

Новый мономолекулярный магнит на основе трис-имидазолуксиматного комплекса кобальта(II): спектроскопия ЯМР и магнитометрия.

АЛЕШИН Дмитрий Юрьевич

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, 3 курс ВХК РАН

Лаборатория ядерного магнитного резонанса ИНЭОС РАН

Мономолекулярный магнит (МММ) – это соединение, проявляющее свойство постоянного магнита на уровне одной молекулы. При помещении МММ во внешнее магнитное поле, он приобретает намагниченность и сохраняет ее в течении определенного времени благодаря наличию барьера перемагничивания U . Этот барьер является следствием существования отрицательной энергии расщепления в нулевом поле D , в результате чего прямой переход из $M_s = -S$ в $M_s = +S$ становится запрещен правилами отбора.

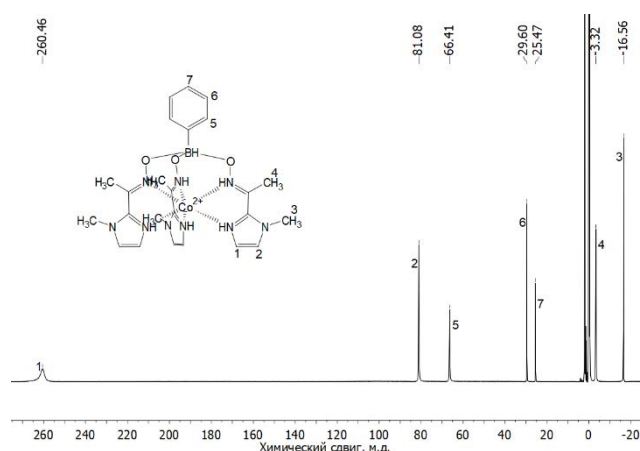


Рисунок 1. ^1H ЯМР спектр трис-имидазолуксимата кобальта(II)

Трис-имидазолуксимат кобальта(II) (рис.1) имеет тригонально-призматическую геометрию, которая приводит к сильному спин-орбитальному взаимодействию и, как следствие, к большой магнитной анизотропии. Это является предпосылкой к медленной релаксации намагниченности, свойственной МММ [1].

Магнитометрия позволяет получить изотропное значение тензора магнитной восприимчивости (χ_{iso}), в то время как ЯМР спектроскопия позволяет оценить анизотропию этого тензора на основании значений химических сдвигов ядер. Спектроскопия ЯМР редко используется для интерпретации парамагнитных

соединений из-за быстрой ядерной релаксации, однако при этом может быть достаточно информативной. Данные о тензоре χ , полученные методами магнитометрии и ЯМР позволяют оценить параметры расщепления кристаллического поля Δ_1 и Δ_2 , используя следующий спин-гамильтониан, который учитывает спин-орбитальное взаимодействие.

$$H = \sigma L \cdot S + \Delta_1 (3L_z^2 - L^2) + \Delta_2 (L_x^2 - L_y^2) + \beta H (\sigma L + gS)$$

Целью работы является изучение магнитных свойств трис-имидазолуксиматного комплекса кобальта(II) с использованием вышеприведенного подхода.

В рамках настоящей работы вышеописанный метод, позволил оценить энергии Крамерсовых дуплетов, которые для исследуемого комплекса составили 0, 154, 402, 583, 2344, 2370 cm^{-1} . При этом, энергию второго дуплета относительно первого, можно интерпретировать как величину U . По данным магнитометрии значение эффективного барьера перемагничивания оказалось несколько ниже ожидаемого и составило 101 и 130 cm^{-1} в отсутствии и присутствии внешнего магнитного поля, соответственно. Такое различие обусловлено наличием побочного Рамановского механизма релаксации.

Список литературы

- [1] Novikov V.V., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Boulon M.-E., Varzatskii O.A., Voloshin Y.Z., Winpenny R.E.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137 (31), P. 9792.

Подпись докладчика:

/ Д. Ю. Алешин /

Подпись руководителя(ей):

/ к.х.н., н.с. А.А. Павлов /

РАЗРАБОТКА КОМПОНЕНТОВ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ АЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЙ

БАХАРЕВА Анна Алексеевна

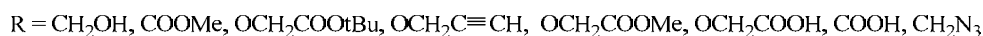
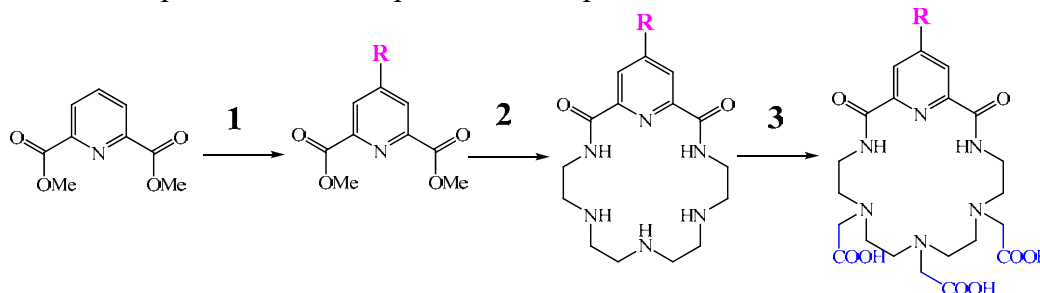
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, I курс
магистратуры

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН

Радиофармацевтические препараты - диагностические и лечебные средства, неотъемлемой частью которых является радиоактивный нуклид. Современный полностью функциональный радиофармпрепарат содержит три компонента: радиоактивный металл, хелатор, векторная молекула. Основным компонентом фармацевтических препаратов на основе радиоактивных металлов является комплексон, который связывает ион металла в устойчивый координационный комплекс, так что он может быть доставлен к желаемой молекулярной мишени в организме [1].

Существующие в настоящее время бифункциональные комплексоны ограничиваются в основном производными азакраун-эфира ДОТА и ациклического лиганда ДТПА. Целью данной работы является разработка бифункциональных комплексонов на основе азакраун-соединений путем введения функциональных групп в 4-е положение пиридина, подходящих для связывания с биомолекулой. Полученные азакраун-макроциклы имеют в своем составе ароматический фрагмент, обеспечивающий структурную жесткость, вследствие чего молекула имеет предорганизованную полость для связывания катиона металла, что приводит к увеличению скорости образования комплекса и увеличению его стабильности.

Синтез макроциклических производных проводили по схеме:



На первом этапе работы получали производные 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты с различными функциональными группами R, удобными для модификации. Далее по реакции макроциклизации с тетраэтиленпентамином получали 18-членные азакраун-соединения, в структуру которых по реакции N-алкилирования трет-бутиловым эфиром бромуксусной кислоты проводили введение хелатных групп.

Таким образом, в ходе работы впервые были синтезированы 13 новых бифункциональных производных азакраун-соединений, содержащих азидную, пропаргильную, гидроксильную, сложноэфирную и карбоксильные группы.

Список литературы

[1]. Jamous M., Haberkorn U., Mier W., *Molecules*, **2013**, *18*, 3379-3409.

Автор:

/А.А.Бахарева/

Научные руководители :

/м.н.с. А.Д.Зубенко/

/д.х.н., профессор О.А.Федорова/

Гибридные системы на основе дендритных макромолекул и импрегнированных в пористую подложку наночастиц оксида железа

БУКИНА Анастасия Викторовна

Российский химико–технологический университет им. Д.И. Менделеева, 6 курс

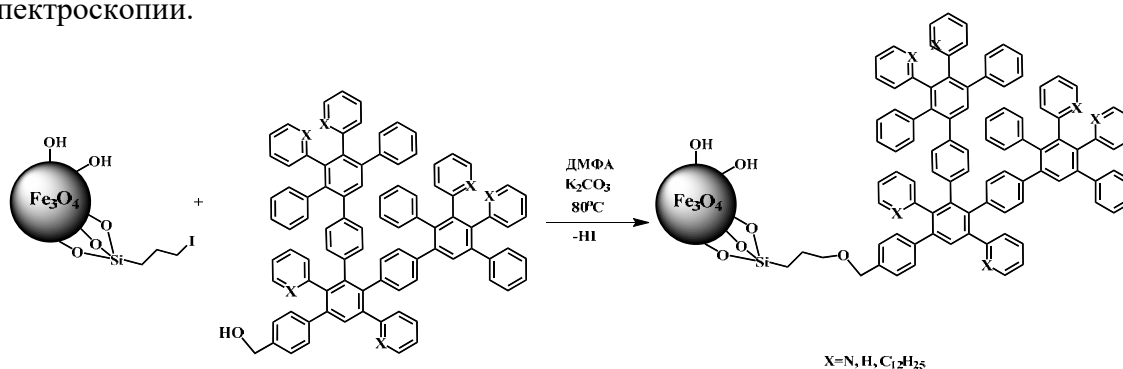
Лаборатория макромолекулярной химии ИНЭОС РАН

Магнитноотделяемые катализаторы привлекают значительное внимание благодаря легкому отделению катализаторов из реакционной смеси при приложении внешнего магнитного поля и возможности их повторного использования. Это приводит к более экологически чистым процессам, сохранению энергии и удешевлению целевых продуктов [1].

Целью работы является формирование гибридных систем на основе функциональных дендримерных лигандов и мезопористой подложки, содержащей магнитные наночастицы оксида железа. Дендритная составляющая будет отвечать за формирование и стабилизацию каталитических наночастиц, в то время как мезопористая подложка с магнитными наночастицами обеспечит эффективное магнитное отделение катализатора от реакционной смеси.

В рамках настоящей работы был осуществлен синтез пиридилфениленовых дендронов с использованием 4–этинилбензилового спирта в качестве исходной молекулы, обеспечивающей формирование гидроксильной фокальной группы будущего дендрона. Синтез дендронов проводился по реакции Дильса–Альдера и состоял из двух этапов: реакции циклоприсоединения и реакции десилилирования. Благодаря гидроксильной фокальной группе происходит связывание пиридилфениленовых дендронов с функционализированной мезопористой подложкой.

Наночастицы магнетита были сформированы и стабилизированы в порах силикагеля путем импрегнации соли железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) с последующим термическим разложением в присутствии мягкого восстанавливающего агента. На последнем этапе проводили прививку синтезированных дендритных молекул к поверхности модифицированного 3–йодпропилтриметоксисиланом силикагеля. Структура и морфология полученных магнитных композитов были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии, порошковой дифракции и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.



Список литературы

[1] Yuzik–Klimova E.Y, Kuchkina N.V, Sorokina S.A, Morgan D.G, Boris B, Nikoshvili L.Z, et al. Magnetically Recoverable Catalysts Based on Polyphenylene-pyridyl Dendrons and Dendrimers // J. Rsc Adv. 2014. V. 4. P. 23271–23280.

Автор:

Научный руководитель:

/А.В. Букина/

/д.х.н., г.н.с. З.Б. Шифрина/

Синтез сополимеров N-винилимидазола и N-винилкапролактама и исследование каталитической активности их комплексов с Cu^{1+}

Ворожейкина Алеся Витальевна

РТУ (МИРЭА), 1 курс магистратуры

Лаборатория Физической химии полимеров ИНЭОС РАН

Перспективы развития многих направлений химической индустрии, фармацевтики и пищевой промышленности связаны с применением биокатализаторов (ферментов или энзимов) вместо используемых в настоящее время неорганических катализаторов. Однако широкое применение биокатализаторов ограничено из-за их неустойчивости в условиях высоких температур (выше 60°C) и в присутствии органических растворителей. Поэтому усилия исследователей направлены на создание синтетических аналогов биокатализаторов, которые были бы способны работать в более жестких условиях, пусть и не со столь высокой активностью. Комплексы имидазолсодержащих полимеров с ионами меди являются синтетическими аналогами ферментов, например оксидаз, содержащих медь в комплексе с имидазольными остатками гистидина.

Цель настоящей работы состояла в синтезе сополимеров N-винилкапролактама (ВКЛ) и N-винилимидазола (ВИ) с блочной структурой и в исследовании каталитической активности их комплексов с ионами меди Cu^{1+} . Соплимеры ВКЛ и ВИ с разным составом и молекулярно-массовыми характеристиками получены радикальной сополимеризацией в массе. Для сополимеров, полученных при низкой конверсии сомономеров, определены константы сополимеризации ($r_{\text{вкл}} = 0.19 \pm 0.02$ $r_{\text{ви}} = 4.67 \pm 1.11$) и вероятности образования диад звеньев ВКЛ и ВИ ($m_{\text{вкл}} m_{\text{вкл}} = 0.28$; $m_{\text{вкл}} m_{\text{ви}} = 0.52$; $m_{\text{ви}} m_{\text{ви}} = 0.20$).

Исследовано влияние состава сополимеров ВКЛ и ВИ на каталитическую активность их комплексов с ионами меди (Cu^{1+}) в реакции [3+2] циклоприсоединения. Установлено, что наиболее активными оказались комплексы на основе сополимеров, содержащих 25 (СП25) и 60 мол. % звеньев ВИ (СП60). Причем, комплекс, содержащий СП25 не теряет каталитической активности при рециклизации.

Методами ИК-спектроскопии и РФЭС доказано формирование комплекса СП25 и Cu^{1+} . Состав комплекса определен элементным анализом.

Автор: _____ Ворожейкина А.В.

Научный руководитель: _____ к.х.н., с.н.с. Барабанова А.И.

Новый подход к синтезу 2-арил-2-трифторметил-1-нитроциклопропанов

Горфинкель Софья Михайловна

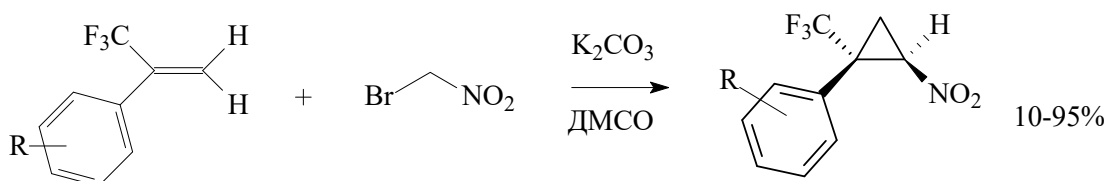
РХТУ им. Д. И. Менделеева, студентка 5 курса

Лаборатория физиологически активных фторорганических соединений ИНЭОС РАН

Нитроциклопропаны представляют собой важный класс органических соединений. Они широко используются для синтеза биологически активных циклопропиламинов и пептидомиметиков [1].

Целью нашей работы явилась разработка синтеза неизвестных ранее 2-арил-2-трифторметил-1-нитроциклопропанов. Для решения поставленной задачи нами разработан новый подход к синтезу 2-арил-2-трифторметил-нитроциклопропанов реакцией бромнитрометана с α -трифторметилстиролами в присутствии оснований.

Оптимизацию найденного метода синтеза трифторметил-содержащих нитроциклопропанов проводили изучая реакцию α -трифторметил-*n*-бромстирола с бромнитрометаном. Исследован целый ряд апротонных полярных растворителей (ДМСО, ДМФА, ацетонитрил, *N*-метилпирролидон) и различные основания (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Cs_2CO_3 , $NaOH$, KOH , ДБУ). Самый высокий выход (82%) 2-(4-бромфенил)-2-трифторметил-1-нитроциклопропана был получен в ДМСО в присутствии K_2CO_3 при комнатной температуре. Найденные оптимальные условия были использованы в реакции циклопропанирования целого ряда замещенных α -трифторметилстиролов.



R: 4-Cl (96%); 4-Br (82 %); 2,4-диCl (75 %); 3,4-диCl (87 %); 3-CF₃ (70 %); 3-пиридил (70 %); 3-NO₂ (*транс* 64 %, *цис* 25 %); H (20 %); 4-CH₃ (10 %); 4-CH₃O (следы продукта)

Оказалось, что образование нитроциклопропанов протекает с хорошими выходами только в случае α -трифторметилстиролов, имеющих электрооакцепторный заместитель. Выходы реакции циклопропанирования при использовании 2-кратного избытка бромнитрометана составили 70-95%. В случае незамещенного α -трифторметилстирола (R = H) выход составил 20%, а при наличии донорного заместителя (R = 4-Me) упал до 10%, причем указанные выходы были достигнуты при использовании 8-кратного избытка бромнитрометана. В случае высокоэлектронодонорного заместителя (R = 4-MeO) в α -трифторметилстироле нами были обнаружены лишь следы целевого нитроциклопропана. Найдено, что реакция образования нитроциклопропанов в большинстве случаев протекает стереоселективно с образованием *транс*-изомера.

Нами найдена новая реакция получения 2-арил-2-трифторметил-нитроциклопропанов реакцией бромнитрометана с α -трифторметилстиролами в присутствии оснований. Получена библиотека 2-арил-2-трифторметил-нитроциклопропанов, имеющих различные заместители в фенильном ядре. Строение синтезированных нитроциклопропанов полностью доказано данными ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа и элементного анализа.

[1]. Аверина Е.Б. , Яшин Н.В. , Кузнецова Т.С. , Зефиоров Н.С. Нитроциклопропаны: синтез и свойства. *Успехи химии*, 2009, 78, 963-979.

Автор: _____

Горфинкель С. М. _____

Научный руководитель: _____

Голубев А. С. _____

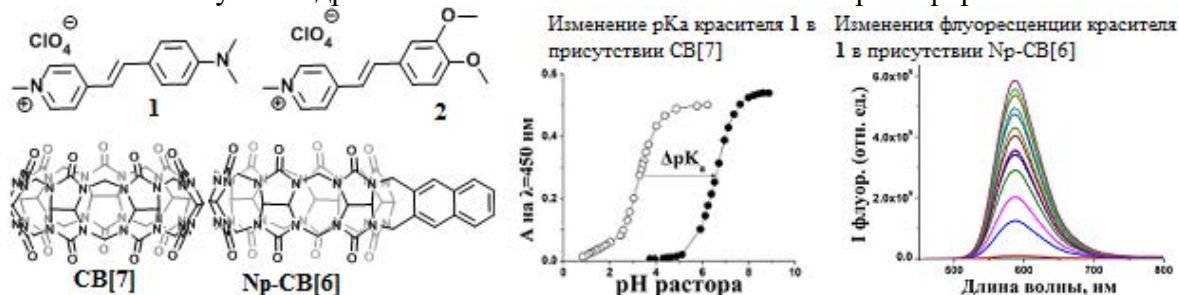
ВЛИЯНИЕ ИНКАПСУЛИРОВАНИЯ НА ПРОТОТРОПНЫЕ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

ГРАЧЕВ Александр Игоревич

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

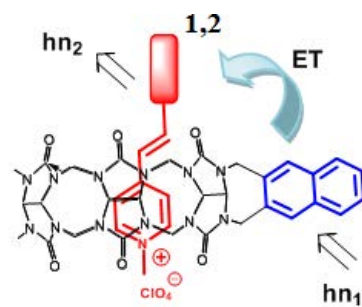
Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН

Инкапсулирование органических молекул в полость макроциклического хозяина часто сопровождается модификацией физико-химических и спектрально-люминесцентных свойств гостевых молекул. Супрамолекулярная стратегия находит обширное применение в таких областях органической и биоорганической химии, как создание флуоресцентных сенсоров, систем для визуализации биообъектов и адресной доставки лекарственных средств [1]. Среди различных классов синтетических рецепторов особое место занимают кукурбитурилы, которые обладают высоким сродством к катионным молекулам и драматическим влиянием на свойства хромофоров.



Целью данной работы является изучение комплексообразования стироловых красителей **1** и **2** с кукурбит[7]урилом (CB7) и нафтил-кукурбит[6]урилом (Np-CB6), а также влияния инкапсулирования на флуоресцентных свойств и прототропное равновесие исследуемых красителей.

Проведенное исследование показало, что инкапсуляция вызывает повышение рКа аминогруппы красителя **1** ввиду сдвига прототропного равновесия в системе. Для индивидуального красителя и комплексов с СВ[7] и Np-CB[6] данные величины равны 3.21, 6.55 и 3.82, соответственно. Кроме того, для красителя **1** наблюдалось значительное увеличение квантового выхода флуоресценции в 11 раз при связывании с кукурбит[7]урилом и 200 раз – с нафтил-кукурбит[6]урилом. Также было установлено, что на основе комплекса краситель–нафтил-кукурбит[6]урил возможно создание системы с переносом энергии. Возможность переноса энергии в исследуемой системе была оценена посредством квантово-химических расчётов энергий граничных орбиталей красителей в свободном и связанном с Np-CB[6] состояниях в программном комплексе МОРАС2016 с использованием полуэмпирического метода РМ6.



Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-03-00423 А и № 18-33-00971 мол_а.

1. Peng H. Q. et al. Biological applications of supramolecular assemblies designed for excitation energy transfer //Chemical reviews. – 2015. – V. 115. – №. 15. – P. 7502-7542.

Автор:

Грачев А.И.

Научный руководитель:

с.н.с., к.х.н. Черникова Е.Ю.

СИНТЕЗ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ ГОМОАЛЛИЛАМИНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПАЛЛАДИЙ-КАТАЛИЗИРУЕМОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ В 2-ПИРРОЛИДОНЫ

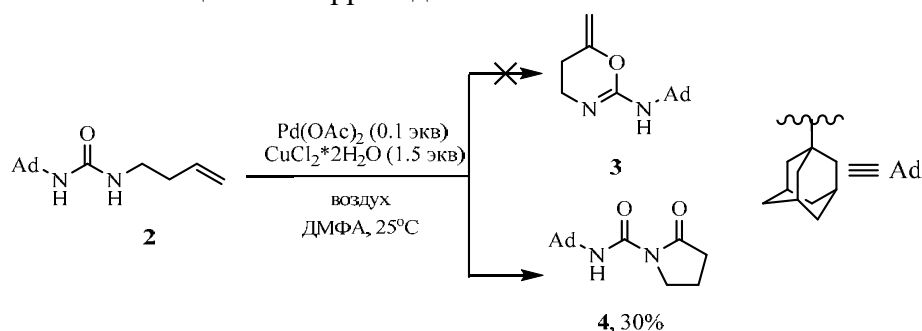
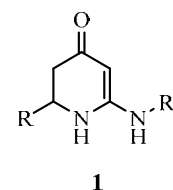
Дмитриева Екатерина Александровна

РХТУ им. Д.И.Менделеева, 4 курс

Лаборатория стереохимии металлоорганических соединений

Пирролидоны – класс гетероциклических соединений, обладающий широким спектром биологической активности. Его структурный фрагмент встречается в большом количестве лекарственных препаратов, а также он используется в качестве строительного блока в синтезе биологически активных молекул, обладающих антибактериальным и противоопухолевым действием [1].

Одной из задач нашей научной группы является изучение енолятных перегруппировок для синтеза производных пиперидин-2,4-дионов **1** [2], являющихся предшественниками широкого круга биологически активных соединений. В ходе разработки более простого подхода к синтезу исходных оксазианов, мы обнаружили, что при попытке циклизовать *N*-(1-адамантил)-*N'*-(3-бутенил)мочевину **2** действием хлорида меди (II) на воздухе в присутствии каталитических количеств ацетата палладия (II), вместо целевого оксазиана **3**, образуется пирролидон **4**. В литературе такого типа реакции не описаны, поэтому мы продолжили исследование в этом направлении. Целью нашей работы является разработка нового палладий-катализируемого превращения производных гомоаллиламинов в замещенные пирролидоны.



Выход продукта составил всего 30%, в связи с чем мы осуществили ряд шагов по оптимизации условий реакции: испробованы различные соли меди и палладия, растворители, изучено влияние температуры и количества каждого реагента на выход продукта. Кроме того, был получен ряд гомоаллил-замещенных мочевины и исследованы их палладий-катализируемые превращения в присутствии CuCl_2 .

К настоящему моменту проведена первичная оптимизация условий реакции, но требуется ее дальнейшее изучение. Все полученные в ходе работы соединения охарактеризованы спектрами ЯМР ^1H и ^{13}C .

Список литературы

- [1] Endo A. et al., *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – №. 23. – P. 8298-8299.
[2] Kuznetsov N. Y. et al., *Org. Biomol. Chem.* – 2016. – V. 14. – №. 18. – P. 4283-4298.

Автор:

Е.А. Дмитриева

Научный руководитель:

аспирант Р.М. Тихов

Толилсодержащие силсесквиоксаны различного строения – прекурсоры получения новых супрамолекулярных систем

ЗАДЁР Павел Александрович

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

Лаборатория кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН

В последнее время большое распространение получили металл-органические каркасные структуры (MOFs) и водородосвязанные каркасные структуры (HOFs). Эти материалы обладают высокой удельной поверхностью, за счёт чего являются перспективными системами, уже нашедшими своё применение как адсорбенты, газоселективные мембраны, в гетерогенном катализе. Однако существует ряд ограничений использования этих каркасных структур. MOF и HOF обладают низкой термической и термоокислительной стабильностью. Также вышеназванные соединения гидролитически нестабильны. Этих недостатков лишены соединения с кремнийорганическими лигандами.

Наиболее часто для получения MOF используют карбокси-производные. Доступным методом для введения карбоксильной функции в силоксановые молекулы является окисление толил-производных. Однако методы получения толилсилсесквиоксанов заданного строения на данный момент характеризуются низкими выходами. Исходя из этого, целью данной работы являлось синтез прекурсоров для получения новых супрамолекулярных систем с высоким выходом. В работе были синтезированы циклические и кубические силсесквиоксаны с толильными заместителями. В качестве *para*-толилсодержащих силсесквиоксанов было предложено получить кубаны методом гидролитической конденсации и стереорегулярные циклосилоксаны – темплатным методом.

Темплатный метод – метод получения сложных каркасных структур, синтез которых стандартными методами невозможен или затруднен, из более простых блоков. Силсесквиоксаны, синтезированные темплатным методом, были получены с высоким выходом, в то время как силсесквиоксаны, полученные стандартным способом, имеют низкий выход.

В ходе работы получен ряд *para*-толилсодержащих силсесквиоксанов, все соединения которого были охарактеризованы набором методов физического и химического анализов, такими как: ЯМР-, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, элементный и рентгеноструктурный анализ. Также было показано преимущество темплатного метода синтеза над стандартными методами.

Список литературы:

- [1] A.A. Anisimov, P.V. Zhemchugov, S.A. Milenin, A.S. Goloveshkin, U.S. Tsareva, I.S. Bushmarinov, A.A. Korlyukov, R.U. Takazova, Yu.A. Molodtsova, A.M. Muzafarov, O.I. Shchegolikhina *Journal of Organometallic Chemistry* **2016**, 823, 103-111.
- [2] Anton A. Anisimov, Yuriy N. Kononevich, Pavel V. Zhemchugov, Sergey A. Milenin, Alexander A. Korlyukov, Ul'yana S. Tsareva, Alexander S. Peregudov, Pavel V. Dorovatovskii, Yuliya A. Molodtsova, Rina U. Takazova, Olga I. Shchegolikhina, Aziz M. Muzafarova, *RSC Adv.* **2016**, 6, 22052-22060.
- [3] Liu, H.; Kondo, S.; Takeda, N.; Unno, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(31), 10074–10075.

Подпись докладчика:

/П.А. Задёр/

Подпись руководителя:

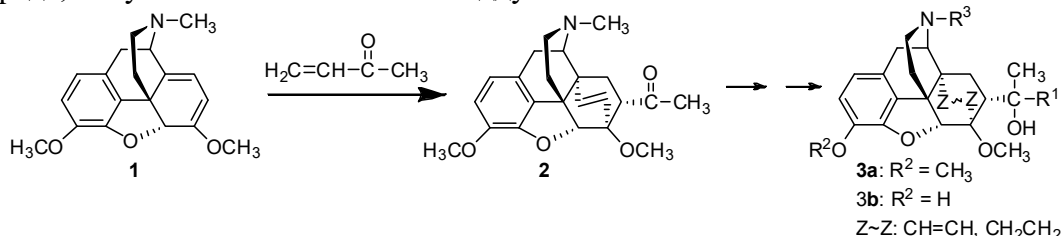
/к.х.н. А.А. Анисимов/

СИНТЕЗ АРИЛ-21,21,21-ТРИФТОРТЕВИНОЛОВ

ЗЕЛЕНЦОВА Мария Валерьевна

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 6 курс
Лаборатория тонкого органического синтеза

Орвинолы **3b** – важный класс физиологически активных веществ, используемых в качестве лекарственных препаратов. Их получают путем 3-*O*-деметилирования тевинолов **3a**, которые, в свою очередь, получаются из тевинона **2** – аддукта тебаина **1** и метилвинилкетона.

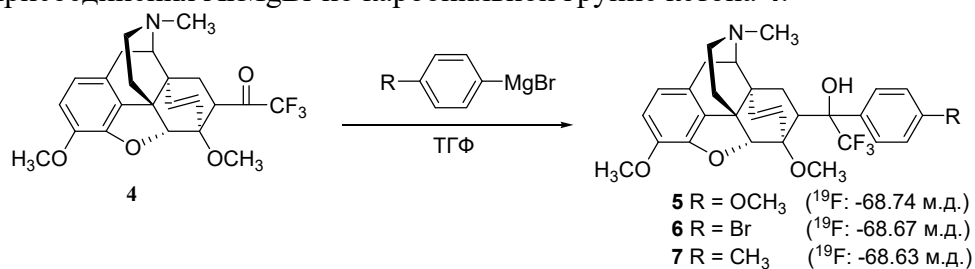


Известно, что введение атомов фтора в физиологически активные соединения изменяет профиль их физиологической активности и выраженность эффекта [1]. Поэтому важной задачей является получение фторсодержащих орвинолов. В данной работе нами были получены некоторые фторсодержащие тевинолы с ароматическими заместителями в положении С-20. Ранее описано только одно производное этого типа – 20-фенил-21,21,21-трифтортевинол [2].

Взаимодействие трифтортевинона **4** с *n*-анизилмагнийбромидом в ТГФ при комнатной температуре в течение 2 ч приводит к образованию смеси продуктов, из которой перекристаллизацией из метанола удалось выделить целевой спирт **5** с выходом 37%. Реакция **4** с *n*-бромфенилмагнийбромидом в аналогичных условиях привела к образованию спирта **6**, который был выделен с выходом 29% колоночной хроматографией с последующей перекристаллизацией из метанола. Строение продуктов **5** и **6** установлено с помощью ¹H и ¹⁹F ЯМР. Неожиданно оказалось, что взаимодействие **4** с *n*-толилмагнийбромидом в условиях, указанных выше, не идет. Поэтому реакцию проводили при нагревании в течении 2 ч. Продукт **7** был выделен из смеси продуктов перекристаллизацией из метанола с выходом 40%.

Обращает на себя внимание то, что химические сдвиги сигнала CF₃-группы в спектрах ¹⁹F ЯМР полученных спиртов **5-7** (–68.74 м.д., –68.67 м.д. и –68.63 м.д.) различаются очень незначительно. Это является серьезным свидетельством в пользу того, что продукты **5-7** имеют одинаковую абсолютную конфигурацию хирального центра в положении С(20).

Таким образом, показано, что взаимодействие трифтортевинона **4** с различными ароматическими реактивами Гриньяра протекает с образованием фторированных спиртов **5-7**, продуктов присоединения AgMgBr по карбонильной группе кетона **4**.



Список литературы

- [1] Purser S. et. al. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 32 (16), 320-330.
[2] Sandulenko I.V. et. al. *ChemistrySelect*, **2016**, 1 (5), 1004-1005.

Подпись докладчика:

/М.В. Зеленцова/

Подпись руководителя(ей):

/д.х.н, в.н.с. С.К. Моисеев
м.н.с. И.В. Сандуленко/

Синтез и структура биядерных макроциклов и геликатов на основе бис- β -дикетонатов переходных металлов

Ким Элеонора Егоровна

Российский Химико-Технологический Университет им. Д. И. Менделеева, 6 курс
Лаборатория кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН

Молекулярная самоорганизация представляет собой широко распространенное явление в химии. Одной из актуальных тем в координационной химии является дизайн и синтез сложных мультидентатных лигандов с целью получения многоядерных комплексов с заданной структурой и свойствами. В рамках данного направления одним из наиболее перспективных классов соединений являются бис- β -дикетоны – эффективные лиганды для построения металло-супрамолекулярных структур [1]. Прежде всего это связано с тем, что данные лиганды легко образуют хелатные структуры с рядом ионов металлов и способны к легкой функционализации в широких пределах. Контролируемый размер, гибкость функционализации и стабильность данных лигандов делает их идеальными строительными блоками для создания супрамолекулярных структур различного строения, таких как металломакроциклы или геликаты, на их основе. Интерес к последним обусловлен тем, что они обладают рядом ценных свойств, таких как фото-, каталитическая, магнитная или оптическая активность [2].

Целью данной работы являлась разработка метода синтеза кремнийорганических бис- β -дикетонов и получение комплексных соединений переходных металлов на их основе, а также установление строения данных супрамолекулярных структур. Введение атома кремния в структуру лиганда обусловлено возможностью дальнейшей функционализации лиганда в широких пределах.

В данной работе был осуществлен синтез нового кремнийорганического бис- β -дикетонного лиганда и комплексных соединений на его основе. Строение полученных соединений подтверждено методом ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI), элементным анализом и рентгеноструктурным анализом.

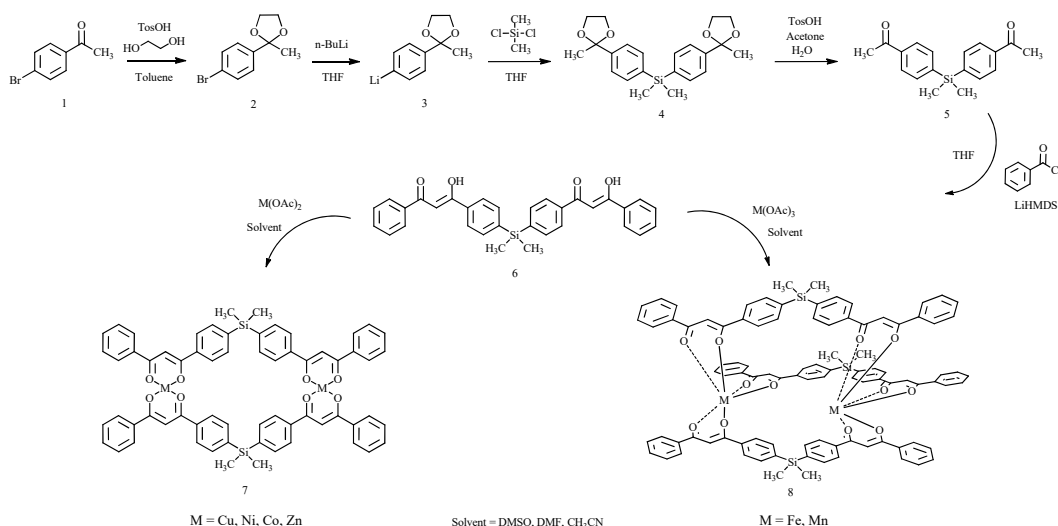


Схема 1. Схема синтеза бис- β -дикетонного лиганда и комплексных соединений.

[1] D.J.Bray, J.K.Clegg, L.F.Lindoy, D.Schilter//Adv. in Inorg. Chem. – 2007 – V.59 – P.1-37

[2] G.Aromí, C.Boldron, P.Gamez, O.Roubeau etc.// Dalton Trans. – 2004 – P. 3586-3582

Автор: _____

Ким Э.Е.

Научный руководитель: _____

Кононевич Ю.Н.

Влияние хаотропных добавок на свойства криогелей поливинилового спирта, сформированных в среде диметилсульфоксида

МИЧУРОВ Дмитрий Алексеевич

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

Лаборатория криохимии биополимеров ИНЭОС РАН

Криогели на основе поливинилового спирта (ПВС) представляют большой интерес как в научном, так и в прикладном аспектах. Эти полимерные материалы нашли широкое применение в биотехнологии, медицине, пищевой промышленности и др. Во многом этот интерес обусловлен превосходными механическими, диффузионными и теплофизическими свойствами криогелей ПВС, доступностью самого полимера, его нетоксичностью и биосовместимостью, а также относительной несложностью методики формирования геля (замораживание, выдерживание в замороженном состоянии и последующее оттаивание).

В данной работе криогели ПВС были сформированы из ДМСО-растворов полимера без и с добавками различных концентраций хаотропных агентов (мочевина, гуанидин гидрохлорид). В водной среде хаотропные агенты ингибируют межмолекулярное связывание ОН групп полимера, это приводит к снижению жесткости и теплостойкости образующихся криогелей [1].

Для всех образцов криогелей, полученных в среде ДМСО, были оценены реологические и теплофизические свойства. Было показано, что с повышением исходных концентраций добавок возрастают как значения модуля упругости, так и значения температуры плавления криогелей.

Таким образом, обнаружен эффект аномального воздействия добавок органических хаотропов на криотропное гелеобразование ДМСО-растворов поливинилового спирта.

Литература

1. O.Yu. Kolosova, I.N. Kurochkin, I.I. Kurochkin, V.I. Lozinsky Cryostructuring of polymeric systems. 48. Influence of organic chaotropes and kosmotropes on the cryotropic gel-formation of aqueous poly (vinyl alcohol) solutions // Europ. Polym. J. – 2018 – V. 102 – P. 169-177.

Автор

Научный руководитель

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ (α -ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛ)КАРБОНАТОВ В СИНТЕЗЕ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ

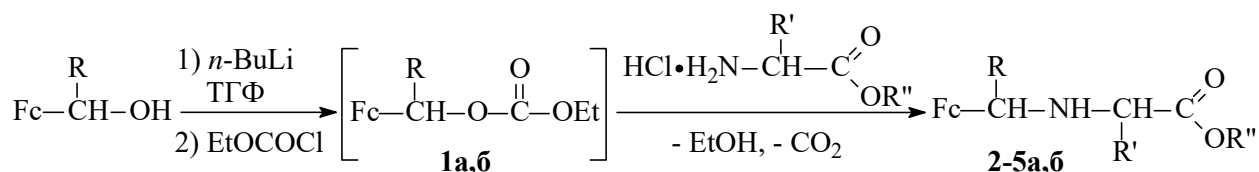
ОПРЕДЕЛЕННОВА Ксения Александровна

МИРЭА – Российский технологический университет Институт тонких химических технологий им М.В. Ломоносова, 5 курс

Лаборатория тонкого органического синтеза ИНЭОС РАН

Введение ферроценового фрагмента в молекулы органических соединений оказывает влияние на их фармакологическую активность, в частности, ферроценсодержащие аминокислоты и лекарственные препараты на их основе способны влиять на нейродегенеративные процессы [1]. На данный момент существует два основных подхода к синтезу ферроценсодержащих аминокислот, которые заключаются в получении из аминокислот или их сложных эфиров основания Шиффа с последующим восстановлением [2] или в ферроценилалкилировании этих соединений ферроценилкарбокатионами, генерируемыми в кислых условиях [3].

Ранее в Лаборатории тонкого органического синтеза ИНЭОС РАН был предложен метод ферроценилалкилирования, основанный на получении *in situ* и использовании в качестве ферроценилалкилирующих агентов (α -ферроценилалкил)карбонатов [3]. Основным преимуществом этого метода является проведение ферроценилалкилирования в нейтральных условиях, что важно при использовании в синтезе лабильных соединений. Целью данной работы являлось изучение возможности использования (α -ферроценилалкил)карбонатов в синтезе ферроценсодержащих аминокислот.



R = CH₃ (а), Ph (б)

R' = H (2а,б), CH₃ (3а,б), CH₂Ph (4а,б), CH₂CH(CH₃)₂ (5а,б)

R'' = CH₃ (2а,б), CH(CH₃)₂ (3а,б-4а,б), CH₂CH₃ (5а,б)

Карбонаты **1а,б** нами генерировались по известной методике [4] и проводилось их разложение в присутствии гидрохлоридов эфиров аминокислот. В результате были получены ранее не описанные ферроценмодифицированные эфиры глицина **2а,б**, аланина **3а,б**, фенилаланина **4а,б** и лейцина **5а,б** с выходами 22-54%. Структура полученных соединений доказана методами ¹H, ¹³C ЯМР с использованием (в случае диастереомеров) корреляционных методов (¹H, ¹H-COSY, HMQS).

Список литературы

- [1] Родионов А.Н., Снегур Л.В., Сименел А.А., Добрякова Ю.В., Маркевич В.А. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2017**, (1), 136-142
- [2] van Staveren D. R., Metzler-Nolte N. *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5931-5986
- [3] Снегур Л.В., Боев В.И., Бабин В.Н., Москаленко А.И., Некрасов Ю.С. *Журнал органической химии*, **2002**, 38 (7), 1118-1120
- [4] Shevaldina E.V., Shagina A.D., Kalinin V.N., Ponomaryov A.B., Smol'yakov A.F., Moiseev S.K. *J. Organometal. Chem.*, **2017**, 836-837, 1-7.

Автор:

/К.А. Определеннова/

Научные руководители:

/доктор химических наук С.К. Моисеев/
/аспирант Е.В. Шевалдина/

Спиновое состояние гетеролептического комплекса кобальта(II) на основе терпиридинового и 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лигандов по данным спектроскопии ЯМР

ПАНКРАТОВА Янина Александровна

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет, 5 курс

Лаборатория ядерного магнитного резонанса ИНЭОС РАН

Известно, что некоторые комплексы переходных металлов могут существовать в двух спиновых состояниях, переход между которыми осуществляется под внешними воздействиями [1]. Благодаря такой бистабильности подобные соединения могут стать основой новых вычислительных устройств. Одной из актуальных задач в этой области является молекулярный дизайн таких бистабильных комплексов, а также поиск новых корреляций между природой лигандного окружения иона металла и его спиновым состоянием.

Ранее было установлено, что гомолептический комплекс кобальта на основе терпиридинового лиганда $(\text{tpy})_2\text{Co}$ демонстрирует спиновый переход в интервале температур от 240 до 330 К [2], в то время как гомолептический комплекс на основе 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда $(\text{LOPh})_2\text{Co}$ при тех же условиях находится в чистом высокоспиновом состоянии [3].

Целью настоящей работы является исследование спинового состояния гетеролептического парамагнитного комплекса кобальта на основе терпиридинового и 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лигандов $(\text{LOPh})(\text{tpy})\text{Co}$ при помощи спектроскопии ЯМР (рис. 1).

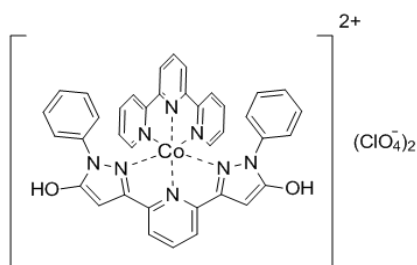


Рис. 1. Структура комплекса $(\text{LOPh})(\text{tpy})\text{Co}$

В ходе работы синтезирован целевой парамагнитный комплекс $(\text{LOPh})(\text{tpy})\text{Co}$ путем самосборки из растворов исходных лигандов и перхлората кобальта (II) в ацетонитриле *in situ* в ампуле для ЯМР. Проведено соотнесение сигналов в парамагнитном ^1H ЯМР спектре с привлечением квантовохимических расчетов, найдено значение аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости ($3.88 \cdot 10^{-32} \text{ м}^3$). На основании температурных зависимостей ^1H ЯМР спектров в интервале температур от 235 до 325 К проведен анализ спинового состояния обсуждаемого комплекса. Необходимо отметить, что наличие значительного количества $(\text{tpy})_2\text{Co}$ как побочного продукта в анализируемом растворе не помешало исследованию спинового состояния гетеролептического комплекса.

В результате работы установлено, что гетеролептический комплекс $(\text{LOPh})(\text{tpy})\text{Co}$ находится в чистом высокоспиновом состоянии в исследованном интервале температур.

[1] J. Letard, P. Guionneau, L. Goux-Capes. *Top. Curr. Chem.*, **2004**, 235, с. 221-249.

[2] A.A. Pavlov, G.L. Denisov и др. *Inorg. Chem.*, **2017**, 56 (24), с. 14759–14762

[3] А.А. Павлов, А.С. Белов и др. *Коорд. хим.*, **2018** (в печати)

Подпись докладчика:
Подпись руководителя:

/Панкратова Я. А. /
/к.х.н, н.с.А. А. Павлов/

СИНТЕЗ БЕНЗОАЗАКРАУН-ЭФИРОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

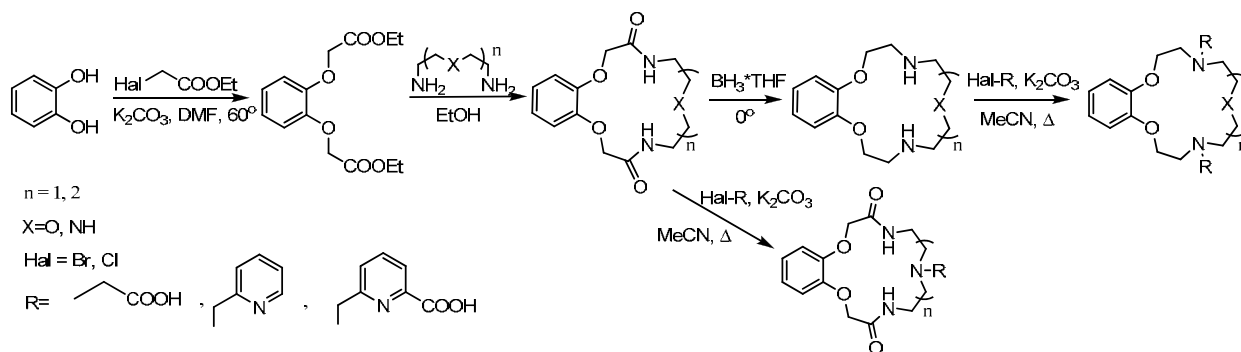
ПАШАНОВА Анна Вячеславовна

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2 курс ВХК РАН

Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН

Азакраун-соединения широко применяются во многих областях: в качестве контрастных агентов для МРТ, флуоресцентных зондов, компонентов радиофармпрепаратов, агентов для хелатотерапии и хемосенсоров. Такое многообразие практического применения азакраун-соединений обусловлено их способностью растворяться как в органических, так и в водных средах, а также возможностью настройки свойств комплексона путем введения различных координирующих групп.

Целью нашей работы является синтез бензоазакраун-эфиров с различными хелатирующими группами. Была предложена схема синтеза 15- и 18-членных макроциклов из пирокатехина:



В результате работы была синтезирована серия бензоазакраун-эфиров с различными хелатирующими группами (карбоксильными, пиридиновыми и пиколинатными). Структура полученных соединений была доказана с помощью ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC ЯМР-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. В дальнейшем планируется провести исследование комплексообразования синтезированных лигандов. Результаты позволят выявить влияние различных групп на комплексообразующую способность азакраун-эфиров.

Автор:

/Пашанова А.В./

Научные руководители:

/м.н.с. Зубенко А.Д./

/д.х.н. проф. Федорова О.А./

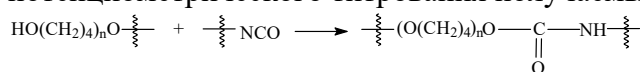
Получение и исследование свойств полиэпоксизоциануратных полимеров

ПИМИНОВА Ксения Сергеевна

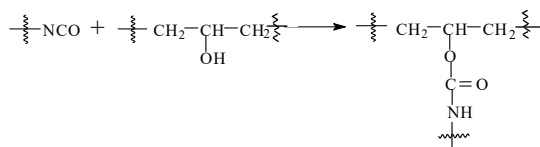
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, магистратура 2 курс
лаборатория Полимерных материалов

В настоящее время проведены обширные исследования в области получения полиизоциануратных, полиуретанизоциануратных и полиэпоксизоциануратных полимеров [1, 2], связанные с синтезом таких полимеров с более высокими механическими характеристиками. Данная работа посвящена получению полиэпоксизоциануратных полимерных материалов и изучению физико-механических и термических свойств образующихся полимеров.

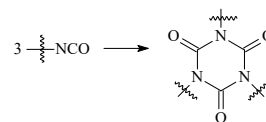
Синтез связан с прохождением двух параллельных реакций с образованием линейного олигомера (реакция I) и формированием разветвленной структуры (реакция II) при температуре 75°C в течение 30 мин. Реакция III осуществляется путем взаимодействия продуктов реакций I и II, в результате при термоотверждении формируется полиизоциануратная сетка. Продукты реакции I, II, III подтверждены данными ИК-спектроскопического анализа. Степень превращения определяли на основании результатов потенциометрического титрования получаемых смесей.



(I)



(II)



(III)

Для определения влияния конечной температуры отверждения получаемых полимеров на их свойства, в первом случае процесс был остановлен при 90°C (образец 1), а во втором термоотверждение осуществлялось вплоть до 120°C (образец 2).

По результатам термомеханического анализа (рис. 1) установлено, что разрушение сетчатой структуры образцов 1 и 2 наблюдается при 380°C. Различный характер термического поведения может быть связан с неполным структурированием образца 1.

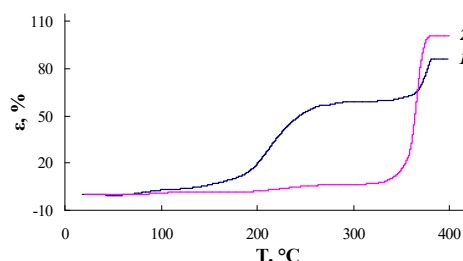


Рис. 1. Термомеханические кривые образцов 1 и 2

По данным динамического механического анализа установлено, что полученные полиэпоксизоциануратные полимеры обладают упругим механическим поведением.

Механические испытания пленок, синтезированных аналогичным способом, показывают, что при повышении температуры до 75-100°C происходит резкое снижение модуля упругости и разрывного напряжения при растяжении, и вследствие размягчения образца сохраняется способность к развитию больших деформаций.

Таким образом, в ходе проведенных исследований выявлены наиболее оптимальные условия прохождения реакций; синтез проводится в достаточно мягких условиях. Показано, что полученные полимеры проявляют упругое механическое поведение и имеют повышенные термические свойства вплоть до 380°C.

Список литературы:

1. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Бычко К.А. Градиентные разномодульные полимерные материалы // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1995. – Т.37. – №5. – С.829-841.
2. Аскадский А. А., Голенева Л. М., Афанасьев Е. С., Петунова М. Д. Градиентные полимерные материалы // Обзорный журнал по химии.– 2012. – Т.2. – №2. – С.1-50.

Автор:

/Пиминова К.С./

Научные руководители:

/Аскадский А.А./

/Петунова М.Д./

МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ/БАКТЕРИАЛЬНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА

РАЖЕВА Татьяна Михайловна

Российский химико – технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва,
Россия, магистрант 2 года
Лаборатория криохимии биополимеров ИНЭОС РАН

Криогели поливинилового спирта (ПВС) – физические гели кристаллизационного типа, образующиеся в результате криогенного воздействия (замораживания, инкубации в замороженном состоянии и оттаивании концентрированных растворов ПВС). Наибольший интерес к таким материалам был проявлен в медицинской и биотехнологической областях благодаря таким качествам этих криогелей, как нетоксичность, хорошая биосовместимость и широко варьируемые физико-механические показатели. Подобные материалы уже сейчас используют в качестве носителей лекарственных средств, имплантатов костной и хрящевой ткани, а также в качестве раневых повязок [1]. Введение в криогели поливинилового спирта наполнителей позволяет в значительной степени регулировать свойства гелевых систем.

В данной работе были проведены исследования морфологии и физико-химических свойств криогелей ПВС, наполненных нановолокнами бактериальной целлюлозы (БНЦ). Образцом сравнения во всех экспериментах был ненаполненный эквиполноценный по ПВС криогель, полученный при прочих равных условиях. Наполнитель был получен в результате биотехнологического синтеза на базе лаборатории энзимологии МГУ. Показано, что повышение физико-механических и теплофизических показателей зависит от концентрации целлюлозного наполнителя и характеризует его, как «активный». Компрессионный модуль упругости композитного криогеля ПВС/БНЦ повышается в 4 раза, а температура плавления на 5°C. Также установлено, что на изменение прочностных показателей в значительной степени влияют параметры низкотемпературного воздействия (температура замораживания, количество циклов замораживания–оттаивания) и введение космотропного агента. Так, понижение температуры замораживания вызывает повышение прочностных и термических показателей композитов. При увеличении числа циклов замораживания–оттаивания образцов с содержанием БНЦ 0,26–1,1 мас.% отмечено возрастание физико-механических показателей композитных криогелей в 30 раз. Введение космотропного агента (Na₂SO₄) в систему ПВС-БНЦ приводит к повышению компрессионного модуля сжатия композитного криогеля в 6 раз, а температуры плавления – на 12 °C.

Поскольку данный композитный материал разрабатывается для медицинских целей, была оценена его сорбционная способность в отношении модельного раствора – бычьего сывороточного альбумина. Показано, что композитный криогель обладает меньшей сорбционной способностью (240 мг БСА/г геля), чем ненаполненный образец (325 мг БСА/г геля), и практически не десорбирует белок в водный раствор.

Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии изучена морфология криогелей ПВС, содержащих нановолокна бактериальной целлюлозы.

Список литературы

1. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения. // Успехи химии. - 2002. – Т.71. – С.559-585.

Автор:

/Т.М. Ражева

Научный руководитель:

/к.т.н., с.н.с. Е.А. Подорожко

ФЕРРОЦЕН-МОДИФИКАЦИЯ АМИНОКИСЛОТ

САННИКОВА Дарья Евгеньевна

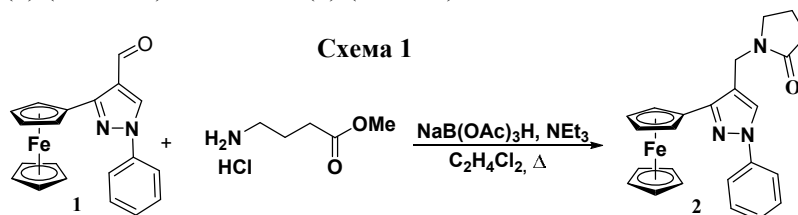
РТУ МИРЭА, 6 курс

Лаборатория механизмов реакций ИНЭОС РАН

Интенсивные научные исследования ферроцен-содержащих соединений с целью поиска антималярийных препаратов, новых туберкулостатиков,¹ антипролиферативных средств² дополнились недавними работами по изучению воздействия ферроцен-модифицированных аминокислот на головной мозг животных.³

Целью работы было получение биологически активных конъюгатов ферроцена с аминокислотами, содержащих пиразольный линкер.

Использованы две методики восстановительного аминирования ферроценилпиразолкарбальдегидов **1** и **4**. По первой методике,⁴ с использованием мягкого восстановителя – триацетоксиборгидрида, получены производные γ -аминомасляной кислоты в циклической форме (**2**) (Схема 1) и глицина (**3**) (Табл. 1).



По второй методике⁵ получены производные глицина (**5**), выход 78% (Схема 2), (*D,L*)-аланина (**6**), выход 87% и γ -аминомасляной кислоты в циклической форме (**7**), выход 80% (Табл. 1).

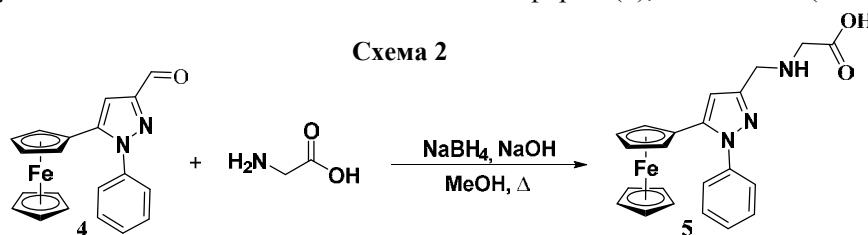
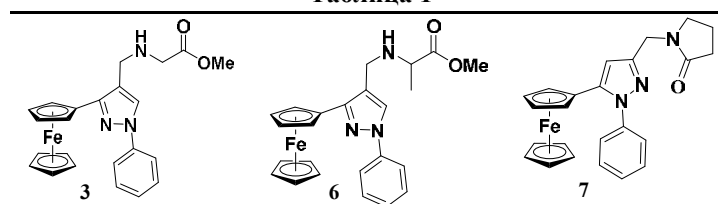


Таблица 1



В результате были синтезированы путем восстановительного аминирования 1-фенил-3-ферроценил-1*H*-пиразол-4-альдегида (**1**) и 1-фенил-5-ферроценил-1*H*-пиразол-3-альдегида (**4**) ферроценовые производных глицина, (*D,L*)-аланина и γ -аминомасляной кислоты с выходами 60-87% и охарактеризованы методами масс-спектрометрии, ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии.

Литература

1. Л.В. Снегур, А.А. Сименел, А.Н. Родионов, В.И. Боев. Ферроцен-модификация органических соединений для медицинского применения. *Изв. АН. Сер. хим.* **2014**, 26-36.
2. Л.В. Снегур, В.Н. Бабин, А.А. Сименел и др. Противоопухолевая активность соединений ферроцена. *Изв. АН. Сер. хим.* **2010**, 2113-2113.
3. А.Н. Родионов, Л.В. Снегур, А.А. Сименел и др. Ферроцен-модификация аминокислот: синтез и биологическое действие на гиппокамп головного мозга. *Изв. АН. Сер. хим.* **2017**, 136-142.
4. M.D. Joksović, V. Marković, Z.D. Juranić *et al.* Synthesis, characterization and antitumor activity of novel *N*-substituted α -amino acids containing ferrocenyl pyrazole-moiety. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694(24), 3935-3942.
5. А.Н. Родионов, А.А. Сименел. Восстановительное аминирование ферроценилформилпиразолов. *Изв. АН. Сер. хим.* **2010**, 397-402.

Автор:

Научный руководитель:

Д.Е. Санникова

Л.В. Снегур

АЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ *ПАРА*-ТОЛИЛСИЛОКСАНОВ: СИНТЕЗ *ПАРА*-КАРБОКСИФЕНИЛСИЛОКСАНОВ

СИЛАЕВА Ксения Павловна

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 4 курс

Лаборатория кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН

Силоксаны и материалы на их основе имеют ряд ценных свойств: гидрофобность, тепло- и морозостойкость, биоинертность. Однако их главными недостатками являются низкая механическая прочность и плохая совместимость с органическими полимерами. Одним из путей решения данной проблемы является введение в органический заместитель полиорганосилоксанов «полярной» группы (например $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$). Эти группы повысят межмолекулярное взаимодействие между макромолекулами, что может решить проблему низкой механической прочности силоксановых материалов и существенно расширить области их использования.

Существующие методы модификации органосилоксанов зачастую протекают в жестких условиях с использованием дорогих и токсичных реагентов (в присутствии кислот и оснований, протонных растворителей, окислителей, металлов переменной и т.п.), которые способствуют разрыву связей $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Si}-\text{C}$. В результате образуются сложные смеси целевых и побочных продуктов.

Одним из наиболее привлекательных методов получения органосилоксанов с «полярной» группой является окисление *пара*-толил- до соответствующих *пара*-карбоксифенил-содержащих производных [1]. Так, целью данной работы является разработка селективного метода окисления *пара*-толилсилоксанов различной структуры в мягких условиях в присутствии коммерчески доступной окислительной системы.

Аэробное окисление органических и металлоорганических соединений – стремительно развивающееся направление в современной химии [2]. Особое место в нем занимают методы окисления в присутствии металло- и органокатализаторов. Такие системы способны селективно окислять $\text{C}-\text{H}$ и $\text{Si}-\text{H}$ связи в мягких условиях [3].

В ходе работы была предложена эффективная каталитическая система аэробного окисления *пара*-толилсилоксанов, проведена оптимизация условий процесса, и оптимальные условия были успешно перенесены на субстраты различного строения (Схема 1).

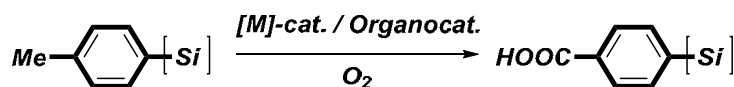


Схема 1

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (РНФ грант №14-23-00231)

Список литературы:

- [1] (a) Lewis, D. W.; Gainer G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 11, 2931-2933; (b) Liu, H.; Kondo, Sh.-I.; Takeda, N.; Unno M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10074-10075. (c) Goncharova, I. K.; Arzumanyan, A. V.; Milenin, S. A.; Muzafarov, A. M. *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 862, 28-30.
- [2]. Grant, J. T.; Venegas, J. M.; McDermott, W. P.; Hermans I. *Chem. Rev.*, **2018**, 118 (5), 2769-2815.
- [3] Arzumanyan, A.V.; Goncharova, I.K.; Novikov, R.A.; Milenin, S.A.; Boldyrev, K.L.; Solyev, P.N.; Volodin, A.D.; Smol'yakov, A.F.; Korlyukov, A.A.; Muzafarov, A.M. *Green Chem.* **2018**, 20, 1467.

Подпись докладчика:

/К.П. Силаева/

Подпись руководителя:

/к.х.н. А.В. Арзуманян/

Синтез светоизлучающих олигомеров на основе групп, способствующих электролюминесценции.

Сунцова И. Б.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

1 курс магистратуры

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

Оптоэлектроника является одним из самых актуальных направлений современной электроники. Перспективной областью оптоэлектроники является создание органических светодиодов (OLED).

Основным недостатком органических светодиодов является постепенная деградация светоизлучающих материалов в процессе работы — это проявляется в уменьшении их эффективности и изменении спектральных характеристик. Поэтому в настоящее время актуальной задачей является создание более долговечных излучающих материалов.

Органический материал, используемый в качестве эмиссионного слоя в OLED, должен обладать хорошей электронной или дырочной проводимостью. Это влияет на сбалансированность биполярного электрон-дырочного транспорта.

С целью синтеза звездообразных разветвлённых соединений с фениленовой структурой, служащей основой для дырочного транспорта, нами был получен олигомер, в структуру которого включены пятичленные тиофеновые циклы, выступающие в качестве «мостиков» для транспорта носителей заряда.

Благодаря разнообразной физиологической активности, азотсодержащие гетероциклические системы занимают лидирующее положение среди лекарственных препаратов. Но обнаружение у данных соединений способности к люминесценции подтолкнуло нас к изучению их люминофорных свойств.

Производные 2-фенилбензоксазола обладают флуоресцентными свойствами и могут использоваться как флуоресцентные метки или материалы для LED-технологий.

Нами были получены олигомеры на основе 2-фенилбензоксазола. Полученные продукты представляют интерес как самостоятельные флуорофоры, обладают высокой синтетической ценностью и, в дальнейшем, будут использоваться как субстраты для синтеза ранее неизвестных органических эмиттеров.

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОИНДУЦРОВАННОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В КОМПЛЕКСАХ КРАУНСОДЕРЖАЩЕГО БИССТИРИЛОВОГО КРАСИТЕЛЯ С РАЗЛИЧНЫМИ КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

УСТИМОВА Мария Алексеевна

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, выпускница
лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

В настоящее время небольшие молекулы органических красителей всё чаще используются в биоимиджинге, биологических измерениях и медицинской диагностике [1]. Тем не менее, значительным недостатком таких красителей является небольшой Стоксов сдвиг, поскольку в таком случае может происходить сильное самозатухание флуоресценции. Поэтому хемосенсоры, в которых возможен перенос энергии, считаются перспективными для применения в биомедицине и исследованиях окружающей среды. Сочетание такой структуры с различными краун-эфирными фрагментами даёт возможность получения дитопного лиганда для детекции катионов металлов различной природы.

Ранее нами был синтезирован бисстириловый краситель **1**, содержащий в своей структуре два краун-эфирных фрагмента с различным сочетанием гетероатомов, в котором возможен фотоиндуцированный перенос энергии (Схема 1). Для азадитиакраун-эфира характерно связывание с катионами тяжелых металлов (Ag^+ , Hg^{2+}) и водородом (H^+), а для кислородсодержащего краун-эфира – с катионами щелочных и щелочноземельных металлов (Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}) [2].

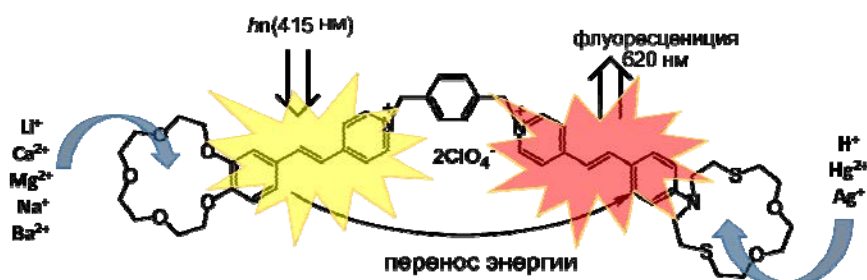


Схема 1

В данной работе с помощью методов спектроскопии и флуориметрии исследовалось комплексообразование краунсодержащего бисстирилового красителя с различными катионами металлов, а также влияние данного процесса на протекание фотоиндуцированного переноса энергии в красителе. Были рассчитаны константы устойчивости и квантовые выходы флуоресценции комплексов. На основе полученных результатов можно сделать вывод, что полученный бисстириловый краситель может использоваться для ратиометрического флуоресцентного детектирования ионов Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , H^+ , Hg^{2+} и Ag^+ .

Список литературы

- [1]. L.D Lavis., R.T. Raines. *ACS Chem. Biol.*, **2008**, Vol. 3, P. 142-155.
- [2]. D.V. Berdnikova et al. *Dyes and Pigments*. **2018**, Vol. 151, P. 227-232.

Подпись докладчика:

/М.А. Устимова/

Подписи руководителей:

/А.Ю. Лебедева/

/д.х.н., профессор О.А. Федорова/

РОЛЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В СТАБИЛИЗАЦИИ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДИАМИНАМИ

УШАКОВ Иван Евгеньевич

РХТУ им. Д.И. Менделеева, ВХК РАН, 5 курс

Лаборатория рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН

Наноструктурированные гетерослоистые соединения на основе дисульфида молибдена образуются за счет самосборки отрицательно заряженных монослоев MoS_2 и гостевых органических катионов в жидкой среде. Новейшие исследования выявили уникальные заряд-транспортные и каталитические свойства, характерные для наноразмерных монослойных и малослойных частиц дисульфида молибдена, что делает данный материал перспективным для создания фото- и электрокатализаторов для процесса получения водорода из воды, а также высокоэффективных сверхъёмких электродных устройств.

Нами были получены новые соединения MoS_2 с органическими катионами - протонированными формами этилендиамина (EDA), тетраметилэтилендиамина (TMEDA) и гексаметилендиамина (HMDA). С использованием оригинального подхода к описанию порошковых дифрактограмм соединений такого типа [1,2] была определена атомная структура полученных нанокристаллов. Установлено, что, в отличие от неинтеркалированного MoS_2 , атомы молибдена в слоях S-Mo-S слоистых соединений образуют зигзаги в плоскости слоя вдоль оси b элементарной ячейки и имеют искаженное октаэдрическое окружение из атомов серы, при этом атомы серы формируют гофрированную поверхность слоев S-Mo-S с выступами и впадинами. Эта гофрировка слоев является важным структурообразующим фактором в изученных гетерослоистых системах, она существенным образом влияет на положение молекул диаминов в межслоевом пространстве MoS_2 , поскольку от нее зависит возможность образования ими сильных и слабых водородных связей ($\text{NH}\dots\text{S}$ и $\text{CH}\dots\text{S}$) с сульфидными макроанионами. Оценка энергетических характеристик связывания по результатам DFT расчетов показала, что $\text{NH}\dots\text{S}$ и $\text{CH}\dots\text{S}$ контакты вносят различный вклад в стабилизацию соединений в зависимости от природы диамина, и вклад слабых, но более многочисленных $\text{CH}\dots\text{S}$ контактов может составлять ~20% (EDA), ~40% (HMDA) и ~60% (TMEDA) от общей энергии связывания катион- MoS_2 .

[1] K. Ufer et al., *Z. Für Krist. J. Struct. Phys. Chem. Asp. Cryst. Mater.* **2004**, 219, 519–527.

[2] Goloveshkin A.S., Lenenko N.D., Zaikovskii V.I., Golub A.S., Korlyukov A.A., Bushmarinov I.S. *RSC Adv*, **2015**, 5, 19206–19212.

Автор:

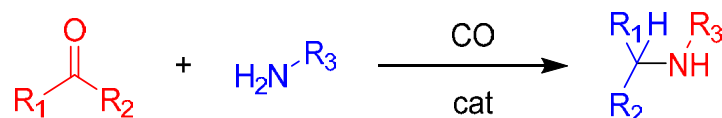
Научный руководитель:

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЭКВИВАЛЕНТЫ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ

ЧЕРКАЩЕНКО Илья Романович

Московский Государственный Университет, Химический факультет, 3 курс
группа Эффективного катализа

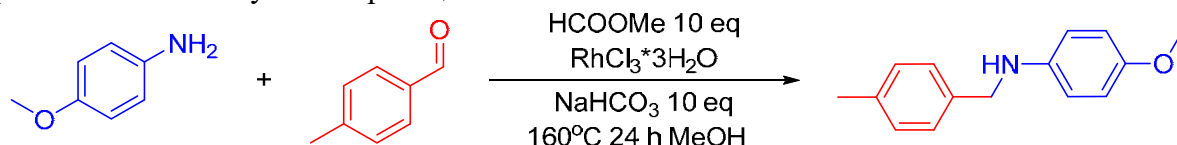
В настоящий момент остро стоит проблема поиска новых путей синтеза аминов; одним из возможных способов является реакция восстановительного аминирования с CO в качестве восстановительного агента [1]. Однако CO ядовит и не удобен в работе из-за агрегатного состояния, в связи с чем необходимо искать его синтетические эквиваленты.



Известна реакция образования CO из муравьиной кислоты и её производных. В литературе описано несколько методов генерации CO *in-situ*. Часто для этого используют формиаты в присутствии палладиевого катализатора и различных оснований (NaHCO₃, K₂CO₃ и др.) [2].

Был осуществлён поиск оптимальных условий для реакции восстановительного аминирования *n*-анизида и *n*-толилальдегида с использованием синтетических эквивалентов CO в качестве восстановителя

Варьирование условий реакции, таких как температура, катализатор, растворитель, природа основания и его количество, структура формиата и его количество, позволило подобрать оптимальные условия реакции:



Выход после выделения составил 72%. Таким образом с помощью данной реакции можно выполнить задачу синтеза аминов с высоким выходом без использования CO.

Список литературы:

1. Chusov D. Reductive amination without an external hydrogen source / D. Chusov, B. List // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2014. – Vol. 53. – № 20. – P. 5199-5201.
2. Palladium-catalyzed esterification of aryl halides using aryl formates without the use of external carbon monoxide / T. Fujihara [et al.] // *Chemical Communications*. – 2012. – Vol. 48. – № 64. – P. 8012-8014.

Автор:

Черкащенко Илья Романович

Научный руководитель:

н.с., к.х.н., Афанасьев Олег Ильич

СИНТЕЗ [4-{(E)-2-[5-(1H-ИМИДАЗО[4,5-f][1,10]ФЕНАНТРОЛИН-2-ИЛ)ТИОФЕН-2-ИЛ]ЭТИНИЛ}-1-МЕТИЛПИРИДИНИЙ ЙОДИДА И ЕГО КОМПЛЕКСА С КАТИОНОМ РУТЕНИЯ (II)

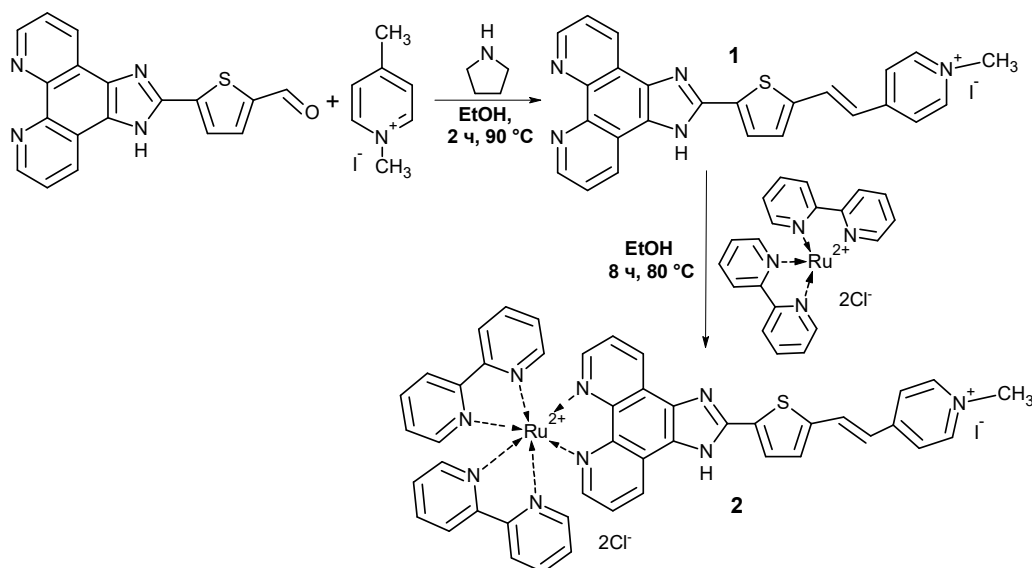
ЯЛЬЦЕВА Полина Алексеевна

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, 4 курс
Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем

Производные 1H-имидазо-[4,5-f][1,10]фенантролинов используются как лиганды в реакциях комплексообразования с различными переходными металлами, такими как Co(II), Cu(II), Zn(II), Hg(II), Ru(II), Fe(II) [1-3]. Особый интерес представляют комплексы с катионами рутения (II), поскольку они обладают рядом интересных фотофизических свойств – высокой лабильностью в редокс-реакциях, интенсивным поглощением света в видимой области спектра и большим временем жизни самого низкого электронно-возбужденного состояния. Такие комплексы способны к фотоиндуцированному переносу электрона, в том числе в зону проводимости некоторых полупроводниковых материалов.

В рамках данной работы был осуществлен синтез нового комплекса рутения (II) с производным имидазофенантролина, перспективного с точки зрения фотосенсибилизации полупроводниковых оксидов олова и индия – центральных элементов современных газовых сенсоров.

Целевое соединение **2** было получено по следующей схеме:



Строение полученных соединений **1**, **2** доказано рядом физико-химических методов, в том числе с помощью двумерных методик ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C и масс-спектрометрии.

[1] Sotnikova Y., Lukovskaya E., Boblyyova A., Fedorov Y., Novikov V., Peregudov A., Anisimov A., D'Aléo A., Fages F., Fedorova O. Cation-dependent structural diversity of zinc(II), calcium(II) mono- and binuclear complexes of aryl-imidazo-1,10-phenanthroline derivatives. // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 445. P. 103-109.

[2] Zhang X., Li L.L., Liu Y. Fluorescent detection and imaging of Hg^{2+} using a novel phenanthroline derivative based single- and two-photon excitation // Mater. Sci. Eng., C. 2016. V. 59. P. 916-923.

[3] Wang X., Zheng W., Lin H. A new selective phenanthroline-based fluorescent chemosensor for Co^{2+} . // Tetrahedron Lett. 2009. V. 50. P. 1536-1538.