для синтеза, азакраун-соединений были выбраны два подхода: алкилирование дихлорпроизводным пиридина α,ω -диамина и ацилирование диэфиром пиридиндикарбоновой кислоты α,ω -диамина. В результате оптимизации методик был получен ряд пиридиназакраун-соединений с достаточно высокими выходами и выявлены достоинства и недостатки каждого из методов. Введение N-заместителей проводилось путем алкилирования азакраун-соединений различными галогенидами.



Для полученных азакраун-соединений и их функциональных производных была исследована их комплексообразующая способность в воде с катионами тяжелых металлов методом потенциометрического титрования. Для более подробного изучения координационных взаимодействий лиганда с катионом металла были проведены ЯМР-исследования, включающие ¹H, ¹³C и двумерную спектроскопию COSY, HSQC и HMBC, а также рентгеноструктурный анализ монокристаллов азакраун-соединений и их комплексов. Полученные результаты позволяют охарактеризовать влияние различных групп атомов в структуре азакраун-соединений на их комплексообразующую способность в воде с катионами металлов.

Подпись докладчика:
Подпись руководителя:

А.Д. Зубенко
к.х.н., М.С. Ощепков

СИНТЕЗ ЭТИЛБРОМСУЛЬФОНИЛДИФТОРАЦЕТАТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

ИБРАГИМОВА Лилия Фанилевна

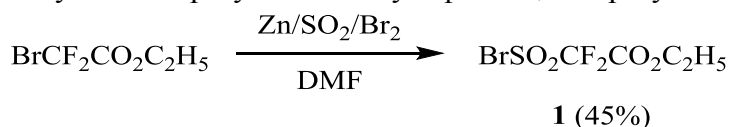
Выпускница (бакалавр) РХТУ им. Д.И. Менделеева

Лаборатория фторорганических соединений

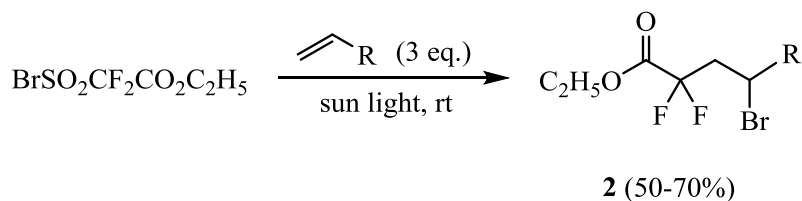
Фторсульфонилдифторуксусная кислота широко применяется для синтеза фторсульфокислот и в качестве реагента для введения CF₃- и CF₂-групп в различные органические соединения [1-2]. В тоже время ее ближайший аналог – бромсульфонилдифторуксусная кислота до сих пор не описана.

Целью данной работы являлось разработать метод синтеза этилбромсульфонилдифторацетата (**1**) и исследовать его химические свойства.

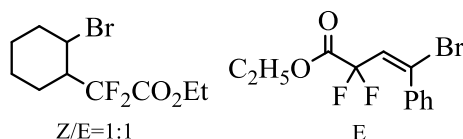
Показано, что при действии Zn/SO₂ на BrCF₂CO₂C₂H₅ и последующего бромирования промежуточно образующегося сульфината, **1** образуется с выходом 45%.



Установлено, что полученный сульфонибромид **1** при освещении солнечным светом реагирует с непредельными соединениями с образованием соответствующих аддуктов **2**.



R = CH₂OC(O)CF₃, (CH₂)₂OC(O)CF₃,
CH₂NHC(O)CF₃, OAc, Ph, C₆F₅, Si(OMe)₃



Проведенные эксперименты показали, что этилбромсульфонилдифторацетат (**1**) в мягких условиях на солнечном свете присоединяется к различным олефинам и может использоваться для получения соединений, содержащих CF₂CO₂C₂H₅ группу.

[1] C. Ni, M. Hu, J. Hu *Chem.Rev.*, **2015**, 115(2), 765-825.

[2] C.-P. Zhanga, Q.-Y. Chena, Y. Guoa, J.-C. Xiao, Y.-C. Gub *Coord.Chem.Rev.*, **2014**, 261, 28-72.

Автор:

/Ибрагимова Л.Ф./

Научный руководитель:

/Тютюнов А.А./

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА ФЕРРОЦЕНИЛБЕНЗИЛАМИНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЕГО ОПТИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ФОРМ

КОМИССАРОВА Екатерина Дмитриевна

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 4 курс

Лаборатория механизмов реакции

В последние 25 лет успешно исследуют противоопухолевую активность ферроценов {1}. Это обусловлено уникальными свойствами соединений ферроцена: низкой токсичностью, устойчивостью в биологических средах, липофильностью, возможностью преодолевать гематоэнцефалический барьер, коммерческая доступность, а также широкое разнообразие химических модификаций.

Известно, что ферроценил(алкил)азолы обладают выраженной противоопухолевой активностью в сочетании с низкой токсичностью [1], для получения которых в энантиомерно обогащенных формах нужен, в частности, эффективный способ синтеза ферроцениламинов. Поэтому целью данной работы является поиск и усовершенствование подходов к синтезу аминоксидных ферроценилалкильных соединений. Нами исследовано два подхода к получению 1-ферроценилбензиламина (**4**) (Схема 1). Первый через оксим бензоилферроцена **3**, второй через α -(гидрокси)бензилферроцен **5**.

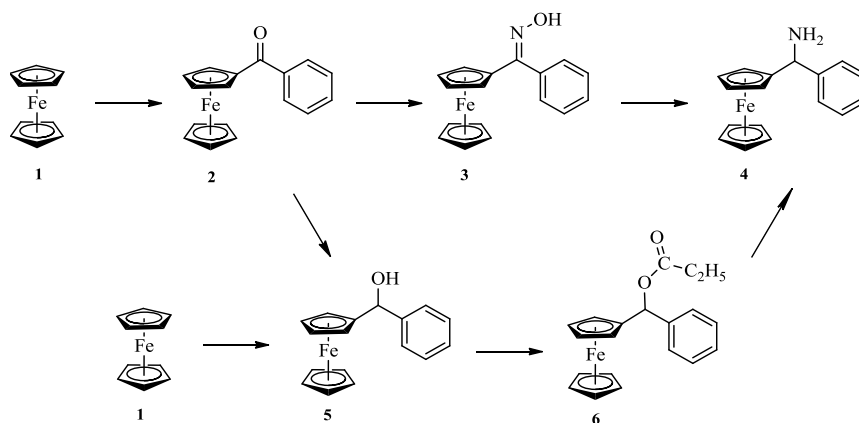


Схема 1. Два подхода к синтезу 1-ферроценилбензиламина **4**.

В случае оксима **3** было апробировано несколько различных восстановительных систем: $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2$, LiAlH_4 , H_2/Pd и $\text{Zn}/\text{NH}_4\text{OOCN}$, из которых наилучшей оказалась последняя.

Наши дальнейшие исследования будут направлены на разделение рацемической смеси этого соединения на энантиомеры с использованием как ферментативного, так и синтетического путей и получение на их основе энантиомерно обогащенных биологически активных ферроценсодержащих нуклеиновых оснований и аминокислот.

[1] Л.В. Снегур, А.А. Сименел и др., *Изв. АН. Сер хим.*, **2014**, 26-36; там же, **2014**, 2405-2422.

Автор:

Е.Д. Комиссарова

Научный руководитель:

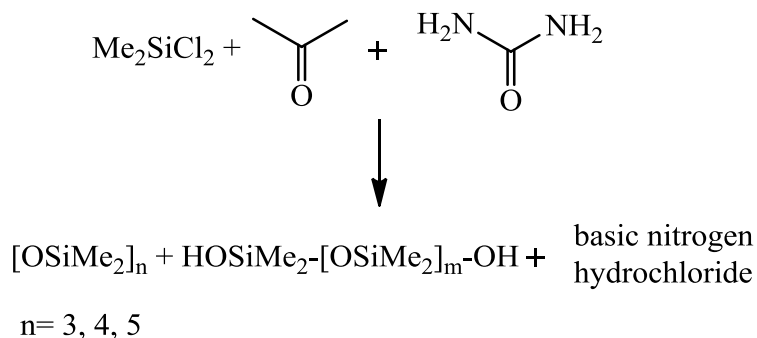
профессор, д.х.н. Л.В. Снегур

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИМЕТИЛДИХЛОРСИЛАНА В СИСТЕМЕ КЕТОН-КАРБАМИД

КОНДРАШОВА Анастасия Андреевна

Московский государственный университет тонких химических
технологий им. М.В. Ломоносова, 6 курс
Лаборатория кремнийорганических соединений

Исследована гидролитическая поликонденсация диметилдихлорсилана в системе кетон-карбамид. Особенностью данной системы является тот факт, что вода необходимая для гидролиза образуется в результате конденсации кетона с карбамидом, а не вводится извне, как принято в традиционной технологии. Процесс проходит в инертных органических растворителях. В результате образуются с высокими выходами олигодиметилсилоксаны линейного и циклического строения и гидрохлорид азотистого основания.



Изучено влияние экспериментальных факторов - природы кетона, различных соотношений диметилдихлорсилан : кетон : карбамид, а также влияние растворителей – на выход, состав и строение образующихся олигоорганосилоксанов. Состав и структуру продуктов реакции анализировали с помощью различных физических методов – ГЖХ, ГПХ, ЯМР-спектроскопии (^{29}Si) и хромато-масс спектрометрии.

Автор: _____/Кондрашова А.А./

Научный

руководитель: _____/Транкина Е.С./

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БЕНЗОТИАЗОЛА И ПИРИДИНА

ЛЕОНТЬЕВ Тимур Николаевич

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 5 курс

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем

Стириловые красители являются важным, наиболее изученным и широко используемым классом органических фоточувствительных молекул. Благодаря своим оптическим свойствам и относительной простоте их синтеза данные соединения находят разнообразное применение в науке и технологии в качестве хемосенсоров, лазерных красителей, индикаторов, их используют в органических электролюминесцентных устройствах и оптических носителях информации [1].

Целью данного исследования является синтез моностириловых красителей **1** и **2**, содержащих фрагмент пиридина и бензотиазола, а также изучение процесса фотоиндуцированного переноса энергии в комплексах данных соединений с бисстириловыми красителями **3** и **4** (схема 1).

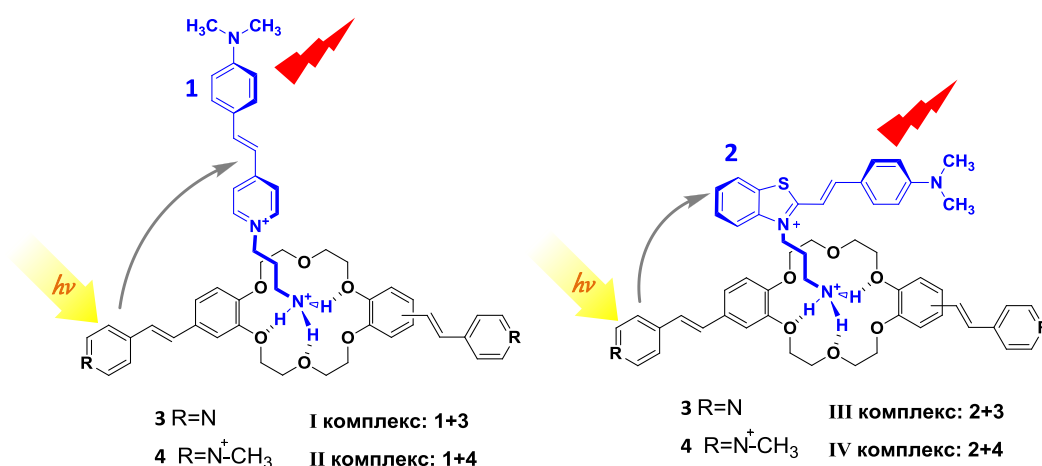


Схема 1. Перенос энергии в супрамолекулярных ансамблях I, II, III, IV.

Преимуществом такого подхода является возможность вариации состава супрамолекулярного ансамбля с целью получения системы с наиболее высокоэффективным процессом переноса энергии. Образование данных супрамолекулярных ансамблей происходит за счет координации алкиламмонийной группы с краун-эфиром. Нами проведено изучение процесса образования супрамолекулярных комплексов и определена константа устойчивости таких комплексов с помощью спектрофотометрического титрования.

По спектральным характеристикам фотоиндуцированный перенос энергии возможен во всех случаях. Однако, наши эксперименты по анализу флуоресцентных характеристик продемонстрировали, что только в комплексах III, IV реализуется фотоиндуцированный перенос энергии.

Список литературы

1. Deligeorgiev T., Vasilev A., Kaloyanova S., Vaquero J. J. Styryl dyes – synthesis and applications during the last 15 years // Color. Technol. – 2010. – V. 126. – P. 55-80.

Подпись докладчика:

Подпись руководителей:

Т.Н. Леонтьев
аспирант ИНЭОС, А.Ю. Лебедева
дхн, профессор О.А. Федорова

ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СМЕСЯХ ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

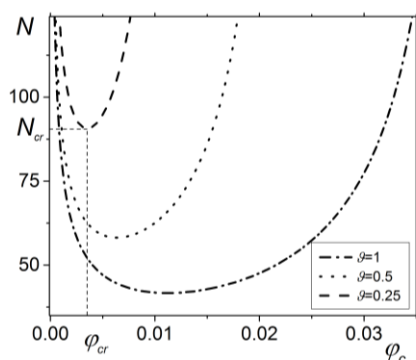
МАЧИНСКАЯ Анастасия Эдуардовна
МГУ им. М. В. Ломоносова, 6 курс
Лаборатория физической химии полимеров

Полиэлектролитные комплексы между противоположно заряженными макромолекулами играют существенную роль в живой природе, участвуя во многих биологических явлениях. С другой стороны, они чрезвычайно перспективны для различных применений в биомедицине, включая инкапсулирование биологических веществ, перенос лекарственных средств, генную трансфекцию и генную терапию. [1-2]

Свойства интерполимерных полиэлектролитных комплексов в значительной мере определяются полным зарядом смеси. В работе [3] было предложено рассматривать формирование интерполимерных комплексов как макрофазное расслоение, и были изучены стехиометрические смеси противоположно заряженных макроионов. Целью настоящей работы было изучение в рамках данного подхода нестехиометрических смесей.

Была предложена оригинальная теоретическая методика расчета, позволяющая изучить как смеси, содержащие противоположно заряженные макроионы с близкими по величине, так и смеси макроионов с существенно отличающимися степенями полимеризации и ионизации при стехиометрическом содержании различных макроионов ($\vartheta=1$) и в условиях, когда один из макроионов был взят с существенным избытком ($\vartheta < 1$). Было исследовано влияние деталей строения макроионов и соли на формирование комплексов, проведены аналитические и численные расчеты, рассчитаны спинодали и определены критические точки фазового расслоения.

В качестве примера расчета на рисунке показаны спинодали смеси макроионов с одинаковыми степенями полимеризации и ионизации $f_A=f_C=0.5$ в переменных степень полимеризации макроионов N & концентрация полимера φ_C для различных значений ϑ . Видно, что область фазового расслоения в нестехиометрических смесях ($\vartheta < 1$) уже, чем в стехиометрических ($\vartheta=1$), и что она сужается по мере роста диспропорции в концентрациях противоположно заряженных полиионов. Одновременно растет значение критической степени полимеризации и уменьшается концентрация полимера в критической точке. При $N_A=N_C=N$ и $\vartheta \sim 1$ критические значения φ_C^{cr} и N_{cr} определяются следующими выражениями:



$$\varphi_C^{cr} \approx \frac{\pi \vartheta f_C^3}{2} \left(1 + \frac{f_C}{f_A}\right)^{-4}; N_{cr} \sim \frac{2}{\pi \vartheta f_C^3} \left(1 + \frac{\vartheta f_C}{f_A}\right) \left(1 + \frac{f_C}{f_A}\right)^2$$

Расчеты находятся в качественном соответствии с результатами экспериментальных исследований (L. Leclercq, M. Vert, M. Bousta, Montpellier University).

Список литературы

- [1] Behr J.-P. - *Bioconjug. Chem.* **1994**, V.5, P.382
- [2] Kabanov A.V., Kabanov V.A. - *Bioconjug. Chem.* **1995**, V.6, P.7-20
- [3] Bousta M., Leclercq L., Vert M., Vasilevskaya V. - *Macromolecules* **2014**, v. 47, n.11, pp 3574–3581

Подпись докладчика:

А.Э. Мачинская

Подпись руководителя(ей):

д.ф.-м.н., проф. В.В. Василевская

ИЗОНИКОТИНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ N'-ИЛИДЕНФЕРРОЦЕНКАРБОГИДРАЗИДОВ

НИКУЛИН Роман Сергеевич

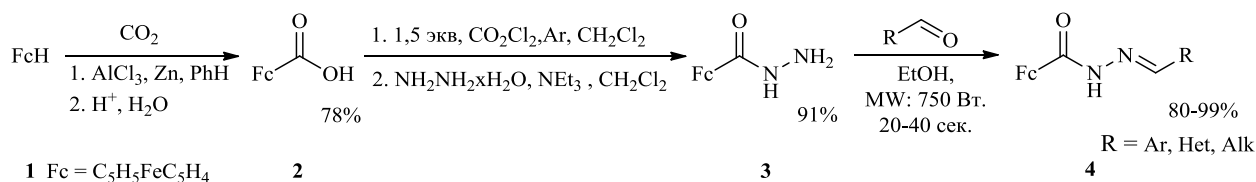
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 6 курс
Лаборатория механизмов химических реакций

По данным ВОЗ на 2014 год туберкулёз входит в число инфекционных болезней, уносящих наибольшее число жизней. Количество заболевших в 2013 году составило 9,0 млн. человек, а смертность превысила 1,5 млн., при этом число зарегистрированных случаев туберкулёза с множественной лекарственной устойчивостью микроорганизмов составило 45%, что в три раза больше по сравнению с 2009 годом.¹

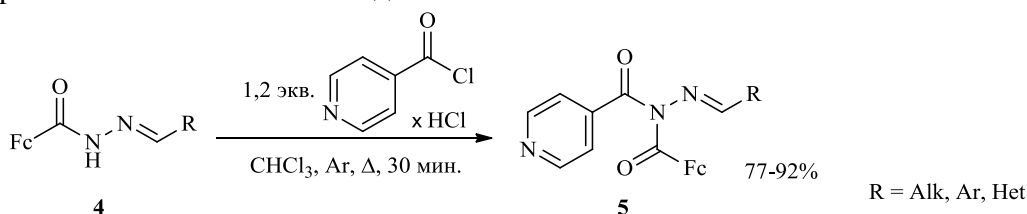
Одним из наиболее эффективных средств лечения туберкулёза является изониазид (гидразид изоникотиновой кислоты), но распространение устойчивых к нему штаммов микобактерий делает необходимым поиск новых веществ, активных в отношении резистентных микроорганизмов. Известно, что модификация биологически активных веществ (БАВ) ферроценом позволяет преодолеть устойчивость возбудителей инфекций к исходным БАВ.² Более того, структурные аналоги изониазида активны в отношении устойчивых к нему штаммов микобактерий.³ Поэтому *целью* данной *работы* является получение новых ферроценосодержащих структурных аналогов изониазида.

В качестве субстратов для конъюгации были выбраны ферроценоилгидразоны, обладающие структурным сходством с изониазидом, что приближает их профиль распределения в организме к распределению изониазида, а возможность лёгкого варьирования структуры N'-илиденового фрагмента позволяет изучить зависимость структура – биологическая активность.

Синтез ферроценоилгидразонов **4** проводился карбоксилированием ферроцена **1**, переводом полученной кислоты **2** в хлорангидрид и далее в гидразид **3** и конденсацией последнего с карбонильными соединениями:



Ацилирование гидразонов **4** гидрохлоридом изоникотиноилхлорида приводит к образованию N-ферроценоил-N'-илиденизоникотиногидразидов **5**, являющихся структурными аналогами изониазида.



Список литературы

- [1] 19-й доклад ВОЗ о глобальной борьбе с туберкулезом, **2014**.
- [2] Wenzel N.I, Chavain N., Wang Y. *et al. J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 3214–3226.
- [3] Shaharyar M., Siddiqui A.A., Ali M.A. *et al. Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 3947–3949.

Подпись докладчика:

Р.С. Никулин

Подпись руководителя:

асп. В.Н. Куликов

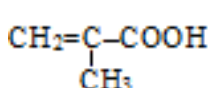
Синтез редуспергуемых в воде полимеров в среде сверхкритического диоксида углерода

Пестрикова Анастасия Александровна

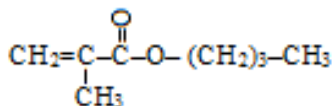
Российский Химико–Технологический Университет имени Д.И. Менделеева, выпускница

Лаборатория физической химии полимеров

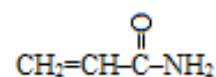
В современном мире забота об окружающей среде становится одной из важнейших целей. На рынке потребления и производства доля экологических продуктов растет с каждым днем. Примером такой продукции могут служить редуспергуемые в воде полимерные порошки. Они применяются в качестве полимерного связующего в строительных смесях и лакокрасочных материалах, а также для гидрофобизации различных материалов. Для обеспечения стабильности водной дисперсии при работе и устойчивости получаемого покрытия в составе полимера должны присутствовать гидрофобные и гидрофильные звенья. Для исследования были выбраны следующие мономеры: метакриловая кислота, бутиловый эфир метакриловой кислоты и акриламид.



Метакриловая кислота



Бутиловый эфир метакриловой кислоты



Акриламид

Традиционно редуспергуемые полимеры получают полимеризацией мономеров в водной или органической среде, с последующим выделением готового продукта различными методами сушки. Данный процесс сложен в аппаратном оформлении и сопровождается большим количеством отходов. Для упрощения производственного процесса и повышения его безопасности нами было предложено использовать в качестве полимеризационной среды сверхкритический флюид, а именно диоксид углерода ($T_{\text{кр}}=31^\circ\text{C}$, $P_{\text{кр}}=7,38\text{ МПа}$). Синтез проводился в кювете высокого давления при $P=440\text{ атм}$, $T=65^\circ\text{C}$. Был проведен сравнительный анализ методами ИК- и ПМР- спектроскопии полимеров, полученных в водной среде и в сверхкритическом CO_2 . Также методом светорассеяния был установлен радиус частиц водных дисперсий (8-16 нм) на основе полимеров, полученных в сверхкритическом CO_2 . Было выявлено, что диспергаторы и эмульгаторы оказывают большее влияние на редуспергуемость полимера, чем защитные коллоиды (поливиниловый спирт). Также различными методами были исследованы эксплуатационные свойства покрытий, на основе данных редуспергуемых полимеров.

1. Петер Фритце (DE), Штефан Киллат (DE), Ханс-Петер Вайтцель (DE), Германн Лутц (DE) Патент РФ № 2288240 С08К3/34 27.11.2006

2. Сугая Мамору (JP), Ивасаки Хироюки (JP), Нишихаши Йочиро (JP) Патент РФ № 2411266 С08L29/04 10.02.2011

3. Д.Ю. Залепугин, Н.А. Тилькунова, И.В. Чернышева, В.С. Поляков Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2006. Т.1, №1. с.27–51

Автор
Научный руководитель

Пестрикова А.А.
к.х.н., д.ф.-м.н. Никитин Л.Н.

САМОСБОРКА КАРКАСНЫХ (Fe(III)/Na, Cu(II)) СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕРМАНОЛЯТНЫЕ И АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ЛИГАНДЫ

ПЕТРОВ Артем Алексеевич

Высший химический колледж, 2 курс

Лаборатория гидридов металлов

К началу нашей работы единственными известными примерами получения каркасных металлокомплексов, содержащих органогермаксановые лиганды, оставались соединения, получаемые в весьма жестких условиях [1].

Нами было выдвинуто предположение, что такие соединения, представляющие значительный интерес для изучения их каталитических, магнитных и фотофизических свойств, можно синтезировать при одновременном участии лигандов двух типов – гермаксановых и классических органических.

На первом этапе работы нами были выделены соединения, содержащие как парные сочетания металлов (Fe(III)/Na, рис. 1, слева), так и ионы металлов одного типа (Cu(II), рис. 1, справа).

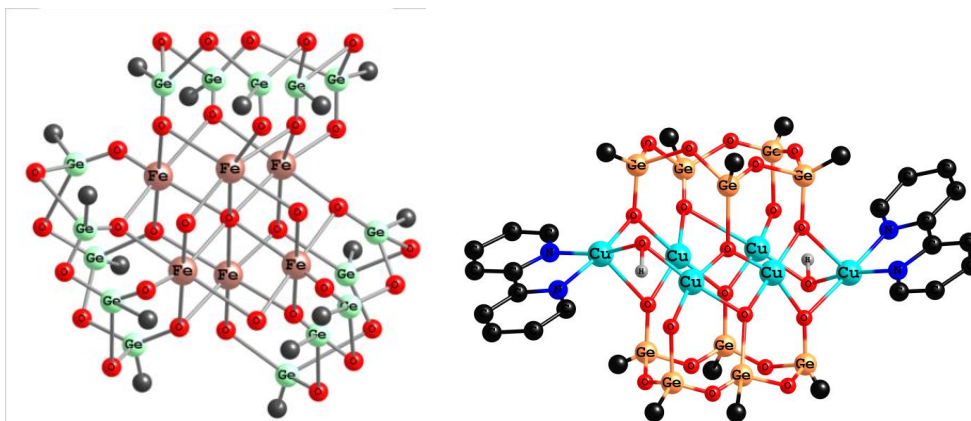


Рисунок 1. Упрощенные изображения ферронатрий- (слева) и медьфенилгермаксанов, содержащих дополнительно азотистые лиганды. Ионы натрия и координирующие их молекулы 2,2'-бипиридила и 1,10-фенантролина (для Fe(III)-содержащего каркаса) не показаны для ясности.

Строение продуктов установлено за счет рентгеноструктурных исследований монокристаллов (совместно с д.х.н. А.А. Корлюковым, ИНЭОС РАН), EXAFS (совместно с д. ф.-м.н. Я.В. Зубавичусом, Курчатовский центр) и спектральных исследований. В настоящее время совместно с с.н.с., к.х.н. О.А. Филипповым и м.н.с. И.Е. Голубом особенности процесса самосборки изучаются за счет проведения квантово-химических расчетов.

Список литературы

[1] He H., Cao G.-J., Zheng S.-T., Yang G.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15588–15589.

Подпись докладчика:

А.А. Петров

Подпись руководителя(ей):

кхн, снс А.Н. Биляченко
м.н.с. А.И. Ялымов

СИНТЕЗ НОВЫХ БИССТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ДНК

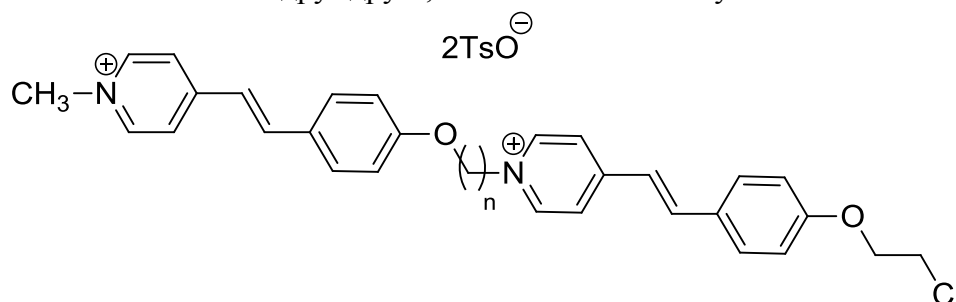
СОСНИН Николай Игоревич

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 6 курс
Лаборатория фотоактивных и супрамолекулярных систем

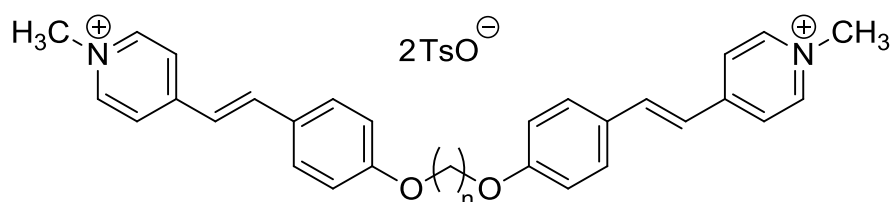
С момента открытия стироловых красителей в 1920 году было синтезировано множество новых красителей, которые в основном применялись в качестве сенсбилизаторов. Из-за хороших свойств (фотостабильность, флуоресценция и др.) и относительной простоты синтеза эти вещества за последнее время вызвали быстрый рост количества работ, посвященных синтезу и применению стироловых красителей в высокотехнологичных областях.

В биохимии стироловые красители известны как чувствительные флуорисцирующие агенты для обнаружения белков и нуклеиновых кислот. Они проникают в клетку и связываются с ДНК с увеличением интенсивности свечения при комплексообразовании. Исследования механизмов связывания данных красителей с нуклеиновыми кислотами дают информацию о ДНК, структурных свойствах белка и механизмах действия некоторых противоопухолевых препаратов. Изучение взаимодействия лигандов с ДНК играет важную роль во многих биологических процессах.

Для развития данного направления нами была предложена новая схема синтеза бисстириловых красителей, позволяющая получать несимметричные соединения, расположенные относительно друг друга, как «голова-к-хвосту».



Также была предложена схема синтеза симметричных бисстириловых красителей.



В данной работе проводилось варьирование длины углеводородного спейсера ($n=3,6,10$ атомов углерода), с целью увеличения констант устойчивости с ДНК.

Связывание красителей с ДНК было изучено с использованием методов спектрофотометрического и флуориметрического титрования, а также спектроскопии кругового дихроизма.

Структура всех полученных соединений доказана с помощью ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

Подпись докладчика:

Н.И. Соснин

Подпись руководителя(ей):

к.х.н., доц. М.С. Ощепков

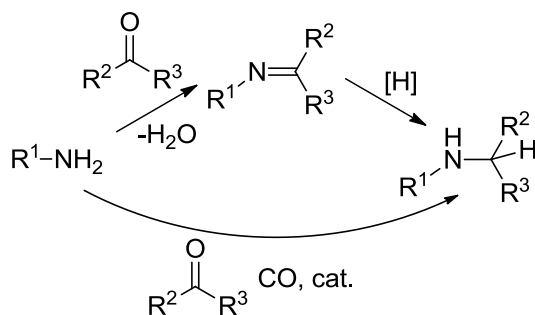
СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ

ЦЫГАНКОВ Алексей Анатольевич

Высший химический колледж, 2 курс

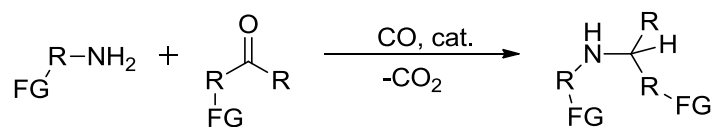
Лаборатория асимметрического катализа

Восстановительное аминирование является одним из лучших методов получения аминов. Стандартное восстановительное аминирование представляет собой получение основания Шиффа из амина и альдегида с последующим восстановлением связи C=N. В качестве восстановителя обычно используется либо сам водород, либо его источники (например гидриды). В нашей лаборатории был разработан метод восстановительного аминирования без внешнего источника водорода с использованием оксида углерода (I) в качестве восстановителя.



Помимо того, что данная реакция проходит в одну стадию, а не в две, преимуществом данного подхода может оказаться то, что различные функциональные группы будут менее чувствительны к действию CO, в то время как водород, так и гидриды могут их восстанавливать. Примерами таких функциональных групп могут являться нитро-, амидо- и нитрильные группы.

Целью моих исследований является изучение влияния CO на различные функциональные группы в реакции восстановительного аминирования.



Автор:

А. А. Цыганков

Научный руководитель:

О. И. Афанасьев

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТРИПОДАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА ТРИФЕНИЛФОСФИОКСИДНОЙ ПЛАТФОРМЕ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С f-ЭЛЕМЕНТАМИ

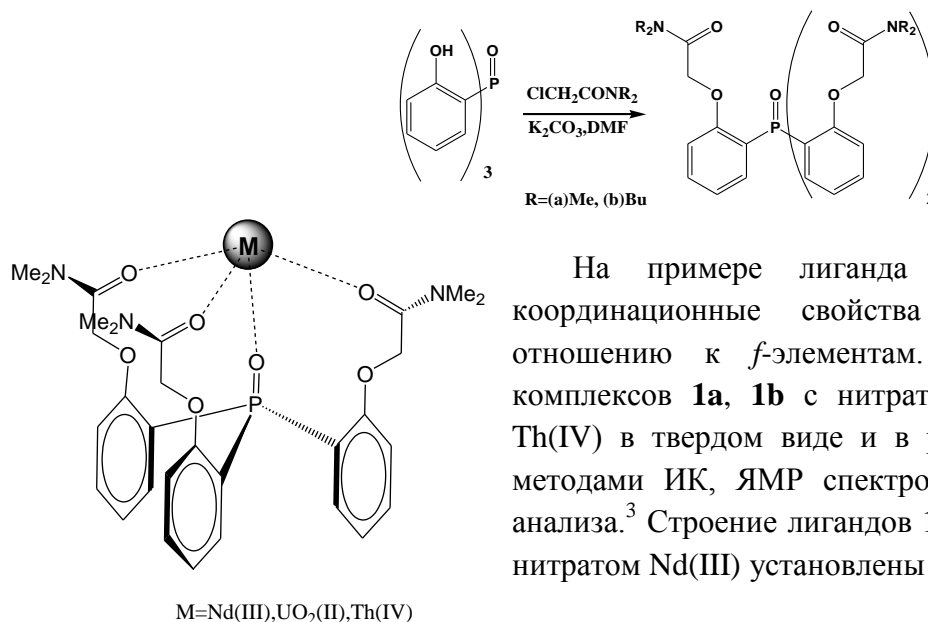
ЦЫПЛЁНКОВА Анна Викторовна

Высший химический колледж, 3 курс

Лаборатория фосфорорганических соединений

Для извлечения и разделения лантанидов из отработанного ядерного топлива широко применяется экстракция. Использование триподальных структур на конформационно жесткой платформе открывает возможность создания лигандов, сочетающих эффективность и селективность комплексообразования. По сравнению с более ранними структурными аналогами на трифенилметановой¹ платформе, трифенилфосфиноксидный фрагмент содержит дополнительный координационный центр – фосфиноксидную группу, что делает данную платформу привлекательной для конструирования триподальных лигандов.

Лиганды были синтезированы по следующей схеме²:



На примере лиганда **1a** и **1b** изучены координационные свойства новых систем по отношению к *f*-элементам. Состав и строение комплексов **1a**, **1b** с нитратами Nd(III), UO₂(II) и Th(IV) в твердом виде и в растворах исследованы методами ИК, ЯМР спектроскопии и элементного анализа.³ Строение лигандов **1a**, **1b** и комплекса **1a** с нитратом Nd(III) установлены методом РСА.

Рис. 1. Один из возможных вариантов координации лиганда **1a** (по данным квантово-химических расчетов DFT)

Список литературы

1. W. Matthew, E.J. Peters, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 1707-1716.
2. И.Ю. Кудрявцев, Т.В. Баулина и др., *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, **2014**, **189(7-8)**, 946-962
3. И.Ю. Кудрявцев, Т.В. Баулина, М.П. Пасечник, С.В. Матвеев, Р.Р. Айсин, А.В. Вологжанина, А.В. Цыпленкова, А.Н. Туранов, А.Г. Матвеева, *Материалы всероссийской конференции (с международным участием) «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2014»* 8-9.09.2014, Москва, 295

Автор:

А.В. Цыплёнок

Научные руководители:

н.с. И.Ю. Кудрявцев
к.х.н., с.н.с. А.Г. Матвеева