

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ МЕДЬ(I)-КАТАЛИЗИРУЕМОЙ РЕАКЦИИ АЛЛИЛИРОВАНИЯ (S_s)-N- (2-БРОМ-4-ФТОРБЕНЗИЛИДЕН)-2-МЕТИЛПРОПАН-2- СУЛЬФИНАМИДА АМИННЫМИ АДДУКТАМИ ТРИАЛЛИЛБОРАНА

АЛЕКСЕЕВ Михаил Сергеевич

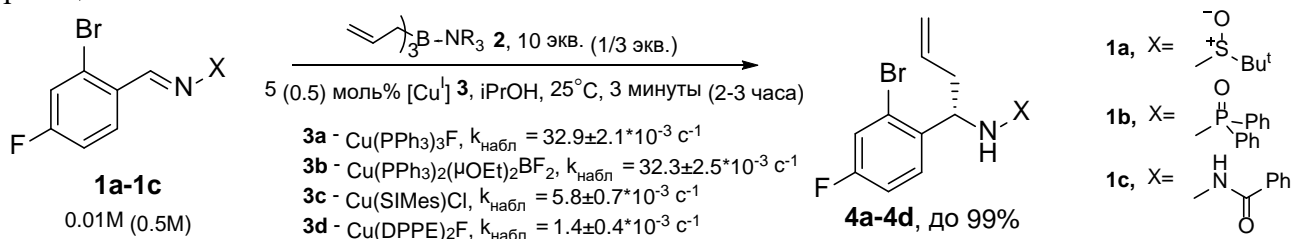
ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 5 курс
Лаборатория стереохимии металлоорганических соединений (ЛСТЕМОС) № 103

Аллилбораны и реакции аллилборирования являются исключительно важным инструментом синтетической химии [1]. Среди различных аллилборных производных триаллилные органобораны обладают высочайшей активностью и беспрецедентной атомной экономичностью, однако из-за высокой активности они оказались бесперспективным для каталитического аллилирования связей C=O и C=N. Недавно были разработаны новые аллилборирующие реагенты – аминные аддукты аллильных триорганоборанов (ААТ) [2], которые обладают высокой стабильностью и селективностью, полностью сохраняя при этом реакционный потенциал аллилборного фрагмента в некаталитическом аллилировании C=N связей.

В данной работе впервые получены данные по применению ААТ в эффективном Cu(I)-катализируемом аллилировании иминов. В качестве модельной реакции использовалась реакция аллилирования ими́на Элмана **1a** ААТ **2** в присутствии комплексов меди(I) **3a-3d**, константы скорости которой определялись методом УФ-спектрофотометрии. Для проведения кинетических экспериментов, а также препаративного аллилирования (указано в скобках) были найдены оптимальные условия катализа (см. Схему).

Активность ААТ напрямую зависит от Льюисовой кислотности бора [1], меньшее донирование электронной пары аминного азота подразумевает большую активность. Согласно кинетическим данным, реакционная способность ААТ не совпадает с основностью аминов, а влияние добавок аминов на скорость реакции носит нелинейный характер. Исследована активность каждой из трех аллильных групп в **2** в реакции аллилирования, что подтверждает высокую атомную экономичность реагентов. Определены порядки реакции по ААТ в начале и в конце реакции (2-ой и 1-ый порядок).

Комплексы меди(I) **3a-3c** с монодентатными лигандами более активны, чем с бидентатным **3d**. Найден способ повышения активности **3d** до уровня комплексов **3a,b**. Вдобавок, показана возможность использования и других иминов **1b-1c** для проведения реакции с ААТ.



Список литературы

- [1] Ramachandran P.V., Gagare P.D., Nicponski D.R. *Comprehensive Organic Synthesis: 2nd Ed. Chapter 2.01 Allylborons*. Amsterdam: Elsevier Ltd. **2014**, 2, 1-71.
- [2] Kuznetsov N. Yu., Tikhov R. M., Strelkova T. V., Bubnov Y. N., *Org. Lett.*, **2018**, 20, 3549–3552.

Подпись докладчика:

/М.С. Алексеев/

Подпись руководителя(ей):

/д.х.н. Н.Ю. Кузнецов/

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 5-АЗИДОМЕТИЛ-4-АЛКИЛ-2,5-ДИГИДРО-1,2-ОКСАФОСФОЛ-2-ОКСИДОВ

АЛЕКСЕЙЧУК Екатерина Павловна

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 2 курс магистратуры

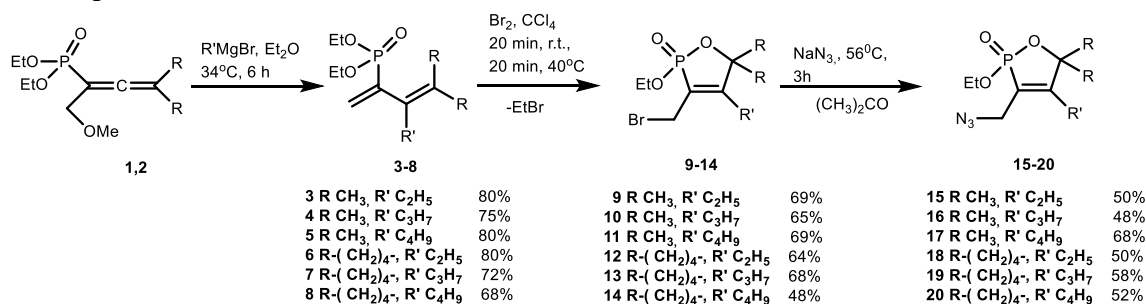
Лаборатория фосфорорганических соединений ИНЭОС (112)

В последнее время для конструирования биологически-активных молекул широко используется методология «клик» химии¹. Она предполагает использование двух молекулярных блоков, с азидной и ацетиленовой группами.

Поскольку 1,2-оксафосфолены являются фосфорными аналогами биологически активных бутенолидов², была предпринята попытка использовать их производные в качестве фармакофорных фрагментов для получения потенциально активных противораковых соединений³.

Задачей нашего исследования является синтез азидных блоков на основе 1,2-оксафосфоленов с целью их последующего конъюгирования, используя методологию «клик» химии.

В настоящей работе был разработан трехстадийный метод получения ранее не описанного «азидного» блока 1,2-оксафосфоленового строения. На первой стадии взаимодействием фосфорилированных алленов⁴ **1,2** с соответствующими реагентами Гриньяра в кипящем Et₂O, были получены 1,3-алкадиены **3-8**. Получаемые соединения **3-8** были выделены колоночной хроматографией. Вторая стадия включала бромирование 1,3-алкадиенов в CCl₄ с последующим удалением растворителя в вакууме и нагреванием реакционной массы при 40⁰C. Анализ реакционной массы показал, что реакция бромирования приводит к гетероциклизации 1,3-алкадиенов **3-8**, с образованием 1,2-оксафосфоленов **9-14**. Продуктов 1,4-присоединения не зафиксировано. На последней стадии синтеза «азидного» блока была проведена реакция бромидов **9-14** с азидом натрия в кипящем ацетоне. Азиды **15-20** были выделены колоночной хроматографией с удовлетворительными выходами.



В ходе работы описан эффективный метод синтеза новых производных 1,2-оксафосфоленов с азидной группой. Строение всех синтезированных соединений установлено с использованием ¹H, ¹³C, и ³¹P ЯМР спектроскопии, а состав с помощью элементного анализа и масс-спектрометрии.

Список литературы

- [1] K. Bozorov, J. Zhao, H. A. Aisa, *Bioorg. Med. Chem.*, **2019**, 27, 3511–3531
- [2] Lee, S. S.; Lin, Y. S.; Chen, C. K.; *J. Nat. Prod.*, **2009**, 72, 1249;
- [3] Enchev, D.D.; Koleva, V.P.; Dragoeva, A.P.; Behchet-Ibryam, L.B.; Mihaylov, M.N.; Uzunov, N.M.; Melendez-Alafort, L. A.; Brel, V. *J. App. Pharm. Sci.*, **2018**, 8, 080
- [4] Brel, V. K.; Abramkin, E. V.; Martinov, I. V.; Ionin, B. I., *Izv. AN SSSR, Ser. Khim.*, **1989**, 2736

Подпись докладчика:

/Е.П. Алексейчук/

Подпись руководителя:

/ д.х.н., проф. В.К. Брель/

МЕМБРАНА НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИН МЕТАКРИЛАТА ДЛЯ ИМИТАЦИИ ГЕМАТОЭНЦЕФАЛИЧЕСКОГО БАРЬЕРА

Беляева Анастасия Александровна

ИТМО, 2 курс магистратуры

Лаборатория гетероцепных полимеров (ЛГЦП) №302

Гематоэнцефалический барьер (ГЭБ) обеспечивает интерфейс для поддержания физиологического гомеостаза центральной нервной системы и предотвращения передачи потенциально вредных химических веществ, включая лекарства, в мозг [1]. Модели гематоэнцефалического барьера *in vitro* являются инструментами для изучения стратегий доставки лекарств, понимания патологий, которые ставят под угрозу ГЭБ. Целью работы является создание мембран на основе метакрилата желатина с различными степенями сшивки, исследование их физико-химических свойств, а также изучение основных характеристик эндотелиальных клеток микрососудов головного мозга и астроцитов, выращенных на полученных мембранах.

В работе были получены мембраны из желатина, модифицированные метакрилатными группами (ЖелМА) путем контролируемой фотополимеризации в присутствии (1-циклогексилфенилкетона) в качестве фотоинициатора. Были получены два образца ЖелМА с различной степенью сшивки: 1) ЖелМА-1 с 0.1 мас.% фотоинициатора и УФ-облучением в течение 20 минут и 2) ЖелМА-2 с 0.05 мас.% фотоинициатора и УФ-облучением в течение 10 минут (рис. 1а).

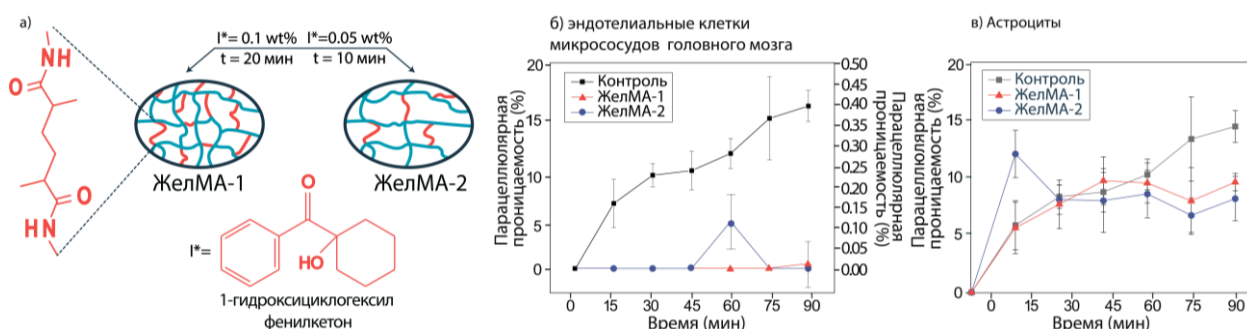


Рисунок 1. а - схема получения мембран на основе желатина методом фотополимеризации, параклеточная проницаемость желтого Люцифера для мембран с а) эндотелиальными клетками сосудов головного мозга; б) астроцитами.

Показано, что степень замещения, концентрация ЖелМА, концентрация фотоинициатора и время воздействия УФ-излучения являются основными параметрами, позволяющими контролировать ионную проводимость, пористость, степень набухания и морфологию поверхности. Установлено, что в высушенном виде максимально сшитая мембрана ЖелМА-1 обладает более структурированной фибриллярной морфологией, более высокой ионной проводимостью и пористостью, чем гладкая минимально сшитая мембрана ЖелМА-2. Проницаемость для желтого люцифера является хорошо известным маркером параклеточной целостности ГЭБ *in vitro*. У эндотелиальных клеток мозга развивалась повышенная параклеточная проницаемость через 60 и 90 минут для ЖелМА-1 и ЖелМА-2 соответственно (рис. 1б). Для астроцитов проницаемость для красителя была аналогична проницаемости, наблюдаемой без какого-либо каркаса, и оставалась постоянной до 90 минут (рис. 1в).

Список литературы

- [1] Ito R., Umehara K., Suzuki S., Kitamura K., Nunoya K.I., Yamaura Y., Imawaka H., Izumi S., Wakayama N., Komori T., Anzai N., Akita H., Furihata T., Mol. Pharm., 2019, 16, 4461–4471.

Подпись докладчика:

/А.А. Беляева/

Подпись руководителя:

/к.х.н, доц. А.В. Полежаев/

/к.х.н, с.н.с С.М. Морозова/

ПАРАВОДОРОД-ИНДУЦИРОВАННАЯ ГИПЕРПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

ГАРАЕВА Вероника Валерьевна
Московский физико-технический институт, 5 курс
Лаборатория ядерного магнитного резонанса (202)

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является одним из основных физических методов определения строения вещества, имеющих как научное, так и практическое приложение. Спектроскопия ЯМР широко применяется в различных областях науки, например, в магнитно-резонансной томографии — одним из востребованных инструментов медицинской диагностики, который базируется на использовании явления ядерного магнитного резонанса [1]. Однако данный метод имеет низкую чувствительность, связанную с небольшой разницей в заселенности разных спиновых состояний и являющуюся основным ограничением на пути его более широкого распространения. Увеличение чувствительности можно достичь различными способами, позволяющими увеличить соответствующую разницу в заселенностях, т.е. достичь так называемой гиперполяризации [2].

Одним из перспективных направлений решения этой задачи является создание индуцированной параводородом поляризации ядер, заключающейся в переносе спинового порядка с молекулы *para*-H₂ на исследуемую молекулу. Это приводит к созданию неравновесной поляризации на изучаемых ядрах [3]. Данный метод имеет существенное преимущество перед большинством других подходов (например, оптической накачкой благородных газов или динамической поляризацией ядер), поскольку не требует дорогостоящего оборудования и может быть использован для получения широкого класса поляризованных молекул, в том числе пригодных для использования в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии [4,5].

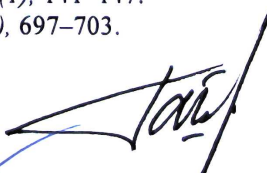

В рамках данной работы была изучена кинетика реакции гидролиза шести различных моно- и три-функциональных замещенных фосфорных эфиров, которые являются потенциальными зондами для магнитно-резонансной томографией, в различных растворителях при изменении кислотности среды в диапазоне от 1 до 14 pH. Также было измерено время релаксации три-функциональных замещенных эфиров.

Список литературы

- [1] Golman K., In 'T Zandt R., Thaning M., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2006**, 103(30), 11270–11275.
- [2] Koptug I., *Mendeleev Commun.*, **2013**, 23(6), 299–312.
- [3] Duckett S., Mewis R., *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45(8), 1247–1257
- [4] Wilson D., Keshari K., Larson P., *J. Magn. Reson.*, **2010**, 205(1), 141–147.
- [5] Harris T., Giraudeau P., Frydman L., *Eur. J. Chem.*, **2011**, 17(2), 697–703.

Подпись докладчика:

Подпись руководителя(ей):

/В.В. Гараева/

/ к.х.н., с.н.с. А.А. Павлов/

СВЕРХРАЗВЕТВЛЁННЫЕ ОЛИГОГЛИЦЕРИНЫ И ФОТОХРОМНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ

Голубков Сергей Сергеевич
РТУ МИРЭА, 2 курс магистратуры
Лаборатория гетероцепных полимеров (ЛГЦП) №302

Полимерные композиционные мембраны, содержащие производные спиропиранов, способные обратимо изменять окраску под действием света приобретают все большую значимость для применения в инновационных разработках, в частности для изготовления светомодулирующих устройств с автоматическим обратимым изменением светопропускания в зависимости от освещенности [1]. Использование высокомолекулярных соединений разветвленного строения позволяет обеспечить получение большого свободного объема в полимерной матрице, который позволит повысить скорость темновой релаксации фотохромных спиросоединений. Целью данной работы являлось получение полимерного фотохромного материала на основе сверхразветвлённых олигоглицеринов и 8-метокси-1',3',3'-триметил-6-нитро-спиро[хромен-2,2'-индолин] (СП-1) и исследование кинетики фотохромных превращений в данном материале.

Были получены полимерные композиционные покрытия с 3 вес. % СП-1 и матрицы на основе сополимера метилметакрилата\малеинового ангидрида и олигоглицеринов с молекулярными массами 650 и 3500 Да (образцы 2 и 3, соответственно).(рис. 1а).

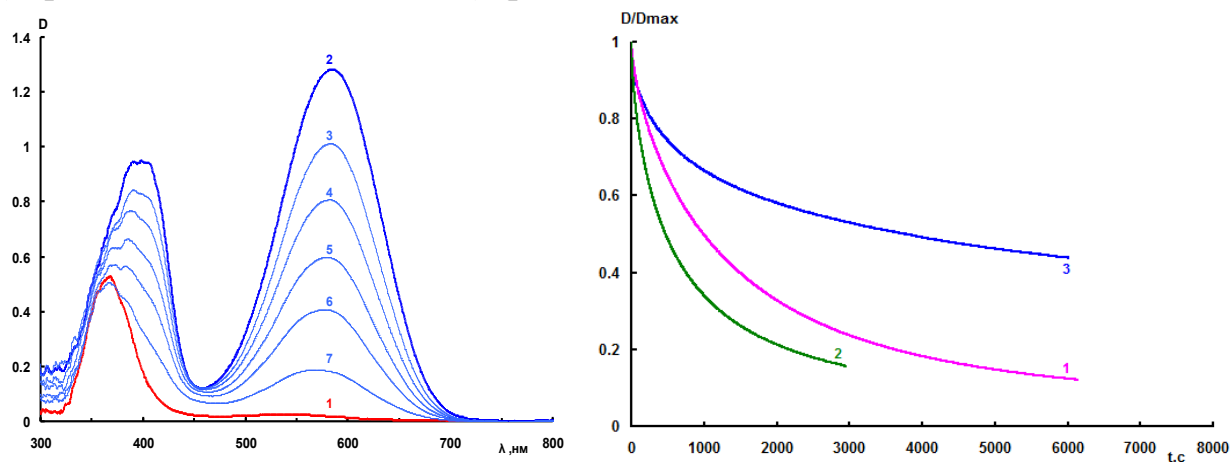


Рисунок 1. а – спектры поглощения фотохромного материала при облучении УФ-светом; б – нормированные кривые обесцвечивания образцов.

Обнаружено, что образец 2 обладает более быстрой темновой релаксацией, чем у более высокомолекулярного аналога (рис. 1б). Полученные полимеры позволяют снизить скорость темновой релаксации на 45% по сравнению с используемой на практике полимерной матрицей на основе сополимера Полиформ АС-А.

Подпись докладчика:
Подпись руководителя:

/Голубков С.С./
/Баранов О.В./

СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ БОРА С ХОЛЕСТЕРОЛОМ ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИХ В БОР-НЕЙТРОНОЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ РАКА

ЕЛЬКИНА Анастасия Алексеевна

МИРЭА – Российский технологический университет, магистратура 1 курс
Лаборатория алюминий- и борорганических соединений (104)

В настоящее время одним из перспективных методов борьбы с онкозаболеваниями является бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) рака – бинарный способ лечения рака, основанный на избирательном накоплении соединений бора в ткани опухоли с последующим её облучением. Для направленной доставки в опухоль самых различных типов борных полиэдров, которые сами по себе не способны проникать через клеточные мембраны, активно применяется липосомный транспорт. [1], [2] Одним из различий между здоровыми и раковыми клетками является скорость метаболизма липопротеинов низкой плотности. В основе этого различия лежит повышенная потребность раковых клеток в холестероле, необходимом для строительства мембран новых клеток. [3] Поэтому полиэдрические гидриды бора, содержащие в одной молекуле большое количество атомов бора, связанные с холестеролом, являются потенциальными агентами для создания БНЗТ-препаратов. Так, реакцией нуклеофильного раскрытия циклических оксониевых производных бис(дикарболлида) кобальта и *клозо*-додекаборатного аниона ОН-группой модифицированного холестерола были получены новые конъюгаты холестерола с полиэдрическими гидридами бора. Раскрытие 1,4-диоксановых производных полиэдрических гидридов бора ОН-группой модифицированного холестерола дает соединения с гидрофильным спейсером $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-$, тогда как раскрытие тетрагидрофуранового и тетрагидропиранового производных приводит к соединениям с липофильным спейсером $-(\text{CH}_2)_{4-5}-$ между клеткой бора и биологически активной частью молекулы. Изучена также цитотоксичность конъюгатов бис(дикарболлида) кобальта с холестеролом на опухолевых клетках U-87 (глиобластома человека) и на здоровых клетках фибропласты эмбриона человека (ФЭЧ-15).

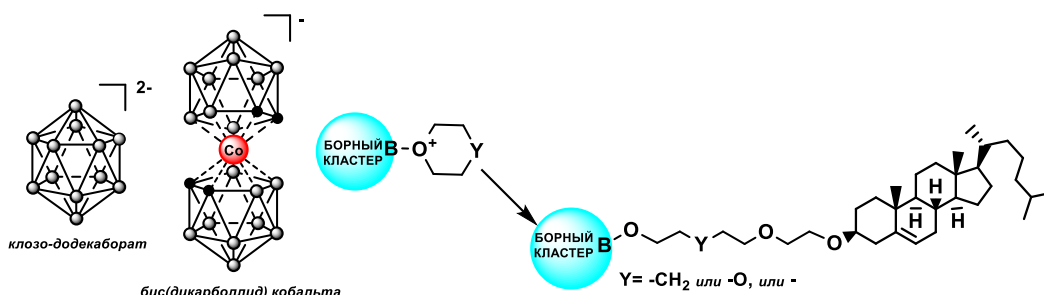


Схема 1. Синтез конъюгатов полиэдрических гидридов бора с холестеролом

Список литературы:

1. Raikov A. O., Hashem A., Baryshnikova M. A. *Russ. Biotherap. J.*, **2016**, 15, 90-96.
2. Bushmakina I. M., Martynova M. A., Knyazeva E. V. *XXI century Pharm. Chem. J.*, **2015**, 2, 111-119.
3. Feakes D. A., Spinler J. K., Harris F. R. *Tetrahedron*, **1999**, 37, 11177-11186.

Подпись докладчика:

/А.А. Елькина /

Подпись руководителя:

/к.х.н., с.н.с. А.А. Друзина /

БИОСОВМЕСТИМЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

ЗАХАРЧЕНКО Елена Николаевна
Московский физико-технический институт, 5 курс
Центр исследования строения молекул (209)

Упаковка пищевой продукции играет фундаментальную роль в защите пищевых продуктов от физических повреждений и негативного влияния на них внешних факторов. В последнее время особую популярность приобрели материалы для так называемой функциональной упаковки, задача которой состоит в увеличении срока хранения и повышении безопасности продуктов к употреблению по сравнению с традиционно используемой инертной упаковкой. Одним из вариантов выполнения функциональной упаковкой данных функций является контролируемое высвобождение антиоксидантов, антимикробных или индикаторных агентов при вероятном бактериальном загрязнении, протекании процессов гниения или длительном пребывании продуктов питания в неблагоприятных условиях [1].

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) обладают большой площадью поверхности, низкой плотностью и термической стабильностью [2]. Металлосодержащие узлы и органические линкеры формируют поры, которые придают сорбционные свойства материалу, а в ряде случаев – биосовместимость [3]. Недавно было предложено использовать данный класс кристаллических материалов для создания функциональной пищевой упаковки [4] за счет равномерного распределения частиц МОКП, способного контролируемо высвобождать активные агенты в полимерной матрице.

В данной работе были получены биосовместимые МОКП, допированные антимикробными агентами, и созданы на их основе композитные материалы, гидроколлоидной матрицей которых является смесь каппа-каррагинана и гидроксипропилметилцеллюлозы. В рамках симулированных биологических условий была обнаружена устойчивость полученных композитных пленок к воздействию потенциально патогенных микроорганизмов.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-73-10200.

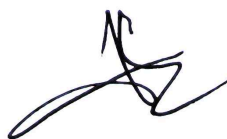
Список литературы

- [1] Han J.-W., Ruiz-Garcia L., Qian J.-P., Yang X.-T., *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **2018**, *4*, 860-877.
- [2] Forgan R.S., *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, **2014**.
- [3] Imaz I., Rubio-Martínez M., An J., Solé-Font I., Rosi N., Maspocho D., *Chemical Communications*, **2011**, *26*.
- [4] Zhao J., Wei F., Xu W., Han X., *Applied Surface Science*, **2020**.

Подпись докладчика:

 /Е.Н. Захарченко/

Подпись руководителя:



/д.х.н., в.н.с. В.В. Новиков/

КЛЕТОЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ УСТРОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПИНТРОНИКИ

ЗЛОБИН Иван Сергеевич

Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет), 5 курс
Лаборатория ядерного магнитного резонанса (202)

Спинтроника – современная область микроэлектроники, в основе которой лежит воздействие на электронные свойства материи внешнего магнитным полем. Перспективным представляется использование в составе спинтронных устройств молекулярных магнетиков [1], что может позволить варьировать в широких пределах спин-зависимые электрон-транспортные свойства интерфейсов на границах между слоями разной природы [2], а также может позволить управлять спиновым током посредством обратимого переключения между спиновыми состояниями. Особенно важным, но пока нерешённым, вопросом остаётся механизм влияния на эффективность работы устройств магнетизма центрального иона [3], что делает невозможным рациональный дизайн устройств молекулярной спинтроники.

В работе будет показана возможность получения тонких пленок на различных субстратах путем термической возгонки клатрохелатов переходных металлов. Кроме того, будут продемонстрированы прототипы созданных на их основе устройств молекулярной спинтроники в виде вертикального спинового клапана с электрон-транспортными характеристиками, демонстрирующими высокую воспроизводимость.

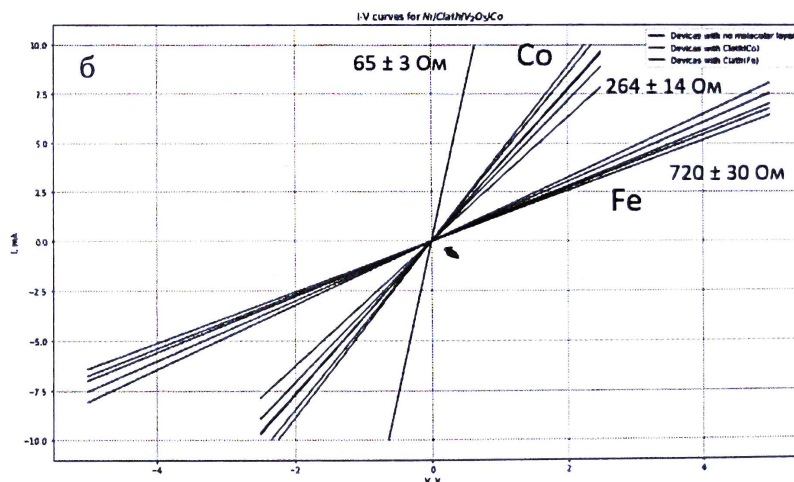
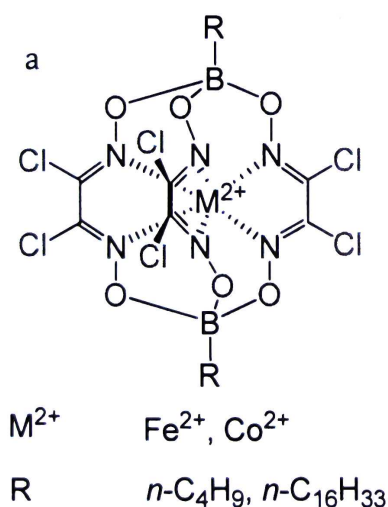


Рис. 1 Структура изученных клатрохелатов (а) и вольт-амперные характеристики вертикальных спиновых клапанов на основе выбранных трис-диоксиматных клатрохелатов железа (II) и кобальта (II) (б)

Список литературы

- [1] Devkota J., Geng R., Subedi R. C., Nguyen, T. D., *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26 (22), 3881-3898
- [2] Delprat S., Galbiati M., Tatay S., Quinard B., Barraud C., Petroff F., Seneor P., Mattana R., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2018**, 51(47), 1-14
- [3] Bedoya-Pinto A., Prima-García H., Casanova F., Coronado E., *Adv. Electron. Mater.*, **2015**, 1(6), 1-8

Подпись докладчика:

Подпись руководителя:

/И.С. Злобин/

/д.х.н., в.н.с. В.В. Новиков/

СИНТЕЗ КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Зубова Валерия Юрьевна

РХТУ им. Д. И. Менделеева, 3 курс
Лаборатория кремнийорганических соединений № 304

Элементоорганические полимеры – высокомолекулярные соединения, сочетающие в себе свойства органических и неорганических веществ. Они широко применяются в народном хозяйстве и очень важны для материаловедения. Одними из наиболее распространенных представителей этого класса соединений являются кремнийорганические полимеры.

Полидиметилсилоксаны (ПДМС) – наиболее крупнотоннажные и используемые полиорганосилоксаны. Данные полимеры находят широкое практическое применение, но высокая регулярность полимерных цепей, содержащих одинаковые заместители, определяет появление кристаллизации. Это приводит к снижению механических характеристик ПДМС. Поэтому одной из важнейших проблем современного материаловедения является придание новых ценных свойств таким полимерам [1].

Одним из способов решения данной проблемы представляется введение в структуру ПДМС карборанильных заместителей. Это оказывает стабилизирующий эффект на силоксановую цепь за счет чрезвычайно высокой термической и окислительной стабильности карборанового полиэдра [2].

Таким образом, целью данной работы является получение карборансодержащих полидиметилсилоксанов различного строения и изучение влияния карборанильных заместителей на термические и механические свойства ПДМС.

На первом этапе работы были синтезированы ПДМС с различным соотношением диметильных и метилгидридных звеньев, а также телехелевые ПДМС (с концевыми гидридсодержащими звеньями) по реакции равновесной катионной полимеризации. Получены четыре полимера с различным соотношением метилгидридных и диметильных звеньев: 1:13, 1:26, 1:72 и 1:132, и три телехелевых ПДМС с различным числом диметильных звеньев (20, 30, 40).

На втором этапе по реакции гидросилилирования полученных полимеров 9-м-аллил-карбораном в присутствии катализатора Карстеда были получены соответствующие карборансодержащие ПДМС (рисунок 1).

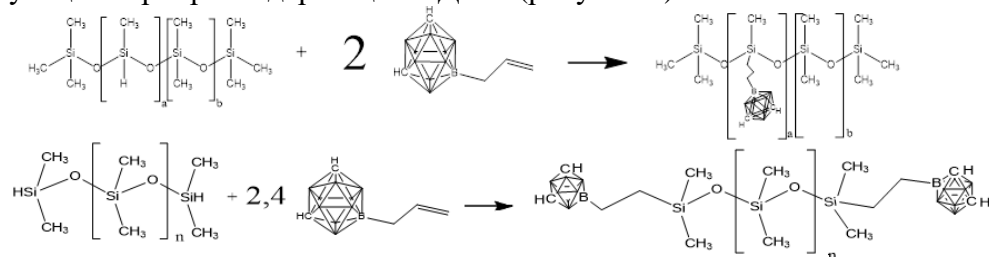


Рисунок 1. Схемы получения карборансодержащих полидиметилсилоксанов по реакции гидросилилирования.

Структура и чистота полученных соединений были подтверждены методами ^1H ЯМР, ИК спектроскопии, ГПХ. Термические свойства полимеров были изучены методом ТГА.

Список литературы

- [1] Воронков М. Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А.. *Силоксановая связь*, 1976.
[2] R. N. Grimes. *Carboranes*. Sec. Ed. 2011.

Подпись докладчика:

/В.Ю. Зубова/

Подпись руководителя(ей):

/Инж. иссл., аспирант 2-го года Е.О. Миняйло/

НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ ГИБРИДНЫЕ ПЕРОВСКИТЫ С КОМПЛЕКСАМИ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Исаковская Ксения Леонидовна

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 3 курс

Центр исследования строения молекул (209)

Одно из наиболее впечатляющих достижений последних лет в области возобновляемых источников энергии связано с обнаружением гибридных перовскитных полупроводников с общей формулой AMX_3 , где М – ион металла (Pb^{2+} и Sn^{2+}), X – галогенид-анион (I, Br, Cl), а А – органический катион (например, $CH_3NH_3^+$, $NH_2CHNH_2^+$).^[1] По своим оптоэлектронным характеристикам данные материалы сопоставимы с кристаллическим кремнием, активно использующимся для создания современных солнечных батарей. Основным недостатком таких материалов, затрудняющим их практическое применение, является низкая стабильность.

Одним из вариантов решения данной проблемы является переход к низкоразмерным гибридным перовскитам, в которых октаэдры BX_6 образуют кристаллическую структуру меньшей размерности, благодаря чему они обладают более высокой стабильностью по сравнению с описанными выше традиционными 3D перовскитами.^{[2],[3]} Более широкие возможности выбора органического катиона, в том числе способного образовывать комплексы с переносом заряда, позволяют целенаправленно получать 2D, 1D или даже 0D перовскиты с различными оптоэлектронными свойствами.^[4] Однако принципиальная возможность создания таких перовскитов, содержащих комплексы с переносом заряда, продемонстрирована лишь недавно на примере йодида свинца с пиреном, функционализированным бутиламмонийной группой для его связывания с неорганическим каркасом, и тетрацианохинодиметаном.^[5]

В нашей работе в качестве органических доноров для образования комплексов с переносом заряда в составе низкоразмерного гибридного перовскита выбраны хорошо известные полиароматические и сопряженные ароматические молекулы, такие как антрацен, пирен, транс-стильбен и т.п., которые были нами функционализированы метиламмонийной группой по одному или двум положениям. В качестве органического акцептора выступали соединения, образующие комплексы с переносом заряда с различными донорами, такими как тетрацианохинодиметан, тетрацианобензол и тетрацианоэтилен. Совместная кристаллизация синтезированных нами доноров и хорошо известных акцепторов с солями свинца или висмута и последующее рентгеноструктурное исследование полученных кристаллических продуктов позволили обнаружить серию как ранее описанных, так и новых низкоразмерных гибридных перовскитов.

Список литературы

- [1] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 6050
- [2] Zhou C., Lin H., Lee S., Chaaban M., Ma B., Mater. Res. Lett., 2018, 10, 552
- [3] Huo C., Cai B., Yuan Z., Zeng H., Small Methods, 2017, 1, 1600018
- [4] Jiang H., Hu P., Ye J., Zhang K. K., Long Y., Hu W., Kloc C., J. Mater. Chem. C, 2018, 6, 1884
- [5] Marchal N., Van Gompel W. et al., Chem. Mater., 2019

Подпись докладчика:

/К. Л. Исаковская/

Подпись руководителя(ей):

/д.х.н. Нелюбина Ю.В./

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА

Коваленко Сергей Александрович

РХТУ им. Менделеева, IV курс
Лаборатория гидридов металлов (№119)

Одним из главных направлений в современном гомогенном металлоорганическом катализе является создание новых каталитических систем для практически важных органических реакций. В частности, в данный момент актуально развитие новых альтернативных систем, основанных на распространенных, недорогих и менее токсичных переходных металлах первого ряда [1]. Было показано, что марганец является хорошим кандидатом для развития эффективных катализаторов реакций (де)гидрирования [2]. Ключевыми стадиями каталитических реакций (де)гидрирования являются процессы переноса протона или гидрид иона, протекающие с участием гидридов металлов через нековалентно связанные интермедиаты.

В данной работе была изучена способность серии гидридных комплексов марганца $(\text{CO})_{5-n}\text{MnL}_n\text{H}$ с фосфиновыми, фосфитными и NHC лигандами (NHC = N-гетероциклический карбен) (рис. 1) выступать в качестве донора гидрид-иона. Взаимодействие гидридов марганца с кислотами Льюиса различной силы и природы ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) исследовалось с помощью ИК (ν_{CO}) и ЯМР (^1H , ^{31}P) спектроскопии в широком диапазоне температур (160-298K). Низкотемпературные спектральные исследования позволили определить строение и геометрию интермедиатов и продуктов процесса переноса гидрид-иона. Были получены термодинамические и кинетические характеристики отдельных стадий, а также выявлено влияние растворителя на стабильность интермедиатов и продуктов процесса. Полученные данные позволят провести сравнительный анализ гидридодонорной способности гидридных комплексов марганца.

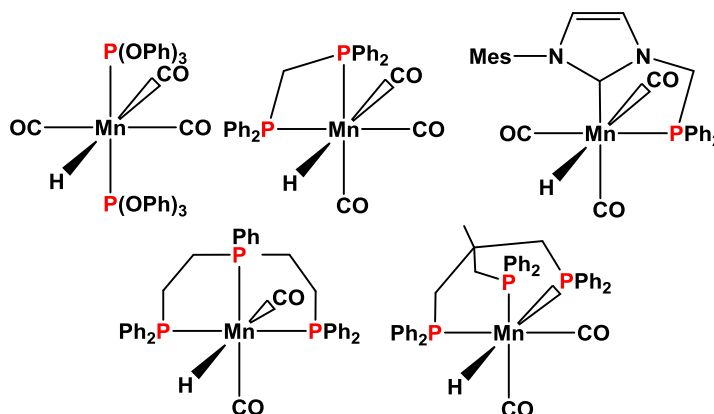


Рис. 1.

Список литературы

- [1] R. J. M. Klein Gebbink and M.-E. Moret Eds. *Non-noble metal catalysis: molecular approaches and reactions*, 2019, Wiley-VCH, Germany.
[2] Y. Wang, M. Wang, Y. Li, Q. Liu, *Chem*, 2021, 7, 1180.

Подпись докладчика:

Подпись руководителя(ей):

/С.А. Коваленко/

/к.х.н., н.с. Е.С. Осипова/

РАЗВИТИЕ ПОДХОДОВ К СОЗДАНИЮ ХИТОЗАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ В РАСТВОРЕ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ СО₂

Комягина Арина Алексеевна

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 4 курс

Лаборатория Физической Химии Полимеров (311)

Сегодня одной из важных и актуальных задач, стоящих перед человечеством, является забота об окружающей среде. Поэтому существенный аспект современных разработок - это их экологическая безопасность. Особенно большую роль она играет для материалов, используемых в пищевой и медицинской отраслях промышленности. Примером такого материала может служить хитозан – биосовместимый, нетоксичный полимер, обладающий антимикробной и гемостатической активностью [1]. На его основе можно создавать покрытия, защищающие продукты, каркасы для тканевой инженерии и биосовместимые матрицы с инкапсулированными лекарственными препаратами. В представленной работе мы предлагаем технологию получения хитозановых патчей для трансдермальной доставки лекарств, в которой в качестве растворителя для хитозана используется раствор угольной кислоты под высоким давлением СО₂. Эта система полностью биосовместима, самонейтрализуется при снятии давления и обладает бактерицидными свойствами [2].

В данной работе мы исследовали влияние молекулярной массы хитозана и химического сшивания полимерных цепей на механико-прочностные свойства губок (Рис.1.). Химическое сшивание позволяет значительно улучшить эксплуатационные свойства конечного продукта [3]. В качестве сшивающего агента выбран природный сшиватель – генипин. Был проведен сравнительный анализ кривых растяжения для всех полученных губок, а также рассчитан предел прочности и модуль Юнга. Микроструктура и пористость патчей оценивалась по данным сканирующей электронной микроскопии. Для подтверждения возможности использования полученных патчей как носителей для лекарственных препаратов в экспериментальный образец методом сверхкритической импрегнации был введен эстрадиол. Количественно и качественно его наличие было установлено по данным УФ-спектроскопии и фотографиям СЭМ.

Рис. 1. Патч из хитозана

Список литературы

- [1] Muanprasat C., Chatsudthipong V. *Pharmacol. Ther. Elsevier Inc.*, **2017**. Vol. 170. P. 80–97.
- [2] Garcia-Gonzalez L. et al. *Int. J. Food Microbiol.* **2007**. Vol. 117, № 1. P. 1–28.
- [3] Novikov I. V. et al. *Carbohydr. Polym. Elsevier*, **2018**. Vol. 190, № February. P. 103–112.

Благодарность

Работа поддержана Российским Научным Фондом (грант № 20-73-10180).

Подпись докладчика:

/А.А. Комягина/

Подписи руководителей:

/инж.-иссл., к. ф.-м. наук М. А. Пигалёва/
/м. н. с. А.А. Пестрикова/

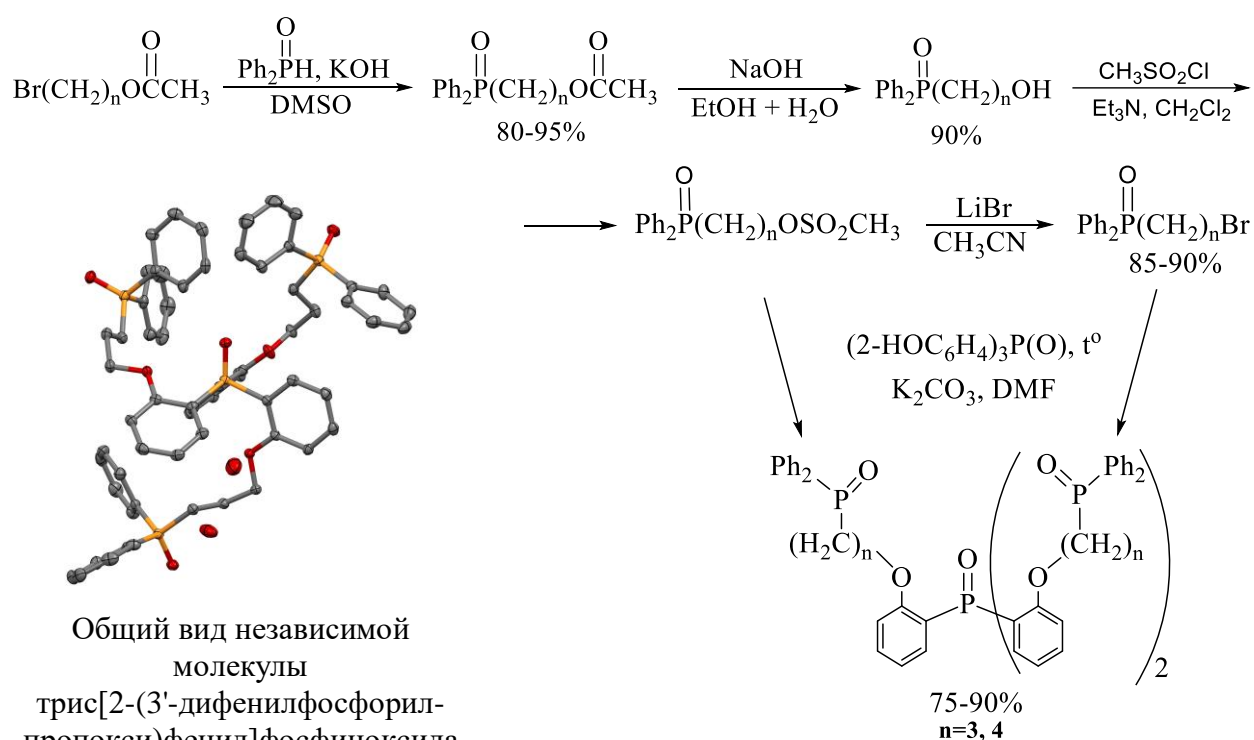
СИНТЕЗ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТРИПОДАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА ТРИФЕНИЛФОСФИНОКСИДНОЙ ПЛАТФОРМЕ

КОЧМАРИК Виктория Андреевна

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 2 курс магистратуры
Лаборатория фосфорорганических соединений ИНЭОС (112)

Целью работы является создание новых триподальных полифосфорильных лигандов на трифенилфосфиноксидной платформе, содержащих центральную фосфорильную группу и донорные P=O группы в боковых заместителях. Такие лиганды могут образовывать прочные комплексы с катионами *d*- и *f*-элементов [1-2].

В результате многостадийного синтеза были получены ранее неизвестные полифосфорильные лиганды с разной длиной линкера в боковой цепи по следующей схеме:



На основе этих лигандов были получены модельные комплексы с *d*- и *f*-элементами. Лиганды, их прекурсоры и комплексы на их основе были изучены физико-химическими методами: ЯМР- и ИК-спектроскопии, элементным анализом и РСА.

Список литературы

- [1] Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P., Vologzhanina A.V., Baulina T.V., Vavina A.V., Sukat G.Ya., Matveev S.V., Godovikov I.A., Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K.. *Polyhedron*, **2018**, *142*, 71-82.
- [2] Turanov A.N., Matveeva A.G., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P., Matveev S.V., Godovikov M.I., Baulina T.V., Karandashev V.K., Brel V.K.. *Polyhedron*, **2019**, *161*, 276-288.

Подпись докладчика:

/В.А. Кочмарик/

Подпись руководителей:

/кхн, снс ЛФОС ИНЭОС РАН Т.В. Баулина/

/нс ЛФОС ИНЭОС РАН И.Ю. Кудрявцев/

НОВЫЕ ФТОРИРОВАННЫЕ ЦИКЛОФОСФАЗЕНЫ И ИХ СВОЙСТВА

КРАВЧЕНКО Евгения Игоревна

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
физический факультет, Москва, Россия, 4 курс
Лаборатория физической химии полимеров (311)*

Важной областью использования соединений на основе фосфазенов, таких как линейные полифосфазены, а также модифицированные или сшитые циклофосфазены является защита от огня. Из-за высокой концентрации атомов фосфора и азота в фосфазеновой основе соединений, они обычно обладают высокими огнезащитными и противопожарными свойствами [1]. Реакция фторсодержащего бисфенола с гексахлорциклофосфазеном (ГХЦФ) дает сшитые микросферы из фторированного фосфазена, которые потенциально могут применяться в текстильных изделиях в качестве супергидрофобных и огнестойких отделочных агентов [2]. Растворимость фосфазенов в сверхкритическом (ск) CO_2 – это важная тема исследований, которая не изучена до конца.

В настоящем исследовании проводилось изучение растворимости новых циклофосфазенов с фторалкильными боковыми цепями в сверхкритическом диоксиде углерода. Результаты этого эксперимента представлены на рис.1 слева. Также проводилось нанесение из ск CO_2 циклофосфазенов на ткань и слюду с дальнейшим измерением краевого угла смачивания. Полученные данные представлены на рис.1 справа.

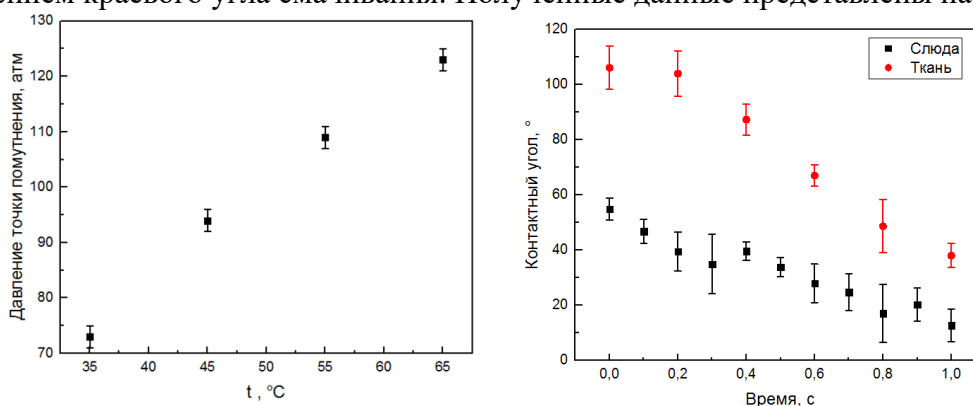


Рис.1. Слева: изучение растворимости, справа: динамика краевого угла смачивания

Важно, что для соединений, используемых в качестве функциональных добавок при финишной обработке текстилей, использование ск CO_2 как среды для осаждения представляет собой эффективный и экологически безопасный метод отделки промышленного текстиля [3]. Поэтому, можно сделать вывод, что дальнейшее изучение растворимых в сверхкритическом диоксиде углерода фосфазенов важно с научной и производственной точек зрения.

Список литературы

1. Allcock H.R., The expanding field of polyphosphazene high polymers, *Dalt. Trans.*, **2016**, 45(5), 1856–1862.
2. Wei W., A rapid and efficient strategy for preparation of super-hydrophobic surface with cross-linked cyclotriphosphazene/6F-bisphenol A copolymer microspheres, *Chem. Commun.*, **2010**, 46 (3), 487–489.
3. Зефирова В.В., Любимцев Н.А., Стаханов А.И., Эльманович И.В., Durable crosslinked omniphobic coatings on textiles via supercritical carbon dioxide deposition, *J. Supercrit. Fluids*, **2018**, 133, 30–37.

Подпись докладчика:

/Е.И.Кравченко/

Подпись руководителя:

/к.ф.-м.н. И.В.Эльманович /

ЦИКЛИЧЕСКИЕ И ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ КАРБОРАНОРГАНОСИЛОКСАНЫ. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кудрявцева Анастасия Ивановна

*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 3 курс
Лаборатория кремнийорганических соединений (№304)*

Органосилсесквиоксаны – кремнийорганические соединения с эмпирической формулой $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, где R может быть водородом или любым органическим заместителем – алкильным, алкенильным, арильным, ариленовым и т.д. Органосилсесквиоксаны могут иметь разветвленную, лестничную, частично конденсированную и полиэдрическую структуру [1]. Данный класс соединений нашел широкое практическое применение в разных областях материаловедения, благодаря многообразию их структурных форм. Введение карборанильных фрагментов в структуру силсесквиоксанов обеспечивает высокие термическую, термоокислительную и радиационную стабильности за счет уникальных свойств полиэдрических карборанов [2]. Особый интерес представляют карборансодержащие силсесквиоксаны полиэдрического и макроциклического строения – такие силсесквиоксаны служат удобной матрицей для введения заданного количества карборановых фрагментов при создании гибридных материалов [1]. Таким образом, предполагается возможность использования композитов на основе полимеров с карборансодержащими силсесквиоксановыми включениями в качестве огнеустойчивых материалов и радиационно устойчивых покрытий.

В данной работе полиэдрические карборансилсесквиоксаны были получены тремя способами. Первый подход заключается в использовании реакции гидротииолирования октавинилоктасилсесквиоксанового кубана T_8Vin 9- меркапто-*m*-карбораном. T_8 с карборанильными заместителями был получен по реакции гидросилилирования 9-аллил-*m*-карборана трихлорсиланом с последующей гидролитической поликонденсацией. Кубан с карборанильными заместителями и силоксановой развязкой был получен по реакции гидросилилирования силикатного кубана, содержащего гидридную группу при атоме кремния, $((\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{O})_8\text{Si}_8\text{O}_{12})$ 9-аллил-*m*-карбораном.

В данной работе макроциклические карборансилсесквиоксаны были получены по реакции гидросилилирования макроциклических гидрид содержащих прекурсоров [3] 9-аллил-*m*-карбораном.

Структура, чистота и свойства полученных соединений были подтверждены комплексом методов физико-химического анализа: ^1H , ^{29}Si , ^{13}C , ^{11}B ЯМР, ИК – спектроскопии, ГПХ, элементного микроанализа.

Термические свойства синтезированных силсесквиоксанов были исследованы методом термогравиметрического анализа (ТГА) в среде аргона и на воздухе.

Список литературы

- [1] Anisimov, Anton & Zaitsev, A. & Ol'shevskaya, V. & Buzin, Mikhail & Vasil'ev, V. & Shchegolikhina, Olga & Muzafarov, Aziz. *INEOS OPEN*, **2018**, 1, 71-84.
- [2] М.Н. Темников, А.М. Музафаров. *RSC Adv.*, **2020**, 10, 43129-43152
- [3] А. А. Анисимов, Ю. Н. Кононевич, М. И. Бузин, А. С. Перегудов, О. И. Щеголихина, А. М. Музафаров, *Макрогетероциклы*, **2016**, 9(4), 442-452

Подпись докладчика:

/А.И. Кудрявцева/

Подпись руководителя(ей):

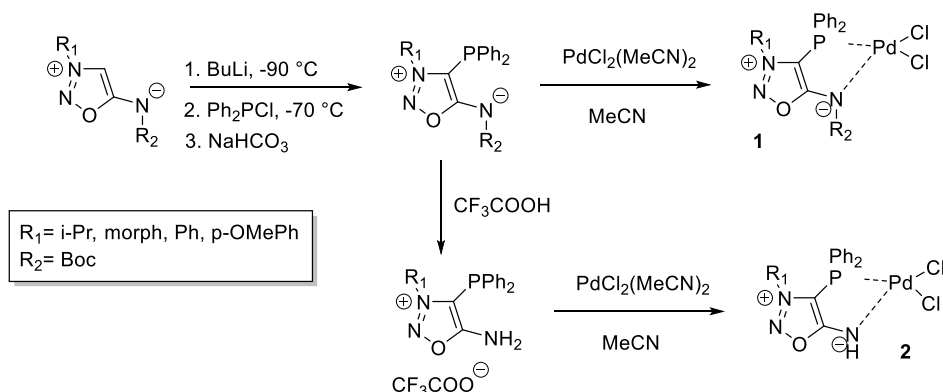
/инж.иссл., аспирант 2-ого года, Е.О. Миняйло/

Хелатные палладиевые комплексы сиднониминов

Лапшин Дмитрий Алексеевич

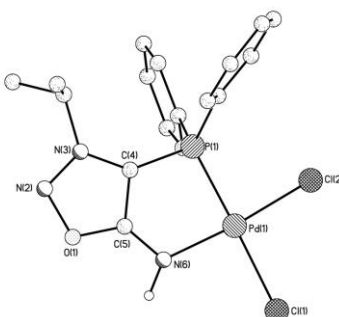
Российский химико-технологический университет им. Менделеева, IV курс специалитета
Лаборатория тонкого органического синтеза ИНЭОС РАН

Научное исследование направлено на синтез новых палладиевых комплексов, содержащих в своей структуре мезоионные гетероциклические фрагменты – сиднонимины и исследование их каталитической активности. Комплексы на основе бидентантных лигандов, содержащие одновременно жесткий и мягкий нуклеофильный центры (хемилабильные лиганды), показывают хорошую каталитическую активность в различных реакциях кросс-сочетания. К сожалению, на сегодняшний день существует очень мало примеров использования сиднониминных фрагментов в качестве лигандов для проведения палладий катализируемых кросс-сочетаний. Для расширения круга известных комплексов, содержащих сиднониминный фрагмент, а также для сравнения их каталитической активности, был проведен синтез новых хелатных сиднониминных комплексов, по следующей схеме:



Комплексы **1**, несущие у экзоциклического атома азота трет-бутоксильную группировку, имеют схожее хелатное строение с комплексами сиднониминных, описанных ранее [1]. Следует отметить, что комплексы типа **2** содержащие в качестве бидентантного лиганда свободный сиднонимин, синтезированы впервые.

Полученные комплексы были исследованы в качестве катализаторов в модельной реакции кросс-сочетания 4-метил-фенилбороновой кислоты и бромбензола по Сузуки и показали высокую активность по сравнению с классическим катализатором – бис-дифенилфосфинпалладий дихлоридом.



1. Kalinin, V. N., Lebedev, S. N., Cherepanov, I. A., Godovikov, I. A., Lyssenko, K. A., & Hey-Hawkins, E. (2009). "4-Diphenylphosphinosydnone imines as bidentate ligands" / *Polyhedron*, 28(12), 2411–2417

Автор :

Научный руководитель :

/ Лапшин Д.А. /

/к.х.н., с.н.с. Черепанов И.А./

СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ БОРА С КУРКУМИНОМ ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИХ В БОР-НЕЙТРОНОЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ РАКА

НЕКРАСОВА Наталья Анатольевна

МИРЭА – Российский технологический университет, магистратура 1 курс
Лаборатория алюминий- и борорганических соединений (104)

Одним из перспективных методов лечения онкологических заболеваний является бор-нейтронозахватная терапия. Несмотря на большое количество борсодержащих биомолекул существует крайняя необходимость в принципиально новых препаратах, которые максимально отвечали всем требованиям БНЗТ.

Многие исследования показали, что куркумин и его производные обладают фармакологическими эффектами, включая противоопухолевую активность, противовоспалительную, антиокислительную и антибактериальную, за которые отвечает кето-енольный участок куркумина [1,2]. Молекула куркумина способна накапливаться в раковых клетках [3]. Также следует отметить, что при больших концентрациях она не проявляет токсичность [4]. Поэтому синтез конъюгатов полиэдрических гидридов бора с куркумином для дальнейшего изучения и возможности использования их в качестве БНЗТ-агентов является актуальной задачей. Так, по CuI-катализируемой реакции 1,3-диполярного [3+2]-циклоприсоединения алкинов к азидам были получены первые конъюгаты бис(дикарболлида) кобальта с куркумином для потенциального использования их в БНЗТ рака (Схема 1).

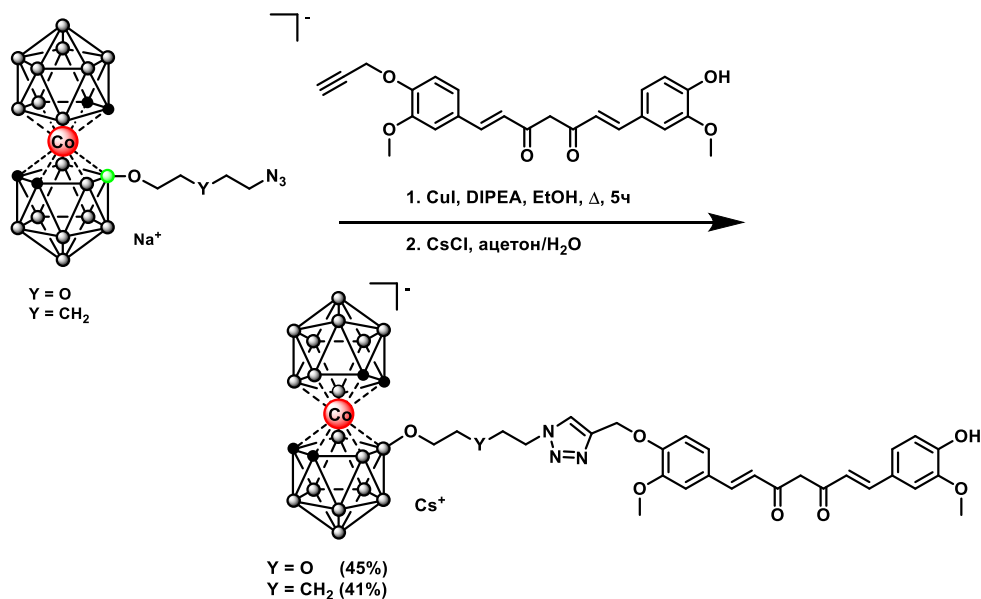


Схема 1. Синтез конъюгатов бис(дикарболлида) кобальта с куркумином

Список литературы

- [1] Jin W., Wang J., Zhu T., Yuan B., Ni H., Jiang J., Wang H., Liang W. *Inflamm. Res.* **2014**, 63, 381–387.
- [2] Amalraj A., Pius A., Gopi S. *J. Tradit. Complement. Med.* **2010**, 7 (2), 205–233.
- [3] Alberti, D., Protti, N., Franck, M., Stefania, R., Bortolussi, S., Altieri, S. *Chem. Med. Chem.* **2017**, 12, 502-509.
- [4] Lao C. D., Ruffin M. T., Normolle D., Heath D. D., Murray S. I., Bailey J. M. *BMC Complement Altern. Med.* **2006**, 6, 1-4.

Подпись докладчика:

/Н.А. Некрасова/

Подпись руководителя:

/ к.х.н., с.н.с. А.А. Друзина /

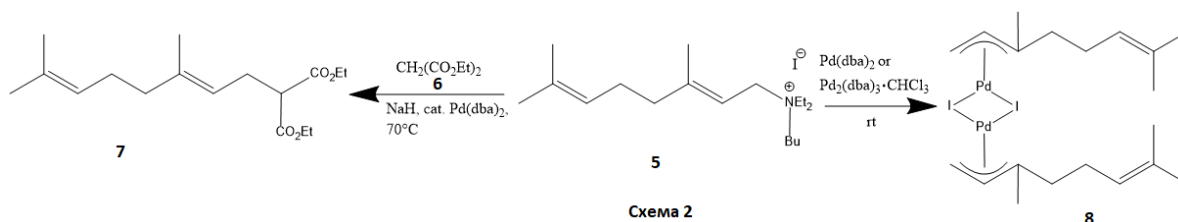
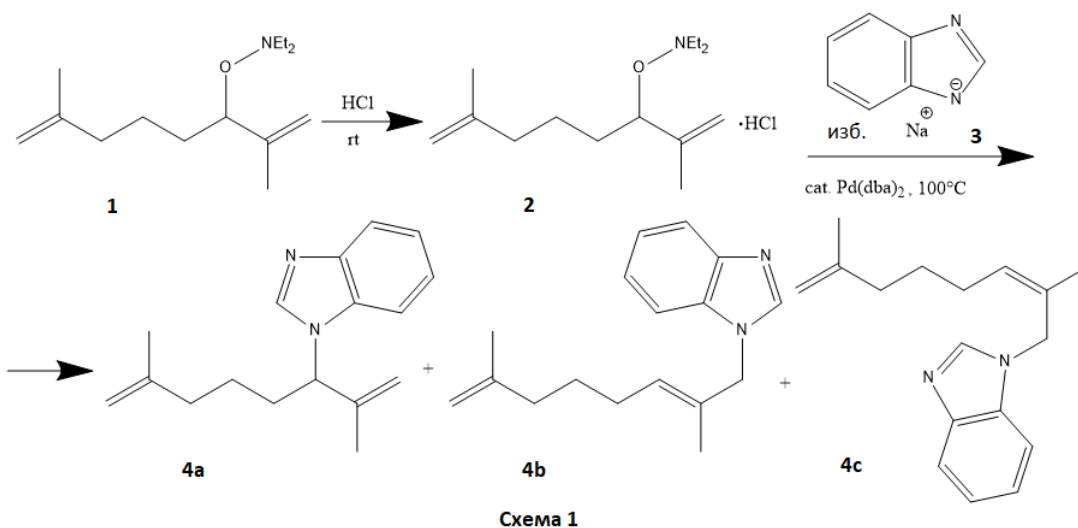
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ (3,7-ДИМЕТИЛ-2,6-ОКТАДИЕН-1-ИЛ)ТРИАЛКИЛАММОНИЕВОЙ СОЛИ И N,N-ДИЭТИЛ-О-(2,7-ДИМЕТИЛ-1,7-ОКТАДИЕН-3-ИЛ)ГИДРОКСИЛАМИНА С КОМПЛЕКСАМИ ДИБЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОН ПАЛЛАДИЯ (0)

НИКОЛАЕВ Семен Евгеньевич

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

Лаборатория тонкого органического синтеза ИНЭОС РАН №109

В продолжение исследований реакций терпениламмониевых солей и терпенилгидроксиламинов из N,N-диэтил-О-(2,7-диметил-1,7-октадиен-3-ил)гидроксиламина **1** получили солянокислую соль **2** (Схема 1), которую использовали в катализируемой Pd(dba)₂ реакции с бензимидазолом натрия **3** и получили (2,7-диметил-1,7-октадиен-3-ил)-1Н-1,3-бензимидазол **4a** в смеси с транс-(**4b**)/цис-(**4c**) изомерами в соотношении 1:1:1 и общим выходом в 11% (Схема 1). (3,7-диметил-2,6-октадиен-1-ил)диэтилбутиламмоний иодид **5** использовался в катализируемой Pd(dba)₂ реакции с диэтилмалоновым эфиром **6** в растворе диоксана и в присутствии NaH. Получен малонат **7** выходом 48% (Схема 2). Стехиометрические реакции соли **5** с Pd(dba)₂ и Pd₂(dba)₃·CHCl₃ привели к образованию комплекса ди-μ-йодобис[(1,2,3-η)-3,7-диметил-2,6-октадиенил]дипалладия **8**, выход 46% (Схема 2).



Подпись докладчика:

/С.Е. Николаев/

Подпись руководителя:

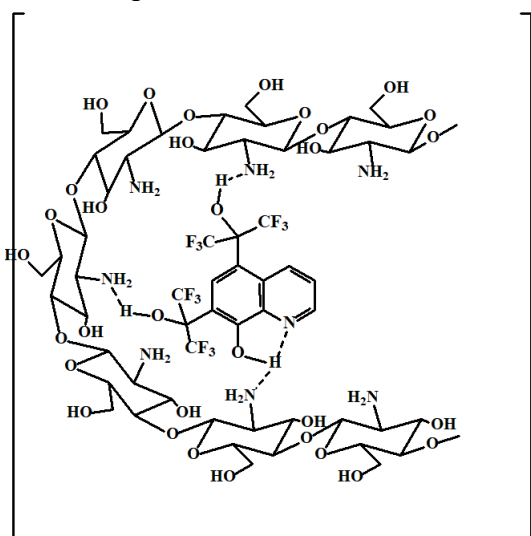
/к.х.н., доцент Е.А. Петрушкина/

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НОВОГО БИОКОМПОЗИТА ХИТОЗАНА И 5,7-БИС-(1-ГИДРОКСИ-1-ТРИФТОРМЕТИЛ-2,2,2-ТРИФТОРЭТИЛ)-8-ОКСИХИНОЛИНА

ПЕРЕПЕЛКИН Евгений Игоревич

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 4 курс
Лаборатория физической химии полимеров (311)*

В мировой кардиохирургической практике все с большей интенсивностью используют ксеногенные биологические протезы клапанов сердца, основу которых представляет бычий или свиной перикард. Одним из лимитирующих факторов ресурса биопротезов является инфекционный эндокардит, который приводит к потере работоспособности и разрывам створок протеза [1]. Нанесение покрытия с усиленными антимикробными свойствами на ткань биопротеза может решить проблему эндокардита. Перспективной полимерной основой для таких покрытий является хитозан, обладающий сочетанием свойств антимикробности, биосовместимости и хорошей способностью к плёнкообразованию [2].



Целью настоящей работы является создание биосовместимого полимерного комплекса на основе хитозана с усиленными антимикробными свойствами, путём внедрения в его структуру эффективного антимикробного агента, нового вещества хинолинового ряда 5,7-ди-(1-гидрокси-1-трифторметил-2,2,2-трифторэтил)-8-оксихинолина (ФОХ) [3], которое способно формировать комплексы с хитозаном.

Строение полученного комплекса было охарактеризовано методами ЯМР ^{19}F -, ИК- и масс-спектроскопии. Была оценена антибактериальная активность комплекса хитозана с ФОХ на примере бактерий

Escherichia coli и *Staphylococcus aureus* путем анализа зоны лизиса вокруг плёнок комплекса хитозан–ФОХ.

Показано, что стабильность данного биополимерного комплекса достигается благодаря наличию водородных связей между OH- и NH-группами ФОХ и хитозана, а также их стерически-конформационными эффектами. Выявлена повышенная антибактериальная активность биоконпозита.

Список литературы

- [1] Bruun N.E., Nabib G., Thuny F. *Europ. Heart J.* **2014**, 35, 624–632.
- [2] Wenjie W., Changhu X., Xiangzhao M. *Int. J. of Biol. Macromol.* **2020**, 164, 4532–4546.
- [3] Дяченко В.И., Коломиец А.Ф., Фокин А.В., Александрова Г.А., Рычкова М.И. Авт. свид. СССР №1793687 в журнале «Изобретения. Полезные модели, Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности (РОСПАТЕНТ)», Изд. ФИПС, Москва, **2007**, 18.

Подпись докладчика:

/Е.И. Перепелкин/

Подпись руководителя(ей):

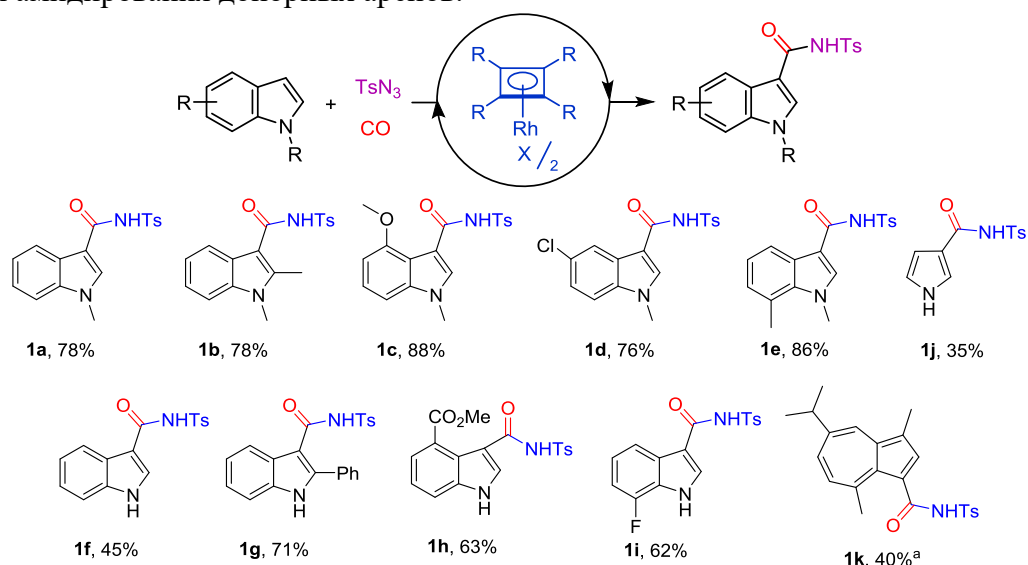
/к.ф.-м.н., н.с. И.С. Чашин/
/н.с. В.И. Дяченко/

ЦИКЛОБУТАДИЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ – НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В СИНТЕЗЕ АМИДОВ ИЗ ДОНОРНЫХ АРЕНОВ, ТОЗИЛАЗИДА И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

ПЕТРУШИНА Татьяна Новрузовна

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 3 курс
Лаборатория π -комплексов переходных металлов ИНЭОС (№ 102)

Циклобутadiеновые комплексы родия обладают высоким потенциалом применения в катализе. За последние несколько лет было продемонстрировано, что эти комплексы являются активными катализаторами в процессах восстановительного аминирования в присутствии CO [1] и разложения диазосоединений [2]. В соответствии с этим целью данной работы является расширение круга процессов, катализируемых циклобутadiеновыми комплексами родия, в частности, исследование их активности в реакции амидирования донорных аренов.



Мы показали, что циклобутadiеновые комплексы родия проявляют высокую каталитическую активность в реакциях аминокарбонилирования донорных аренов, что позволило снизить загрузку катализатора до 0,5 мол.% в сравнении с 5 мол.% в случае аналогичного циклооктадиенового комплекса [3]. Показано, что предложенный метод синтеза дает целевые продукты с хорошими выходами (60–85%), реакция толерантна к разнообразным заместителям в индольном кольце. Предложен новый механизм образования продуктов на основании квантово-химических расчетов, осуществленных по методу теории функционала плотности в базе PBE/3 ζ [4].

Список литературы

- [1] Afanasyev O. I., Tsygankov A. A., Usanov D. L., Perekalin D. S., Shvydkiy N. V., Maleev V. I., Kudinov A. R., Chusov D.. *ACS Catal.*, **2016**, 6, 2043-2046.
- [2] Loskutova N. L., Shvydkiy N. V., Nelyubina Y. V., Perekalin D. S.. *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 867, 86-91.
- [3] Yuan S., Han H., Li Y., Wu X., Bao X., Gu Z., Xia J.. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 8887-8892.
- [4] Shvydkiy N. V., Petrushina T. N., Perekalin D. S.. *ChemCatChem*. DOI: 10.1002/cctc.202100344

Подпись докладчика:

/Т.Н. Петрушина/

Подпись руководителя(ей):

/к.х.н., н.с. Н.В. Швыдкий/

Высокопроизводительный скрининг гетеролептических координационных полимеров в автоклавах, изготовленных методом 3D печати

Примаков Петр Витальевич

Высший Химический Колледж Российского Химико-технологического Университета 2 курс

«Центр Исследования Строения Молекул» (№209)

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) активно применяются во многих областях химии и технологии, например, для хранения и разделения газов, в качестве катализаторов химических процессов и даже для установления структуры биомолекул [1], в первую очередь, благодаря возможности управления их кристаллической структурой и связанными с ней свойствами МОКП выбором подходящих солей металлов и органических линкеров, в том числе различной химической природы.

Для получения соответствующих «гетеролептических» МОКП в виде монокристаллов для установления их структуры при помощи рентгеноструктурного анализа мы предложили использовать многолуночные автоклавы для сольвотермального синтеза [2] (Рис. 1), изготовленные при помощи 3D-печати, для скрининга большого набора кристаллических продуктов в зависимости от природы реагентов и их соотношения при идентичных условиях синтеза. Тестирование таких многолуночных автоклавов в сольвотермальном синтезе хорошо известного цинк-содержащего МОКП MOF-5 в присутствии ряда дополнительных органических линкеров, встречающихся в других МОКП и ранее для этих целей не применяемых, позволило нам получить серию как хорошо известных, так и новых гетеролептических МОКП (Рис. 1).

Предложенный подход к параллельному сольвотермальному синтезу гетеролептических МОКП открывает широкие возможности для получения большого количества новых представителей данного уникального класса кристаллических материалов путем сканирования «многомерного химического пространства» для широко ряда органических лигандов или солей металлов.

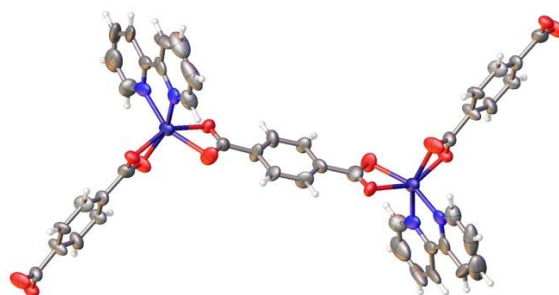


Рис. 1. Автоклав из полипропилена (слева) и фрагмент нового гетеролептического МОКП (справа).

Список литературы

- [1] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe and O.M. Yaghi, *Science*, **2013**, 341, 974.
- [2] P.J. Kitson, R.J. Marshall, D. Long, R.S. Forgan and L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 12723.
- [3] A.J. Florence, A. Johnston, F. Fernandes, N. Shankland and K. Shankland, *J. Appl. Cryst.*, **2006**, 39, 922.

Подпись докладчика:

/П.В. Примаков/

Подпись руководителя(ей):

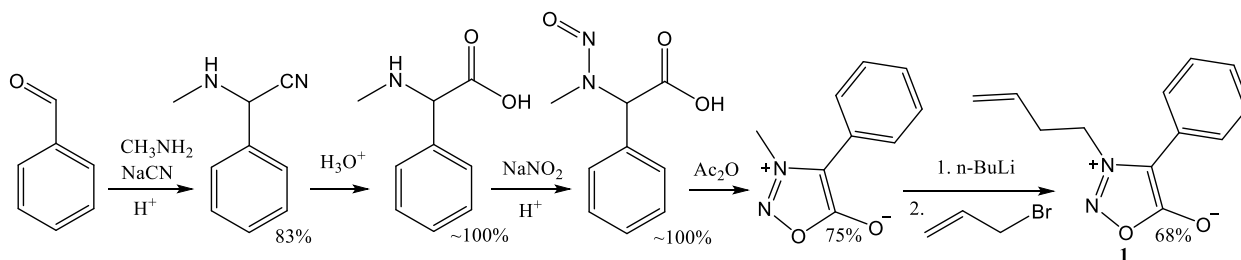
/д.х.н. Ю.В. Нелюбина/

Силоксаны, содержащие сиднонильные заместители

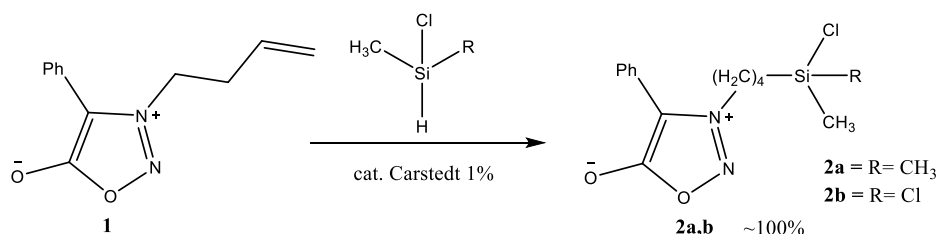
РОЙТМАН Софья Андреевна

Российский химико-технологический университет им. Менделеева, II курс бакалавриата
Лаборатория кремнийорганических соединений ИНЭОС РАН

Научное исследование направлено на синтез новых кремнийорганических полимеров, содержащих в своей структуре мезоионные гетероциклические фрагменты – сидноны (ПОС-М). Сидноны имеют уникальное электронное строение, необычные физико-химические свойства и обладают широким спектром биологической активности. Введение их в структуру полиорганосилоксанов может существенно изменить физико-механические свойства кремнийорганических полимеров и расширить область их применения [1]. К сожалению, на сегодняшний день ряд доступных силоксанов, содержащих сиднонильные (Syd) заместители, необходимых для синтеза ПОС-М ограничен лишь несколькими примерами. Для расширения круга доступных мономеров, содержащих сиднонильный фрагмент, было решено использовать реакцию гидросилилирования сиднонов, содержащих двойную связь в боковых заместителях. Использованный в настоящем исследовании 3-(Бут-4-ен)-4-фенилсиднон **1** был синтезирован по схеме:



Наличие атомов хлора в качестве заместителей у атома Si в гидридах кремния существенно повышает реакционную способность последних в реакциях гидросилилирования. Вследствие этого, в качестве гидридной компоненты в реакциях гидросилилирования были использованы диметилхлор- и метилдихлорсиланы. В качестве катализатора применяли платиновый катализатор Карстеда. Реакция гидросилилирования **1** протекает практически количественно при комнатной температуре в течении нескольких часов с селективным образованием единственного региоизомера **2a,b**:



Показано, что при гидролизе хлорсилана **2a** образуется дисилоксан $[Me_2SydSi]_n$, использование которого в реакциях поликонденсации позволит получить новые ПОС-М.

1. Грант РФФИ № 19-03-00333 Черепанов И.А. ИНЭОС РАН. «Синтез новых кремнийорганических полимеров, содержащих в своей структуре мезоионные гетероциклы (сидноны)»]

Автор :

Научный руководитель :

/ Ройтман С.А. /

/к.х.н., с.н.с. Черепанов И.А./

/ к.х.н., с.н.с. Транкина Е.С./

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОННЫХ ПАР $[(tBu)XCY)Pd(OC)M(CO)_2L]$ С МАЛЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Седлова Дарья Вадимовна

Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 3 курс
Лаборатория гидридов металлов (№119)

Перенос протона с участием гидридов переходных металлов, а также гетеролитический разрыв молекулы водорода являются важными стадиями стехиометрических реакций и многих каталитических процессов. В качестве интермедиатов этих процессов образуются водородно-связанные комплексы различных типов, которые способны направлять ход реакции и стабилизировать или дестабилизировать образующиеся продукты. На реакционную способность гидридов переходных металлов сильное влияние оказывает лигандное окружение, поэтому в реакциях переноса протона они могут проявлять свойства, как кислот, так и оснований [1, 2]. Взаимодействие основного пинцетного гидрида палладия $(tBu)PCP)PdH$ с кислотным гидридом $CrW(CO)_3H$ приводит к образованию биметаллической ионной пары $(tBu)PCP)Pd(OC)W(CO)_2$, которая, в свою очередь, была успешно использована в реакциях каталитического дегидрирования амин-боранов (Me_2NHBH_3 , $tBuNH_2BH$) [3, 4].

В рамках данной работы была синтезирована серия новых биметаллических ионных пар $(tBu)XCY)Pd(OC)M(CO)_2Cr$, ($X, Y = CH_2, O$; $M = W, Mo$) и исследовано их взаимодействие с малыми молекулами ($H_2, CO_2, HCOOH$) методами ИК (ν_{CO}, ν_{MH}) и ЯМР ($^1H, ^{31}P$) спектроскопии в широком температурном диапазоне (рис. 1). Спектральное исследование позволило установить строение интермедиатов и продуктов взаимодействия биметаллических комплексов с малыми молекулами и предложить возможный механизм реакций. Также была показана возможность использования биметаллических комплексов в качестве катализаторов разложения $HCOOH$. Кинетическое исследование этого процесса в каталитических условиях проводилось спектральными и волнометрическими методами. Полученные данные позволили оценить каталитическую активность биметаллических комплексов и выявить влияние природы пинцетного лиганда.

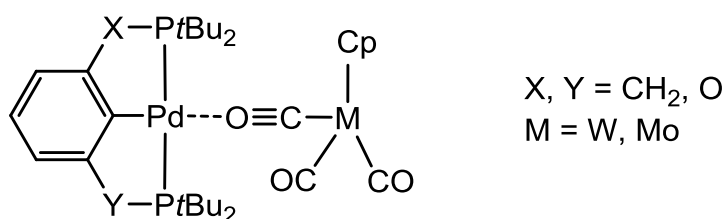


Рисунок 1.

Список литературы

- [1] Levina V.A., Rossin A., Belkova N.V., Chierotti M.R., Epstein L.M., Filippov O.A., Gobetto R., Gonsalvi L., Lledós A., Shubina E.S., Zanobini P., Peruzzini M., *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2011**, 50, 1367-1370.
- [2] Belkova N.V., Filippov O.A., Shubina E.S., *Chem. Eur. J.* **2018**, 24(7), 1464-1470
- [3] Osipova E.S., Belkova N.V., Epstein L.M., Filippov O.A., Kirkina V.A., Titova E.M., Rossin A., Peruzzini M., Shubina E.S. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 1415-1424
- [4] Osipova E.S., Gulyaeva E.S., Gutsul E.I., Kirkina V.A., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Rossin A., Peruzzini M., Epstein L.M., Belkova N.V., Filippov O.A., Shubina E.S., *Chem.Sci.* **2021**, 12, 3682-3692

Подпись докладчика:

/Д.В. Седлова/

Подпись руководителя:

/К.х.н., н.с. Е.С.Осипова/

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ ХИТОЗАНОМ В РАСТВОРАХ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ CO₂

Стамер Катерина Станиславовна

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 4 курс
Лаборатория Физической Химии Полимеров (311)

Металлические наночастицы меди (МНЧ) являются перспективным антимикробным препаратом благодаря своей высокой активности против ряда патогенов [1]. В связи с этим задача стабилизации наночастиц при синтезе, для предотвращения их агрегации в кластеры, является весьма актуальной проблемой.

Хитозан имеет большое количество свободных аминогрупп, что позволяет использовать его в качестве эффективного стабилизатора для наночастиц металлов, кроме того он нетоксичен, биосовместим и обладает антимикробной активностью. Известны различные способы синтеза наночастиц в кислых, водных растворах хитозана с использованием дополнительных восстановителей и стабилизаторов, которые могут быть токсичными для окружающей среды, а также их остатки в изделии могут вызывать аллергическую реакцию у человека [2]. В данной работе в качестве полностью биосовместимого и самонейтрализующегося при декомпрессии растворителя хитозана использовалась двухфазная система H₂O/CO₂, обладающая дополнительными бактерицидными свойствами [3].

Мы впервые предлагаем рассмотреть использование хитозана, растворенного в угольной кислоте, для стабилизации и восстановления наночастиц меди.

Механические свойства гелей (Рис.1) были исследованы посредством реологии. Было обнаружено типичное поведение для эластичного полимерного геля. Образование металлических наночастиц также было подтверждено посредством УФ-спектрокопии, зарегистрировавшей пик ППП на 653 нм. Отдельно была исследована зависимость положения и интенсивности пика ППП от времени восстановления наночастиц хитозаном. Способность хитозана стабилизировать мелкие сферические частицы была продемонстрирована с помощью ПЭМ. Размер наночастиц был рассчитан после обработки микрофотографий ПЭМ и оказался равным примерно 2 нм.



Рис. 1. Гидрогель хитозан-медь

Список литературы

- [1] Manikandan A., Sathiyabama M., *J Nanomed Nanotechnol*, **2015**, 6: 251.
- [2] Wuethrich B., *Allergology*, **2011**, 34(8), 427–436.
- [3] Garcia-Gonzalez L., Geeraer A. H., Spilimbergo S., Elst K., Van Ginneken L., Debevere J., Van Impe J.F., Devlieghere F., *Int. J. Food Microbiol.*, **2007**, 117(1), 1–28.

Благодарность

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (грант № 19-03-00348-а).

Подпись докладчика:

/К.С. Стамер/

Подписи руководителей:

/инж.-иссл., к. ф.-м. наук М. А. Пигалёва/
/м. н. с. А.А. Пестрикова/

РАЗРАБОТКА НАНОКОЛЛОИДНЫХ ЧЕРНИЛ НА ОСНОВЕ ЭТИЛМЕТАКРИЛАТА ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ

Стаценко Татьяна Геннадьевна
Университет ИТМО, 2 курс магистратуры
Лаборатория гетероцепных полимеров (№302)

Данная работа направлена на создание оптически активных структур методами 3D печати на основе латексных наночастиц (НЧ). Напечатанные покрытия могут быть применены для защиты от подделок. Новизна данной работы состоит в получении нового типа чернил для 3D печати на основе положительно и отрицательно заряженных латексов.

НЧ были синтезированы эмульсионной полимеризацией этилметакрилата с варьированием природы инициатора и поверхностно-активного вещества для контроля заряда НЧ. Полученные чернила за счет включения красителей-модификаторов в их структуру флуоресцентных красителей на основе антрацена (синий) и флуоресцеина (зеленый) способны излучать свет при облучении длиной волны 380 нм и 480 нм, соответственно.

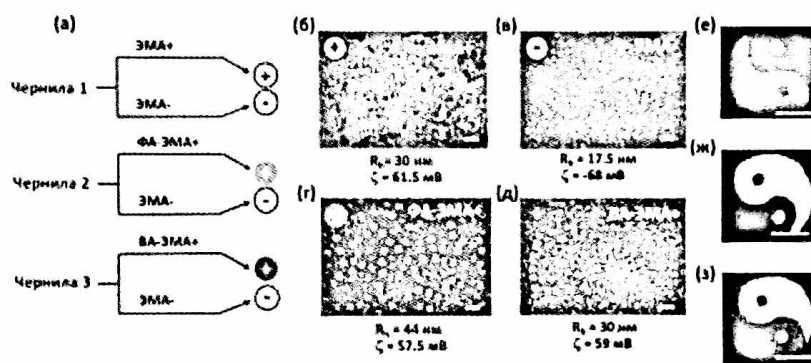


Рисунок 1 – (а) Схема приготовления чернил из разноимённо заряженных латексных НЧ, (б-д) СЭМ-изображения латексных НЧ (масштабный отрезок соответствует 200 нм), (е) изображение Инь и Ян при облучении длиной волны 380 нм; (в) 480 нм; (г) объединенное изображение Инь и Ян (масштабный отрезок соответствует 1 см)

Показано, что соотношение положительных и отрицательных НЧ, необходимых для образования геля, зависит от размера частиц и их дзета-потенциала. комбинируя в одном изображении разные чернила (с красителем и без), были напечатаны изображения, которые можно было увидеть только при возбуждении, соответствующем длине волны красителя.

Таким образом, получены нанокolloидные чернила на основе разноименно заряженных латексов, изучены условия гелеобразования, оптимизированы и исследованы реологические характеристики, установлено, что полученные чернила способны к самовосстановлению. С помощью 3D-печати получены оптически активные структуры, изучены механические и оптические свойства напечатанных структур. Способность чернил к разжижению при сдвиге и быстрому восстановлению вязкости после напряжения сдвига, открывает большие перспективы для их применения в 3D-печати.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-79-20113).

Подпись докладчика:

Подпись руководителя(ей):

/Т.Г. Стаценко/
/к.х.н., доц. А.В. Полежаев/
/к.х.н., с.н.с. С.М. Морозова/

СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОБРАТИМЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С АЛКИЛФЕРРОЦЕНИЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

СУХОВА Екатерина Алексеевна

МИРЭА - Российский технологический университет, 4 курс бакалавриата
Лаборатория макромолекулярной химии (301) ИХЭОС РАН

Металлоорганические дендримеры находят широкое применение в качестве молекулярных батарей, сенсоров ионов, в электрокатализе и других областях науки благодаря большому числу равнозначных между собой редокс-центров.

Синтезированные ранее ферроценилсодержащие пиридилфениленовые дендримеры [1, 2] показали квазиобратимый характер течения редокс-процесса, что существенно затрудняет их использование для детектирования ионов. С целью улучшения электрохимической обратимости в настоящей работе предложен синтез дендримеров с гибкими алкилферроценильными фрагментами на периферии, которые способствуют быстрому переносу электронов. С помощью реакции азид-алкинового циклоприсоединения были получены дендримеры I и II генерации с 6 и 11 метиленовыми цепочками, с выходами 70-80 % (схема 1).

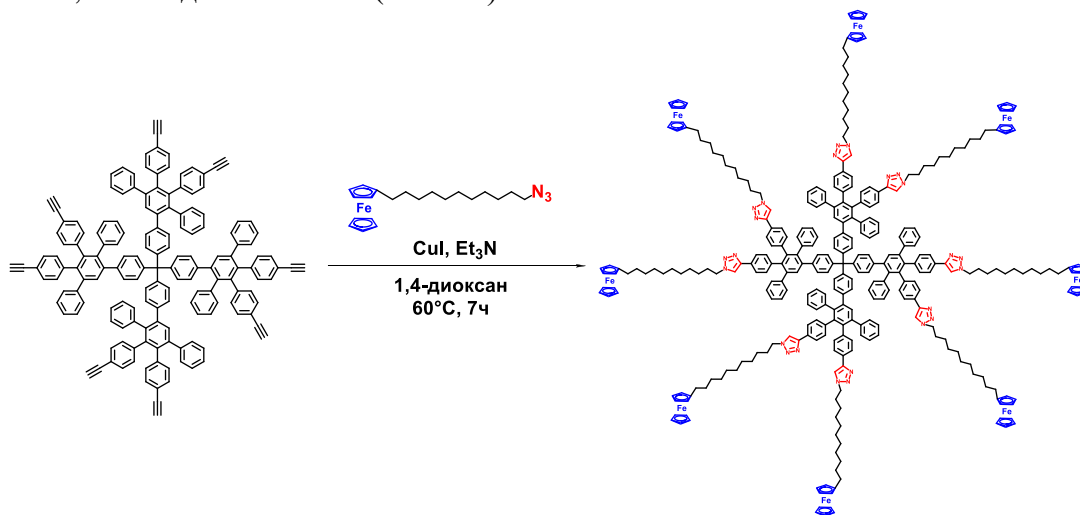


Схема 1. Синтез дендримера с ферроценовыми группами

Электрохимические свойства дендримеров были исследованы с помощью циклической вольтамперометрии. Значения ΔE_p составили 63-73 мВ, что говорит об электрохимически обратимом поведении редокс-системы. Кроме того, был получен модифицированный электрод, который можно многократно использовать для детектирования различных ионов.

Список литературы

- [1] Serkova E. S., Chamkin A. A., Boldyrev K. L., Novikov V. V., Peregudov A. S., Shifrina Z. B. Synthesis and electrochemical behaviour of rigid ferrocenyl-terminated pyridylphenylene dendrimers, *Polymer*, **2019**, *173*, 34-42.
- [2] Serkova E. S., Chamkin A. A., Boldyrev K. L., Shifrina Z. B. "Click" Synthesis and Electrochemical Behavior of Ferrocenyl-Terminated Pyridylphenylene Dendrimers, *Macromolecules*, **2020**, *53* (7), 2735-2743.

Подпись докладчика:

/Е. А. Сухова/

Подпись руководителей:

/д. х. н. З. Б. Шифрина/
/м. н. с. Е. С. Чамкина/

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФУРАНОВ

Титов Константин Олегович

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 2 курс

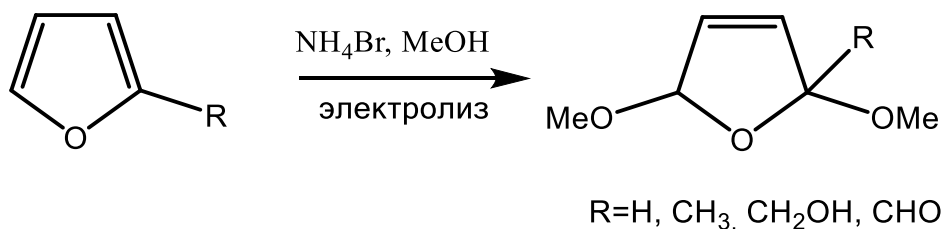
Центр исследования строения молекул (№209)

В наше время общество и окружающая среда замечают негативное влияние роста потребления невозобновляемых топливных ресурсов, и, как следствие, многие химические методы становятся невыгодными и экологически опасными. Один из вариантов «зелёного» решения этой проблемы заключается в использовании альтернативных сырьевых источников. Потенциал применения биомассы для химической промышленности велик, так как основными продуктами конверсии являются производные фурана. Сами по себе производные фурана являются крупнотоннажными химическими соединениями, но их производные – замещённые 2,5-дигидрофураны (2,5-ДФ) – зарекомендовали себя в качестве строительных блоков в тонком органическом синтезе, химии полимеров и биологически активных веществ. Ранее для их синтеза использовались либо реакция метатезиса, где применяется дорогой катализатор Граббса, либо высокотоксичный бром. Мы предлагаем альтернативный зелёный способ 2,5-ДФ – электрохимическое метоксилирование.

В данной работе на примере фурана и его производных: 2-метилфурана, фурфурилового спирта, фурфуурола – исследуется зависимость выхода, соотношения получаемой таким образом серии дизамещённых 2,5-ДФ от заместителей, природы нуклеофила и параметров электролиза.

В качестве модельной реакции предполагалось использовать известные синтетические методы. Так, 2,5-диметокси-2,5-дигидрофураны были получены при электрохимическом окислении производных фурана в метаноле с добавлением нетоксичного тетрабутиламмония бромида при охлаждении реакционной массы до -20°C (Схема 1). Электросинтез реализован в неразделенной ячейке с графитовыми электродами с выставленной силой тока $I = 200\text{mA}$. По данным ГХ-масс спектроскопии и спектроскопии ЯМР, за час электролиза в указанных условиях наблюдалась полная конверсия исходного фурана.

Схема 1.



Список литературы

- [1] [Jerry A. Hirsch, Alex J. Szur. The hydrolysis of α,α' -dimethoxydihydrofurans. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **1972**, vol. 9, p. 523,524,527]
- [2] [K. Yu. Novitskii, Yu. K. Yuriev, V. N. Zhingareva, E. F. Egorova. The synthesis of symmetric 3,4-bis(dialkylaminomethyl)-furans. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1963**, 148, 856]
- [3] [K. Yu. Novitskii, et al. Issledovanie v raydu furana, 33. Reaktsiya 3,4-bis(galogenmetil) furanov s tsianidami metallov. *Zh. Obshch. Khim.*, **1964**, 34, 2568]

Подпись докладчика:

/К.О. Титов/

Подпись руководителя(ей):

/к.х.н Т.М. Алиев/

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОРГАНОЕВРОПИЙ(ДИЭТОКСИ)СИЛОКСАНОВ

Чалый Василий Антонович

*Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования*

*«Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»
2 курс*

Лаборатория кремнийорганических соединений (304)

Металлоорганосилоксаны (МОС) – обширный класс соединений, молекулы которых содержат силоксановые Si-O и металлосилоксановые группировки Si-O-M, где M – металл. Представители этого класса включают как индивидуальные, так и полимерные МОС. Обладая уникальными свойствами [1], эти соединения представляют собой значительный теоретический и практический интерес, благодаря чему развитие химии МОС не утихает с начала 50-х годов прошлого века по сей день.

В свою очередь, современное материаловедение и поиск функциональных материалов с заданными специфическими свойствами (например, термостойкой керамики и нанокomпозиционных материалов с необычными электрофизическими, нелинейно-оптическими и др. свойствами) требует поиска новых подходов к синтезу как уже известных, так и не описанных ранее МОС.

Настоящая работа заключалась в получении новых полифункциональных органоευропей(диэтокс)илоксанов. Синтез этих соединений осуществляли взаимодействием солей Реброва [2] с безводным хлоридом европия (III) согласно схеме:

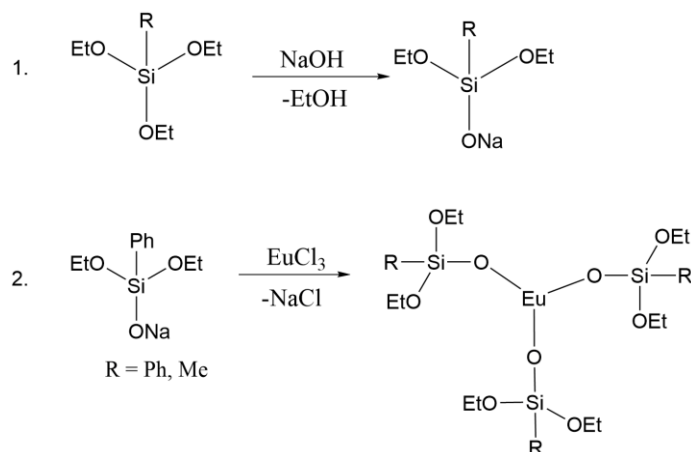


Схема синтеза органоευропей(диэтокс)илоксанов

В результате получены и охарактеризованы новые европейсодержащие функциональные МОС. Эти соединения на наш взгляд, являются перспективными термостабилизирующими и люминесцентными добавками для полимерных покрытий.

Список литературы

- [1]. Levitsky, M. M., Zavin, B. G., & Bilyachenko, A. N. Chemistry of metallasiloxanes. Current trends and new concepts. // Russian Chemical Reviews. 2007. 76(9), 847–866. doi:10.1070/rc2007v076n09abeh003691
- [2]. E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov. Monosodiumoxyorganoalkoxysilanes: synthesis and properties. // Heteroatom Chem. 2006. V.17, №6, 514-541. doi:10.1002/hc.20280

Подпись докладчика:

/В. А Чалый/

Подпись руководителя(ей):

/к.х.н. н.с. Н. В. Польщикова/

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭПОКСИУРЕТАНСОДЕРЖАЩИХ ИЗОЦИАНУРАТОВ

ШИШКИНСКАЯ Вероника Александровна

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

Лаборатория полимерных материалов (№313)

В данной работе рассмотрены свойства полимерных композитов на основе полиэпоксидуретансодержащих изоциануратов (ПЭИЦ). Были исследованы образцы связующего и образцы композитов, наполненные нанокремнеземом в количестве 5 мас. % (ПЭИЦ-НУ), стеклотканью – 17 мас. % (ПЭИЦ-СТ) и углетканью – 21 мас. % (ПЭИЦ-УГЛ) [1]. На основании полученных данных сделаны выводы о влиянии выбранных наполнителей на свойства композитов.

Показанная на рисунке 1 зависимость модуля сжатия $E_{сж}$ от содержания наполнителей (W , мас. %) оказывается выше на ~18 % у образцов ПЭИЦ-НУ и более чем на 25 % у ПЭИЦ-СТ и ПЭИЦ-УГЛ. На рисунке 2 приведена зависимость ударной вязкости A от содержания и типа наполнителей для рассматриваемых образцов. Величины A образцов композитов, содержащих стекло- или углеткань, практически в 3 раза превосходят A для образцов ПЭИЦ и ПЭИЦ-НУ.

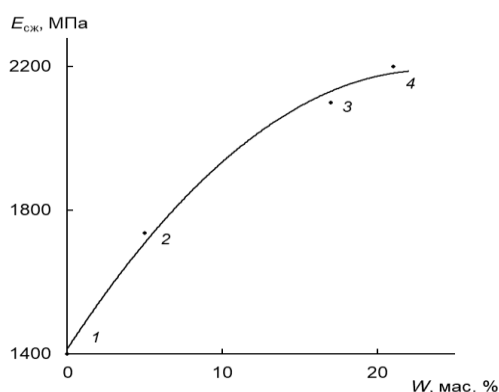


Рис. 1. Зависимость модуля упругости при сжатии от типа и содержания наполнителя: 1 – образец ПЭИЦ, 2 – образец ПЭИЦ-НУ, 3 – образец ПЭИЦ-СТ, 4 – образец ПЭИЦ-УГЛ

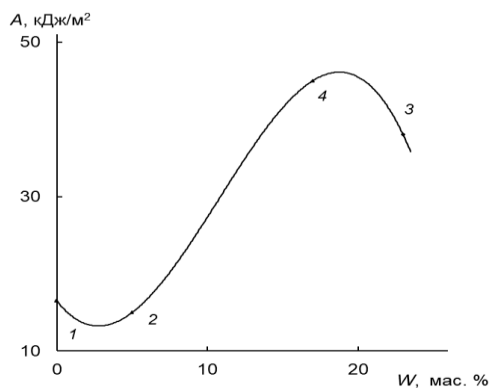


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости от содержания наполнителя: 1 – образец ПЭИЦ, 2 – образец ПЭИЦ-НУ, 3 – образец ПЭИЦ-СТ, 4 – образец ПЭИЦ-УГЛ

Таким образом, наполнение ПЭИЦ нанокремнеземом, стекло- и углетканями является эффективным в следствие улучшения физико-механических характеристик получаемого материала [2]. Введение данных наполнителей приводит к значительному улучшению ударной вязкости и модуля упругости при сжатии.

Список литературы

- [1] Лучкина Л.В., Синтез, структура и свойства полиизоциануратных и полиуретанизоциануратных градиентных полимерных материалов: дис. ... докт. хим. наук, М., 2006, 384 с.
- [2] Лучкина Л.В. Аскадский А.А., Афоничева О.В., Синтез, структура и свойства армированных полимерных материалов на основе полиуретанизоциануратов // *Высокомолек. соед. Б*, 2006, 48 (9), 1725-1729.

Подпись докладчика:

/В.А. Шишкинская/

Подпись руководителей:

/к.х.н., с.н.с. М.Д. Кеймах/

/д.х.н., профессор А.А. Аскадский/

ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, НАНЕСЕННЫЕ НА ВОЛОКНА ХЛОПКА ИЗ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Шуневич Валентина Александровна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
физический факультет, Москва, Россия, 4 курс
Лаборатория физической химии полимеров (311)

Данная работа направлена на исследование покрытий, созданных на основе кремнийорганических полимеров и олигомеров, наносимых на текстильный материал из растворов в сверхкритическом CO_2 . Гидрофобные покрытия несут в себе огромный потенциал для развития многих отраслей, например медицины и авиации. Гидрофобизация материалов также позволяет решить проблему коррозии металлов и сплавов. Одно из основных применений - создание покрытия на тканях, которая обеспечивает ей гидрофобность, а также незагрязняемость, что особенно важно при создании рабочей одежды [1].

В эксперименте было произведено осаждение полиметилгидросилоксана (ПМГС) на хлопковую ткань из сверхкритического диоксида углерода, выступающего в роли растворителя. В качестве катализатора был использован дибутил дилаурат олова. Образцы различаются между собой массовой долей осаждаемого ПМГС и количеством катализатора, используемого при осаждении.

Для оценки гидрофобности полученных образцов проводятся следующие исследования: измерение динамики краевого угла смачивания капли воды с поверхностью, стандартный тест ААТСС № 22 - спрей-тест, в котором в контакт с водой приходит относительно большая площадь образца [2]. В отличие от измерений контактного угла, результаты данного теста позволяют делать качественные выводы о равномерности гидрофобных свойств в образце. Морфология покрытия изучается методом сканирующей электронной микроскопии. Те же исследования проводятся для образцов, подвергшихся ресурсным испытаниям.

Работа позволит изучить закономерности формирования гидрофобного покрытия на основе кремнийорганических соединений, а также определить оптимальные соотношения между сшивающим агентом и гидрофобизирующим полимером.

Список литературы

1. Л. Н. Никитин, М. О. Галлямов, Э. Е. Саид-Галиев, А. Р. Хохлов, В. М. Бужник. *Рос. хим. ж.*, **2008**, LII (3), 56 - 65.
2. *Water Repellency : Spray Test // Notes*. **2006**, 2005–2007.

Подпись докладчика:



/В. А. Шуневич/

Подпись руководителя(ей):

/к.ф.-м.н. И.В.Эльманович/

Полифункциональные лантанид-содержащие силсесквиоксаны: синтез, структура и свойства

ЭЛИЗБАРЯН Илья Гайкович

Российский Университет Дружбы Народов, 3 курс

Лаборатория гидридов металлов ИНЭОС (№ 119)

Полиядерные соединения на основе ионов лантаноидов привлекают большое внимание научных групп благодаря своим исключительным оптическим и магнитным свойствам. С одной стороны, фотофизические свойства таких соединений перспективны для разработки новых типов дисплеев, сенсоров, люминесцентных иммуноанализаторов и др. [1]. С другой стороны, проявление такими объектами свойств одномолекулярных магнитов (SMM), демонстрирующих замедленную релаксацию намагниченности при температурах, превышающих температуру жидкого азота, делает комплексы лантанидов чрезвычайно интересными в качестве единиц памяти для будущих приложений в спинтронике [2]. Удивительно, но количество работ, посвященных полиядерным силсесквиоксановым архитектурам, содержащих ионы Ln^{3+} остаётся очень ограниченным. В представляемой работе обсуждается синтез и исследование оптических и магнитных свойств новых четырехъядерных лантанид-содержащих силсесквиоксанов на основе ионов Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , а также гетерометаллического комплекса Y^{3+} / Dy^{3+} .

Синтез полиядерных силсесквиоксанов на основе лантанидов был выполнен с использованием двухстадийной реакции, включающей *in situ* образование фенилсилоксанолятных $[PhSi(O)ONa]_x$ интермедиатов и обменную реакцию с нитратами лантанидов и четверичными солями (Et_4NCl или Ph_4PCl). При кристаллизации продуктов реакции из смеси ацетонитрил / этанол были получены монокристаллы тетраядерных европий- и тербий- и диспрозий-содержащих силсесквиоксанов (рисунок 1). Их строение установлено РСИ. Были изучены люминесцентные и магнитные свойства полученных соединений. Эта работа открывает большие перспективы для создания нового семейства многофункциональных силсесквиоксанов.

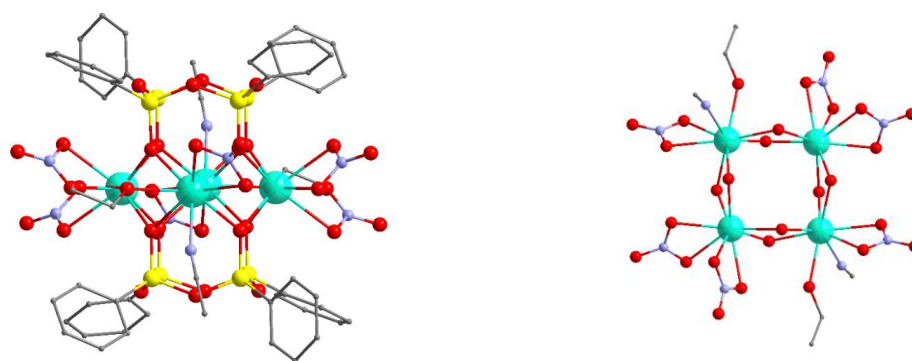


Рисунок 1. Молекулярная структура Ln^{3+} -содержащего силсесквиоксана (слева); фрагмент $(LnO_2)_4$ (справа). Цветовой код: голубой, Ln^{3+} ; желтый, Si; красный, O; синий, N, серый C.

Список литературы

[1] Bünzli J.-C.G., Piguet C. // *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 1048 – 1077.

[2] Layfield R.A., Murugesu M., // Wiley - VCH, Weinheim, **2015**.

Работа выполнена при поддержке программы PRC2287 Premium 2019–2021

Подпись докладчика:

Подпись руководителя:

/И.Г. Элизбарян/
/к.х.н., А.Н. Кулакова/