

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук

МАТЕРИАЛЫ
конференции-аттестации «Веснянка-2015»
30 марта - 02 апреля



«Школа аспиранта и студента» им. А.Н. Несмеянова
Учебная конференция-аттестация «Веснянка-2015»
состоится в БКЗ с 30 марта по 2 апреля

ОТКРЫТИЕ
30 МАРТА В 10 ЧАСОВ

<u>ФХ</u>	<u>ВМС</u>
30 марта - 14 часов	31 марта - 15 часов
	02 апреля - 10 часов
<u>ХЭОС</u>	<u>ОБОХ</u>
31 марта - 10 часов	01 апреля - 10 часов
01 апреля - 15 часов	02 апреля - 15 часов

Сборник тезисов и расписание заседаний находятся на сайте в разделе «Новости»

Приглашаются все заинтересованные!

МОСКВА 2015

Содержание

Расписание конференции.....	iv
Тезисы докладов участников	
Секция «Химия элементоорганических соединений»	
С.А. Ануфриев. Синтез новых функциональных производных нидо-карборана	02
А.О. Белова. Катионные рода- и иридакарбораны [(7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁)M(C ₆ H ₆)] ⁺ : синтез и каталитическая активность	04
Е.Ю. Ковалева. Синтез фосфорилированных алленовых спиртов и их химические превращения с нуклеофильными реагентами	06
Е.В. Прохорова. (α-Ферроценилалкил)карбонаты: получение, устойчивость, реакционная способность	08
Я.С. Синопальникова. Изучение поведения ареновых аминокминофосфоратных комплексов рутения в растворе и их координации с лигандами	10
М.А. Топчий. Синтез фторсодержащих несимметричных имидазольевых лигандов и металлокомплексов на их основе.....	12
Е.А. Трифонова. Синтез и каталитическая активность циклогексадиенильных комплексов рутения (предзащита)	14
А.А. Чамкин. Ареновые комплексы железа с инденильным лигандом: синтез и реакции обмена арена	16
Н.В. Швыдкий. Синтез циклобутадиеновых комплексов родия.....	18
И.Е. Ягафарова. Металлокарбеноидная СН-функционализация ароматических соединений	20
А.И. Ялымов. Синтез азотсодержащих производных кремнийорганических соединений	22
Секция «Органическая и биоорганическая химия»	
Т.М. Алиев. Фотоциклизация моно- и бисстириловых производных гетероциклов.....	25
О.И. Афанасьев. Прямое атом-экономное восстановительное аминирование	27
Е.В. Беляева. Фторсодержащие порфирины. Синтез, оптические и биологические свойства	29
А.Н. Бурдина. Пептид, выделенный из укропа пахучего <i>Anethum graveolens</i> L., как стимулятор роста растений	31
М.А. Захарко. Синтез и оптические свойства бисхромофорных систем на основе производных нафталимида и бактериохлорина	33

<i>Д.В. Озолин. Получение оптически активных гетероциклических соединений и фосфонатов путем металлокомплексного асимметрического гидрирования с участием лигандов фосфитного типа (предзащита)</i>	35
<i>А.О. Роцин. Активный пептид, выделенный из луковиц лука репчатого Allium sera L.</i>	37
<i>Ю.А. Рулев. Хиральные селеновые комплексы как катализаторы утилизации диоксида углерода</i>	39
<i>Ю.В. Самойличенко. Хиральные полиолы на основе структуры БИНОЛа как катализаторы асимметрических реакций (предзащита)</i>	41
<i>Р.М. Тихов. Синтез бN-замещенных 6-амино-2,3-дигидропиридин-4-(ти)онов из гомоаллиламинов посредством новых енолятных перегруппировок</i>	43
<i>Н.З. Ягафаров. Новый подход к реакциям восстановительного аминирования и СН-алкилирования</i>	45
Секция «Высокомолекулярные соединения»	
<i>А.А. Анисимов. Силоксановые полимеры необычной архитектуры</i>	48
<i>Б.А. Байминов. Термостабильные полиимидные покрытия для оптических световодов</i>	50
<i>К.А. Бовальдинова. Адгезионные свойства комплексов поли-(N-изопропилакрил-амида) с олигомерным полиэтиленгликолем</i>	52
<i>С.И. Дайнеко. Некоторые особенности синтеза алифатических поликарбонатов в отсутствие органического растворителя в условиях гетерогенного катализа</i>	54
<i>К.М. Имельбаева. Комплексы липосом, содержащих липид-«переключатель», с поликатионными звездообразными полимерами</i>	56
<i>К.И. Лубенцова. Получение и исследование физико-химических свойств композитных сорбентов на основе полистирольных матриц с нанодисперсными оксидами железа (предзащита)</i>	58
<i>С.М. Морозова. Полимерные аналоги ионных жидкостей на основе конденсационных полимеров</i>	60
<i>И.А. Родионов. Исследование структуры и свойств макропористых криогелей на основе химически сшитого сывороточного альбумина</i>	62
<i>С.А. Сорокина. Влияние катионных пиридилфениленовых дендримеров на амилоидную агрегацию прионного белка</i>	64
<i>К.Е. Чекуров. Синтез диблок-сополимеров стирола и метилметакрилата и исследование морфологии пленок на их основе</i>	66
Секция «Физическая химия»	
<i>И.С. Арзуманян. Атомно-силовая микроскопия кислых фосфатаз дрожжей: от сравнения свойств к новым функциям</i>	69

<i>А.И. Исаченко. Комплексы железа и никеля с полипиридиновыми лигандами как электрокатализаторы получения молекулярного водорода</i>	71
<i>А.Ю. Лебедева Супрамолекулярные комплексы бисстириловых красителей</i>	73
<i>Е.С. Осипова. Взаимодействие гидридов вольфрама $LW(CO)_3H$ ($L=Cp, Tp$) с пинцетным гидридом палладия (PCP)PdH</i>	75

Расписание конференции

30 марта, понедельник

10:00 Открытие конференции

Е.А. Трифонова. Синтез и каталитическая активность циклогексадиенильных комплексов рутения (предзащита)

Ю.В. Самойличенко. Хиральные полиолы на основе структуры БИНОЛа как катализаторы асимметрических реакций (предзащита)

С.А. Сорокина. Влияние катионных пиридилфениленовых дендримеров на амилоидную агрегацию прионного белка

Содоклад – Т.М. Алиев

14:00 Секция «Физическая химия»

И.С. Арзуманян. Атомно-силовая микроскопия кислых фосфатаз дрожжей: от сравнения свойств к новым функциям

Содоклад – Н.З. Ягафаров

А.И. Исаченко. Комплексы железа и никеля с полипиридиновыми лигандами как электрокатализаторы получения молекулярного водорода

Содоклад – А.А. Чамкин

А.Ю. Лебедева. Супрамолекулярные комплексы бисстириловых красителей

Содоклад – К.М. Имельбаева

Е.С. Осипова. Взаимодействие гидридов вольфрама $LW(CO)_3H$ ($L=Cp, Tp$) с пинцетным гидридом палладия (PCP)PdH

Содоклад – М.А. Топчий

31 марта, вторник

10:00 Секция «Химия элементоорганических соединений»

С.А. Ануфриев. Синтез новых функциональных производных нидо-карборана
Содоклад – И.А. Родионов

Н.В. Швыдкий. Синтез циклобутадиеновых комплексов родия
Содоклад – И.Е. Ягафарова

А.А. Чамкин. Ареновые комплексы железа с инденильным лигандом: синтез и реакции обмена арена
Содоклад – Ю.А. Рулев

Е.В. Прохорова. (α -Ферроценилалкил)карбонаты: получение, устойчивость, реакционная способность
Содоклад – А.О. Белова

М.А. Топчий. Синтез фторсодержащих несимметричных имидазольевых лигандов и металлокомплексов на их основе
Содоклад – Е.Ю. Ковалева

15:00 Секция «Высокомолекулярные соединения»

К.И. Лубенцова. Получение и исследование физико-химических свойств композитных сорбентов на основе полистирольных матриц с нанодисперсными оксидами железа (предзащита)

А.А. Анисимов. Силоксановые полимеры необычной архитектуры
Содоклад – Е.С. Осипова

К.М. Имельбаева. Комплексы липосом, содержащих липид-«переключатель», с поликатионными звездообразными полимерами
Содоклад – Р.М. Тихов

И.А. Родионов. Исследование структуры и свойств макропористых криогелей на основе химически сшитого сывороточного альбумина
Содоклад – К.Е. Чекуров

К.А. Бовальдинова. Адгезионные свойства комплексов поли-(N-изопропилакриламид) с олигомерным полиэтиленгликолем
Содоклад – И.С. Арзуманян

1 апреля, среда

10:00 Секция «Органическая и биорганическая химия»

Д.В. Озолин. Получение оптически активных гетероциклических соединений и фосфонатов путем металлокомплексного асимметрического гидрирования с участием лигандов фосфитного типа (предзащита)

Т.М. Алиев. Фотоциклизация моно- и бисстириловых производных гетероциклов
Содоклад – А.И. Ялымов

М.А. Захарко. Синтез и оптические свойства бисхромофорных систем на основе производных нафталимида и бактериохлорина
Содоклад – Я.С. Синопальникова

Е.В. Беляева. Фторсодержащие порфирины. Синтез, оптические и биологические свойства
Содоклад – А.О. Роцин

Р.М. Тихов. Синтез бN-замещенных 6-амино-2,3-дигидропиридин-4-(ти)онов из гомоаллиламинов посредством новых енолятных перегруппировок
Содоклад – Б.А. Байминов

15:00 Секция Секция «Химия элементоорганических соединений»

И.Е. Ягафарова. Металлокарбеноидная СН-функционализация ароматических соединений
Содоклад – А.А. Анисимов

Е.Ю. Ковалева. Синтез фосфорилированных алленовых спиртов и их химические превращения с нуклеофильными реагентами
Содоклад – О.И. Афанасьев

Я.С. Синопальникова. Изучение поведения ареновых аминоксифосфоратных комплексов рутения в растворе и их координации с лигандами
Содоклад – Е.В. Прохорова

А.О. Белова. Катионные рода- и иридакарбораны [(7,8-C₂B₉H₁₁)M(C₆H₆)]⁺: синтез и каталитическая активность
Содоклад – А.Ю. Лебедева

А.И. Ялымов. Синтез азотсодержащих производных кремнийорганических соединений
Содоклад – С.А. Сорокина

2 апреля, четверг

10:00 Секция Секция «Высокомолекулярные соединения»

С.М. Морозова. Полимерные аналоги ионных жидкостей на основе конденсационных полимеров

Содоклад – С.А. Ануфриев

Б.А. Байминов. Термостабильные полиимидные покрытия для оптических световодов

Содоклад – М.А. Захарко

К.Е. Чекуров. Синтез диблок-сополимеров стирола и метилметакрилата и исследование морфологии пленок на их основе

Содоклад – А.В. Бурдина

С.И. Дайнеко. Некоторые особенности синтеза алифатических поликарбонатов в отсутствие органического растворителя в условиях гетерогенного катализа

Содоклад – А.И. Исаченко

15:00 Секция «Органическая и биоорганическая химия»

Н.З. Ягафаров. Новый подход к реакциям восстановительного аминирования и СН-алкилирования

Содоклад – Н.В. Швыдкий

О.И. Афанасьев. Прямое атом-экономное восстановительное аминирование

Содоклад – Е.В. Беляева

*А.Н. Бурдина. Пептид, выделенный из укропа пахучего *Anethum graveolens* L., как стимулятор роста растений*

Содоклад – К.А. Бовальдинова

*А.О. Роцин. Активный пептид, выделенный из лукович лука репчатого *Allium sera* L.*

Содоклад – С.И. Дайнеко

Ю.А. Рулев. Хиральные селеновые комплексы как катализаторы утилизации диоксида углерода

Содоклад – С.М. Морозова

***Секция
«Химия элементоорганических
соединений»***

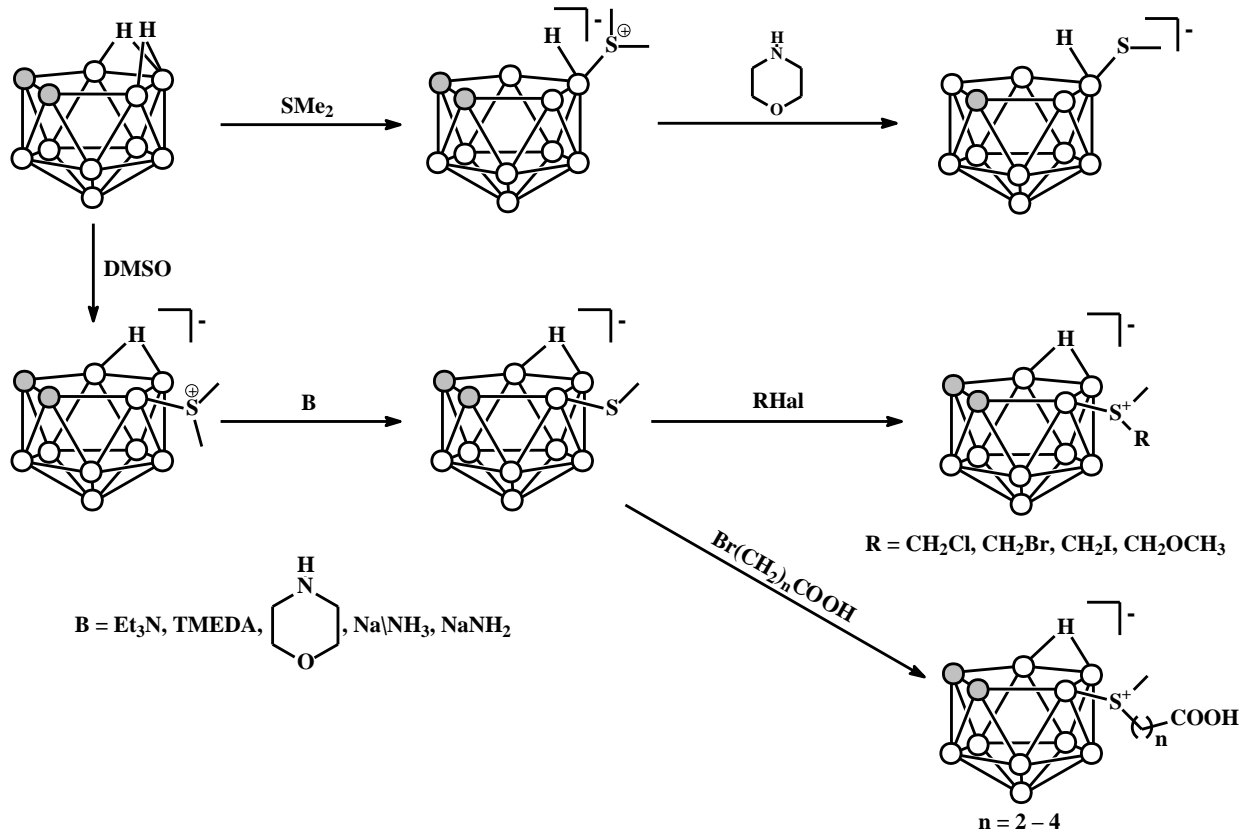
СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИДО-КАРБОРАНА

АНУФРИЕВ Сергей Александрович

аспирант 2-го года

лаборатория Аллюминий- и борорганических соединений

Соединения на основе гидридов бора представляют интерес в различных областях, от фармацевтики до полупроводниковых материалов. Однако для этого требуется разработка методов функционализации борного остова. В настоящей работе мы изучили взаимодействие протонированного *нидо*-карборана $C_2B_9H_{13}$ с двумя серными нуклеофилами: в случае использования диметилсульфида выделен симметричный продукт, замещенный по 10 положению $10-SMe_2-7,8-C_2B_9H_{11}$, в случае диметилсульфоксида — ассиметричный продукт, замещенный по 9 положению $9-SMe_2-7,8-C_2B_9H_{11}$. На примере последнего были изучены реакции деметилирования в различных условиях с различными основаниями. Был предложен синтез карбоновых кислот на основе *нидо*-карборана путем алкилирования $[9-SMe-7,8-C_2B_9H_{11}]^-$ рядом галогензамещенный карбоновых кислот с различной длиной алкильной цепи, а так же синтез ряда других производных $9-S(Me)R-7,8-C_2B_9H_{11}$.



Полученные кислоты планируется ввести в реакцию ацилирования амино-групп производных фенантролина для получения соответствующих замещенных амидов, которые являются потенциальными интеркаляторами ДНК.

Список публикаций:

1. M.V. Zakharova, I.B. Sivaev, S.A. Anufriev, S.V. Timofeev, K. Suponitsky, I. Godovikov and V.I. Bregadze, *Dalton Trans.*, 2014, 43, 5044-5053.

Руководитель: _____

Автор: _____

к.х.н. И.Б.Сиваев

С.А.Ануфриев

24.02.2015

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ НИДО-КАРБОРАНА С ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В РАЗЛИЧНЫХ ПОЛОЖЕНИЯХ

РОДИОНОВ Илья Александрович

аспирант 3-го года

02.00.06 "Высокомолекулярные соединения"

Содоклад к работе Ануфриева Сергея Александровича

Карбораны представляют собой полиэдрические структуры, состоящие из атомов бора и углерода. Благодаря высокой степени делокализации электронной плотности, карбораны являются химически и термически устойчивыми соединениями. Производные карборанов обладают рядом практических применений, среди которых выделяется разработка новых материалов с заранее заданными свойствами, а также синтез соединений для медицинских целей, в частности, для бор нейтрон-захватной терапии (БНЗТ). Производные *нидо*-карборанов представляют большой интерес для медицины в виду их повышенной водорастворимости относительно производных *клозо*-карборана. В связи с этим разработка новых методов получения различных производных *нидо*-карборанов привлекает все большее внимание [1]

Замещенные по различным положениям *нидо*-карбораны могут быть получены несколькими способами, одним из которых является реакция частичной дегградации борного остова икосаэдрического *орто*-карборана с уже введенными заместителями в соответствующие положения. Таким образом могут быть получены производные с заместителями при атомах углерода (7,8-положение), при атомах бора (3,5,6-положение) [1]. На рисунке 1 приведен пример введения заместителей в 5, 6 положение с помощью данного метода [2].

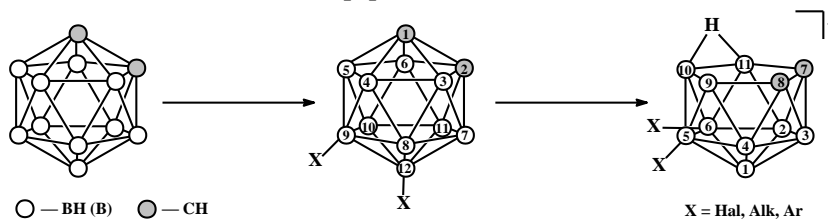


Рисунок 1: Первый метод синтеза производных *нидо*-карборана

Вторым способом является проведение реакции непосредственно с *нидо*-карбораном или его протонированной или депротонированной формой. Таким образом могут быть получены производные с заместителями при боре в 9,10 или 11-положении [1]. На рисунке 2 приведен пример введения заместителя в 10 положение с помощью данного метода [3].

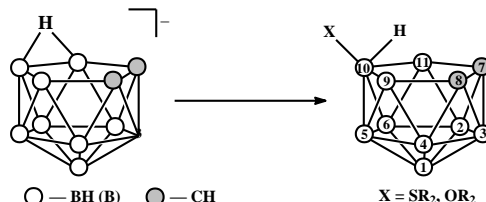


Рисунок 2: Второй метод синтеза производных *нидо*-карборана

Список литературы:

1. Граймс Р., Карбораны, пер. с англ. Захарова В.В., Жигач А.Ф. // М. – 1974. – С. 61-62, 202-206, 222-226.
2. Ануфриев С.А., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И. // Изв. Акад. Наук СССР, Сер. хим. – 2015. – Т. 64. – С. 712-717.
3. Plešek J., Jelínek T. et al // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1993. – Vol. 58 – P. 1534-1547.

Содокладчик:

Основной докладчик:

И.А.Родионов

С.А.Ануфриев

17.03.2015

КАТИОННЫЕ РОДА- И ИРИДАКАРБОРАНЫ [(7,8-C₂V₉H₁₁)M(C₆H₆)]⁺: СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

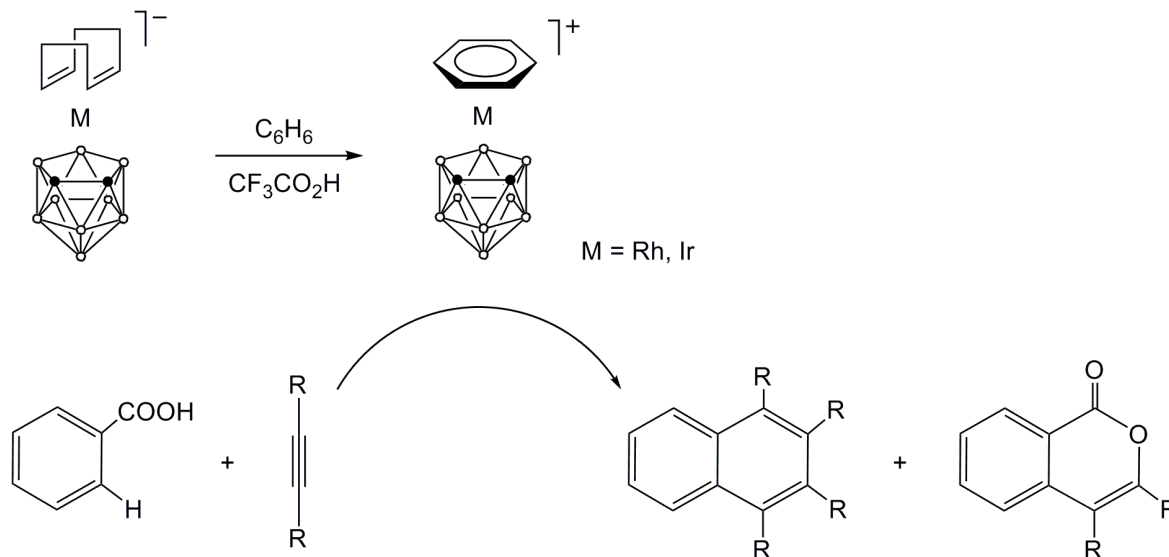
БЕЛОВА Алена Олеговна

аспирантка 1-го года

лаборатория π-Комплексов переходных металлов

Пентаметилциклопентадиенильные комплексы родия и иридия [Cp^{*}MCl₂]₂ являются эффективными катализаторами процессов, связанных с С-Н-активацией в ароматических соединениях. Введение этих комплексов в реакции окислительного сочетания производных бензойных кислот с непредельными углеводородами позволяет синтезировать широкий круг гетероциклических и конденсированных ароматических соединений.

В настоящей работе были синтезированы (арен)рода- и иридакарбораны [(η-7,8-C₂V₉H₁₁)M(arene)]⁺ (M = Rh, Ir), а также исследована их каталитическая активность в реакциях окислительного сочетания бензойной кислоты с алкинами. В качестве сокатализаторов данных процессов, были использованы ацетат меди (II) для комплексов родия и карбонат серебра для комплексов иридия. Структура катализаторов установлена методом РСА. Нами обнаружено, что на селективность такого типа реакций оказывает влияние природа металла и тип лигандов. В частности, при использовании родиевых производных в реакции образуется тетрафенилнафталин, в то время как комплексы иридия приводят к образованию изокумаринового продукта.



Руководитель: _____

Автор: _____

с.н.с, к.х.н Д.А.Логинов

А.О. Белова

24.02.2015

РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

ЛЕБЕДЕВА Анна Юрьевна

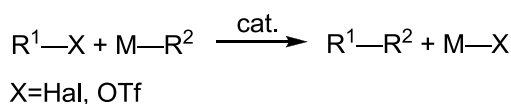
аспирант 1-го года

02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Беловой Алены Олеговны

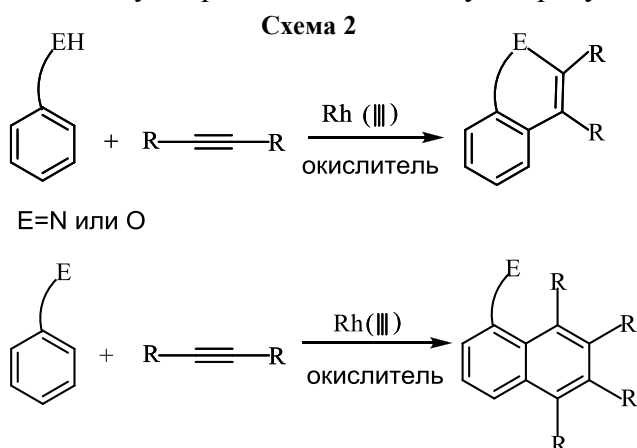
Наиболее важными реакциями в органическом синтезе являются реакции, направленные на усложнение углеродного скелета молекулы. Реакции кросс-сочетания металлоорганических соединений с органическими галогенидами, катализируемые комплексами переходных металлов, легли в основу нового универсального региоселективного и стереоселективного метода образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом (Схема 1).

Схема 1



Кросс-сочетание с Mg и Li-органическими соединениями ограничено теми функциональными группами в обоих субстратах, которые не взаимодействуют с этими металлоорганическими соединениями, что исключает их использование для сочетания субстратов, содержащих группы CHO, C(O)R, COOR, NO₂, OH, CN и ряд других группировок [1].

В последнее время особое внимание уделяется окислительному сочетанию, позволяющему осуществить прямую функционализацию C–H до C–E (E = C, O, N). Преимущество данного подхода заключается в том, что он не требует предварительной активации C–H связи, а образование реакционно-способных органометаллических интермедиатов предполагает экологичную и малостадийную альтернативу традиционным методам [2, 3]. Поскольку в органической молекуле присутствуют различные C–H связи, достижение региоселективных C–H активации и функционализации осуществляется с помощью направляющей группы.



функционализации осуществляется с помощью направляющей группы.

В предлагаемом литературном исследовании рассмотрены реакции окислительного сочетания ароматических соединений с непредельными углеводородами, катализируемые родием (Схема 2). Проведено сравнение родий и палладий катализируемых окислительных сочетаний, а также предложен механизм реакций [4].

Список литературы:

1. Белецкая И. П. // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 2. – С. 88.
2. Lyons T. W., Sanford M. S. // Chem. Rev. – 2010. – Vol. 110. – P.1147.
3. Yeung C. S., Dong V. M. // Chem. Rev. – 2011. – Vol. 111. – P.1215.
4. Song G., Wang F., Li X. // Chem. Soc. Rev. – 2012. – Vol. 41. – P. 3652.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

А.Ю. Лебедева

А.О. Белова

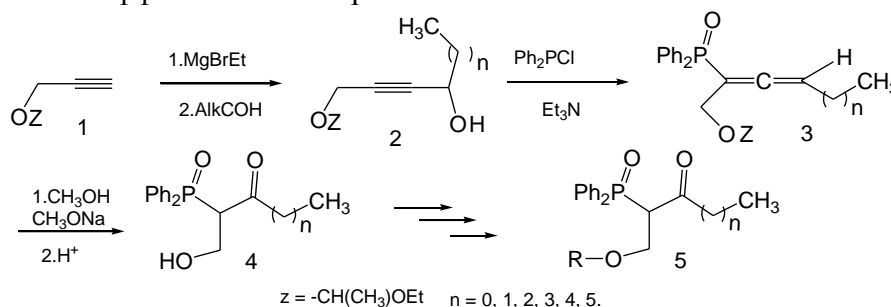
17.03.2015

СИНТЕЗ ФОСФОРИРОВАННЫХ АЛЛЕНОВЫХ СПИРТОВ И ИХ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

КОВАЛЕВА Екатерина Юрьевна
аспирант 1-го года
лаборатория Фосфорорганических соединений

Фосфоаллены, в силу своей высокой реакционной способности к нуклеофильным и электрофильным реагентам, могут быть использованы в качестве перспективных фосфорорганических building blocks. Создание на их основе фосфорорганических соединений с новыми свойствами является оригинальным подходом, который способствует более глубокому пониманию общих закономерностей при химических трансформациях непредельных фосфорорганических соединений, а также разработке на их основе новых методологических приёмов при конструировании физиологически активных фосфонатов заданного строения.

В рамках работы будут проанализированы синтетические возможности и границы применения фосфоалленов при конструировании полифункциональных фосфорорганических соединений с полезными свойствами, в частности β -кетодифенилфосфиноксидов, представляющих собой перспективные синтоны при конструировании эффективных экстрагентов тяжелых металлов.



На первой стадии синтеза получены ацетиленовые спирты реакцией реактива Йоича с алифатическими альдегидами. Полученные спирты (2) вводили в реакцию с дифенилхлорфосфитом в присутствии триэтиламина в диэтиловом эфире при температуре 0 °С, с последующей выдержкой 24 часа при комнатной температуре. Образующиеся на первой стадии неустойчивые ацетиленовые производные, претерпевают [2,3]-сигматропную перегруппировку Хорнера-Марка, что приводит к фосфорилированным алленам (3), которые затем последовательно обрабатывали метиловым спиртом с каталитическим количеством метилата натрия и разбавленной соляной кислотой с выделением β -кетодифенилфосфиноксидов (4). Для полученных кетонов 4, предполагается изучить комплексообразующие и экстракционные свойства по отношению к катионам различных металлов. При получении эффективных экстрагентов в дальнейшем планируется “привить” их на поверхность подходящего носителя R.

Вторым этапом работы предполагается исследовать реакционную способность полифункциональных фосфорилированных алленов с физиологически активными аминами. В качестве аминов будут использованы алкалоиды, в частности цитизин и анабазин. Цель - разработка новых, удобных путей функционализации природных соединений.

Руководитель: _____
Автор: _____

профессор, д.х.н. В.К. Брель
Е.Ю. Ковалва

24.02.2015

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЛЕНОВЫХ СИСТЕМ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ

АФАНАСЬЕВ Олег Ильич

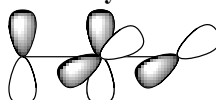
аспирант 1-го года

02.00.03 "Органическая химия"

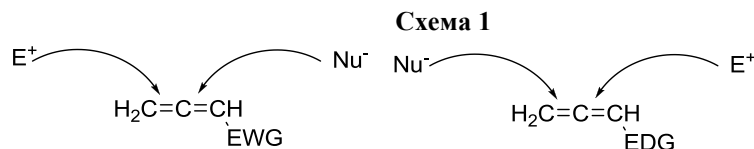
Содоклад к работе Ковалевой Екатерины Юрьевны

Аллены – органические соединения, содержащие две двойные связи при одном атоме углерода. π -орбитали этих связей ортогональны друг другу (Рисунок 1), что приводит ко многим уникальным свойствам соединений этого класса.

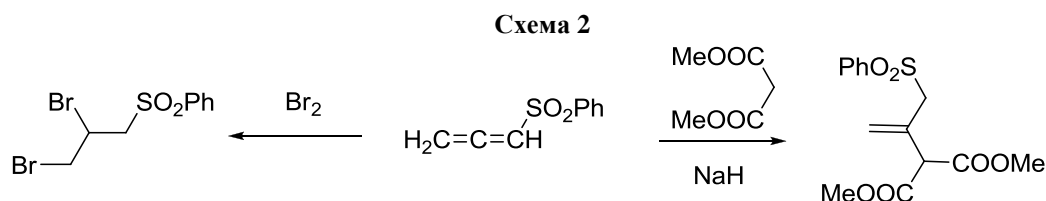
Рисунок 1



Из-за ортогональности π -орбиталей двойных связей исчезает возможность для их сопряжения друг с другом. Как следствие, вводя различные заместители в структуру аллена, можно независимо варьировать электронные свойства каждой двойной связи, которые определяют направление атаки электрофилов и нуклеофилов [1]. Например, при наличии электроноакцепторной группы, атака нуклеофила происходит по ближайшей к ней двойной связи, а электрофила – по удаленной. В случае электронодонорной группы наблюдается обратное направление атаки (Схема 1) [1,2]. Также возможно участие алленовых систем в реакциях циклоприсоединения.



Так, галогенирование алленилсульфонов осуществляется по терминальной двойной связи [3], а присоединение СН-кислот – по интернальной [4] (Схема 2).



В предлагаемом литературном исследовании обобщены основные закономерности нуклеофильного присоединения к алленам, содержащим заместители с различными электронными свойствами, и показаны примеры синтеза сложных природных соединений, основанные на превращениях алленов.

Список литературы:

1. Krause N., Hashmi S.K. *Modern Allene Chemistry*. – Weinheim: WILEY-VCH, 2004. – p. 1143
2. Алабугин И.В., Брель В.К. // *Успехи химии* – 1997. – т. 66 – с. 225
3. Padwa A., Murphree S.S., Yeske P.E. // *J. Org. Chem.* – 1990. – Vol. 55 – p. 4241
4. Padwa A., Yeske P.E. // *J. Org. Chem.* – 1991. – Vol. 56 – p. 6386

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

О.И.Афанасьев

Е.Ю.Ковалева

(α -ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛ)КАРБОНАТЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, УСТОЙЧИВОСТЬ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

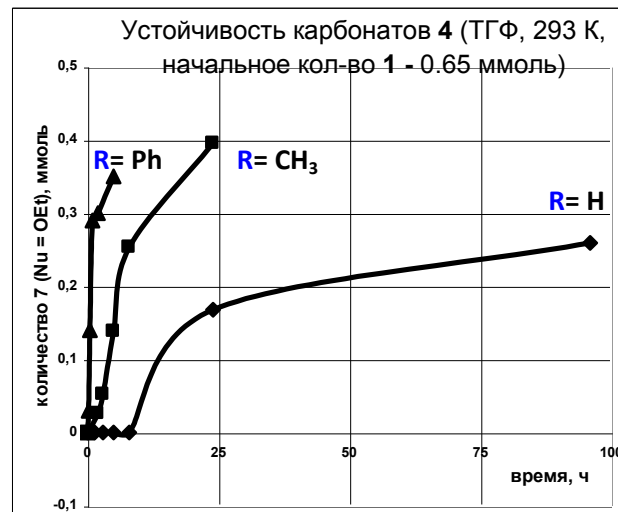
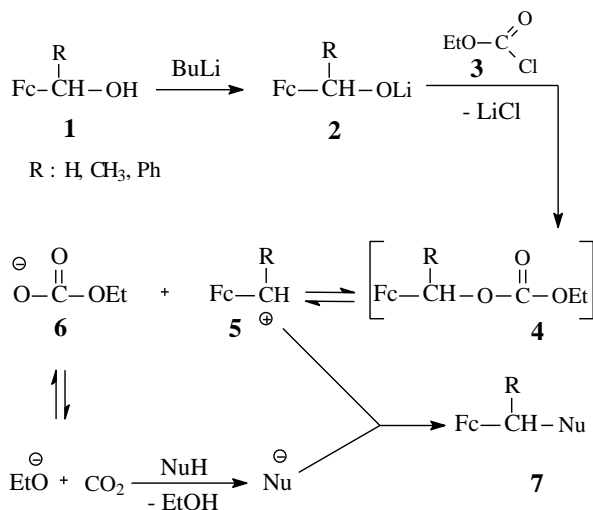
ПРОХОРОВА Екатерина Вадимовна
аспирантка 1-го года
лаборатория Тонкого органического синтеза

До настоящего времени (α -ферроценилалкил)карбонаты (**4**, Fc – ферроценил) получены не были вследствие их недостаточной устойчивости. В нашей работе мы генерируем эти соединения *in situ* с целью применения их в синтезе производных ферроцена, пользуясь низкой устойчивостью карбонатов и свойствами образующихся при их распаде реакционноспособных интермедиатов.

Нами показано, что карбонаты **4** легко получают в ТГФ или эфире при действии хлорформиатов (например, **3**) на литиевые алкоголяты **2**, генерируемые *in situ* из спиртов **1** действием BuLi. Карбонаты **4** при комнатной температуре недостаточно устойчивы (см. график) и постепенно разлагаются с образованием карбокатиона **5** и карбонат-аниона **6**. Карбонат-анион способен в растворе высвободить CO₂ и образовывать алколят-анион, который, в свою очередь, может выступать в роли основания по отношению к добавляемому в реакционную смесь нуклеофильному реагенту NuH. Образующийся в результате депротонирования нуклеофил Nu⁻ может взаимодействовать с карбокатионом **5**, приводя к образованию целевого продукта **7**.

Как видно из схемы, карбонаты **4** позволяют генерировать α -ферроценильные карбокатионы *в нейтральных условиях* (т.е. без добавления внешнего основания или кислоты), что отличает наш подход от использовавшихся ранее.

В отчетный период были получены экспериментальные доказательства реализуемости описанной выше схемы превращений, изучена относительная устойчивость карбонатов **4** в зависимости от заместителя R (см. график) и определены примерные границы их реакционной способности, т. е. круг нуклеофильных реагентов, обладающих подходящей СН-кислотностью и способных реагировать с карбонатами **4** в описанных выше условиях.



Для определения устойчивости карбонатов **4** в ТГФ при комнатной температуре исследовалась (¹H ЯМР) скорость образования эфира FcCH(R)OEt (**8**) – продукта разложения **4** в отсутствие «внешнего» нуклеофила. Как видно из графика зависимости количества образовавшегося эфира **8** от времени, устойчивость карбонатов понижается с увеличением устойчивости карбокатиона **5**. Было показано, что в присутствии таких реагентов как ацетилацетон, диметилмалоновый эфир, *n*-крезол, 2-меркапто-1-метилимидазол, получаются ожидаемые продукты сочетания **7** с выходами от умеренных до почти количественных.

Руководители:
Автор:

доцент, д.х.н. С. К. Моисеев
Е. В. Прохорова

24.02.2015

ШКАЛА ЭЛЕКТРОФИЛЬНОСТИ

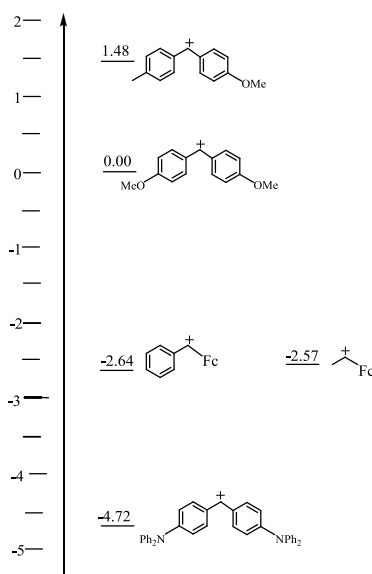
БЕЛОВА Алена Олеговна

аспирантка 1-го года

02.00.08 "Элементоорганическая химия"

Содоклад к работе Прохоровой Екатерины Вадимовны

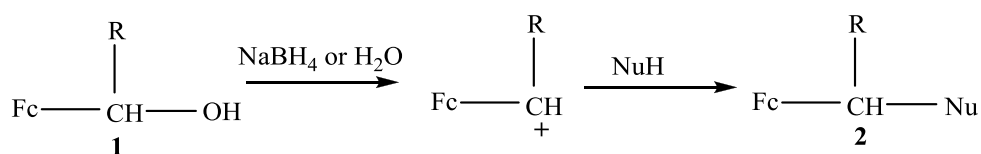
В основе многих органических реакций лежит взаимодействие нуклеофильных и электрофильных частиц. Важную роль в таком взаимодействии играет параметр электрофильности, который зависит от характера реагентов, температуры, растворителя. Путем исследования кинетики различных реакций Г. Майером и авторами были получены параметры электрофильности для многих катионных органических субстратов, в том числе для некоторых производных ферроцена. На основании полученных данных, была составлена шкала электрофильности [1], которая находит широкое практическое применение [2].



Fc-ферроцинил

Удобными реагентами для α -ферроцинилалкилирования являются α -ферроциеникарбинолы (**1**), поскольку они могут образовывать α -ферроциенилкарбениевые ионы, которые находятся в верхней части шкалы Майера, т.е. имеют высокое значение параметра электрофильности, и являются устойчивыми [3]. В литературе описываются примеры синтеза производных ферроцена (**2**) из соответствующих спиртов (**1**) с различными C-, N-, S-нуклеофилами в присутствии HBF_4 [2] или «на воде» [4], с промежуточным образованием α -ферроциенилкарбениевого иона (Схема 1).

Схема 1



Список литературы:

1. Snegur L.V. et al. // J. Org. Chem. – 2004. – Vol. 689. – P. 2473-2479.
2. Cozzi P.G. and Zoli L. // Angew. Chem. – 2008. – Vol. 120 – P. 4230-4234
3. Simenel A.A. et al. // J. Org. Chem. – 2003. – Vol. 688. – P. 138-143.
4. Koridze A.A. et al. // J. Org. Chem. – 1983. – Vol. 254. – P. 345-360.

Содокладчик:

Основной докладчик:

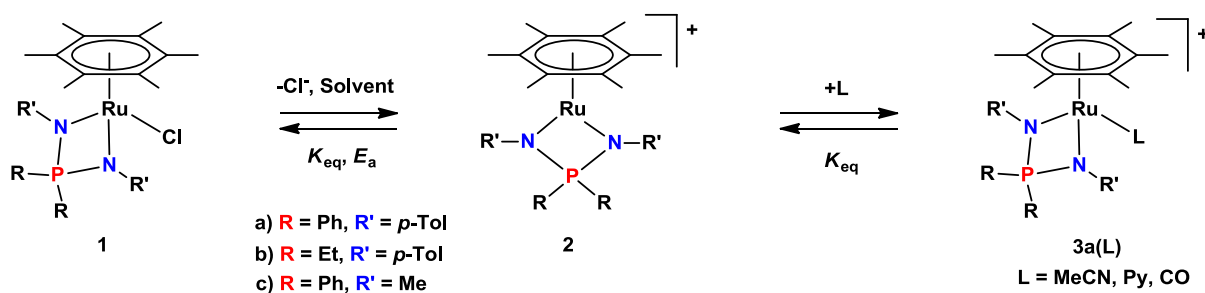
А.О. Белова
Е.В. Прохорова

17.03.2014

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ АРЕНОВЫХ АМИНОИМИНОФОСФОРНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ В РАСТВОРЕ И ИХ КООРДИНАЦИЯ С ЛИГАНДАМИ

СИНОПАЛЬНИКОВА Яна Сергеевна
аспирантка 1-го года
лаборатория Металлоорганических соединений

В последние годы в металлоорганической и координационной химии в связи с поиском новых гомогенных катализаторов наблюдается рост интереса к комплексам переходных металлов, содержащих гетероатомные хелатные NNN (триазенидные), NCN (амидинатные), NPN (аминоинофосфоранатные) лиганды. Среди них NPN-комплексы являются малоизученными. Недавно в нашей лаборатории были разработаны удобные методы синтеза NPN-лигандов с различными заместителями у атомов азота и фосфора и ареновых NPN-комплексов рутения **1** и **2** на их основе. Целью настоящей работы являлись рентгеноструктурное исследование двух серий NPN-комплексов рутения **1**, **2** и изучение взаимопревращения между 18е и 16е комплексами различными физико-химическими методами (спектроскопии ЯМР и УФ в широком диапазоне температур).



Установлено, что хлоридные 18е комплексы **1** способны диссоциировать с разрывом связи Ru-Cl и образованием формально 16е катионных соединений **2**. Повышение полярности растворителя и донорной способности заместителей в NPN-лиганде облегчает протекание этого процесса. Были определены константы диссоциации и энергии активации этого процесса. Для **1c** были получены равновесные термодинамические параметры (ΔH , ΔS).

Также было изучено взаимодействие 16е комплекса **2a** с различными *n*-донорными лигандами (MeCN, Py, CO). Комплексы **3a(L)** с ацетонитрилом и пиридином устойчивы только в присутствии избытка лиганда, и их выделить не удастся. В то же время катионный комплекс **3a(CO)** достаточно устойчив, он был полностью охарактеризован, а его структура была установлена методом РСА. В результате исследования было показано, что NPN-лиганд является сильным (4е/6е) σ - и π -электронным донором и способен эффективно стабилизировать электронно-ненасыщенные комплексы.

Руководитель: _____

к.х.н. А.М.Кальсин

Автор: _____

Я.С.Синопальникова

19.02.2015

АМИНОИМИНОФОСФОРНАТНЫЕ ЛИГАНДЫ И КОМПЛЕКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ

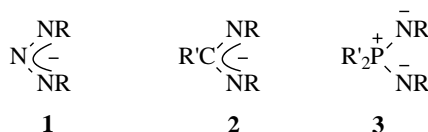
ПРОХОРОВА Екатерина Вадимовна

аспирант 1-го года

02.00.03 "Органическая химия"

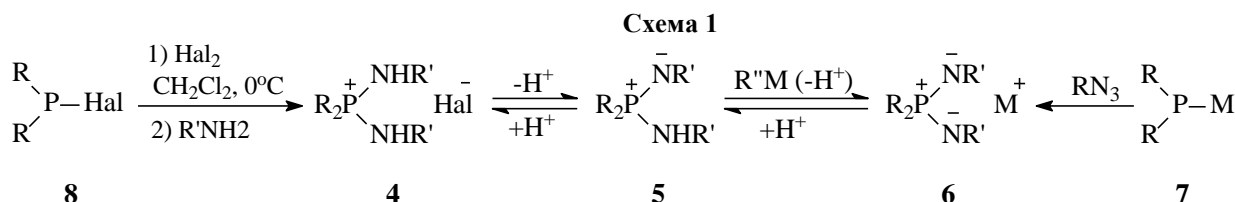
Содоклад к работе Синопальниковой Яны Сергеевны

В течение последних 15-20 лет значительный интерес проявляется к комплексам переходных металлов с хелатными триазенидными (NNN) **1**, амидинатными (NCN) **2** и аминокиминофосфоратными (NPN) **3** лигандами вследствие перспектив их применения в гомогенном катализе [1]. Среди них наименее изученными являются комплексы на основе NPN-лигандов (**3**).



Для синтеза таких комплексов чаще всего используются реакции лигандного обмена между галоидными соединениями металлов с аминокиминофосфоратами щелочных металлов. Прямыми предшественниками аминокиминофосфоратных анионов являются диаминофосфониевые соли **4** (Схема 1), ступенчатое депротонирование которых приводит сначала к аминокиминофосфорану **5** и далее к аминокиминофосфоранату **6** [2,4]. Также соединения типа **6** могут быть получены напрямую реакцией фосфида натрия **7** (M = Na) с органическими азидами [3].

Среди известных способов получения диаминофосфониевых солей **4** наиболее универсальным является метод получения их из галогенофосфинов **8** с промежуточным образованием тригалофосфорана и последующим взаимодействием его с первичными аминами [4].



Экспериментально было показано, что в комплексах структура NPN лигандов (**3**) является цвиттер-ионной, а не аллильной, как в случае NCN (**2**) и NNN (**1**) лигандов. В комплексах металлов NPN-лиганды **3** координируются всегда хелатным способом, в то время как для лигандов **2** характерны и хелатный и мостиковый способы координации [2].

В проведенном литературном исследовании представлены основные методы синтеза аминокиминофосфоратных лигандов и комплексов на их основе, а также проведено сравнение электронного и молекулярного строения комплексов на основе NPN и NCN лигандов.

Список литературы:

1. Trost B.M., Van Vranken D.L. // Chem. Rev. – 1994. – Vol. 94. – P. 395.
2. Peganova T.A., Valyaeva A.V., Kalsin A.M., Petrovskii P.V., Borisova A.O., Lyssenko K.A., Ustynyuk N.A. // Organometallics. – 2009. – Vol. 28. – P. 3021-3028.
3. Cristau H.J., Taillefer M., Jouanin I. // Synthesis. – 2001. – P. 69-74.
4. Cristau H.J., Garcia C. // Synthesis. – 1990. – P. 315-317.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

Е.В.Прохорова
Я.С.Синопальникова

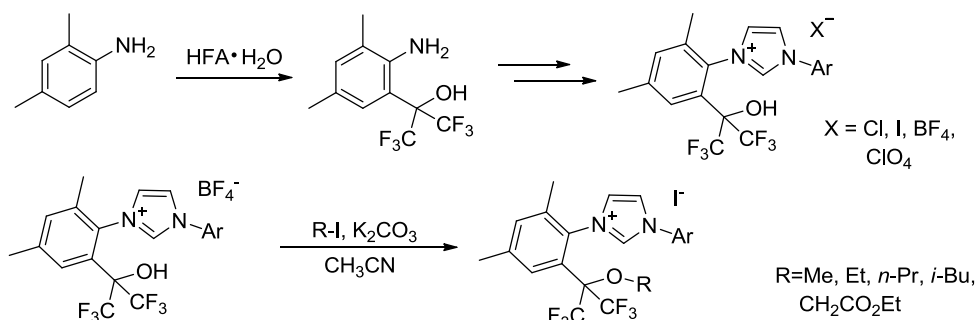
17.03.2015

СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ЛИГАНДОВ И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ

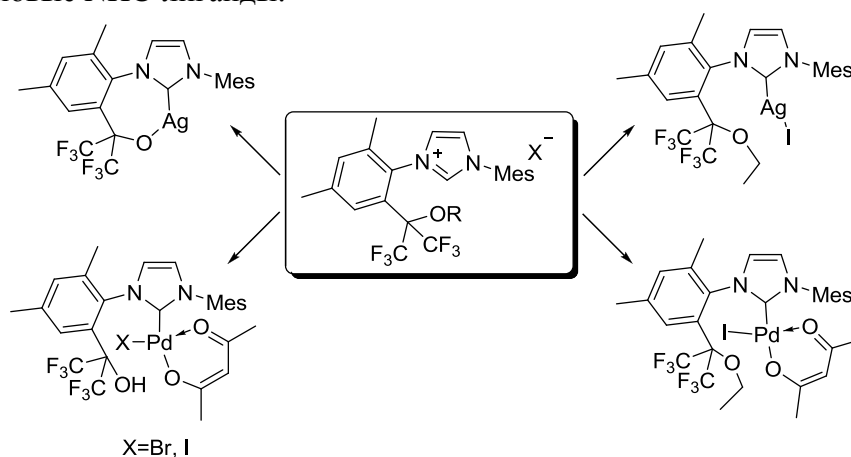
ТОПЧИЙ Максим Анатольевич
аспирант 1-го года
лаборатория Экологической химии

В настоящее время N-гетероциклические карбены (ННС) широко используются в качестве лигандов в металлокомплексном катализе. Среди них особо востребованы несимметрические ННС, позволяющие быстро осуществлять тонкую настройку каталитических свойств в разнообразных металлокатализируемых процессах. Так, например, введение дополнительного анионного центра на один из атомов азота, вицинально связанного с карбеновым центром, способно повысить стабильность металлокомплекса, а также существенно улучшить селективность и каталитическую активность.

Нами разработан эффективный метод синтеза новых несимметрично замещенных имидазольных солей, содержащих в одном из ароматических заместителей гексафторизопропоксильную группу, отличающуюся большим стерическим объемом, а также наличием гидрокси(алкокси)групп, способных к ковалентному связыванию или хелатированию с металлоцентром.



Синтезированы первые представители серебряных и палладиевых комплексов, содержащих новые ННС-лиганды.



Список публикаций:

1. М.А. Топчий, М.А. Зотова, С.Н. Осипов, *Химия элементоорганических соединений и полимеров* 2014, Москва, Россия, **2014**, стр. 253.

Руководитель: _____

Автор: _____

Зав. лабораторией, д.х.н. С.Н. Осипов

М.А. Топчий

24.02.2015

N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В МЕТАЛЛОКАТАЛИЗЕ

КОВАЛЕВА Екатерина Юрьевна

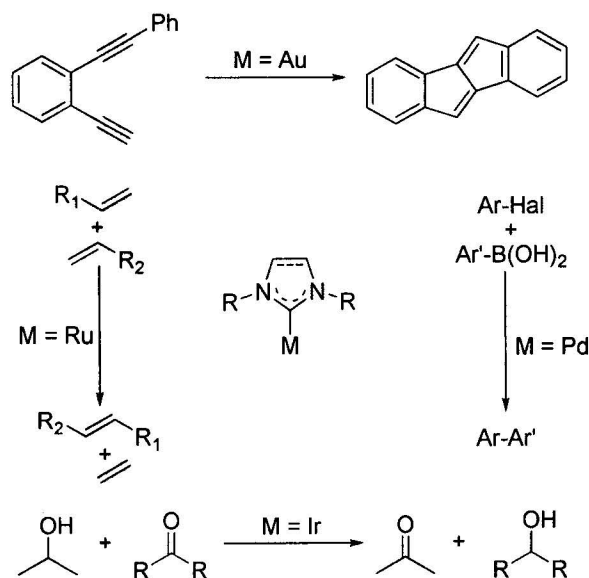
аспирант 1-го года

02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Топчия Максима Анатольевича

В настоящее время N-гетероциклические карбены (NHC) широко используются в качестве лигандов в металлокомплексном катализе, органокатализаторах, а также для стабилизации реакционноспособных частиц.¹ Большинство синтезированных металлокомплексов являются производными карбенов, содержащих 5-членный цикл, таких как имидазол-2-илиден или имидазолин-2-илиден.

Было установлено, что N-гетероциклические карбены в качестве лигандов по своей донорной способности превосходят фосфины, они являются менее токсичными, чем фосфины, их относительно просто модифицировать и варьировать их стерические свойства.² Сочетание этих факторов позволило использовать N-гетероциклические карбены для построения активных катализаторов реакций метатезиса олефинов (комплексы Ru), катализаторов реакций кросс-сочетания (комплексы Pd), катализаторов транспортного гидрирования (комплексы Ir), катализаторов активации π -связей (комплексы Au).




Особо востребованы несимметрические NHC, позволяющие быстро осуществлять тонкую настройку каталитических свойств в разнообразных металлокатализируемых процессах.³

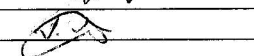
Список литературы:

1. Braunschweig H., Dewhurst R. D., Hammond K., Mies J., Radacki K., Vargas A. // Science. – 2012. – V.336. – P.1420.
2. Glorius F. // N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis. Springer-Verlag:Berlin Heidelberg. – 2007.
3. Liddle S.T., Edworthy I.S., Arnold P.L. // Chem. Soc. Rev. – 2007. – V.36. – P. 1732.

Содокладчик:

Основной докладчик:





Е.Ю.Ковалева

М.А.Топчий

17.03.2015

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

ТРИФОНОВА Евгения Александровна

аспирант 3-го года

лаборатория π-Комплексов переходных металлов

Одной из наиболее важных задач современной химии является эффективный и экономичный синтез соединений со сложной структурой, необходимых для высокотехнологичных областей экономики. Эта задача может быть решена с помощью каталитических реакций, которые позволяют превращать простые исходные вещества в целевые соединения, при минимальных затратах энергии и без образования побочных продуктов. В настоящее время в металлоорганическом синтезе и катализе широко применяются циклопентадиенильные комплексы рутения. В то же время, химия аналогичных циклогексадиенильных комплексов остается практически не изученной, что связано с отсутствием легких методов их получения. Поэтому основной задачей настоящей работы стало создание простого и универсального метода синтеза циклогексадиенильных комплексов рутения, а также изучения их свойств и каталитической активности.

В начале данной работы нами была исследована каталитическая активность циклопентадиенильных комплексов рутения в реакциях циклотримеризации и сочетания алкинов. Мы показали, что нафталиновый комплекс $[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$ (**1**) в присутствии ионов Cl^- эффективно катализирует соотримеризацию диина **2** с различными алкинами (схема 1). Однако, катализатор **1** не устойчив к наличию некоторых функциональных групп в пропаргильном положении алкина (OH , NHMe , NMe_2 , COOMe). Нами было показано, что его пентаметилзамещенный аналог $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$ обладает большей толерантностью к функциональным группам: например, он позволяет провести соотримеризацию диина **2** даже с пропаргил-замещенными алкинами.



Схема 1

Значительные различия в реакционной способности комплексов рутения с Cp и Cp^* -лигандом были обнаружены нами при изучении реакции каталитического сочетания фенилцетиленов в присутствии AcOH . В то время как пентаметилзамещенный комплекс $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}]$ (**3b**) ($\text{COD} = 1,5$ -циклооктадиен) катализирует образование целевого продукта сочетания 1,4-дифенил-1-ацетокси-1,3-бутадиена (**4**), в случае неметилированного катализатора **3a** основным продуктом является необычный биядерный комплекс рутения $\text{CpRu}(\mu\text{-}\sigma, \eta^3\text{:}\eta^3, \sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{Ph}_3)\text{RuCp}$ (**5**, схема 2). Сходные различия в реакционной способности наблюдались также для комплексов $[\text{CpRu}(\text{MeCN})_3]^+$ и $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{MeCN})_3]^+$.

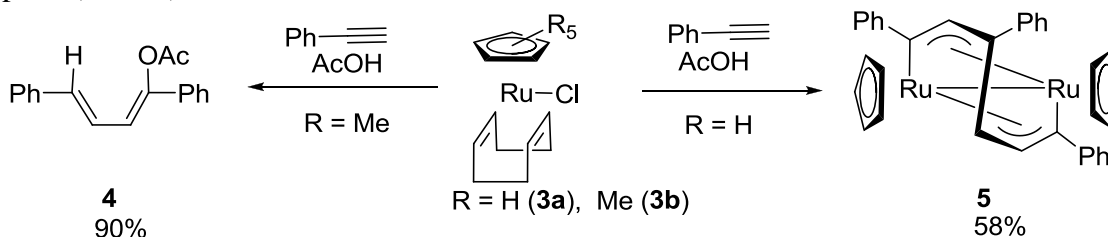


Схема 2

Нами был разработан метод синтеза циклогексадиенил-ареновых комплексов рутения $[(C_6H_7)Ru(arene)]^+$ с помощью реакций замещения лабильных ацетонитрильных лигандов в катионе $[(C_6H_7)Ru(MeCN)_3]^+$ (**6**). Полученный таким способом нафталиновый комплекс $[(C_6H_7)Ru(C_{10}H_8)]^+$, аналог циклопентадиенильного комплекса **1**, оказался неустойчивым к сольволизу, что затруднило дальнейшее исследование его реакционной способности и каталитической активности.

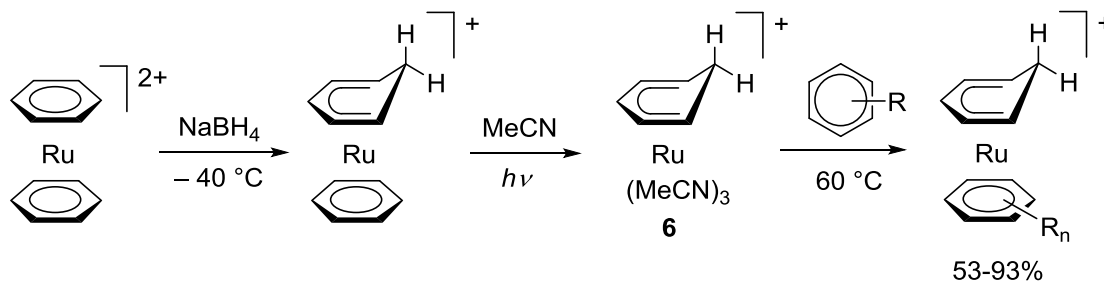


Схема 3

Мы также предложили общий метод синтеза замещенных циклогексадиенильных комплексов рутения $[(C_6H_3Me_4)Ru(arene)]^+$ на основе реакции легкодоступного октадиенильного комплекса $[(C_{10}H_{16})RuCl_2]_2$ (**7**) с тетраметилциклогексадиеном и аренами (схема 4).

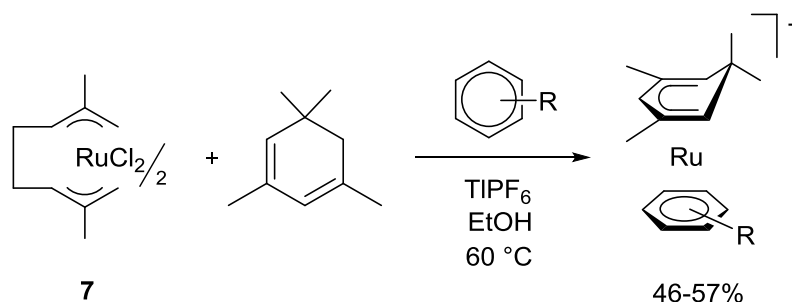


Схема 4

Мы обнаружили, что полученный таким методом лабильный нафталиновый комплекс $[(C_6H_3Me_4)Ru(C_{10}H_8)]^+$ (**8**) является удобным предшественником для синтеза полусэндвичевых соединений $[(C_6H_3Me_4)RuL_3]^+$, а также проявляет умеренную активность в реакции циклотримеризации алкинов. Однако, по сравнению с циклопентадиенильным аналогом $[CpRu(C_{10}H_8)]^+$ (**1**), в случае комплекса **8** для достижения полной конверсии диена требовались большие загрузки катализатора (5% вместо 2%) и более продолжительное время реакции (2-6 часов).

Список публикаций:

1. D. S. Perekalin, E. E. Karslyan, E. A. Trifonova, A. I. Kononov, N. L. Loskutova, Y. V. Nelyubina, A. R. Kudinov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 481–493.
2. E. A. Trifonova, N. L. Loskutova, D. S. Perekalin, Y. V. Nelyubina, A. R. Kudinov, *Mendeleev Commun.* **2013**, 23, 133–134.
3. E. A. Trifonova, D. S. Perekalin, N. L. Loskutova, Y. V. Nelyubina, A. R. Kudinov, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 770, 1–5.

Руководитель:

Автор:

к.х.н. Д.С. Перекалин

Е.А. Трифонова

24.02.2015

АРЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА С ИНДЕНИЛЬНЫМ ЛИГАНДОМ: СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ОБМЕНА АРЕНА

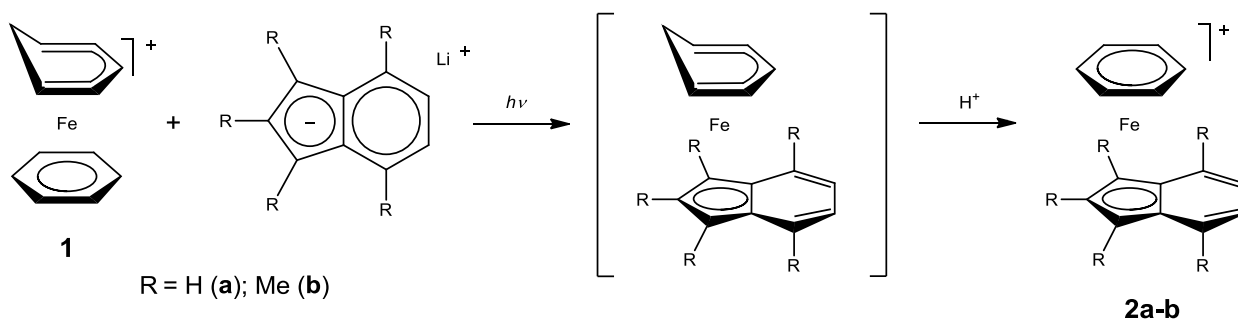
ЧАМКИН Александр Андреевич

выпускник ВХК РАН

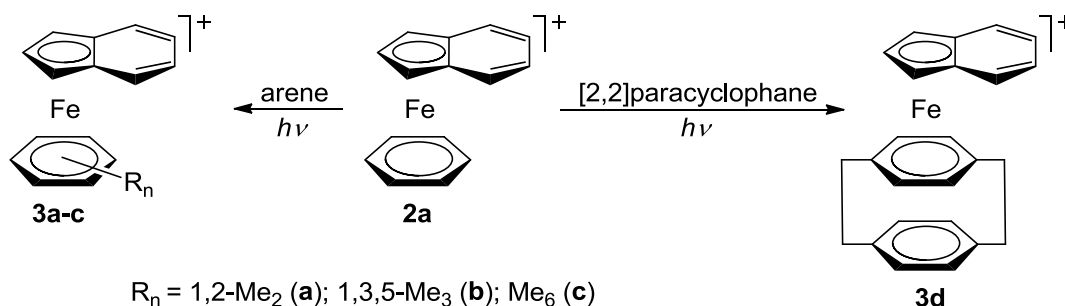
лаборатория π -Комплексов переходных металлов

В настоящее время в металлоорганическом синтезе широко используется цикlopентадиенильный комплекс железа $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$ содержащий лабильный бензольный лиганд, способный к фотоиндуцированной генерации фрагмента $[\text{CpFe}]^+$. В то же время, химия аналогичных инденильных комплексов остается практически не изученной ввиду отсутствия легких методов их получения. Целью данной работы является синтез и исследование реакционной способности таких комплексов.

В настоящей работе предложен метод синтеза инденильного и пентаметилинденильного комплексов железа **2a-b** $[(\text{C}_9\text{H}_2\text{R}_5)\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$. Облучение видимым светом циклогексадиенильного комплекса **1** в присутствии инденил-аниона $[\text{C}_9\text{H}_2\text{R}_5]^-$ после обработки уксусной кислотой дает целевые соединения с выходами 12-15%.



Исследованы фотохимические реакции комплекса **2a** с различными аренами (*o*-ксилол, мезитилен, гексаметилбензол, [2.2]парациклофан) приводящие к образованию соответствующих ареновых комплексов **3a-d** с выходами 55-70%.



С помощью ЯМР ^1H спектроскопии установлено, что среди родственных бензольных комплексов скорость обмена арена уменьшается по ряду $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+ > \mathbf{2a} > [(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)\text{Co}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^+$, что можно объяснить стерическими факторами. Структуры комплексов **2aPF₆** и **3cPF₆** исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Природа связывания атома железа с органическими лигандами в комплексе **2a** была изучена методом EDA (energy decomposition analysis).

На данный момент производится поиск более оптимальных (по выходам и удобству) методов синтеза родоначальных соединений **2a-b**.

Руководитель: _____

Автор: _____

с.н.с, к.х.н Д.А.Логинов

А.А.Чамкин

ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА: ПРИМЕНЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА

Рулев Юрий Александрович

аспирант 2-го года

02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Чамкина Александра Андреевича

π -Комплексы переходных металлов представляют собой одну из ключевых областей металлоорганической химии. Одними из наиболее распространенных являются катионные циклопентадиенильные комплексы железа с различными аренами ($[\text{CpFe}(\eta^6\text{-arene})]^+$) которые нашли применение в гомогенном катализе и стехиометрическом органическом синтезе [1].

Одной из особенностей ареновых комплексов железа с циклопентадиенильными лигандами является их способность при облучении генерировать частицы CpFe^+ , используемые для синтеза альтернативных π -комплексов [2].

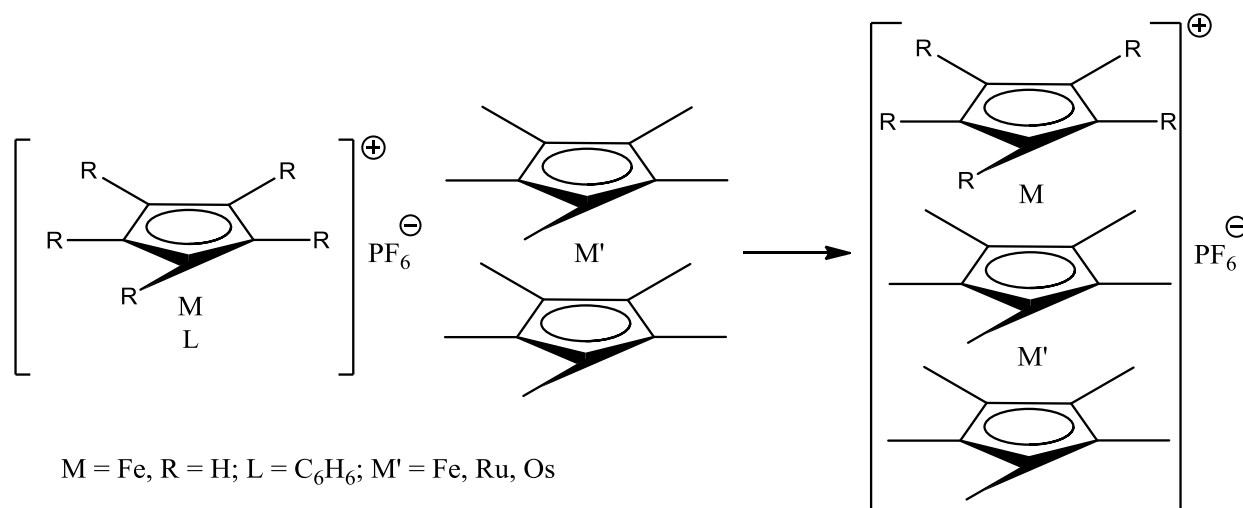


Рис. 1. Пример трехпалубных комплексов железа и рутения [3].

В предлагаемом литературном исследовании разобраны примеры использования катионных циклопентадиенильных комплексов железа с различными аренами ($[\text{CpFe}(\eta^6\text{-arene})]^+$) для получения π -комплексов переходных металлов, в частности, трехпалубных комплексов (в том числе с пентафосфониевыми лигандами) и катионных кластеров (Рис. 1). Кроме того, рассмотрены примеры практического использования ареновых комплексов фрагмента CpFe^+ [4].

Список литературы:

1. Mijhring P.C., Coville N.J. // Journal of Organometallic Chemistry – 1994. – Vol. 479. – P. 1.
2. Gill T.P., Mann K.R. // Inorganic Chemistry. – 1980. - Vol. 19. – P. 3008.
3. Kudinov A.R., Rybinskaya M.I., Struchkov Yu. T., Yanovskii A.I., Petrovskii P.V. // Journal of Organometallic Chemistry – 1987. – Vol. 336. – P. 187.
4. Pearson A.J., Xiao W.. // J. Org. Chem. – 2003. – Vol. 68. – P.2161.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

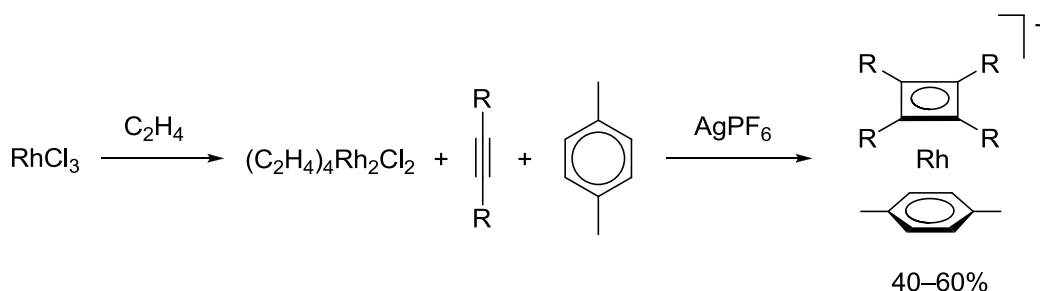
Ю.А.Рулев
А.А.Чамкин

16.03.2015

СИНТЕЗ ЦИКЛОБУТАДИЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ

ШВЫДКИЙ Никита Вячеславович
аспирант 2-го года
лаборатория π -Комплексов переходных металлов

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



Было обнаружено, что циклобутadiеновый лиганд образуется только из интернальных алкинов, таких как гексин-3, дифенилацетилен, метил-фенилацетилен или циклододекадиин. Показано, что полученный циклобутadiеновый комплекс **1** может обменивать ксилол на различные 2-электронные лиганды и арены с образованием соответствующих полусэндвичевых и сэндвичевых комплексов.

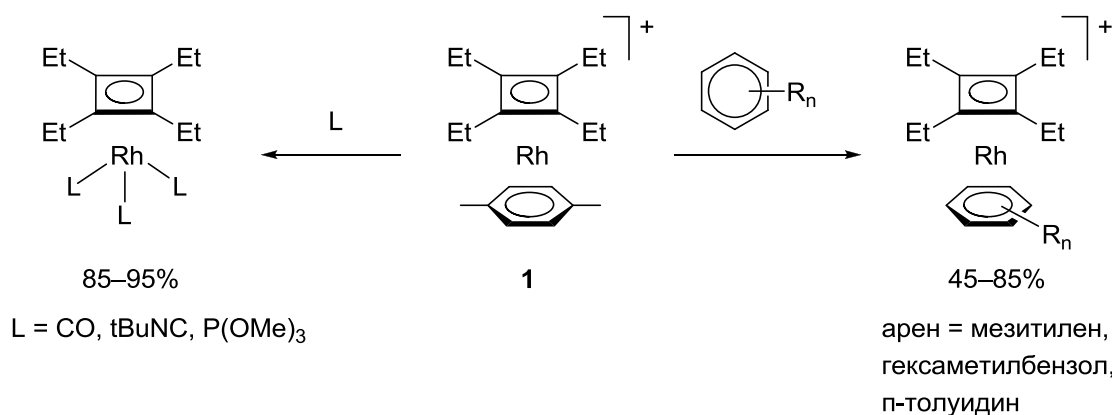


Схема 1. Замещение ксилола в комплексе **1**

Руководитель: _____

с.н.с., к.х.н. Д.С. Перекалин

Автор: _____

Н.В. Швыдкий

24.02.2015

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦИКЛООКТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ В КАТАЛИЗЕ

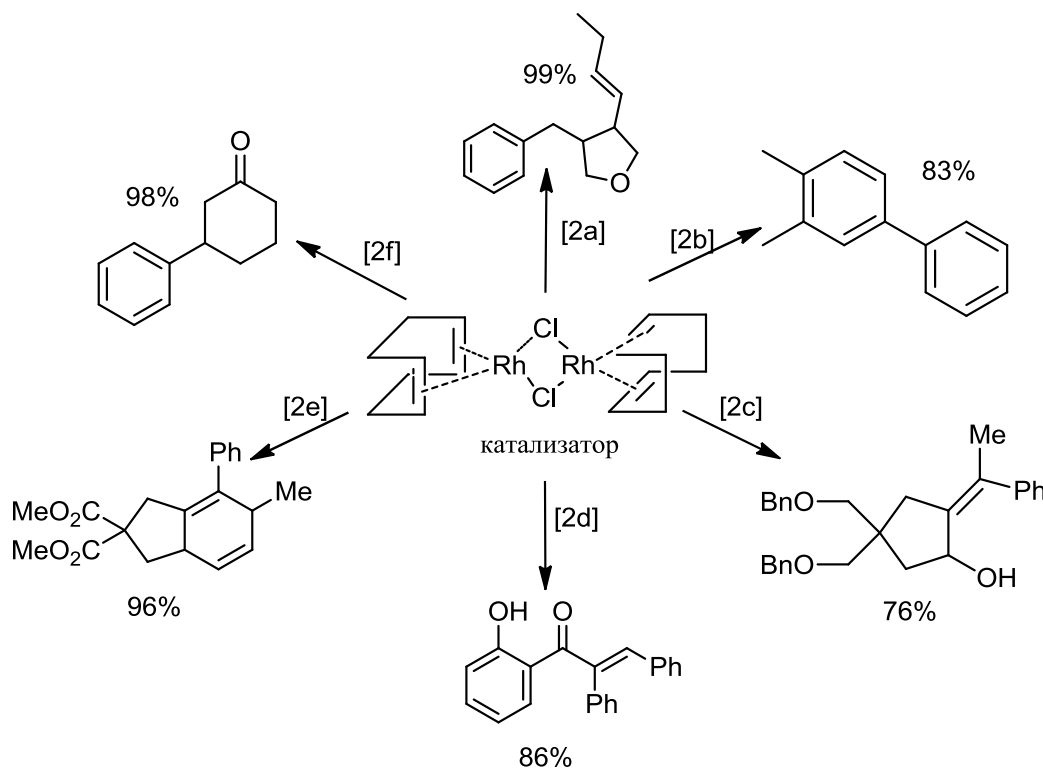
ЯГАФАРОВА Ирина Евгеньевна

аспирант 2-го года

02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Швыдкого Никиты Вячеславовича

За последние 40 лет использование родиевого металлокомплексного катализа в органической химии изменило многие традиционные способы получения органических соединений [1]. Среди огромного числа катализаторов комплексы родия, содержащие 1,5-циклооктадиенильный фрагмент (COD), успешно применяются во многих реакциях, приводящих к широкому спектру самых разнообразных продуктов (Схема 1) [2].



Доступность и устойчивость $[(\text{COD})\text{Rh}-\text{Cl}]_2$ позволяет успешно использовать его в качестве катализатора или каталитического прекурсора в реакциях межмолекулярного и внутримолекулярного циклоприсоединения, 1,4-присоединения к ненасыщенным карбонильным соединениям и многих других [2]. В данном литературном исследовании рассматриваются каталитическая активность $[\text{Rh}(\text{COD})]$ -содержащих катализаторов и особенности использования каталитических систем на их основе применительно к упомянутым химическим превращениям.

Список литературы:

1. Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions// P. Andrew Evans. - WILEY-VCH, 2005.- 495 с.;
2. (a) X. Zhang et al // Angew. Chem. Int. Ed. - 2002. -Vol. 41. -P. 3457; (b) Y. K. Chung et al // Org. Lett.- 1999. -Vol. 1. -P. 2045; (c) T. Hayashi et al // J. Am. Chem. Soc. - 2005. -Vol. 127. -P. 54; (d) M. Nomura et al // J. Org. Chem. -1997. -Vol. 62. -P. 4564; (e) T. Hayashi et al // Angew. Chem. Int. Ed. -2007. -Vol. 46. -P. 7277; (f) N. Miyaoura et al // J. Ogr. Chem. - 2003. -Vol. 68. -P. 6000.

Содокладчик:

Основной докладчик:

И.Е.Ягафарова

Н.В.Швыдкий

17.03.2015

МЕТАЛЛОКАРБЕНОИДНАЯ СН-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ЯГАФАРОВА Ирина Евгеньевна
аспирант 2-го года
лаборатория Экологической химии

В последнее время использование диазосоединений в реакциях С-Н функционализации органических молекул при катализе комплексами переходных металлов является эффективным синтетическим методом образования новых углерод-углеродных связей [1]. Однако внедрение металлокарбеноидов в бензольное ядро является до сих пор малоизученным процессом и ограничено, в основном, примерами внутримолекулярных реакций. Существует лишь несколько работ, описывающих прямую функционализацию ароматического ядра металлокарбеноидами, генерируемыми из диазосоединений [2].

В связи с этим нами исследованы реакции C_{sp^2} -H функционализации ароматического ядра фенилпиразолов **2** (Схема 1) и ацетофеноксимов **4** (Схема 2) CF_3 -содержащими металлокарбеноидами, генерированными *in situ* из метил-3,3,3-трифтор-2-диазокарбоксилата **1** при катализе $[Cp^*RhCl_2]_2$.

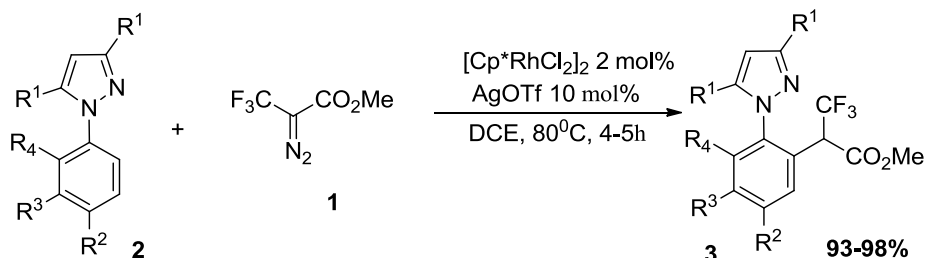


Схема 1

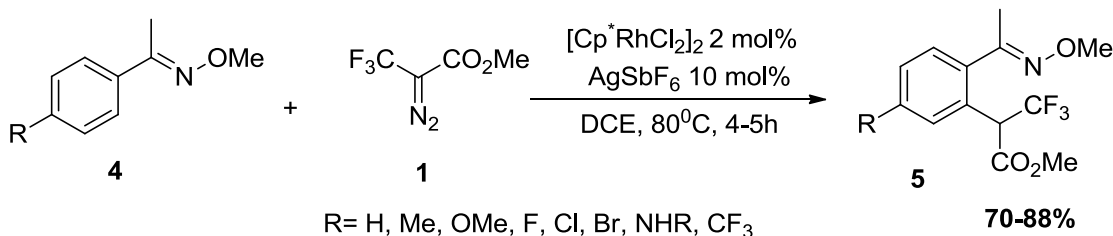


Схема 2

В результате установлено, что наличие добавки $Ag(I)$ играет ключевую роль для внедрения карбеноида в *орто*-положение бензольного ядра. Установлено, что пиразольная и оксимная группы являются направляющими для внедрения карбеноида в *орто*-положение ароматического ядра. Наличие заместителей в *пара*-положении не существенно влияет на выход целевых продуктов **3** и **5**, в то время как заместители в *орто*- и *мета*-положениях приводят к нулевому выходу продукта реакции.

Список литературы:

- [1] (a) M.P. Doyle, R. Duffy, M. Ratnikov, L. Zhou, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 704;
[2] (a) K.W. Jung *et al.*, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 6231; (b) W.Y. Yu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 13565; (c) X. Li *et al.*, *J. Org. Chem.*, **2013**, *78* (11), 5444.

Руководители:
Автор:

д.х.н. С.Н.Осипов
И.Е.Ягафарова

24.02.2015

МЕТАЛЛОКАРБЕНОИДНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СH-СВЯЗЕЙ

АНИСИМОВ Антон Александрович

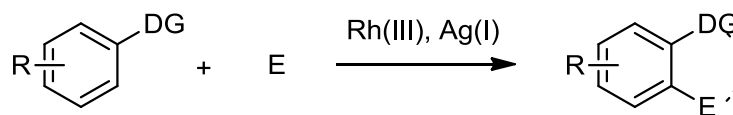
аспирант 3-го года

02.00.06 "Высокомолекулярные соединения"

Содоклад к работе Ягафаровой Ирины Евгеньевны

Разработка более эффективных и экологически безопасных путей синтеза уже известных или новых биологически активных соединений является актуальной областью современной органической и биомедицинской химии [1]. Прямая C-H функционализация ароматических и гетероароматических соединений различными электрофильными реагентами в условиях гомогенного металлокомплексного катализа представляет собой одну из наиболее перспективных синтетических стратегий достижения данной цели.

В настоящем литературном исследовании рассматривается Rh(III)-катализируемая функционализация ароматических C^{sp2}-H связей при хелатном содействии направляющей группы (Схема 1) [2].



DG = направляющая группа

E = электрофил

Схема 1. Общая схема функционализации ароматического ядра.

Использование каталитической системы на основе [Cp*Rh^{III}] в совокупности с различными добавками (как правило, соли одновалентного серебра) позволяет селективно функционализировать *орто*-положение бензольного ядра.

В качестве направляющих групп (DG) могут выступать различные карбонильные, амидные, гетероциклические фрагменты, непосредственно связанные с ароматическим ядром [2].

В зависимости от природы электрофила могут образовываться как продукты моно- и дизамещения *орто*-положения бензольного кольца, так и разнообразные продукты гетероциклизаций. Наиболее часто используемыми электрофилами являются активированные карбонильные соединения, азиды, алкены и алкины, хотя в последнее время увеличивается число работ об исследовании подобных каталитических процессов с участием diazosоединений.

Список литературы:

1. Davies H.M.L., Manning J.R. // Nature.-2008.-Vol. 451.-P. 417;
2. (a) Xingwei Li et al // Chem. Soc. Rev. -2012.- Vol. 41. – P. 3651; (b) Wing-Yiu Yu et al // Org Biomol. Chem.- 2004.-Vol. 12.-P. 4112; (c) Tomislav Rovis et al // JACS.-2012.-Vol. 135.-P. 5364

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

А.А.Анисимов

И.Е.Ягафарова

17.03.2015

СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ЯЛЫМОВ Алексей Игоревич
аспирант 3-го года
лаборатория Гидридов металлов

Одними из наиболее привлекательных типов лигандов можно считать органосилазаны – соединения, содержащие группировку (R)Si-N, и обладающие значительной структурной гибкостью. Между тем, многие работы по синтезу соединений, содержащих фрагменты (R)Si-N посвящены получению полимерных органосилазанов (или полиметаллоорганосилазанов), с целью их дальнейшего преобразования в керамические материалы. В свою очередь, индивидуальные соединения, содержащие силизановые компоненты в качестве лигандов, не столь распространены. В частности, большой редкостью остаются каркасные металлоорганосилазаны.

В нашей работе был предпринят синтез органосилазанов и органоборсилазанов различающейся функциональности, а также их металлопроизводных.

Список публикаций:

1. А.И. Ялымов, М.С. Дронова, О.А. Филиппов, А.Н. Биляченко, М.М. Левицкий. // Изв. АН, Сер. Хим. – 2014. – Т. 4. – С. 0821 – 0825.
2. Mikhail M. Vinogradov, Yuriy N. Kozlov, Alexey N. Bilyachenko, Dmytro S. Nesterov, Lidia S. Shul'pina, Yan V. Zubavichus, Armando J. L. Pombeiro, Mikhail M. Levitsky, Alexey I. Yalymov and Georgiy B. Shul'pin. // New J. Chem. – 2015. – Vol. 39. – P. 187-199.

Руководитель:
Автор:

снс, кхн А.Н.Биляченко
А.И.Ялымов

24.02.2015

ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ Si-N СВЯЗИ И СВОЙСТВА ОРГАНОСИЛАЗАНОВ

СОРОКИНА Светлана Анатольевна

аспирант 3-го года

02.00.06 "Высокомолекулярные соединения"

Содоклад к работе Ялымова Алексея Игоревича

Органосилазаны – кремнийорганические соединения, содержащие связь Si-N – в последнее время привлекают значительный интерес исследователей. Это обусловлено их механической прочностью, высокой термостойкостью, а также возможностью легкой химической модификации с получением соединений, обладающих рядом ценных свойств. Так, металлосилазаны перспективны для создания Si-N-C керамик и прочных композиционных материалов для машиностроения, а органоциклодисилазаны – для создания термостабильных материалов.

Аммонолиз и аминолиз хлорсиланов – наиболее распространенный способ получения Si-N связи. Так, аммонолиз трихлорсиланов $R\text{SiCl}_3$ (рисунок 1) может приводить к шестичленным циклическим соединениям **2a** и **2b**, дисилазану **3** или каркасному соединению **4** [1].

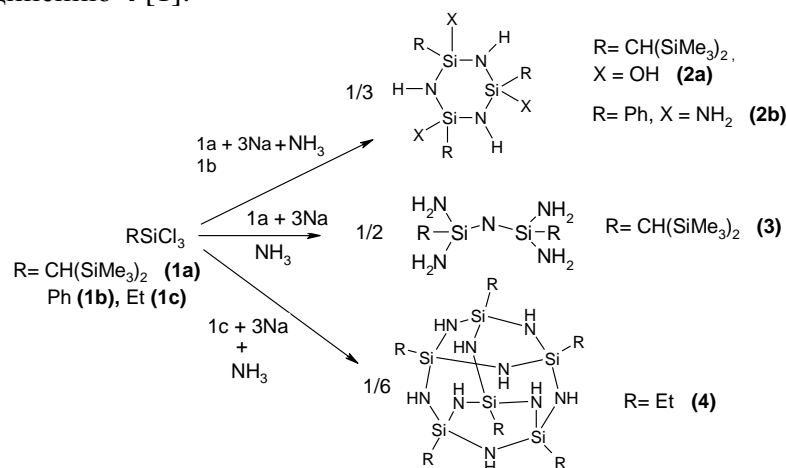


Рисунок 1 – Аммонолиз хлорсиланов

Аминолиз хлорсиланов (рисунок 2), как правило, приводит к продуктам неполного замещения атомов хлора и для дальнейшего протекания реакции необходимо использование сильного нуклеофила [2].

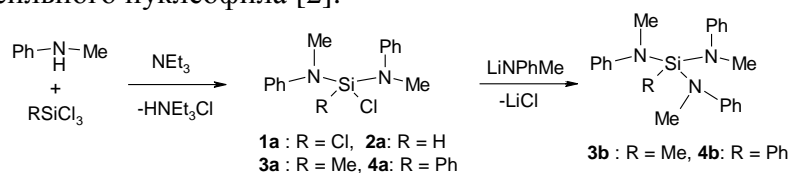


Рисунок 2 – Аминолиз хлорсиланов

Перспективным методом получения силазанов является каталитическое дегидросочетание органосиланов с аминами, активным интермедиатом данного процесса является диводородно-связанный комплекс. Реакция протекает с хорошим выходом и применима к широкому спектру субстратов. В качестве катализаторов используются кислоты Льюиса: $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, трис(оксазолинил)борат магния ($\text{To}^{\text{M}}\text{MgMe}$), гексаметилдисилазиды щелочно-земельных металлов [3, 4].

Список литературы:

1. C.Ackerhans, B. Rake, R.Krätzner, P.Müller, H.W. Roesky, I. Uson // Eur.J. Inorg. Chem. – 2000. –P. 827.
2. B. Meinel, B. Günther, A. Schwarzer and U. Böhme // Z.Anorg. Allg. Chem. – 2014. – V. 640. – P. 1607.
3. L. Greb S. Tamke and J. Paradies // Chem.Comm. - 2014. – V. 50. – P. 2318.
4. J. F. Dunne, S. R. Neal, J. Engelkemier, A. Ellern, A. D. Sadow // JACS. – 2012. – V. 133. – P. 16782.

Содокладчик:

Основной докладчик:

С.А. Сорокина

А.И. Ялымов

17.03.2015

*Секция
«Органическая и биоорганическая
химия»*

ФОТОЦИКЛИЗАЦИЯ МОНО- И БИССТИРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

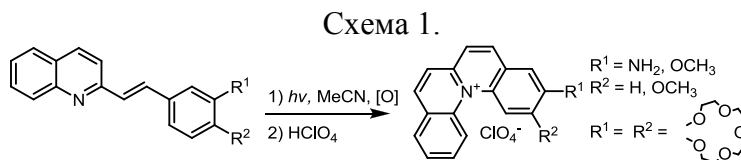
АЛИЕВ Теймур Мовланович

Аспирант 3-го года

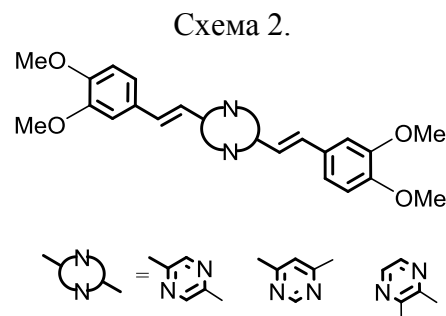
лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

В последнее время биологическая активность поликонденсированных гетероароматических соединений стала объектом исследования ученых. Было показано, что основным механизмом хемотерапевтического действия таких препаратов является эффективное связывание плоских заряженных сопряженных π -систем с ДНК, приводящее к изменению физиологических функций нуклеиновой кислоты и смерти клетки.

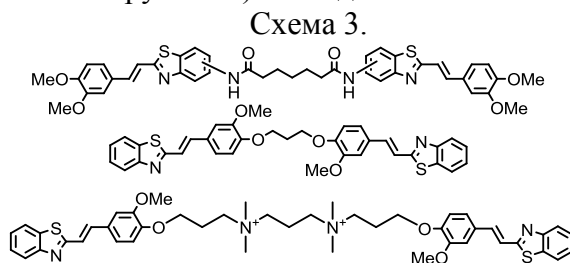
Ранее нами был предложен подход, позволяющий получать производные хино[1,2-а]хинолиния в одну стадию с приемлемыми выходами (схема 1)[1]. Важным условием, необходимым для благоприятного протекания данной фотореакции является наличие донорных групп в 3- или в 3-, 4- положениях фенильного фрагмента. Получаемые таким образом гетероароматические катионы могут быть использованы в качестве ДНК-интеркаляторов – молекул, связывающихся с ДНК путем залегания между двумя соседними парами оснований.



Для получения более объемных и протяженных гетероароматических катионов, нами был осуществлен синтез бис-стириловых производных пиразина, пиримидина (схема 2) и бензотиазола (схема 3). Ожидается, что продукты их фотоциклизации будут способны интеркалировать с триплексной или квадруплексной ДНК, а также бис-интеркаляции с дуплексной ДНК. На примере серии бис(стирилбензотиазолов) предполагается изучить за-



висимость константы связывания с ДНК от места связывания (фенильный или гетероциклический фрагмент) типа спейсера (незаряженный алкильный, алкильный с четвертичными аммонийными группами) и его длины.



Список публикаций (не более трех):

1. Elena N. Gulakova, Daria V. Berdnikova, **Tseimur M. Aliyev**, Yuri V. Fedorov, Ivan A. Godovikov, Olga A. Fedorova // *J. Org. Chem.* – 2014. – Vol.79. – PP. 5533-5537.
2. Daria V. Berdnikova, **Tseimur M. Aliyev**, Thomas Paululat, Yuri V. Fedorov, Olga A. Fedorova and Heiko Ihmels // *Chem. Commun.* – 2015 (in press).

Руководители:

Автор:

проф., д.х.н. Федорова О.А.

н.с., к.х.н. Бердникова Д.В.

Т.М. Алиев

24.02.2015

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ БИССТИРИЛОВОГО ХРОМОФОРА В БИОЛОГИИ

ЯЛЫМОВ Алексей Игоревич

аспирант 3-го года

02.00.04 "Физическая химия", 02.00.08 "Химия элементоорганических соединений"

Содоклад к работе Алиева Теймура Мовлановича

В настоящее время широко востребованы фотоактивные соединения на основе бисстирилового хромофора в качестве флуоресцентных маркеров для визуализации биологических объектов в методах флуоресцентной микроскопии, гель-электрофореза, цитометрии и др. Востребованность бисстириловых производных для упомянутых целей объясняется тем, что их флуоресценция находится в спектральной области, где собственное поглощение биологических структур и тканей минимально (700-1300 нм)[1].

Так, например, бисстириловые производные были использованы для детектирования амилоидов и ингибирования формирования амилоидных агрегатов и фибрилл, что является причиной образования нейродегенеративных заболеваний. Кроме того, бисстириловые соединения способны селективно связываться с двухцепочечной ДНК, что может быть использовано для визуализации ядра клеток, а также для количественного определения содержания клеточной ДНК методом проточной цитометрии (Рисунок 1)[2].

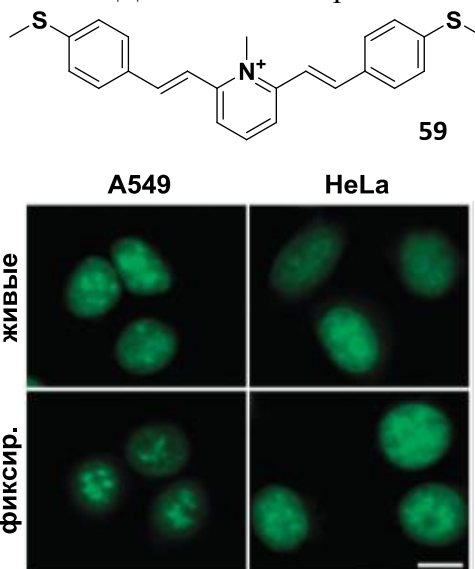


Рис.1. Визуализация живых и фиксированных клеток линий A549 и HeLa с помощью бисстирилового красителя в условиях проточной цитометрии.

Благодаря своим оптическим свойствам соединения на основе бисстириловых красителей являются перспективными флуоресцентными маркерами для биологического анализа [3]. В данном литературном исследовании приведены примеры использования бисстириловых красителей в биологии.

Список литературы:

1. Tromberg B. J., Shah N., Lanning R., Cerussi A., Espinoza J., Pham T., Svaasand L., Butler J. // *Neoplasia*. – 2000. – V. 2. – P. 26-40
2. Feng S., Kim Y.K., Yang S., Chang Y.-T. // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 436-438..
3. Allain C., Schmidt F., Lartia R., Bordeau G., Fiorini-Debuisschert C., Charra F., Tauc P., Teulade-Fichou M.-P. // *ChemBioChem*. – 2007. – V. 8. – P. 424-433.

Содокладчик:

Основной докладчик:

А.И. Ялымов

Т.М. Алиев

17.03.2015

ПРЯМОЕ АТОМ-ЭКОНОМНОЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ

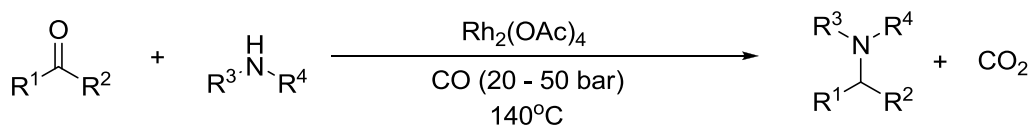
АФАНАСЬЕВ Олег Ильич

аспирант 1-го года

лаборатория Асимметрического катализа

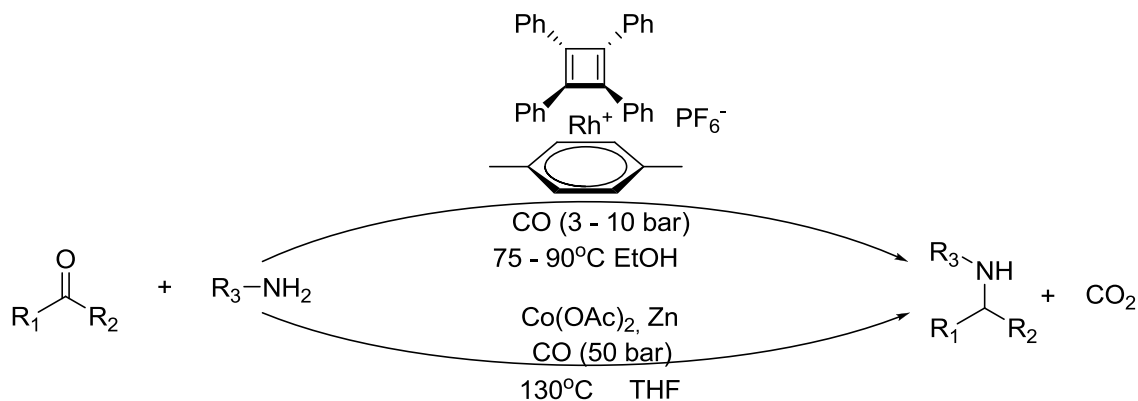
Реакция восстановительного аминирования широко применяется в синтезе лекарственных препаратов и природных соединений. В качестве восстановителя в данной реакции чаще всего используются комплексные гидриды либо водород. Подход с участием этих восстановителей не лишен недостатков. При использовании комплексных гидридов образуется эквимолярное количество продуктов конверсии исходного восстановителя. Использование водорода приводит к восстановлению многих других функциональных групп.

Схема 1



В нашей группе был разработан эффективный способ восстановительного аминирования без внешнего источника водорода. В качестве восстановителя в нем используется монооксид углерода (схема 1). К недостаткам данного способа относятся сравнительная дороговизна используемого катализатора – ацетата родия и необходимость высокого давления CO. В данной работе мы предлагаем решение этих двух проблем.

Схема 2



Мы показали, что возможно проведение реакции восстановительного аминирования без внешнего источника водорода в присутствии ацетата кобальта, чья стоимость ощутимо ниже, чем у всех остальных катализаторов, предложенных для данной реакции (схема 2).

Также нам удалось ощутимо понизить давление, при котором мы можем осуществлять данный процесс. Это достигается путем использования очень активного металлокомплексного катализатора, представляющего собой сэндвичевый комплекс родия. Таким образом, открывается возможность для работы не только в автоклавах, но и специализированных сосудах Шленка.

Руководитель: _____

с.н.с., к.х.н. Д.А. Чусов

Автор: _____

О.И. Афанасьев

24.02.2015

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ. ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ.

БЕЛЯЕВА Елизавета Викторовна
аспирант 2-го года
02.00.03 "Органическая химия"
Содоклад к работе Афанасьева Олега Ильича

Восстановительное аминирование (ВА) - важнейший способ синтеза аминов. Под этим названием объединен широкий круг методов начиная с реакции Лейкарта и заканчивая металлокомплексным и ферментативным катализом. В основе группы методов ВА лежит взаимодействие кислород- и азот-содержащих соединений с образованием иминов, с последующим восстановлением до аминов. Исходными N-содержащими субстратами могут быть амины, аммиак, нитро- и нитрозо-соединения, а также нитрилы и гидроксилмины; O-содержащие субстраты - спирты и карбонильные соединения [1]. Восстановление проводят водородом (в присутствии катализатора), боргидридами, муравьиной кислотой и ее производными.

На пути развития методов ВА существует ряд проблем, которые в той или иной степени решаются правильным подбором условий и восстанавливающих агентов: 1) образование смеси первичных, вторичных и третичных аминов; 2) неселективное восстановление образующегося имиона, затрагивающее другие функциональные группы; 3) образование рацемических смесей на стадии восстановления. Что касается методов ВА, потенциально применимых в промышленности, к ним дополнительно предъявляются требования, связанные с экологической безопасностью и доступностью сырья.

Среди современных технологий ВА наибольшее распространение получил метод с использованием водорода в присутствии катализаторов (переходные металлы, их оксиды и соли, а также комплексы с органическими лигандами). Такая популярность обусловлена возможностью в широких пределах изменять свойства катализатора, обеспечивая необходимую регио- и стереоселективность реакции, а также возможностью применения в промышленных масштабах. Единственным существенным недостатком метода является необходимость работы с водородом, подразумевающая его хранение и транспортировку.

В рамках исследований в области "зеленой химии" разрабатываются альтернативные методы ВА, не менее эффективные и использующие более безопасные восстановители. Среди таких методов выделяется синтез неприродных аминокислот с применением ферментативного катализа [2], а также использование в качестве восстановителя СО в присутствии металлокомплексных катализаторов [3].

Список литературы:

1. Tarasevich, V. A.; Kozlov, N. G. Reductive amination of oxygen-containing organic compounds. *Russian Chemical Reviews*, 2007, 68, 55–72.
2. Drauz, K.; Gro, H. *Related Titles Practical Methods for Biocatalysis Biocatalysis for the Pharmaceutical Handbook of Green Chemistry - Catalysts for Fine Chemical Synthesis Multi-Step Enzyme Catalysis*; Vol. 1.
3. Chusov, D.; List, B. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, 53 (20), 5199–5201.

Содокладчик:

Основной докладчик:

Е.В. Беляева
О.И. Афанасьев

17.03.2015

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОРФИРИНЫ. СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

БЕЛЯЕВА Елизавета Викторовна

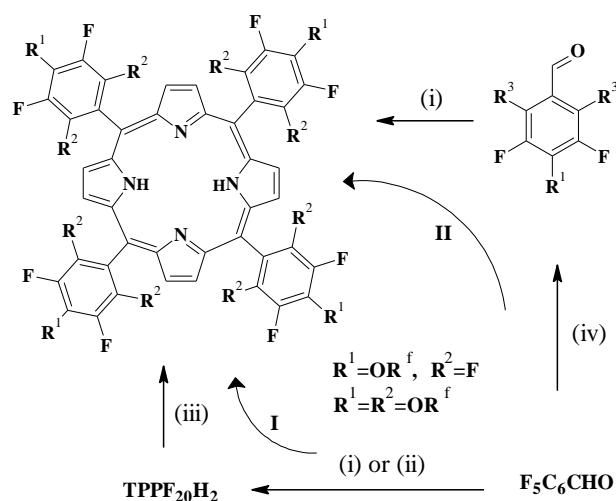
аспирант 2-го года

лаборатория Физиологически активных фторорганических соединений

Фторсодержащие заместители изменяют фото- и электрохимические свойства порфиринового ядра, а также придают системе высокую липо- и фторофильность, что может быть использовано в создании новых фотосенсибилизаторов (ФС) для фотодинамической терапии рака (ФДТ). Потенциальными преимуществами таких ФС являются: повышенное сродство к липидам клеточных мембран, возможность введения в организм в составе фторуглеродных эмульсий (ФУЭ), диагностика методом МРТ ^{19}F .

Наибольшую липо- и фторофильность порфиринам придает наличие именно перфторалкильных фрагментов ($\text{C}_6\text{-C}_8$). Для синтеза таких соединений используют реакцию сочетания с перфторалкильодидами в присутствии комплексов меди и палладия. Нами разработан способ введения перфторалкильных фрагментов путем замещения атома фтора в ароматическом кольце на полифторсодержащие спирты (R^fOH). Преимуществами такого метода являются доступность реагентов и мягкие условия синтеза.

В качестве исходных субстратов мы использовали *мезо*-тетракис-(пентафторфенил)порфирин ($\text{TPPF}_{20}\text{H}_2$) и пентафторбензальдегид. В рамках предложенного метода были рассмотрены два пути синтеза целевых соединений. **I** - введение заместителей в порфирин (протекает неселективно, поэтому требует индивидуального подбора условий реакции). **II** - синтез полифторалкил-содержащих альдегидов с последующей конденсацией в порфириновый цикл (селективное замещение, возможность получения структур с большим количеством фторсодержащих фрагментов (до 12)).



- (i) 1) пиррол, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$, 2) DDQ, Δ ;
(ii) пиррол/ EtCOOH ; (iii) R^fOH , KOH / THF ;
(iv) R^fOH , KF / DMF

Для ряда порфиринов и их комплексов с кобальтом определены максимумы поглощения в видимой области и флуоресцентные свойства, методом спектрофотометрии определена максимальная растворимость в перфтордекалине (ПФД - основной компонент ФУЭ). Также эти соединения были переданы на биологические испытания в НИИ Канцерогенеза РОНЦ им. Н.Н. Блохина. Предварительные опыты на клеточных культурах (K562 и НСТ116) показали отсутствие темновой токсичности, что является обязательным критерием отбора потенциальных ФС.

Список публикаций:

1. Elizaveta Belyaeva, Andrey Sigan, Lev Gervits, Nikolai Chkanikov // X. German-Russian-Ukrainian Symposium on Fluorine Chemistry, Berlin, November 26-28, 2014, P.19

Руководители:

Автор:

д.х.н. Н.Д. Чкаников

Е.В. Беляева

24.02.2015

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ПОРФИРИНОВОГО РЯДА В ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА

РОЩИН Антон Олегович

выпускник РХТУ им. Д.И. Менделеева

02.00.06 "Высокомолекулярные соединения"

Содоклад к работе Беляевой Елизаветы Викторовны

Фотодинамическая терапия (ФДТ) - метод лечения рака, механизмом которого является облучение раковой опухоли световым потоком. При наибольшей концентрации введенного фотосенсибилизатора (ФС) в ткани, проводится её облучение, инициирующее процесс образования активных форм кислорода (АФК). АФК, являясь сильными цитотоксическими агентами, приводят к гибели опухолевых клеток.

Основные требования, предъявляемые к ФС: 1. Индивидуальность вещества, позволяющая упростить оценку зависимости «вводимая доза - получаемый эффект». В случае смеси ФС картина действия зависит от слишком большого количества факторов; 2. Невысокая темновая токсичность; 3. Биохимическая устойчивость молекулы, а также её простой и удобный синтез. 4. Наличие удобного способа введения ФС в организм; 5. Максимум поглощения в области длин волн 650-780 нм [1]. Свет с длиной волны от 650 нм и выше лучше проникает в ткань, что повышает результативность ФДТ, а небольшая энергия излучения приводит к уменьшению повреждений ткани.

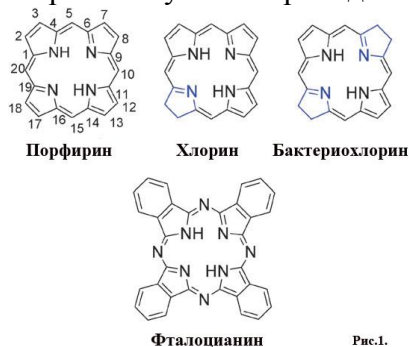


Рис.1.

Одним из классов ФС являются соединения порфиринового ряда: порфирины, хлорины, бактериохлорины, фталоцианины. **Порфирины** - (рис.1). Модификации порфиринов (гематопорфирин, протопорфирин) легко доступны и выделяются из бычьей крови. Несмотря на трудность очистки гематопорфирина, был создан ряд аналогов, замещенных в активные положения [2]. Введение сульфогрупп увеличивает растворимость, бензодиазепиновые заместители увеличивают сродство к опухолевым клеткам, и т.д. При получении **хлоринов** (рис.1) в качестве исходных веществ для синтеза применяются хлорофилл и бактериохлорофилл. Однако, они являются весьма чувствительными и неустойчивыми (в связи с автоокислением), что приводит к необходимости их модификации. **Бактериохлорины** (рис.1). Такие системы имеют максимум поглощения в диапазоне 720-800 нм в зависимости от природы заместителей. В настоящее время ведутся токсикологические исследования таких соединений. **Фталоцианины** (рис.1) (ФЦ) имеют полосы интенсивного поглощения на длинах волн 670-770 нм и при наличии соответствующего центрального атома (напр. Zn, Al, Si), дают высокие выходы АФК. Клиническая оценка ФЦ проводится на кожных и подкожных поражениях. ФЦ имеют гидрофобный скелет, а также темновую токсичность. Для доставки ФЦ и снижения темновой токсичности могут использоваться липосомы или другие носители [3].

Порфириноподобные ФС являются биогенными, что уменьшает темновую токсичность препаратов на их основе. Широкие возможности для модификации основной структуры без заметного изменения её свойств за счёт введения определённых групп позволяют получить новые функции этих молекул, например, использовать препарат в качестве контрастного агента для МРТ или иммобилизовать его на природные макромолекулы. Данное свойство выгодно отличает препараты порфиринового ряда от других классов ФС.

Список литературы:

1. Гельфонд М.Л. // *Практ. Онкол.*, 2007· т. 8, № 4, стр 204-210.
2. Ethirajan M., Chen Y., Joshi P., Pandey RK. // *Chem. Soc. Rev.*, 2011, vol. 40, pp. 340-362.
3. Bonnett R. // *Chem. Soc. Rev.*, 1995, vol. 24, pp.19-33.

Содокладчик:

Основной докладчик:

А.О. Роцин

Е.В. Беляева

17.03.2015

ПЕПТИД, ВЫДЕЛЕННЫЙ ИЗ УКРОПА ПАХУЧЕГО *ANETHUM GRAVEOLENS L.*, КАК СТИМУЛЯТОР РОСТА РАСТЕНИЙ

БУРДИНА Анна Валерьевна

экстерн

лаборатория Физиологически активных биополимеров

Растения являются богатым источником разнообразных биологически активных веществ и пептидов, в частности фитогормонов и индукторов защитных реакций. Многие пептиды растений, такие как антимикробные и инсектицидные пептиды, выполняют защитные функции, повышая устойчивость растений к биотическому и абиотическому стрессу. Среди растительных пептидов также выделяют группу фитогормонов, которые являются регуляторами клеточного деления, роста и развития растений. Поиск и исследование новых растительных пептидов является актуальной задачей современной науки. Данное направление исследования называется «пептидомика», в задачи которой входит выделение, идентификация и каталогизация пептидов, присутствующих в тканях и органах.

Целью данной работы являлся поиск в тканях укропа пахучего *Anethum graveolens L.* нового эндогенного пептида и определение его активности.

В настоящей работе для выделения растительного пептида была применена экстракция ткани листьев укропа пахучего, фракционирование полученного экстракта, а также разделение супернатанта методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Полученные в ходе ВЭЖХ фракции были проанализированы методом масс-спектрометрии, в результате чего был выявлен пептид с молекулярной массой 4300 ± 2 Да. Основываясь на предыдущих работах по изучению данного растения, комплекс пептидов, выделенных из тканей растения, проявляет стимулирующий эффект на рост культурных растений. В связи с этим полученный растительный пептид был исследован на модели проращивания семян укропа пахучего. В ходе эксперимента был показан статистически достоверный эффект стимулирования роста укропа пахучего при воздействии на его семена полученным пептидом.

Таким образом, в настоящей работе из укропа пахучего *Anethum graveolens L.* выделен пептид с молекулярной массой 4300 ± 2 Да, проявляющий выраженный стимулирующий эффект на рост семян укропа пахучего.

Список публикаций:

1. Куликова О. Г., Мальцев Д. И., Ильина А. П., Бурдина А. В., Ямскова В. П., Ямсков И. А. // Прикладная биохимия и микробиология. – 2015. – Т. 51. - №3. – С. 1-6.

Руководители:

к.б.н. О.Г. Куликова

Автор:

А.В. Бурдина

24.02.2015

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ БЕЛКОВ И ПЕПТИДОВ

БОВАЛЬДИНОВА Кермен Александровна

аспирант 2-го года

02.00.06 "Высокомолекулярные соединения"

Содоклад к работе Бурдиной Анны Валерьевны

Белки и пептиды - важнейший класс биологически активных веществ. Пептиды состоят из двух или более аминокислотных остатков, связанных пептидными связями. Пептиды из более чем 10 аминокислотных остатков называются полипептидами. Белки являются высокомолекулярными полипептидами [1]. Молекулярная масса белков варьирует от 5-10 тыс. до 1 млн. Да и более, молекулярная масса пептидов - до 5000 Да [2]. Существует несколько типов классификации белков и пептидов (рис. 1).



Рис. 1 Типы белков и пептидов

Для изучения химических, биохимических, физиологических, а также и других свойств белков и пептидов необходимо провести целый ряд операций. Важнейшим этапом которого является очистка.

Разделение, или очистку, белков и пептидов условно можно разделить на грубую и тонкую. Примером грубой очистки может служить высаливание и очистка диализом. Диализ используют как для удаления избытка низкомолекулярных веществ, так и для одновременного введения нового буферного раствора в образец [3].

Для более тонкого разделения чаще всего используют обращённо-фазовую высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) высокого давления [4]. Чаще всего используются колонки на основе силикагеля, модифицированном октадецилом (C₁₈). Наиболее часто в ВЭЖХ идёт использование градиентного режима элюирования, означающее изменение состава подвижной фазы в процессе разделения. Градиентный режим используют для того, чтобы вводить пробу в очень слабую подвижную фазу, при этом анализируемые вещества сосредотачиваются в головной части колонки. При быстром увеличении силы элюента происходит быстрая десорбция анализируемых веществ в конце зоны и повторное сужение, фокусировка этих зон в колонке. Таким образом, в градиентном режиме можно получить более узкие пики в конце хроматограммы.

Список литературы:

1. Марри Р., Гренер Д., Мейес П., Родуэлл В. Биохимия человека Т.1: Пер. с англ. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 381с., ил.
2. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. – М.: Просвещение, 1987. – 815с.
3. Скоупс Р. Методы очистки белков: Пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 358с., ил.
4. К. Уилсон, Дж. Уолкер Принципы и методы биохимии и молекулярной биологии: Пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 848с.: ил., [4] с цв. вкл. – (Методы в биологии)

Содокладчик

Основной докладчик

К.А. Бовальдинова

А.В. Бурдина

17.03.2015

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИСХРОМОФОРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИМИДА И БАКТЕРИОХЛОРИНА

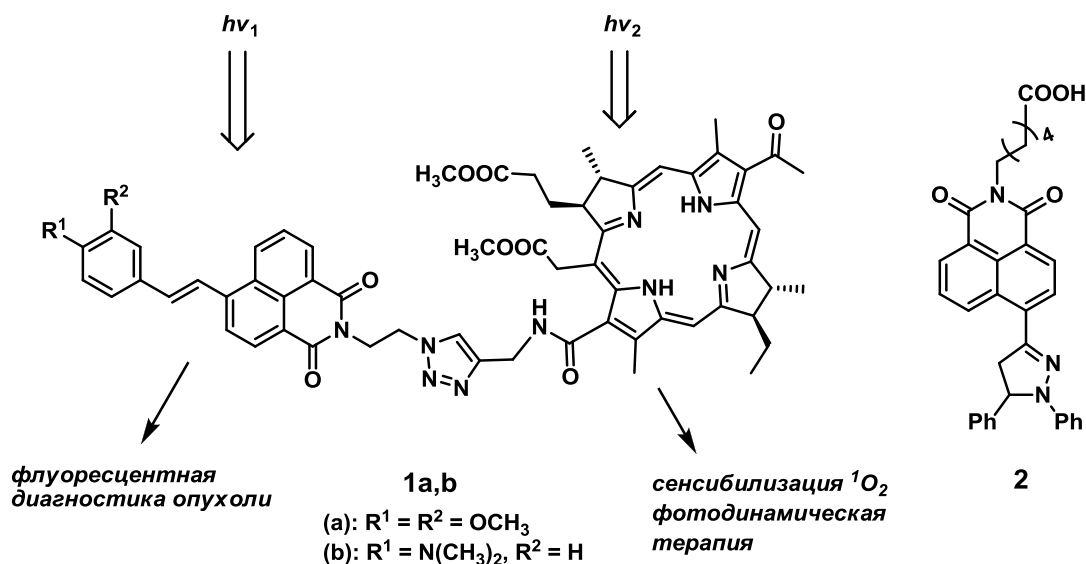
ЗАХАРКО Марина Александровна

аспирант 1-го года

лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

Производные 1,8-нафталимида благодаря интенсивной флуоресценции в видимой области спектра, термо- и фотостабильности на сегодняшний день широко применяются в качестве компонентов оптических молекулярных устройств.

Одной из наиболее важных и перспективных областей применения производных нафталимида является фотодинамическая терапия рака. Конъюгат, состоящий из порфирина и флуорофора, способен выполнять две функции: являться флуоресцентным маркером для определения локализации опухоли и одновременно разрушать опухолевые клетки при местном облучении тканей светом определенной длины волны. Применение производных нафталимида в качестве флуоресцентного фрагмента в составе конъюгатов привлекательно в виду того, что их спектральные характеристики легко изменять, вводя в четвертое положение нафталинового кольца различные заместители.



В настоящей работе предложен синтез конъюгатов **1a,b** через клик-реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения соответствующих азид-производных нафталимида и бактериохлорина **e**, содержащего пропаргильную группу, а также описаны их спектрально-люминесцентные свойства. Предложен подход к синтезу соединения **2**, содержащему гетероциклический фрагмент в четвертом положении нафталимидного ядра и проявляющему флуоресценцию в длинноволновой области. В дальнейшем планируется синтез конъюгата соединения **2** с N-аминобактериохлорином, изучение его люминесцентных свойств и фотодинамической активности всех полученных конъюгатов.

Список публикаций:

1. Захарко М. А., Сергеева А. Н., Панченко П. А., Федорова О. А. // Успехи химии и химической технологии. – 2014. – Т.18. – №10(159). – С.49 – 51.

Руководители:

проф., д.х.н. О.А.Федорова
 к.х.н. П.А.Панченко
 М.А.Захарко

Автор:

24.02.2015

ПРИМЕНЕНИЕ ФЛУОРОФОРОВ РЯДА 1,8-НАФТАЛИМИДА В БИОЛОГИИ И МИДИЦИНЕ

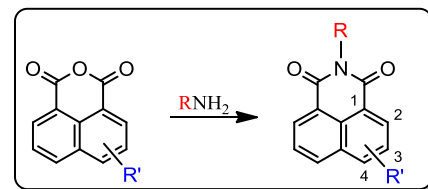
СИНОПАЛЬНИКОВА Яна Сергеевна

аспирантка 1-го года

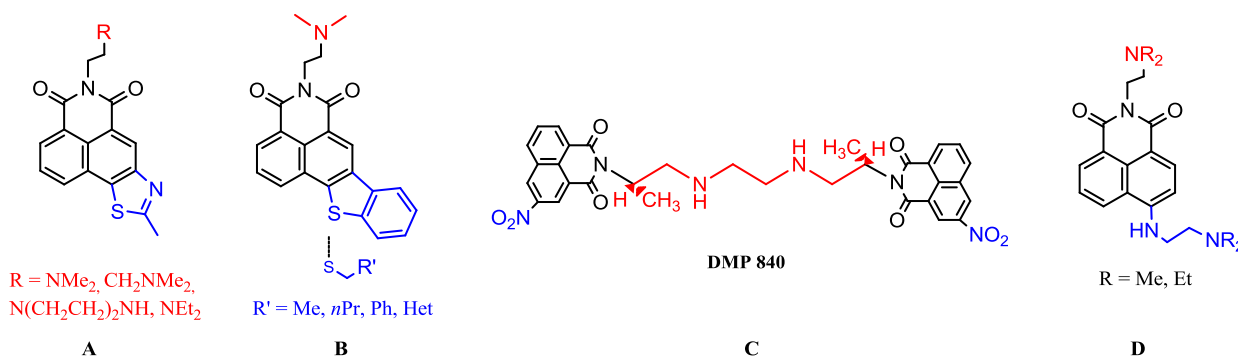
02.00.08 "Химия элементоорганических соединений"

Содоклад к работе Захарко Марины Александровны

Производные имиды нафталевой кислоты (1,8-нафталимида) нашли широкое применение в медицине и биологии. Благодаря относительной простоте их синтеза, фото- и термо-стабильности, ярко выраженным люминесцентным свойствам их удобно использовать в качестве оптической платформы для создания различных фотоактивных систем [1].



Соединения данного типа, содержащие определенные заместители в нафталимидном кольце и имидном фрагменте, могут выступать как флуорофорные противораковые агенты. Так, производные 1,8-нафталимида типа **A** и **B** являются эффективными интеркаляторами ДНК и ингибиторами роста опухолевых клеток [1]. Бис-нафталимиды (**C**), в частности **DMP 840**, демонстрируют высокую антипролиферативную активность против лейкемии и различных опухолей в лабораторных условиях [1].



Флуоресцентные метки на основе 1,8-нафталимида часто используются в биологии для pH измерений межклеточной и внутриклеточной среды (**D**) [2], а также в качестве детекторов ионов металлов [3] и клеточных визуализаторов [2-4].

Список литературы:

1. Benerjee S., Veake E.V., Phenal C.M. et al. // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42. – P. 1601.
2. Xie J., Chen Y., Yang W. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2011. – Vol. 223. – P. 111.
3. Lee J., Lee J.H., Pradhan T. et al. // Sensor. Actuat. B – 2011. – Vol. 160. – P. 1489.
4. Sawa M., Hsu T.-L., Itoh T. et al. // PNAS – 2006. – Vol. 103. – P. 12371.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

Я.С.Синопальникова

М.А.Захарко

16.03.2015

ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ФОСФОНАТОВ ПУТЕМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО АСИММЕТРИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ С УЧАСТИЕМ ЛИГАНДОВ ФОСФИТНОГО ТИПА.

ОЗОЛИН Дмитрий Владимирович

аспирант 3-го года

лаборатория Стереохимии сорбционных процессов

Многие гетероциклические соединения и фосфонаты известны своей биологической активностью. Так, например, некоторые индолины используются в качестве противогипертонических препаратов, нейропротекторов, противораковых средств, а представители 1-арилэтилфосфонатов применяются как компоненты противовоспалительных препаратов и лекарственных средств для борьбы с нарушениями метаболизма кальция в организме человека. Одним из удобных и экономически рациональных способов их синтеза является реакция асимметрического металлокомплексного гидрирования, отличающаяся низкими нагрузками катализаторов, а также использованием водорода как наиболее дешевого восстановителя. На данный момент существует достаточное количество примеров успешного гидрирования гетероциклических соединений и фосфонатов с использованием фосфиновых лигандов. Конкуренцию им могут составить более доступные лиганды фосфитного типа. Тем не менее, использование их в данных процессах мало изучено.

В работе представлены результаты по асимметрическому металлокомплексному гидрированию ряда прохиральных гетероциклических соединений и фосфонатов, а также результаты по прямому восстановительному асимметрическому аминированию ацетофенонов и гетероциклических соединений с участием лигандов фосфитного типа.

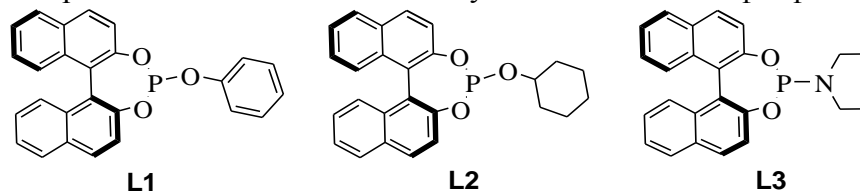


Схема 1. Лиганды фосфитного типа.

Проведено асимметрическое гидрирование 2-метилхинолина (**1**) в виде свободного основания и гидрохлорида (**1a**) в присутствии лигандов фосфитного типа. Показано, что использование гидрохлорида 2-метилхинолина в качестве субстрата гидрирования и катализатора на основе $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BARF}$ и лиганда **L1** приводит к получению наибольшего значения энантиоселективности (65%).

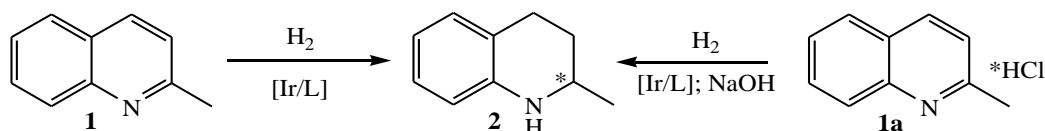


Схема 2. Гидрирование 2-метилхинолина в виде свободного основания и гидрохлорида.

Впервые осуществлено успешное Ir-катализируемое асимметрическое гидрирование незащищенного 2-метилиндола (**3**) с использованием лигандов фосфитного типа. Показано, что достижению больших значений конверсии и энантиоселективности способствует добавление молекулярного йода к катализатору. Наиболее эффективной в данном случае оказалась каталитическая система $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BARF}/\text{2L2}$ (до 80 % *ee*).

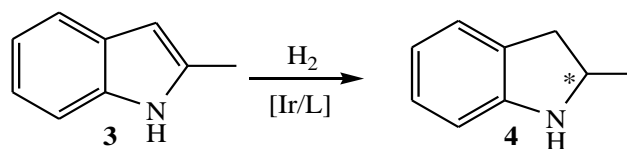


Схема 3. Гидрирование 2-метилиндола.

Показана возможность гидрирования 8-метил-2,4,5,6-тетрагидро-1H-пиразино[3,2,1-jk]карбазола (**5**) на металлокомплексных катализаторах. Несмотря на полученную невысокую энантиоселективность (42% *ee*), данный подход в дальнейшем может открыть доступ к энантиоселективному и одностадийному получению антидепрессанта Пиразидола (**6**).

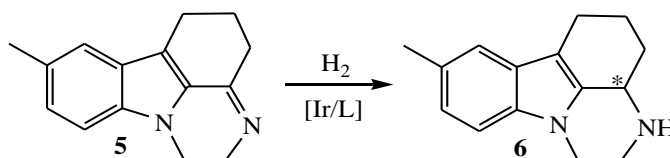


Схема 4. Гидрирование 8-метил-2,4,5,6-тетрагидро-1H-пиразино[3,2,1-jk]карбазола.

Осуществлен первый пример гидрирования непредельных фосфонатов в хлористом метиле и scCO_2 на фосфитных и амидофосфитном лигандах. Показано, что большей энантиоселективности (до 62% *ee*) позволяют добиваться катализаторы на основе $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BARF}$ и лиганда **L3** в среде scCO_2 .

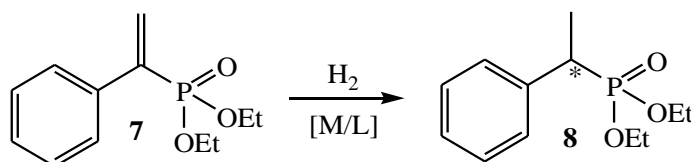


Схема 5. Гидрирование диэтил-1-фенилвинилфосфоната.

Впервые показана возможность использования гомокомбинации и смеси лигандов фосфитного типа в сочетании с трифенилфосфином в реакции Ir-катализируемого восстановительного аминирования 6-метил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбозол-1-она. Последний подход позволил получить высокие значения энантиомерного избытка (до 90% *ee*) с использованием катализатора на основе $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ и лиганда **L3**.

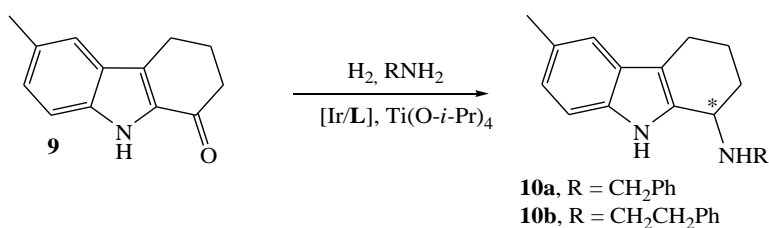


Схема 6. Восстановительное аминирование 6-метил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбозол-1-она

Список публикаций:

1. Lyubimov S. E., Ozolin D. V., Ivanov P. Y., Melman A., Velezheva V. S., Davankov V. A. // *Chirality* – 2014. – Vol. 26. – P. 56-60.
2. Д. В. Озолин, С. Е. Любимов, В. А. Даванков // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2014. – Т. 3. – С. 693.
3. С. Е. Любимов, Д. В. Озолин, П. Ю. Иванов, К. Б. Майоров, В. С. Вележева, В. А. Даванков // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2015. – Т. 2. – С. 318.

Руководители: _____

Автор: _____

д.х.н. С.Е.Любимов

Д.В.Озолин

24.02.2015

АКТИВНЫЙ ПЕПТИД, ВЫДЕЛЕННЫЙ ИЗ ЛУКОВИЦ ЛУКА РЕПЧАТОГО *ALLIUM CERA L.*

РОЩИН Антон Олегович

выпускник РХТУ им. Д.И. Менделеева

лаборатория Физиологически активных биополимеров

Пептиды представляют собой важнейший класс низкомолекулярных биорегуляторов. С одной стороны, весьма широко известна их роль в регуляции различных процессов клеточной активности животных, с другой – данных о физиологических функциях пептидов в растениях весьма немного. Весь спектр регуляторных, сигнальных и защитных пептидов ограничен несколькими десятками соединений. В растительных системах допускают существование двух групп пептидов. Первая группа представлена пептидами, участвующими в ростовых процессах, межклеточной сигнализации, устойчивости растений к патогенам и т.д. Эти пептиды образуются в результате селективного расщепления белков-предшественников. Вторая группа, клеточные эффекты для которой пока мало изучены, является результатом протеолитической деградации белков, имеющих собственную хорошо изученную функцию. В связи с вышеизложенным представляется важным дальнейший поиск и идентификация новых растительных пептидов, а также их каталогизация.

Целью данной работы являлось выделение эндогенного пептида из луковиц лука репчатого *Allium sera L.* и установление его активности.

С этой целью сперва проводили экстракцию ткани растения при 4°C солевым раствором соответствующего состава с последующим осаждением крупных белковых молекул при помощи насыщения экстракта сульфатом аммония. Полученный супернатант далее подвергали хроматографическому разделению (обращенно-фазовая высокоэффективная хроматография). Для анализа отбирали хроматографические фракции, соответствующие области выхода пептидов (15-40% ацетонитрила). Отобранные фракции были проанализированы методом MALDI-TOF масс-спектрометрии, которая позволила выявить фракцию, гомогенную по пептиду 4349±2 Да. Данный пептид был хроматографически наработан и исследован на предмет проявления им биологической активности. Для исследования применили модель проращивания семян, которая позволяет оценить влияние веществ на ростовые процессы растений. Результаты показали, что выделенный пептид оказал стимулирующее влияние на рост семян лука репчатого *Allium sera L.* Эффект является статистически достоверным и достигает 39 и 43% (эффект для длины и массы побега, соответственно).

Таким образом, в настоящем исследовании из лука репчатого был получен новый активный пептид с молекулярной массой 4349±2 Да, стимулирующий рост семян лука репчатого.

1. Рошин А.О., Куликова О.Г., Мальцев Д.И., Ильина А.П., Ямсков И.А. Растительные пептиды, обладающие гепатопротекторным действием. Труды XIV Ежегодной Международной молодежной конференции "Биохимическая физика" ИБХФ РАН-ВУЗы, 28-30 октября 2014. (в печати)
2. Kulikova O.G., Maltsev D.I., Il'ina A.P., Roshchin A.O., Yamskova V.P., Yamskov I.A. Peptides of a plant origin exerting hepatoprotective properties // In the book « New Steps in Physical Chemistry, Chemical Physics and Biochemical Physics », Ed. by S.D. Varfolomeev, E.B. Burlakova, A.A. Popov, G.E. Zaikov, Nauppauge NY, Nova Science Publishers Inc. 2015. (в печати)
3. Мальцев Д.И., Рошин А.О., Ямскава В.П., Ямсков И.А. Изучение состава новой группы биорегуляторов, выделенных из печени и легкого млекопитающих // Труды XII Ежегодной Международной молодежной конференции ИБХФ РАН-ВУЗы, 29-31 октября, 2012. С. 58-59.

Руководители:

к.б.н., н.с. Куликова О.Г.

Автор:

А.О. Рошин

24.02.2015

ПЕПТИДЫ РАСТЕНИЙ

ДАЙНЕКО Сергей Иванович

выпускник МИТХТ им. М. В. Ломоносова
02.00.06 "Высокомолекулярные соединения"

Содоклад к работе Рощина Антона Олеговича

Пептиды — семейство веществ, молекулы которых построены из двух и более остатков аминокислот, соединённых в цепь пептидными (амидными) связями $-C(O)NH-$. Если вещество содержит более 50 аминокислотных остатков, то его принято относить к другому классу веществ – белкам. Белки и пептиды являются биополимерами. В процессе биосинтеза белка в полипептидную цепь включаются 20 α -аминокислот. Белки и пептиды являются важнейшим классом биологически активных веществ, выполняющим различные функции.

В последнее время увеличивается популярность исследований пептидов растительного происхождения, благодаря широкому спектру активностей. Согласно этому принципу, пептиды, выделенные из растений можно разделить на группы.



Пептидные гормоны — это класс гормональных соединений, представляющий собой биологически активные вещества. В растениях они оказывают влияние на рост и развитие. *Сигнальные пептиды* растений - соединения, синтезируемые в растениях с целью регуляции процессов их жизнедеятельности. *Нейропептиды* и *токсины*, синтезируемые в растениях, выполняют защитную функцию. *Пептидные биорегуляторы* - класс соединений, сравнительно недавно обнаруженный в тканях животных, а

позднее - и в тканях растений. В частности, новая группа мембранотропных гомеостатических тканеспецифических биорегуляторов (МГТБ) представляет собой комплексы небольших биологически активных пептидов и высокомолекулярных белков-модуляторов. Исследования показали, что пептиды, выделенные из лекарственных растений проявляют те же свойства, что и растения-источники выделения [1,2]. *Антимикробные пептиды* (АМП) – это природные антибиотики, которые синтезируются в клетках всех живых организмов для борьбы с патогенами. Практическое применение АМП возможно при создании лекарственных препаратов нового поколения, так как микроорганизмам тяжелее выработать устойчивость к антимикробным пептидам, нежели к антибиотикам. Обнаруженная у некоторых АМП антипролиферативная активность открывает перспективу использования их в качестве антиканцерогенных препаратов. Так же возможно применение АМП в качестве инструмента генной инженерии для создания сельскохозяйственных структур устойчивых к внешним воздействиям [3].

Список литературы:

1. Kulikova O.G., Yamskova V.P., Il'ina A.P., Margasyuk D.V., Molyavka A.A., Yamskov I.A. // Appl. Biochem. and Microbiol., 2011, Vol. 47, No. 4, pp. 356–360.
2. Куликова О. Г., Мальцев Д. И., Ильина А. П., Бурдина А. В., Ямскова В. П., Ямсков И. А. // Прикл. Биохим. и Микробиол., 2015, т. 51, No. 3, с. 1-6.
3. Егоров Ц.А., Одинцова Т.И. // Биоорг. Хим., 2012, т. 38, № 1, с. 7–17.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

С.И. Дайнеко

А.О. Рошин

17.03.2015

ХИРАЛЬНЫЕ САЛЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ УТИЛИЗАЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

РУЛЕВ Юрий Александрович

аспирант 2-го года

лаборатория Асимметрического катализа

На текущий момент проблема утилизации или переработки диоксида углерода остро стоит перед мировым научным сообществом. Один из вариантов переработки - использование CO_2 как источника углерода в органических реакциях. Перспективным направлением в данной области «зеленой» химии является получение циклических карбонатов и поликарбонатов (Рис. 1). Эти соединения имеют широкую область применения – они используются как растворители, электролиты для литий-ионных батарей, как химические интермедиаты для синтеза ациклических карбонатов, этиленгликоля, различных полимеров.

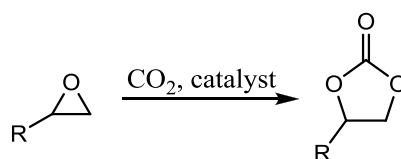


Рис. 1. Схема синтеза циклических карбонатов

Мы предлагаем свои каталитические системы для получения поликарбонатов и циклических карбонатов, представляющие собой хиральные саленовые комплексы, в которых четвертичные аммонийные группы напрямую связаны с ароматическим кольцом (Рис. 2а). В рамках данного исследования было изучено влияние металла, противоиона и заместителей у четвертичных аммониевых групп на каталитическую активность комплексов.

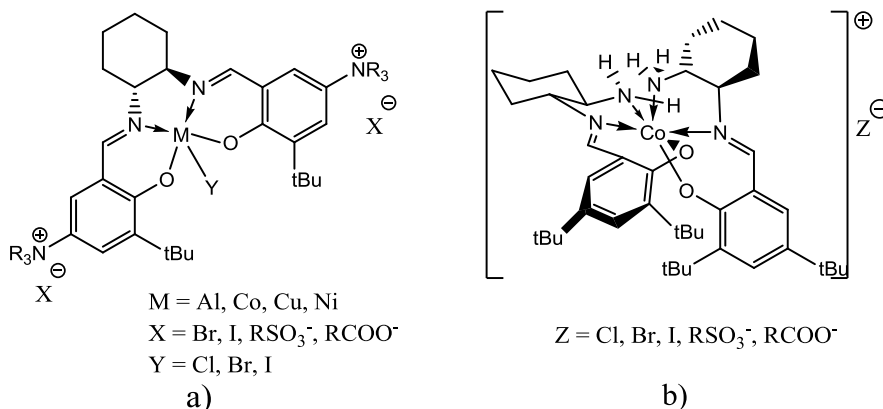


Рис. 2. (а) Полученные каталитические системы, (б) стереохимически инертные кобальтовые комплексы

Кроме того, было проведено сравнение каталитической активности данных систем, выступающих в реакции в качестве кислот Льюиса и ранее синтезированных в нашей лаборатории стереохимически инертных кобальтовых комплексов (Рис. 2б), имеющих Бренстедовскую кислотность.

Руководитель: _____
Автор: _____

проф., д.х.н. Ю.Н.Белоконь
Ю.А. Рулев
24.02.2015

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ САЛЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНАТОВ

МОРОЗОВА Софья Михайловна

аспирант 2-го года

02.00.06 "Высокомолекулярные соединения",

Содоклад к работе Рулева Юрия Александровича

Выбросы в атмосферу углекислого газа, образовавшегося при сжигании топлива и других видов деятельности человека, негативно влияют на окружающую среду. В связи с этим, разработка эффективных каталитических процессов с использованием диоксида углерода представляет большой интерес для исследователей по всему миру [1]. Присоединение CO_2 к эпоксидам с образованием карбонатов или поликарбонатов является перспективным методом, поскольку позволяет решить две проблемы: использовать избыток производимого человечеством углекислого газа, а также исключить применение токсичного фосгена для этих реакций. Циклические карбонаты – важный класс соединений и могут быть использованы в качестве электролитов в литий-ионных батареях, как прекурсоры для фармацевтики, сырье для пластмасс, а так же как экологичные апротонные растворители [2]. Одними из перспективных катализаторов для получения карбонатов являются саленовые комплексы металлов (рис.1, **a**, **b**).

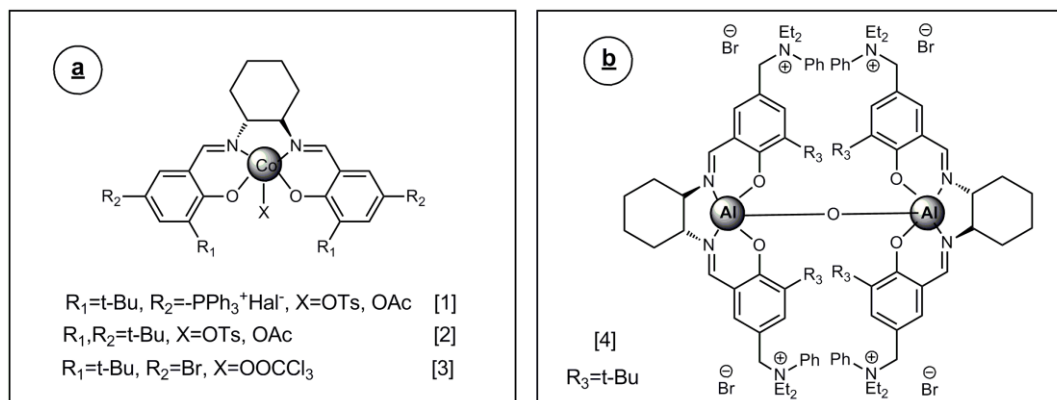


Рис.1 **a**. Пример саленовых комплексов Co(III) ; **b**. Пример саленового комплекса Al(III)

В качестве металлического активного центра могут выступать различные металлы: Cr(III) , Co(III) , Al(III) , Mn(III) и др.. Катализаторы на основе хрома применялись для реакции присоединения CO_2 к эпоксидам с 1995г [2]. Преимуществами таких систем являются высокие выходы карбоната, относительная простота синтеза комплекса, а также возможность получения полимерного продукта. Катализаторы на основе кобальта (III) также получили широкое распространение для получения карбонатов. Однако для осуществления реакции требуется со-катализатор. В работе [1] предложили структуру саленового комплекса (рис.1, **a**) с ионными группами: $-\text{N}(\text{R})_3^+$, $-\text{P}(\text{R})_3^+$, что позволяет исключить использование со-катализатора. Современные тенденции катализа тесно связаны с «зеленой химией», поэтому важным направлением стала разработка саленовых комплексов с другими металлами. Например, в работе [3] был синтезирован саленовый комплекс Al(III) (рис.1, **b**), который позволяет получать циклические карбонаты с конверсией 66-100% при выходе изолированного продукта 51-89%. В целом, для каталитических реакций получения карбонатов существует много задач, что предоставляет широкое поле для научных исследований.

Список литературы:

1. X.-B. Lu, D.J. Darensbourg. // Chem. Soc. Rev. – 2012 – 41 – P. 1462
2. A. Decortes, A. M. Castilla, A. W. Kleij. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010 – 49 – P. 9822
3. M. North, R. Pasquale, C. Young. // Green Chem. – 2010 – 12 – P. 1514

Содокладчик:

Основной докладчик:

С.М. Морозова

Ю.А. Рулев

17.03.2015

ХИРАЛЬНЫЕ ПОЛИОЛЫ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ БИНОЛА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ АСИММЕТРИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

САМОЙЛИЧЕНКО Юрий Владимирович

аспирант 4-го года

лаборатория Асимметрического катализа

Создание цепи сопряженных водородными связями гидроксильных групп способствует переносу протона, сопутствующему образованию связи С-С, что схематически изображено на примере реакции присоединения по Михаэлю (рис. 1).

В соответствии с этой гипотезой, целью данной работы стало получение новых полиолов на основе хиральной структуры BINOL (рис. 2) и исследование их каталитических свойств.

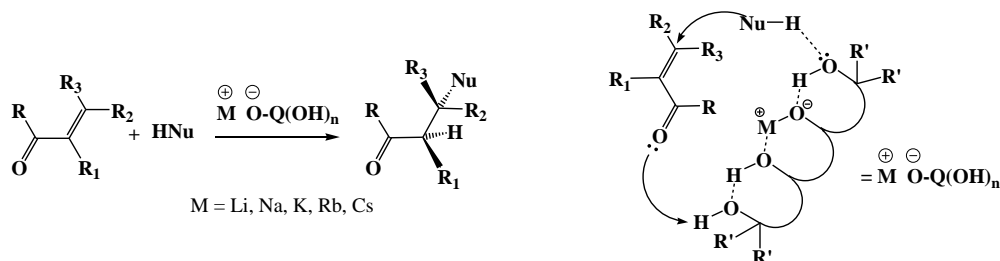


Рисунок 1. Схематическое изображение реакции Михаэля с переносом протона от нуклеофила к электрофилу, осуществляемым бифункциональным катализатором - полиолом.

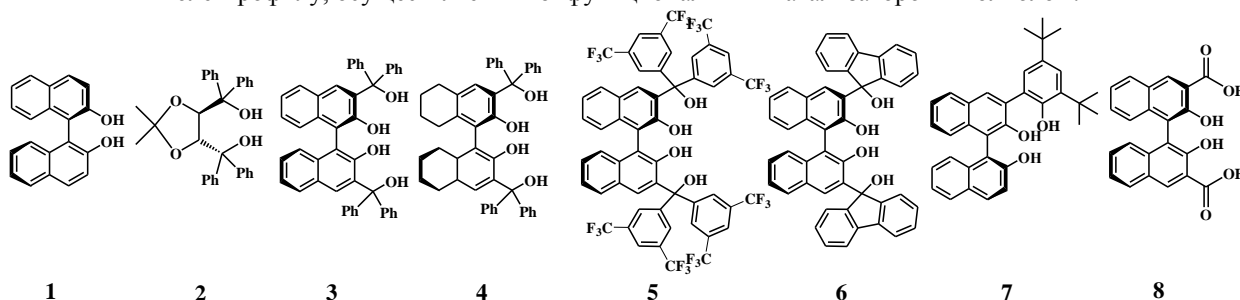


Рисунок 2. Набор синтезированных полиолов с цепью сопряженных водородными связями гидроксильных групп.

В модельной реакции присоединения малонового эфира к циклогексен-2-ону было установлено, что катализаторы, содержащие четыре сопряженные гидроксильные группы, значительно более эффективны, чем содержащие две или три. При использовании диолов **1** и **2**, энантиомерная чистота продукта не превышала 40%, триол **7** - давал *ee* всего 5%, но тетраол **3**, приводил к целевому образованию продукта с *ee* 90% в оптимизированных условиях. Тетраол **6**, оказался неэффективен: посредством рентгеноструктурного исследования кристалла данного соединения было установлено, что гидроксилы пространственно разделены флюореновыми ароматическими плоскостями и не могут действовать кооперативно. Таким образом, для эффективного катализа необходимо наличие длинной цепи сопряженных водородными связями гидроксильных групп и пространственная структура, не препятствующая их совместному действию.

Тетраол **3** был также протестирован в качестве катализатора в межфазном алкилировании предшественника аминокислоты, как показано на рис. 3 и энантиоселективном раскрытии эпиксидного кольца анилином (рис. 4).

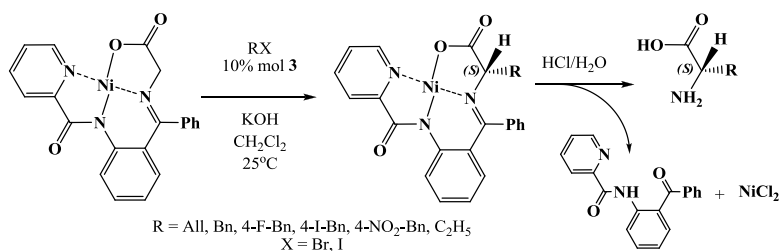


Рисунок 3. Алкилирование, катализируемое тетраолом **3**

Асимметрическое алкилирование проводилось в CH_2Cl_2 в присутствии твердого КОН и приводило к образованию различных аминокислот с высоким выходом и достаточно высокой энантиоселективностью (до 88%).

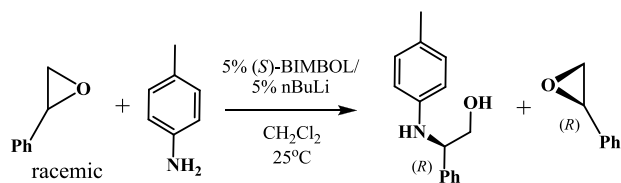


Рисунок 4. Раскрытие окиси стирола, катализируемое моно Li солью **3**

Раскрытие эпоксидного кольца окиси стирола практически не катализируется тетра-олом **3**. Однако его моно-литиевая соль продемонстрировала значительную каталитическую активность. В реакции стереоселективно образовывался преимущественно один изомер. Наблюдалось кинетическое расщепление и энантиомерное обогащение

продукта достигало 41% при 36% конверсии.

Список публикаций:

1. Ю.Н. Белоконь, В.И. Малеев, Ю.В. Самойличенко, М.А. Москаленко, К.В. Акопян, А.С. Сагян. // Изв. АН, Сер. Хим. – 2012. – Т. 12. – С. 2322 – 2327.
2. Ю. Н. Белоконь, В. И. Малеев, М. А. Москаленко, Ю. В. Самойличенко, А. С. Перегудов, А. Т. Цалоев. // Изв. АН, Сер. Хим. – 2013. - Т. 6. - С 1371-1376.

Руководитель: _____

Автор: _____

проф., д.х.н. Ю.Н.Белоконь

Ю.В.Самойличенко

24.02.2015

СИНТЕЗ 6N-ЗАМЕЩЕННЫХ 6-АМИНО-2,3-ДИГИДРОПИРИДИН-4-(ТИ)ОНОВ ИЗ ГОМОАЛЛИЛАМИНОВ ПОСРЕДСТВОМ НОВЫХ ЕНОЛЯТНЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК

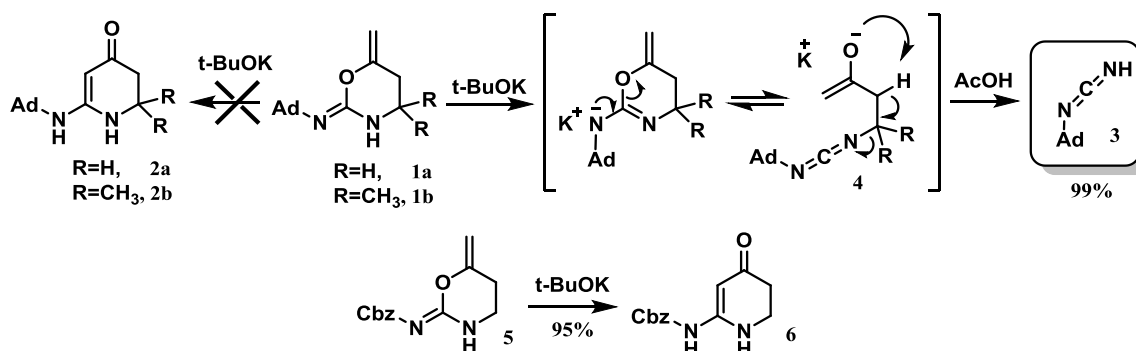
ТИХОВ Рабдан Магомедович

аспирант 1-ого года

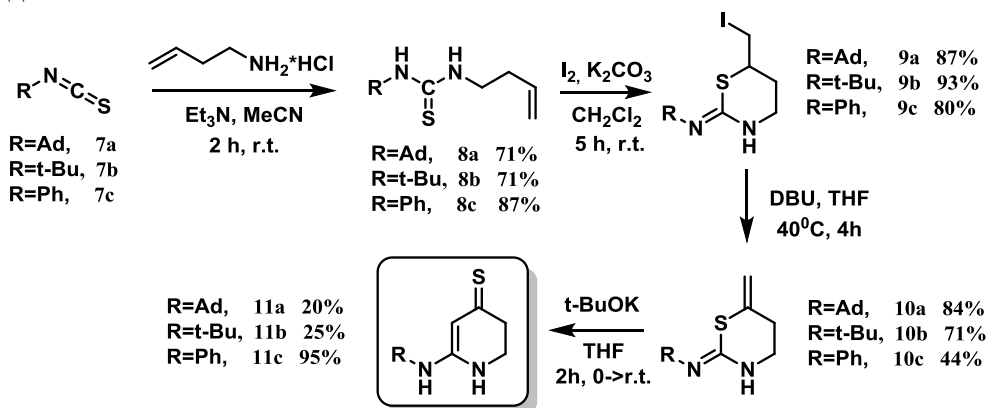
лаборатория Стереохимии металлоорганических соединений

Пиперидин-2-оны и пиперидин-2,4-дионы являются важными классами пиперидиновых гетероциклов, которые входят в структуру многих алкалоидов и биологически активных синтетических молекул, включая лекарства. Нами разрабатывается новая методология синтеза пиперидинов из гомоаллиламинов, основанная на перегруппировках енолят-тио типа.

Ранее был получен ряд 6N-замещенных 6-амино-2,3-дигидропиперидин-4-онов через енолят-карбодиимидную перегруппировку. Однако основные закономерности реакции не были изучены, поэтому предпринятый синтез 6-адамантиламино-производных **2a,b** из гетероциклических алкенов **1a,b**, полученных элиминированием селеноорганических соединений, оказался не удачным. При этом удалось выделить в качестве продукта реакции адамантилкарбодиимид **3**, что свидетельствует о протекании перегруппировки через карбодиимидный интермедиат **4**. В тоже время алкен **5** с электроноакцепторным Cbz-заместителем гладко трансформируется в кетон **6**.



Следующей нашей задачей стало изучение тиоенолят-карбодиимидной перегруппировки. В этом случае, адамантильные и *tert*-бутильные тиопроизводные **11a,b** образуются с выходом 20-25%, а выход фенильного производного **11c** в этих условиях достигает 95%.



Руководитель: _____

к.х.н. Н.Ю.Кузнецов

Автор: _____

Р.М.Тихов
26.02.2015

ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ 2,4-ПИПЕРИДИНДИОНОВ

БАЙМИНОВ Бато Александрович

аспирант 1-го года

02.00.06 "Высокомолекулярные соединения"

Содоклад к работе Тихова Рабдана Магомедовича

В последние годы отмечается заметное увеличение интереса к химии 2,4-пиперидиндионов. Это связано в равной мере как с их использованием в качестве синтонов для получения более сложных соединений, так и с их собственной биологической активностью.

Пиперидиндионы с карбоновой кислотой в 6-ом положении цикла проявляют биологическую активность в качестве ингибитора бактериальной дигидрооротазы и в качестве ингибитора ундекапренил пирофосфат синтазы при наличии 3,6-диарилловых групп (фенилметилловых).

Существуют несколько широко известных подходов к синтезу, ведущих к пиперидин-2,4-дионам (Схема 1) [1]:

- конденсация Дикмана циклизация енолятов β -амино-эфиров;
- δ -амино β -кето-эфирная циклизация;
- циклизации Блейза;
- енолят-иминовое присоединение (через хиральные сульфинимины);
- реакция Дильса-Альдера (енолят-цианидное циклоприсоединение).

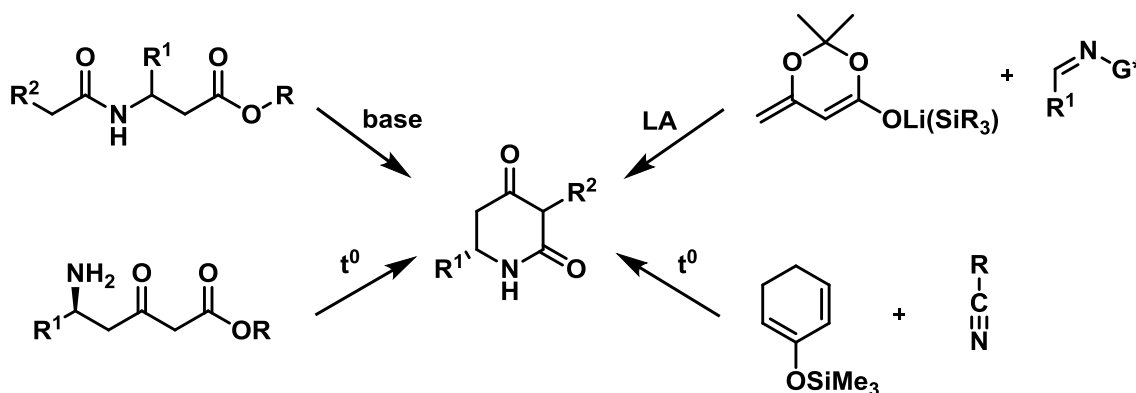


Схема 1. Основные методы синтеза производных пиперидиндионов

Однако существующие методы синтеза имеют ряд недостатков [2,3]: трудности получения исходных реактивов, их стоимость, небольшой выход продуктов.

Поэтому существует потребность в новых методах синтеза, имеющих ряд преимуществ перед уже известными.

Список литературы:

1. Nikolai Yu. Kuznetsov, *Victor I. Maleev, Victor N. Khrustalev, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 334–344.
2. J. Marin, C. Didierjean, A. Aubry, J.-R. Casimir, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 130–141.
3. N. Leflemme, P. Dallemagne, S. Rault, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 8997–8999.

Содокладчик: _____

Б.А.Байминов

Основной докладчик: _____

Р.М.Тихов

17.03.2015

НОВЫЙ ПОДХОД К РЕАКЦИЯМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ И С-Н АЛКИЛИРОВАНИЯ

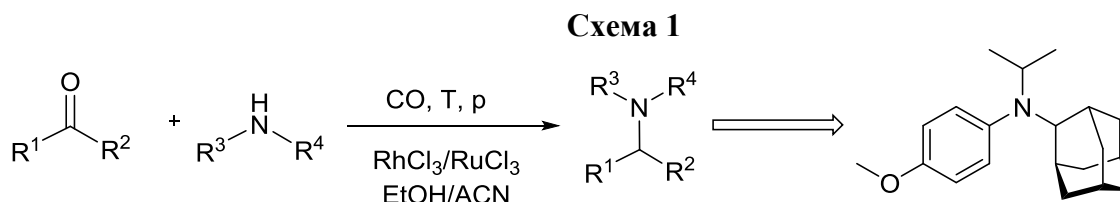
ЯГАФАРОВ Нияз Закиевич

аспирант 3-го года

лаборатория Асимметрического катализа

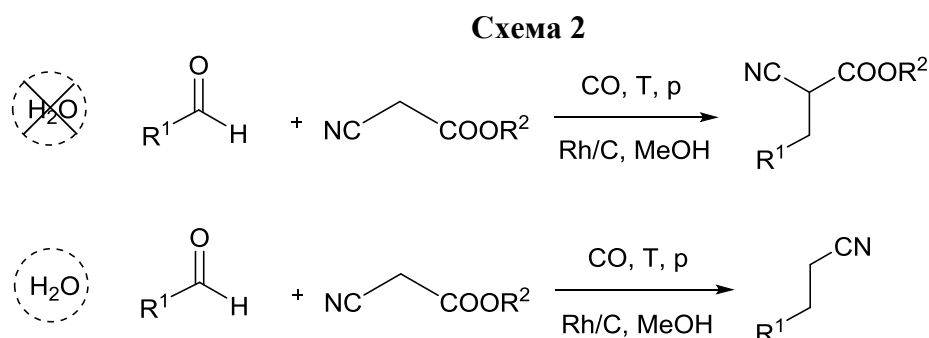
На сегодняшний день известно достаточно много подходов к реакциям восстановительного аминирования и С-Н алкилирования. Однако все еще продолжается поиск новых и эффективных систем, основанных на подборе дешевых, доступных, селективных восстановителей и катализаторов. Один из таких подходов был разработан нами с использованием в качестве восстановителя монооксида углерода, а также гомогенных и гетерогенных катализаторов (что дает возможность многократно их использовать) без внешнего источника водорода (что позволяет селективно проводить процесс, не затрагивая важные функциональные группы).

В реакции восстановительного аминирования была показана возможность получения стерически затрудненных третичных аминов с использованием гомогенного родиевого и рутениевого катализаторов (схема 1).



Важно отметить, что набор методов получения третичных затрудненных аминов крайне ограничен, однако использование этих соединений находит неограниченное применение как в современном органическом синтезе, так и в асимметрическом катализе. Предложенный нами метод является селективным, одностадийным и не требует дополнительных компонент, как-то: основание, фосфины и т.д.

В реакции же восстановительного С-Н алкилирования была показана возможность получения различных нитрилов с сохранением функциональных групп (бензилокси-, циано-, а также галогенсодержащие группы) на гетерогенном катализаторе с его повторным использованием (TON > 1000) (схема 2).



Список публикаций:

1. P.N. Kolesnikov, N.Z. Yagafarov, D.L. Usanov, V.I. Maleev, and D. Chusov, *Org Lett.*, **2015**, 17, 2, 173-175.

Руководитель: _____

Автор: _____

к.х.н. Д.А. Чусов

Н.З. Ягафаров

24.02.2015

ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ТРЕТИЧНЫХ ЗАТРУДНЕННЫХ АМИНОВ

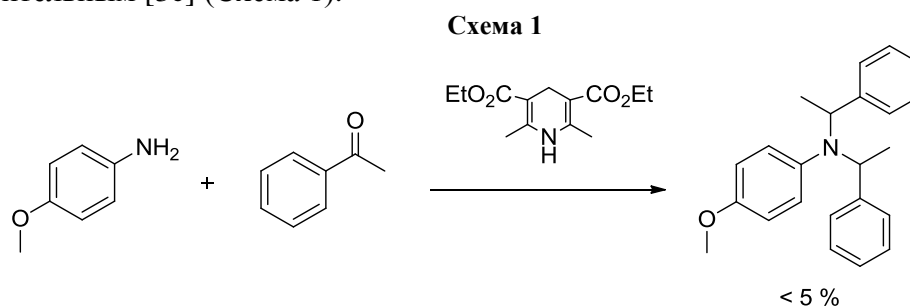
ШВЫДКИЙ Никита Вячеславович

аспирант 2-го года

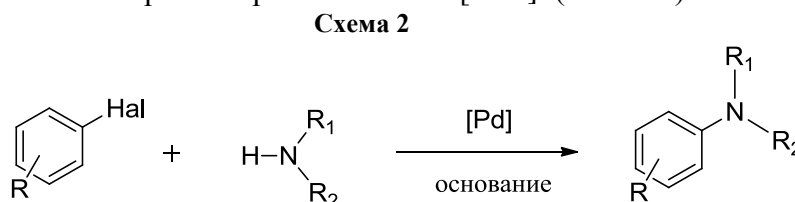
02.00.08 "Элементоорганическая химия"

Содоклад к работе Ягафарова Нияза Закиевича

За последние десятилетия разработка методов синтеза третичных затрудненных аминов привлекает большое внимание исследователей благодаря широкому применению этого класса соединений в фармацевтической промышленности, медицинской химии, а также в органическом синтезе в качестве ненуклеофильных оснований [1]. Получение третичных затрудненных аминов долгое время оставалось нетривиальной задачей; классический метод Боха состоит из трех стадий и обеспечивает низкие выходы целевых продуктов [2]. Методы синтеза из ароматических трифлатов [3a] или реакцией сочетания аминов с йодбензолом [3b] подходят лишь для ограниченного набора субстратов. Также одним из путей синтеза является реакция аминов с карбонильными соединениями в присутствии восстанавливающего агента (например, эфира Ганча), однако выход оказался неудовлетворительным [3c] (Схема 1).



Одним из подходов стало развитие металлокомплексного катализа, в частности, открытие Pd-катализируемого сочетания аминов и арилгалогенидов. Однако такой метод позволяет получить узкий круг третичных затрудненных аминов [4a]. На основании данной схемы было разработано множество разнообразных систем [4b-c]. (Схема 2).



На сегодняшний день одной из ярких работ является медь-катализируемая реакция [1]. Но несмотря на это, каждый метод в отдельности имеет собственные ограничения, поэтому поиск новых подходов к синтезу третичных стерически затрудненных аминов по-прежнему остается актуальной задачей.

Список литературы:

1. Lalic G. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – Vol. 51. – P. 3953.
2. Bock V. H. et al. // *Angew. Chem.* – 1991. – Vol. 103. – P. 193.
3. (a) Wickham P. P. et al. // *J. Org. Chem.* – 1991. – Vol. 56. – P. 2045; (b) Khan W. A. J. et al. // *Org. Chem.* – 1966. – Vol. 31. – P. 2051; (c) Zander W. et al. // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – Vol. 48. – P. 365.
4. (a) Surry D.S., Buchwald S.L. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47. – P. 6338; (b) Beller M. et al. // *Adv. Synth. Catal.* – 2004. – Vol. 346. – P. 1742; (c) Samblanet D.C., Schmidt J. A. R. // *J. Organomet. Chem.* – 2012. – Vol 720. – P. 7.

Содокладчик:

Основной докладчик:

Н.В. Швыдкий

Н.З.Ягафаров

Секция
«Высокомолекулярные соединения»

СИЛОКСАНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ НЕОБЫЧНОЙ АРХИТЕКТУРЫ

АНИСИМОВ Антон Александрович

аспирант 3-го года

лаборатория Кремнийорганических соединений

Создание полимеров с новой архитектурой макромолекул одна из основных движущих сил развития полимерной науки. Взаимосвязь структуры и свойств, лежащая в основе полимерной химии, является гарантом того, что полимер необычной архитектуры будет обладать интересным комплексом свойств. С этой точки зрения полимерные ротаксаны являются одной из самых необычных структур, существующих в данной области. Наиболее изучены ротаксановые системы на основе циклодекстринов в качестве циклического фрагмента. Основная идея данного проекта распространить общую идеологию синтеза ротаксанов на область силоксановых полимеров.

В данной работе будут представлены результаты по получению и исследованию смесей полисилоксанов и силсесквиоксановых макроциклов. Также будут представлены результаты по сборке силоксановых ротаксанов на основе компонентов, синтезированных ранее (см. рис. 1).

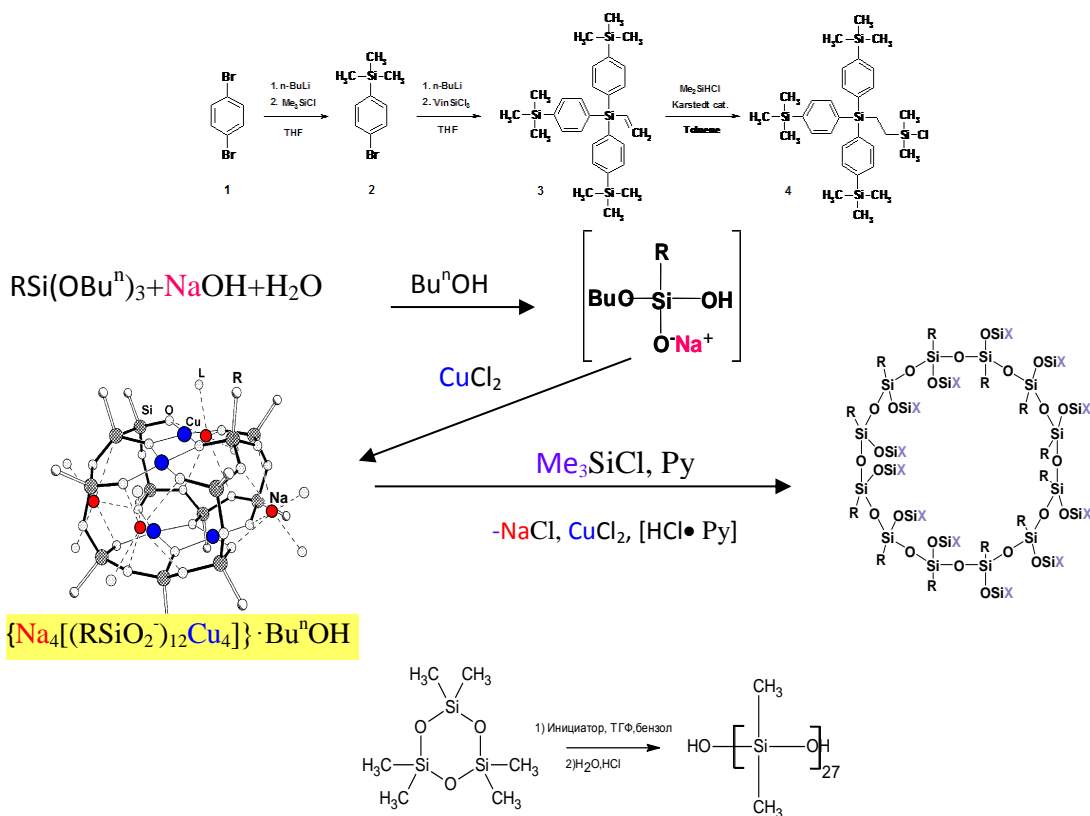


Рис. 1. Схемы синтеза компонентов для силоксановой ротаксановой системы.

Список публикаций:

1. Anisimov A.A., Kononovich Yu.N., Korlyukov A.A., Arkhipov D.E., Kononova E.G., Peregodov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // J. of Organometallic Chemistry. 2014. V.772-773. P. 79-83.
2. Щеголихина О.И., Анисимов А.А., Щемелинина М.В., Жемчугов П.В., Головешкин А.С., Корлюков А.А., Кононова Е.Г., Пигалева М.А., Эльманович И.В., Галлямов М.О., Музафаров А.М. // Макрогетероциклы. В печати. DOI: 10.6060/mhc141036s.

Руководитель: _____

с.н.с., к.х.н. О.И. Щеголихина

Автор: _____

А.А. Анисимов

ЦИКЛОДЕКСТРИНЫ – МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ РОТАКСАНОВЫХ СИСТЕМ

ОСИПОВА Елена Сергеевна

аспирант 1-го года

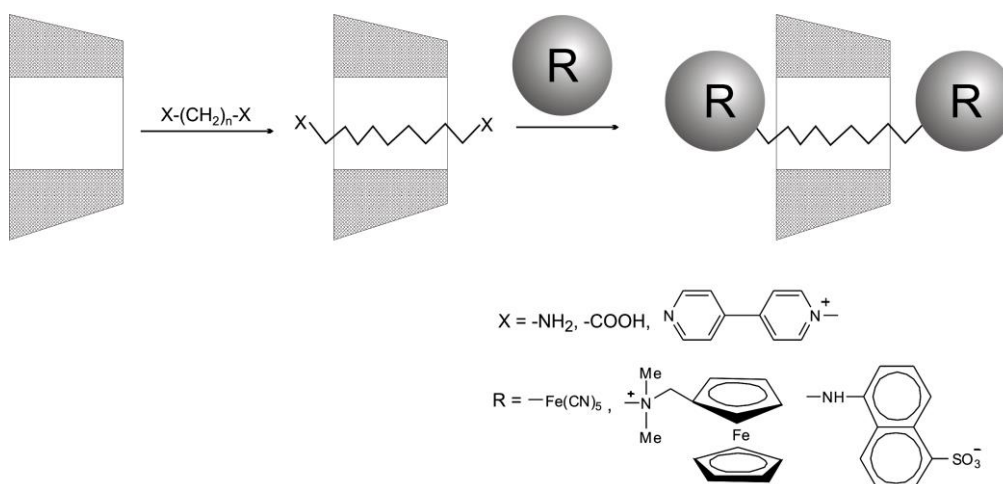
02.00.04 "Физическая химия"

Содоклад к работе Анисимова Антона Александровича

Изучение систем, способных к спонтанной самоорганизации компонентов в ансамбли, является актуальной задачей супрамолекулярной химии и привлекает все большее внимание исследователей в связи с их возможным использованием в качестве молекулярных переключателей и для хранения информации. Одним из представителей таких супрамолекулярных ансамблей являются (поли)ротаксаны – структуры, в которых макроциклические молекулы «нанизаны» на линейный фрагмент, содержащий объемные концевые группы. Образование ротаксанов реализуется по типу «хозяин-гость» [1].

Данное литературное исследование посвящено синтезу, строению и свойствам (поли)ротаксанов, где в качестве макроциклических фрагментов выступают олигомеры глюкозы, так называемые циклодекстрины. Выбор последних обусловлен их доступностью (выделяются ферментативным путем из крахмала), а также уникальным конусообразным строением. Кроме того, варьирование размеров полости циклодекстринов ведет к получению огромного множества ротаксановых систем. Поскольку гидроксильные группы циклодекстринов располагаются на внешней поверхности молекул, внутренняя полость гидрофобна, что позволяет образовывать ансамбли за счет электростатических, гидрофобных взаимодействий и образования водородных связей.

В литературе известны примеры ротаксановых структур на основе циклодекстринов с различными линейными фрагментами: содержащими неразветвленные алкильные цепи $((-\text{CH}_2-)_n$, $n = 5-12$) и полимерами (блок-сополимеры, полиэтиленоксидсодержащие ПАВ, полиэлектролиты, полидиметилсилоксаны) [2, 3]. Циклодекстрины способны избирательно взаимодействовать с вышперечисленными комплементарными им по размеру субстратами, что делает их удобными и перспективными объектами современной химии ротаксанов.



Список литературы:

1. Панова И.Г., Топчиева И.Н. // Успехи химии – 2001. – Vol. 70. – P. 28-51
2. Arunachalam M., Gibson H.W. // Progress in Polymer Science. – 2014. – V. 39. – P. 1043-1073.
3. Kato K., Inoue K., Kidowaki M., Ito K. // Macromolecules. – 2009. – Vol. 42 – P. 7129-7136

Содокладчик:

Основной докладчик:

Е.С. Осипова

А.А. Анисимов

17.03.2015

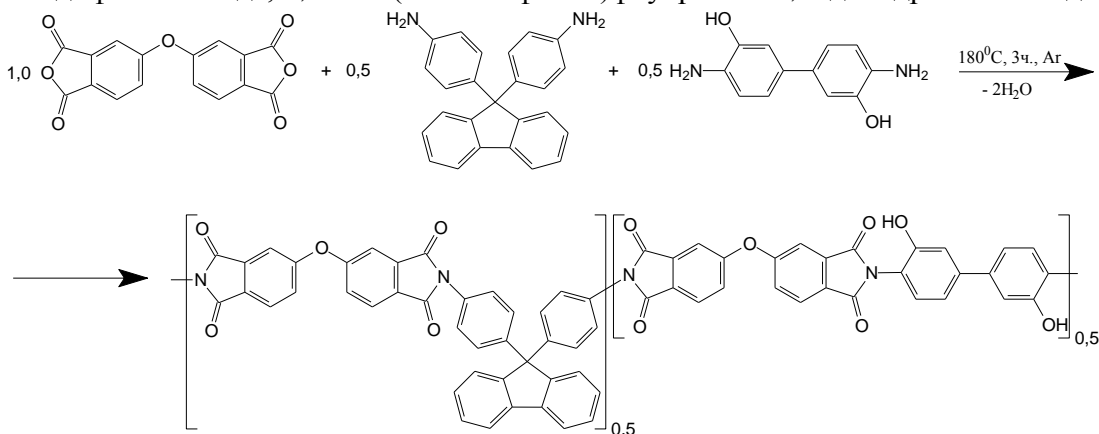
ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ ПОЛИИМИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ СВЕТОВОДОВ

БАЙМИНОВ Бато Александрович
аспирант 1-го года
лаборатория Высокомолекулярных соединений

Известно, что для формирования полиимидных покрытий световодов обычно используют прекурсоры - полиамидокислоты, которые гидролитически и термически неустойчивы. Целью данной работы является создание новых покрытий для волоконных световодов на основе полиимидов.

Полиимидное покрытие имеет ряд преимуществ (высокие прочностные и термические характеристики, устойчивость к агрессивным средам) перед традиционными акрилатными и прочими. Для изготовления качественного высокотехнологичного покрытия оптического световода необходимо оптимизировать следующие параметры: структуру полимера, природу применяемого для изготовления лака растворителя и его количества, а также процесс нанесения покрытия.

Синтезированы кардовые фтор- и гидроксилсодержащие сополиимиды, растворяющиеся в широком круге органических растворителей, что позволяет изготавливать лаки на их основе для дальнейшего формирования покрытия световода. В качестве примера представлен синтез сополиимида на основе диангида 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида, 9,9-бис-(п-аминофенил)флуорена и 3,3'-дигидроксибензидина.



Из синтезированных сополимеров были приготовлены лаки в N-метил-2-пирролидоне, циклогексаноне и хлороформе. В результате испытаний по нанесению покрытия на световод выявлено значительное влияние концентрации раствора и природы растворителя, а также структуры полимера и его молекулярной массы на способность образовывать гладкое однородное покрытие. Введение в полимер гидроксильных групп, как и предполагалось, способствует улучшению свойств покрытия.

Руководители : _____

проф., д.х.н. Я.С.Выгодский
к.х.н. Д.А.Сапожников

Автор: _____

Б.А.Байминов

24.02.2015

ОПТИЧЕСКИЕ СВЕТОВОДЫ: ТИПЫ, ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ И ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

ЗАХАРКО Марина Александровна

аспирант 1-го года

02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Байминова Бато Александровича

В связи со стремительным развитием информационных технологий в современном мире возникает необходимость поиска и внедрения в практику средств эффективной передачи сигналов. Эта проблема решается с помощью оптических волокон, объемы мирового использования которых превышают 200 млн. километров в год.

В простейшем варианте световод представляет собой тонкую нить из оптически прозрачного материала, сердцевина которой имеет показатель преломления n_1 , а оболочка показатель преломления n_2 , $n_2 < n_1$ (схема 1). Лучи, входящие в сердцевину под достаточно малыми углами к оси световода, испытывают полное внутреннее отражение на поверхности раздела фаз и распространяются только по сердцевине [1]. Нить световода изготавливают из кварцевых, стеклянных или полимерных волокон.

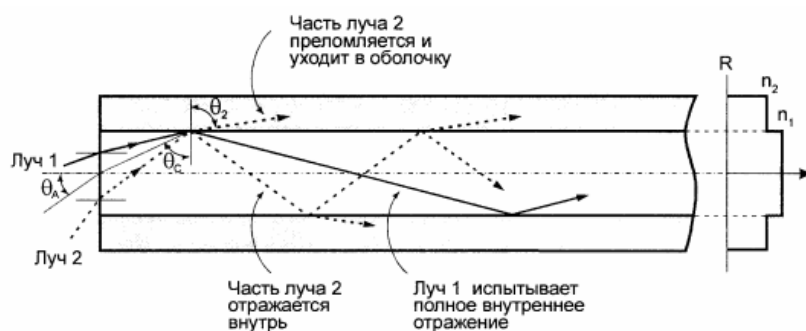
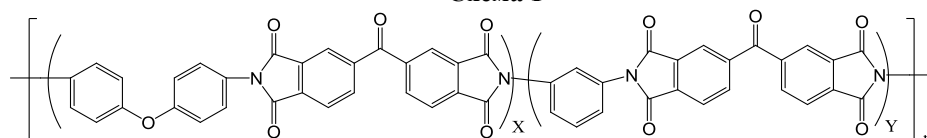


Рис. 1. Принцип передачи сигнала по световоду

Минимальными оптическими потерями и наивысшей механической прочностью обладают волоконные световоды на основе кварцевого стекла, поэтому они находят самое широкое применение. Обычно их производство осуществляется посредством вытяжки кварцевого стекла на вертикальных

вытяжных установках (башнях). Однако в процессе вытяжки кварцевое волокно быстро теряет прочность под воздействием окружающей среды, отсюда возникает необходимость нанесения на световод защитно-упрочняющего покрытия. В большинстве случаев защитное покрытие представляет собой слой полимерного материала. К нему предъявляется ряд требований, таких как: хорошая адгезия к кварцевому стеклу в сочетании со способностью легко сниматься на концах световода; вязкость в жидком состоянии порядка 1-10 Па·с для удобства нанесения; быстрое затвердевание. Лишь немногие соединения удовлетворяют большинству предъявляемых требований, среди них полимеры класса полиимидов (схема 1), полиакрилатов, полидиметилсилоксанов [2,3].

Схема 1



Данное литературное исследование посвящено рассмотрению различных типов оптических световодов и принципов их работы, а также некоторых классов полимеров, применяющихся в качестве защитных покрытий.

Список литературы:

1. K. Lawson, O.R. Cutler // J.Rad.Curing. – 1982. – Vol. 9. – P. 6-10.
2. P. J. Lemaire, E. A. Lindholm // Specialty Optical Fibers Handbook – 2007. – P. 453.
3. V. A. Bogatyrev, S. Semjonov // Specialty Optical Fibers Handbook – 2007. – P. 491-512.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

М.А. Захарко
Б.А. Байминов
17.03.2015

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПОЛИ-(N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА) С ОЛИГОМЕРНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

БОВАЛЬДИНОВА Кермен Александровна
аспирант 2-го года
Лаборатория физической химии полимеров

Ранее было показано, что чувствительные к давлению адгезивы (ЧДА) на основе комплексов поливинилкапролактама (ПВК) с полиэтиленгликолем (ПЭГ) обладают хорошими адгезионными свойствами, а также являются обратимо термoperеключаемыми, за счет того, что ПВК обладает нижней критической температурой смешения (НКТС) с водой [1]. Подобно ПВК, поли-(N-изопропилакриламид) (ПНИПАМ) также обладает НКТС, положение которой на фазовой диаграмме смещено в сторону меньших концентраций воды по сравнению с системой ПВК-вода.

Показано, что НКТС характерно не только для смесей ПНИПАМ с водой, но и для растворов комплексов ПНИПАМ с ПЭГ (рис.1).

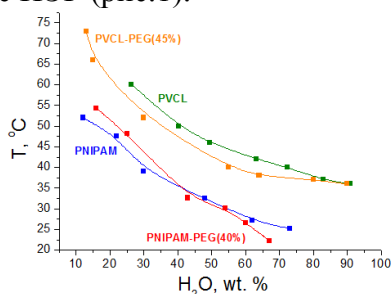


Рис.1

На рис. 2 показано влияние содержания ПЭГ-400 на адгезию смесей ПНИПАМ-ПЭГ. С увеличением концентрации ПЭГ адгезия проходит через максимум при 45%-ном содержании ПЭГ.

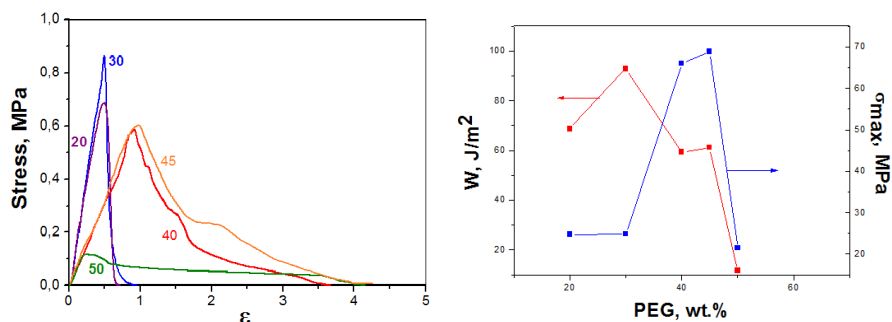


Рис.2

Подобно системам ПВК-ПЭГ-вода, смеси на основе ПНИПАМа также являются термoperеключаемыми адгезивами. Они обратимо теряют липкость при повышении температуры переключения, зависящей от концентрации поглощенной воды. Температура переключения адгезии совпадает с температурой фазового распада в смесях ПНИПАМ-ПЭГ-вода.

Список публикаций:

1. **Thermo-Switchable Pressure-Sensitive Adhesives Based on Poly(N-vinyl caprolactam) Non-Covalently Cross-Linked by Poly(ethylene glycol)** // Mikhail M. Feldstein, Kerмен A. Bovaldinova, Eugenia V. Bermesheva, Alexander P. Moscalets, Elena E. Dormidontova, Valery Y. Grinberg, and Alexei R. Khokhlov// *Macromolecules* **2014** 47 (16), 5759-5767

Автор: _____

К.А. Бовальдинова

Руководитель: _____

М.М. Фельдштейн

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ АДГЕЗИИ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К ДАВЛЕНИЮ АДГЕЗИВОВ

АРЗУМАНЯН Ирина Сергеевна

Аспирант 2-ого года, 02.00.04

Содоклад к работе Бовальдиновой Кермен Александровны

Для изучения адгезионных свойств пленок чувствительных к давлению адгезивов (ЧДА) используют два основных метода: метод зондирования липкости и метод отслаивания.

На рис. 1 показано измерение силы отрыва стального штока определенного диаметра от поверхности адгезива под углом 90° методом зондирования липкости.

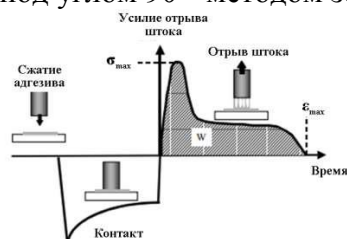


Рис.1 Схематическое изображение процесса зондирования липкости

Оценивают адгезионную способность материала по площади под кривой «напряжение-деформация», которая характеризует энергию, необходимую для разрушения адгезионного контакта, и в большей степени согласуется с практической работой адгезии. На рис. 2 представлены типичные кривые зондирования липкости для ЧДА, которые дают ключ к чтению кривых зондирования липкости. Эта информация незаменима для разработки новых адгезивов, или для оптимизации их свойств.

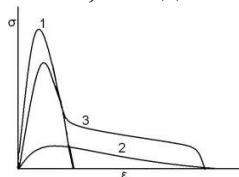


Рис.2 Типичные кривые зондирования липкости для твердых адгезивов (1), текучих адгезивов (2), идеальных АЧД (3)

Главным отличием методов зондирования липкости и отслаивания является разный характер деформаций, который в свою очередь меняет структуру полимера. В методе зондирования отрыв происходит под углом 90° к поверхности и в основном преобладают деформации растяжения и сдвига. При использовании метода отслаивания (рис. 3) характер деформаций зависит от угла отслаивания, так при 180° доминирует одноосное растяжение.

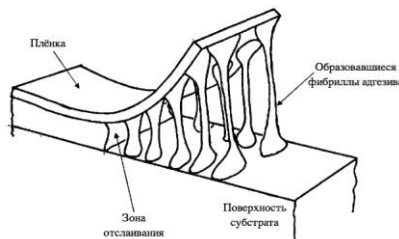


Рис.3 Процесс отслаивания пленки

Список литературы

1. Istvan Benedek, Mikhail M. Feldstein Fundamental of pressure sensitivity, 2009 by Taylor & Francis Group, LLC
2. Anna A.Chalykh, Anatoly E.Chalykh, Mikhail B. Novikov, Mikhail M. Feldstein PSA in the blends of PVP and PEG of disparate chain lengths The Journal of Adhesion, 78: 667-6946 2002

Автор

Основной докладчик

И.С. Арзуманян

К.А. Бовальдинова

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИКАРБОНАТОВ В ОТСУТСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ В УСЛОВИЯХ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

ДАЙНЕКО Сергей Иванович

выпускник МИТХТ им. М. В. Ломоносова

лаборатория Физической химии полимеров

Целью работы является выяснение «белых пятен» синтеза поликарбонатов, а именно посвящена некоторым характерным особенностям синтеза двойных и тройных сополимеров окиси пропилена (ПО) и диоксида углерода (CO_2) на гетерогенном катализаторе адипинате Zn (Zn-ad) в отсутствие специально введенного органического растворителя. Синтез проводится по реакции координационно-анионной полимеризации. Инициирование осуществляется путем попеременного внедрения мономеров в связь M-O карбокси группы катализатора. Получаемые полимеры осаждаются в процессе роста цепи на катализаторе, закрывая мономерам доступ к активным центрам катализатора. Вязкость системы быстро нарастает, и реакция переходит в диффузионную область. Полимер, представляющий собой длинные петли, связанные с катализатором, можно отделить только разрушением катализатора разбавленной HCl кислотой с последующей отмывкой водорастворимого Zn Cl_2 .

Основные особенности реакции:

1. Выход полипропиленкарбоната (ППК) сопровождается образованием полипропиленоксида (7-10%) и циклического пропиленкарбоната (ПК).
2. Выход полимера зависит от мольного соотношения CO_2 : ПО. Максимальный выход полимера соответствует эквимольному соотношению и при росте этого соотношения уменьшается, обращаясь в 0, при мольном отношении CO_2 : ПО >6 . Причина заключается в росте вязкости системы и диффузионных затруднениях. Эквимольное соотношение соответствует газообразному состоянию CO_2 при температуре реакции.
3. Преимущества сверхкритического состояния по CO_2 не проявляется явно, так как последнее требует значительного мольного избытка CO_2 . Показано что само давление на скорость реакции не и характеристики сополимера влияния не оказывает.

Установлено, что оптимальная температура реакции соответствует 70°C , при меньшей температуре скорость полимеризации падает, при температуре более 80 градусов в продуктах быстро нарастает содержание ПК. Полученные полимеры с карбонатными связями O-C(O)-O могли бы заменить дорогой полилактид в медицинском и пищевом применении, однако им не хватает способности к биодegradации. Для её усиления в главную цепь полимера необходимо ввести сложноэфирную группу. Для этого мы предприняли исследование синтеза тройных сополимеров $\text{ПО}+\text{CO}_2$ +кислородсодержащий цикл. В работе в качестве последнего обсуждается L-Lactide (удобно анализировать методом ЯМР и повышается T стеклования сополимера). Мы исследовали зависимость выхода полимера от времени, показали, что лактид вступает в цепь в первой фазе реакции и, используя двумерный ЯМР метод и ДСК, установили, что сополимер имеет блочный характер $[\text{ПО-alt-CO}_2]_m$ -[димер молочный кислоты] $_n$. Поляриметрическим методом показано, что энантиомерная L-форма лактида сохраняется и в полимерной цепи.

Руководители:

с.н.с. к.х.н. Саид-Галиев Э.Е.

с.н.с. к.х.н. Нысенко З.Н.

Автор:

Дайнеко С.И.

ПОЛИПРОПИЛЕНКАРБОНАТЫ: ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

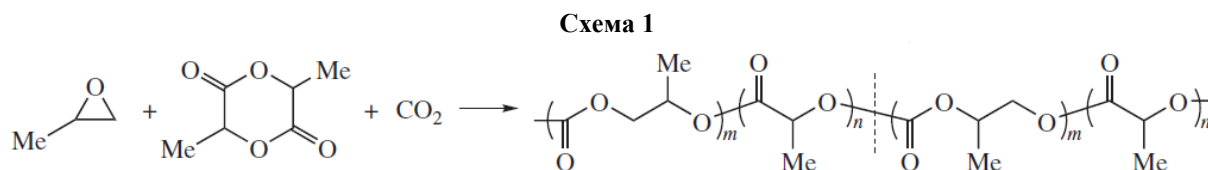
ИСАЧЕНКО Андрей Игоревич
 выпускник МГУ им. М. В. Ломоносова
 02.00.04 "Физическая химия"
 Содоклад к работе Дайнеко Сергея Ивановича

В настоящее время рост содержания углекислого газа в атмосфере Земли является серьезной экологической проблемой, поэтому поиск путей утилизации CO_2 довольно актуальная задача. К тому же CO_2 является наиболее дешевым и легко доступным источником углерода, в связи с чем использование CO_2 в качестве сырья в химической промышленности является перспективным направлением. Один из вариантов – превращение CO_2 в полимерные материалы, которые можно использовать в промышленности, такие как алифатические поликарбонаты.

Полипропиленкарбонаты представляют собой аморфные, легко перерабатываемые материалы с ценными прикладными свойствами:

- экологическая безопасность (продуктами сгорания являются только вода и диоксид углерода при отсутствии коксового остатка),
- абразивная устойчивость,
- высокая адгезия к целлюлозным субстратам,
- маслостойкость и низкая кислородная проницаемость,
- биodeградируемость под действием энзимов.

Полипропиленкарбонаты синтезируются координационно-анионной полимеризацией эпоксидов и CO_2 в присутствии металлорганических циклических соединений и солей в качестве катализаторов, что представляет собой трудный, с практической точки зрения, эксперимент из-за крайней чувствительности к присутствию влаги. Введение лактида в полимерную цепь увеличивает способность к биodeградации, но значительно увеличивает сложность синтеза: лактид очень гигроскопичен[1].



Несмотря на имеющиеся трудности до сих пор ведутся активные работы по изучению особенностей получения и свойств подобных полимеров. В докладе будут рассмотрены некоторые успехи в данном вопросе.

Список литературы:

1. Nysenko Z. N, Said-Galiev E. E. et al. // Mendeleev Commun. – 2014 – Vol. 24 – P. 236–238

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

А.И. Исаченко

С.И. Дайнеко

17.03.2015

КОМПЛЕКСЫ ЛИПОСОМ, СОДЕРЖАЩИХ ЛИПИД- «ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЬ», С ПОЛИКАТИОННЫМИ ЗВЕЗДОБРАЗНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

ИМЕЛЬБАЕВА Кристина Михайловна

аспирант 1-ого года

Лаборатория Кремнийорганических соединений

Липосомы – сферические бислойные везикулы, состоящие из липидов и/или липидоподобных амфифильных соединений, которые широко используются для доставки лекарственных веществ. Для повышения эффективности липосомальных препаратов нужно модифицировать систему так, чтобы, во-первых, высвобождение инкапсулированного вещества происходило при контролируемом изменении какого-либо параметра системы («стимула»), во-вторых, придать системе мультифункциональность.

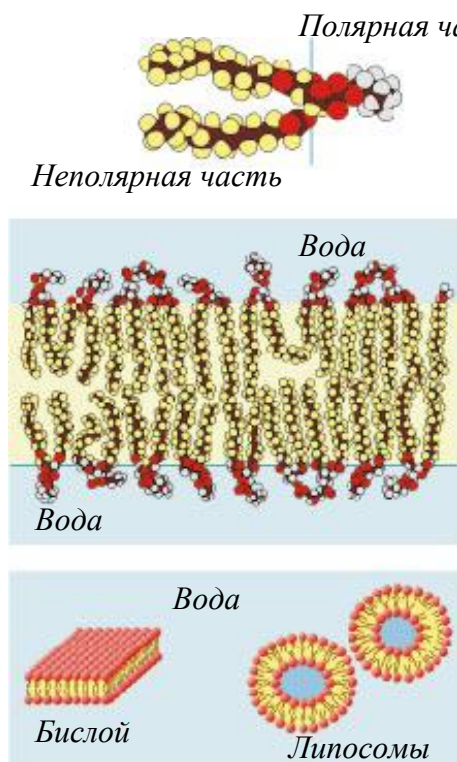


Рис. 1. Схема образования липосом из амфифильных соединений. Молекулы самоорганизуются в воде в бислои, которые далее замыкаются, образуя полые оболочечные структуры – липосомы.

Целью работы является создание мультилипосомальной конструкции, в которой мембраны липосом модифицированы для контроля высвобождения инкапсулированного вещества.

Для контролируемого высвобождения инкапсулированного вещества в липидный бислои встраиваем специально синтезированные амфифильные молекулы – «переключатели», претерпевающие конформационный переход при понижении pH раствора. Липосомы с отрицательно заряженными липидами и «переключателями» в составе мембраны электростатически иммобилизуем на поликатионных звездообразных полимерах.

Формирование таких комплексов зафиксировано методом динамического светорассеяния и измерением поверхностного заряда частиц. Было подсчитано, что на одном таком носителе собирается около 8 липосом. Данные комплексы устойчивы в физиологических средах. Высвобождение инкапсулированного вещества происходит быстрее и более полно в среде, где pH ниже. Также из комплексов высвобождение происходит более полно, чем из свободных липосом.

Руководитель: _____

профессор, академик РАН А.М. Музафаров

Автор: _____

К.М. Имельбаева

24.02.2015

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИПОСОМ

ТИХОВ Рабдан Магомедович

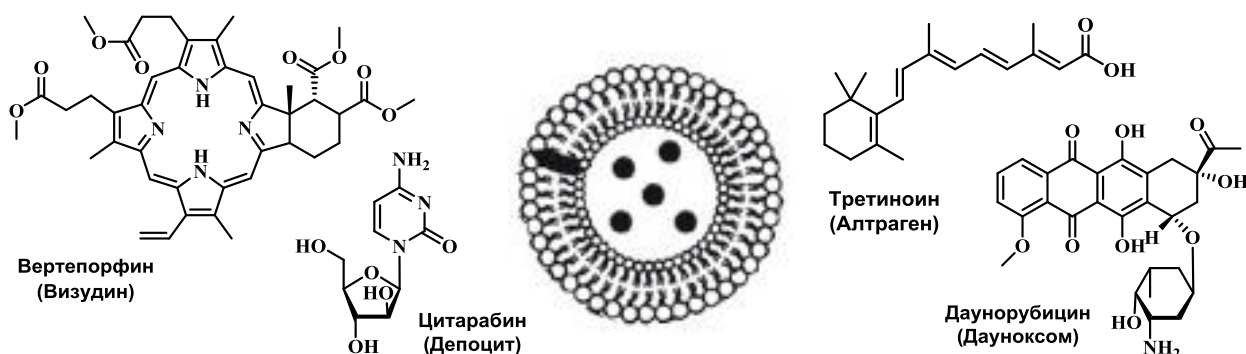
аспирант 1-го года

02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Имельбаевой Кристины Михайловны

Клиническое использование значительной части лекарственных соединений ограничивается сильными побочными эффектами и неспособностью накапливания активного вещества в поврежденной ткани. Для решения этих проблем применяются наночастицы различной структуры, способные обеспечить нацеленность действия и увеличение биодоступности препаратов, среди которых липосомы занимают особое положение [1].

Спустя 3 десятилетия после первого получения, липосомы – синтетические фосфолипидные везикулы – полученные различными методами из дисперсий липидов в воде и способные инкапсулировать активное соединение, были выбраны в качестве фармацевтических носителей для множества лекарственных препаратов (Третиноин и др.).



В настоящее время существует множество различных методов получения липосом, такие как метод выпаривания в обращенной фазе, инъекционный метод, метод замораживания-оттаивания и т.д. [2]. Однако не все методы позволяют получать малые моноламеллярные липосомы с размерами пригодными для их использования в качестве носителей (40-250 нм). Поэтому, для получения таких нанолипосом часто используются дополнительные методы уменьшения размеров и ламеллярности больших везикул [1]. Среди них одним из самых простых и широко распространенных является обработка ультразвуком. В ходе нее из-за образующихся микротечений происходит удлинение и последующий разрыв липосомы. Также применяются методы экструзии (пропускание везикул под давлением через фильтры с порами заданного размера), микрофлюидизации, нагревания и др.

Липосомы, содержащие инкапсулированное вещество, обладают такими преимуществами, как защита клеток организма от токсического действия лекарственных средств, предохранение препарата от деградации, селективное проникновение в очаг поражения и многими другими [3]. Поэтому, создание липосомальных препаратов является перспективным направлением современной фармации.

Список литературы:

1. Mozafari M.R. // *Methods Mol. Biol.* **2010**, vol. 605, p. 29-50.
2. Patil Y.P., Jadhav S. // *Chem. Phys. Lipids* **2014**, vol. 177, p. 8-18.
3. Шахмаев А.Е., Краснопольский Ю.М. и др. // *Укр. Биофарм. Ж.* 2012, № 4 (21), с. 4-11.

Содокладчик:

Р.М.Тихов

Основной докладчик:

К.М.Имельбаева

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МАТРИЦ С НАНОДИСПЕРСНЫМИ ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА

ЛУБЕНЦОВА Ксения Игоревна

аспирант 3-го года

лаборатория Стереохимии сорбционных процессов

Одним из способов повышения качества очистки сточных и природных вод от токсичных органических и неорганических соединений является разработка и внедрение новых сорбционных материалов, обладающих высокой эффективностью, надежностью и простотой в эксплуатации, а также устойчивостью к внешним воздействиям.

Целью данной работы было получение и исследование физических и сорбционных свойств новых полимер-неорганических композитных сорбентов сферической грануляции. На основе полистирольных матриц с различной структурой пор - сверхсшитых полистиролов и стирол-дивинилбензольных сополимеров – методом химического осаждения получено несколько групп композитных сорбентов с включениями нанодисперсных оксидов железа (магнетита и оксигидроксидов). Для исследования состава неорганической фазы в композитных сорбентах были использованы методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофлуоресцентный метод и метод дифференциально-термического анализа. Установлено, что в полимерной матрице магнитных сорбентов импрегнированные нанодисперсные частицы оксидов железа состоят преимущественно из магнетита Fe_3O_4 . Нанокристаллиты магнетита имеют эффективный радиус 5.0 и 8.5 нм для композитов на основе мезопористого полидивинилбензола ХАD-4 и бипористого сверхсшитого полистирола MN200, соответственно. В немагнитных композитах импрегнированы рентгеноаморфные оксигидроксиды железа ($FeOOH \cdot nH_2O$). Методом ПЭМ установлено, что в полимерной матрице магнитных композитов на основе сверхсшитого полистирола сформированы нанокристаллиты магнетита радиусом от 3.4 до 9.0 нм, на основе мезопористого сорбента ХАD-4 – нанокристаллиты магнетита радиусом от 1.8 до 13.0 нм. Композиты на основе сверхсшитого полистирола с оксигидроксидами железа содержат кластерные формы оксидов радиусом ~ 0.6 нм.

Определены основные физические свойства полученных композитных сорбентов: содержание железа, внутренняя удельная поверхность, плотность, сорбционная емкость по отношению к воде. Магнитные композитные сорбенты содержат от 10 до 25 масс. % железа, имеют значительную удельную поверхность (до $750 \text{ м}^2/\text{см}^3$) и невысокую плотность (до $0.6 \text{ г}/\text{см}^3$). Исследована кинетика сорбции органических растворителей магнитными композитами и определены значения максимальной сорбционной емкости, в частности – гептана 1.23 мл/г, толуола и дихлорэтана 1.26 мл/г, диоксана 1.05 мл/г, этанола 1.26 мл/г, ацетона, уксусной кислоты и этилацетата 1.00 мл/г. Данные композиты обладают достаточной удельной намагниченностью для извлечения методом магнитной сепарации (Рис. 1).



Рисунок 1. Удаление загрязненного сорбента из суспензии вода - песок методом магнитной сепарации.

Композитные сорбенты с оксигидроксидами железа содержат от 13 до 30 масс. % железа и имеют высокую удельную поверхность от 330 до $570 \text{ м}^2/\text{см}^3$. Для композитов с

оксигидроксидами железа исследованы сорбционные свойства по отношению к катионам свинца (Pb^{2+}), кадмия (Cd^{2+}), меди (Cu^{2+}), железа (Fe^{3+}), алюминия (Al^{3+}), хромат- (CrO_4^{2-}) и арсенат-анионам (AsO_4^{3-}) из разбавленных водных растворов. Установлено, что при введении оксигидроксида железа в полистирольные матрицы для композитов на основе макропористых анионитов значительно увеличивается сорбционная емкость по отношению к фосфат-анионам PO_4^{3-} (до 1.3 мг-экв/см³), что позволяет использовать данные композитные сорбенты для очистки воды с повышенным содержанием фосфатных ионов. Показано, что при сорбции фосфат-анионов HPO_4^{2-} динамическим методом при скорости потока 90 объемов колонки в час наибольшей эффективностью обладает композитный сорбент на основе промышленного анионита A500PS (Рис. 2).

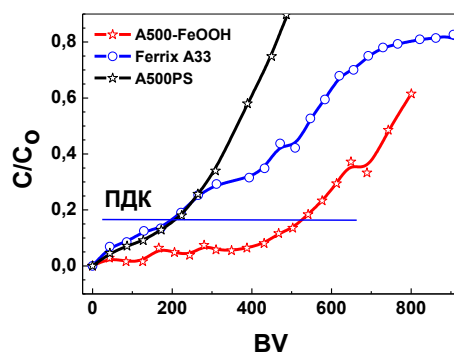


Рисунок 2. Сорбция фосфат-ионов (динамический метод), $c[(HPO_4)^{2-}] = 20$ мг/л. Композитный анионит (A500-FeOOH), промышленный композит (Ferrix) и исходный анионит (A500PS).

Для композитов на основе сверхсшитых полистиролов с оксигидроксидами железа обнаружено резкое увеличение сорбционной емкости по сравнению с исходными полистирольными матрицами: для сорбатов CrO_4^{2-} — от 24 для матрицы до 100 мкг-экв./см³, Pb^{2+} — 18 и 150 мкг-экв./см³, Cd^{2+} — 11 и 175 мкг-экв./см³, Cu^{2+} — 66 и 356 мкг-экв./см³, Fe^{3+} — 0 и 113 мкг-экв./см³ и Al^{3+} — 255 и 1380 мкг-экв./см³. Композиты с оксигидроксидами железа способны удалять из водной среды фенол в статистических условиях (до 66 мг/см³). В динамических условиях данные композиты удаляют бензол из разбавленного водного раствора с концентрацией 200 мг/л: при скорости потока 90 объемов колонки в час — до 800 объемов до проскока. В результате исследований динамики сорбции арсенат-аниона AsO_4^{3-} установлено, что при низкой скорости фильтрации высокую эффективность показывают гранульные композитные сорбенты на основе сверхсшитого полистирола: при скорости потока 9 объемов колонки в час очищается до 676 объемов раствора H_3AsO_4 с концентрацией 100 мкг/л по мышьяку до проскока.

Список публикаций:

1. Пастухов А.В., Даванков В.А., Лубенцова К.И., Косандрович Е.Г., Солдатов В.С. // Журн. Физ. Химии. — 2013. — Т. 87. — № 10. — С. 1721–1727.
2. Pastukhov A.V., Davankov V.A., Volkov V.V., Amarantov S.V., Lubentsova K.I. // J. Polym. Res. — 2014. — Vol. 21. — № 406. (DOI 10.1007/s10965-014-0406-7).
3. Лубенцова К.И., Павлова Л.А., Пастухов А.В., Даванков В.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2014. Т.14. — № 4. — С. 591-600.

Руководитель: _____

Автор: _____

доц., д.х.н. А.В. Пастухов

К.И. Лубенцова

24.02.2015

ПОЛИМЕРНЫЕ АНАЛОГИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

МОРОЗОВА Софья Михайловна

аспирант 2-го года

Лаборатория Высокомолекулярных соединений

В последнее время возрос научный интерес к полимерным аналогам ионных жидкостей (ПИЖ). Достоинством таких полиэлектролитов является уникальное сочетание свойств, присущих, как ионным жидкостям, так и высокомолекулярным соединениям. Возможность управлять свойствами ПИЖ варьированием структуры, позволяет использовать их в качестве материалов в разнообразных отраслях современных технологиях: литиевых аккумуляторах, антимикробных покрытиях, газоразделительных мембранах и др. Важно отметить, что в настоящее время ПИЖ конденсационного типа практически не изучены. Таким образом, целью данной работы является синтез полимерных ионных жидкостей методом поликонденсации.

Предложены различные схемы модификации полиимидов, позволяющие получать полимеры, содержащие до 98,5% ионных звеньев (рис. 1).

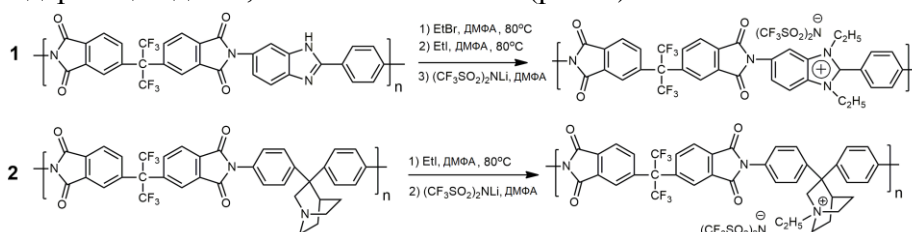


Рис.1 Синтез ионных полиимидов

Разработаны методы синтеза новых ионных диолов с высокой степенью чистоты и выходами 40-90% (рис.2). Найденные оптимальные условия поликонденсации таких ионных мономеров с диизоцианатами для получения высокомолекулярных ($M_w=2\div 13\times 10^4$, $\eta_{\text{лог}}=0,17\div 0,38$ дл/г, 0,5M LiBr в ДМФА) полиуретанов с количественным выходом.

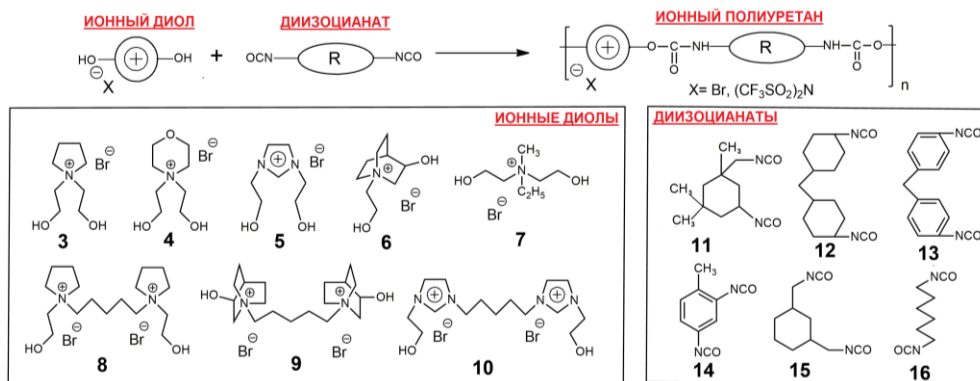


Рис.2. Синтез ионных полиуретанов

Синтезированные полиэлектролиты образуют прочные плёнки как в чистом виде, так при наполнении ионной жидкостью (до 50 вес.% ИЖ), и являются перспективными полимерами для изготовления газоразделительных мембран и CO_2 -сорбции.

Список публикаций:

1. A.S. Shaplov, E.I. Lozinskaya ; P.S. Vlasov; S. M. Morozova; D.Y. Antonov; P.H. Aubert; Ya.S. Vygodskii // *Electrochimica Acta*. 2015, принята в печать.
2. С.М. Морозова, А.С. Шаплов, Е.И. Лозинская, D. Mecerreyes, Я.С. Выгодский. // *Химия элементоорганических соединений и полимеров*. – Москва, Россия. – 2014. – С. 194.
3. S.M. Morozova, A.S. Shaplov, E.I. Lozinskaya, P.S. Vlasov, H. Sardon., Y.S. Vygodskii // *Polycondensation*. - Tokyo, Japan. – 2014. – P.1

Руководители:

Автор:

д.х.н. А.С. Шаплов

С.М. Морозова

24.02.2015

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ АНАЛОГОВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

АНУФРИЕВ Сергей Александрович

аспирант 2-го года

02.00.08 "Химия элементоорганических соединений"

Содоклад к работе Морозовой Софьи Михайловны

Газопроницаемость — это процесс переноса газообразных веществ через мембрану, обусловленный наличием разности химических потенциалов. Газопроницаемость зависит от природы газа, температуры и давления процесса. Для полимерных материалов механизм газопроницаемости сложен и зависит от многих факторов: природа полимера, его фазовое состояние, наличие/отсутствие специфического взаимодействия полимер-газ [1]. Изучение механизма переноса газов очень важно при разработке новых материалов, мембран и различного рода покрытий. Газопроницаемости представляет большой интерес для современных технологических процессов, например, для очистки промышленных выбросов путем захвата углекислого газа с последующей возможностью его использования. Для очистки природного газа от таких примесей как H_2S и CO_2 применяют различные амины и высокопористые сорбенты. Однако данные соединения недолговечны в использовании и требуют дорогостоящей регенерации. Использование полимерных пленок позволяет увеличить срок службы мембран, а также упростить их изготовление [2].

Одним из способов улучшения характеристик мембран (проницаемость, селективность) является наполнение их ионными жидкостями (ИЖ) — низкотемпературными расплавами солей, состоящих из объемного органического катиона и аниона [3]. Однако ИЖ могут негативно влиять на механические свойства мембраны, а также вызывать ее расслоение. Решением этой проблемы является использование полимерных аналогов ионных жидкостей. В работе [2] изучается проницаемость ПИЖ с разным весовым содержанием ионной жидкости (рис. 1, 1). Показано, что использование ПИЖ улучшает селективность мембраны, по сравнению с ИЖ, нанесенной на неионный полимер. В работе [4] сравнивали проницаемость ПИЖ с разными анионами (рис 1, 2). Обнаружено, что наилучшие результаты показывает ион $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

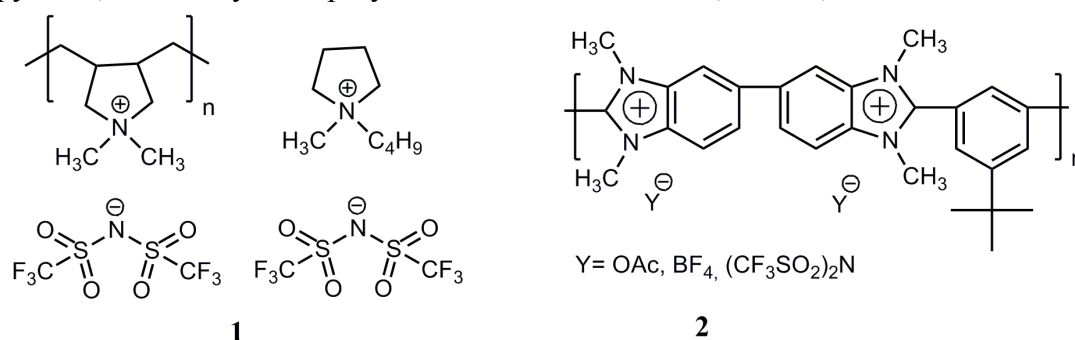


Рис. 1. 1. Структура ПИЖ и ионной жидкости [2]; 2. Структура ПИЖ [4]

Также, интересной задачей является использование газоразделительных мембран на основе ПИЖ, полученных поликонденсацией, а не радикальной полимеризацией.

Список литературы:

1. А.С. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов. // "Химия" - Москва. - 1974. - С. 6-22.
2. L.C. Tome, D. Mecerreyes, C.S. R. Freire. et al // J. Membr. Sci. – 2013. – Vol. 428. – P. 260.
3. M. Kárászová, M. Kacirková, K. Friess, P. Izák // Separation and Purification Techn. – 2014 – 132 - P. 93
4. S.C Kumbharkar, R.S. Bhavsar, U.K. Kharul // RSC Adv.– 2014. – Vol. 4. – P. 4500.

Содокладчик:

Основной докладчик:

С.А.Ануфриев

С.М.Морозова

17.03.2015

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАКРОПОРИСТЫХ КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ СШИТОГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА

РОДИОНОВ Илья Александрович
аспирант 3-го года
Лаборатория Кримохимии (био)полимеров

Криогели - особый класс макропористых полимерных гелей, формируемых в неглубоко замороженной среде. В зависимости от природы предшественников, а также режимов замораживания-оттаивания, могут быть получены криоструктураты, отличающиеся по своим физико-химическим свойствам и морфологии. Большой интерес с точки зрения практики представляют криогели на основе белков. Такие гелевые материалы биосовместимы и могут применяться в качестве биосорбентов. Исследование зависимости основных характеристик макропористых белковых криогелей от параметров процесса криоструктурирования дает информацию для направленного дизайна структуры и эксплуатационных качеств данных материалов.

В качестве белка-предшественника в данной работе был использован бычий сывороточный альбумин (БСА). В результате денатурации нативной глобулы БСА под действием хаотропных агентов и в присутствии низкомолекулярных тиолов пространственно закрытые -S-S связи могут вступать в реакции тиол-дисульфидного обмена, что обуславливает возможность формирования трехмерной сетки. Согласно второму исследованному в работе подходу гелевая сетка образуется также при взаимодействии сшивающего агента с функциональными группами белка. Подобный механизм криотропного гелеобразования был использован для сшивания альбумина водорастворимым карбодимидом.

Исследовано влияние исходных концентраций белка и сшивающего агента, а также режимов процесса криоструктурирования, на свойства получаемых криогелей. Показано, что синтезированные БСА-криогели могут использоваться в качестве биосорбентов. Оценка их сорбционных свойств проведена с помощью модельного вещества – L-триптофана. Найдено, что сорбционная емкость криогелей зависит от способа их получения, соотношения белок : реагент, а также от температуры криотропного гелеобразования.

Список публикаций:

Руководители: _____

Автор: _____

проф., д.х.н. В.И. Лозинский

И.А. Родионов

23.02.2015

ПОЛИМЕРНЫЕ КРИОГЕЛИ КАК КЛАСС ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В БИОТЕХНОЛОГИИ

ЧЕКУРОВ Кирилл Евгеньевич

Выпускник МИТХТ им М.В.Ломоносова, 6 курс
02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»
Содоклад к работе Родионова Ильи Александровича

Одним из приоритетных направлений развития современной химии и, в частности науки о высокомолекулярных соединениях, является разработка новых материалов, применение которых способствует ускоренному развитию передовых областей техники и естествознания, например, такой отрасли, как биотехнология. Эта область техники предъявляет к биоматериалам специфический набор требований, главными из которых являются биосовместимость и нетоксичность полимерной основы, стабильность материала или же наоборот, его контролируемая биodeградируемость, механическая прочность, зачастую в сочетании с развитой макропористой структурой. Последнее качество принципиально важно при работе с биологическими нано- и микрочастицами.

Большинству из указанных выше требований отвечают так называемые криогели - высокопористые полимерные гелевые системы, формирование которых осуществляется в неглубоко замороженной среде. Характерной морфологической особенностью криогелей является их макропористость, причем макропоры взаимосвязаны. В зависимости от свойств и концентрации предшественников, а так же от режимов криотропного гелеобразования можно получать криогели как разной химической природы, так и структуры (пористости).

Особенности морфологии полимерных криогелей делают их привлекательными для решения биотехнологических задач, так как криогели обладают тем уровнем пористости, который позволяет и молекулам и биологическим частицам проникать в массу материала и взаимодействовать с его компонентами по всему объему полимерной матрицы.

Список литературы:

1. Лозинский В.И. Новое семейство макропористых и сверхмакропористых материалов биотехнологического назначения - полимерные криогеги. Известия Академии наук, Серия химическая №5 - 2008
2. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получения, свойства и область применения. Российская Академия наук, отделение общей и технической химии. - 2002. стр. 559-585
3. V. I. Lozinsky Polymeric cryogels as a new family of macroporous and supermacroporous materials for biotechnological purposes. *Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 57, No. 5, pp. 1015—1032, May, 2008.*

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

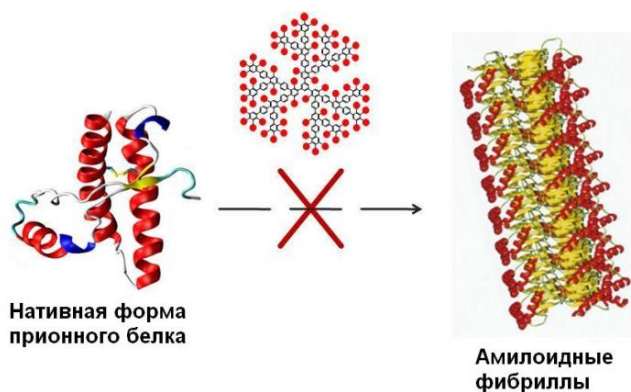
К.Е. Чекуров
И.А. Родионов

17.03.2015

ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ПИРИДИЛФЕНИЛЕНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ НА АМИЛОИДНУЮ АГРЕГАЦИЮ ПРИОННОГО БЕЛКА

СОРОКИНА Светлана Анатольевна
аспирант 3-го года
группа Макромолекулярной химии

Одним из ярких примеров макромолекулярных соединений, перспективных для применения в медицине, являются дендримеры. Благодаря своей монодисперсности, точно регулируемым размерам, большому числу функциональных групп на поверхности и возможности их модификации, наличию полостей, дендримеры способны формировать комплексы «гость-хозяин» и взаимодействовать с белками, что может быть перспективным для создания систем на их основе для лечения нейродегенеративных заболеваний. Известно, что формирование амилоидных фибрилл, являющихся одной из основных причин нейродегенеративных заболеваний, представляет собой последовательный процесс. Он включает в себя разворачивание нативной структуры белка, формирование небольших растворимых олигомеров и их упорядочивание в структурированные амилоидные фибриллы. Электростатическое и гидрофобное взаимодействие дендримеров с белками на одном из этих этапов может привести к ингибированию всего процесса.



В настоящей работе исследована способность катионных пиридилфениленовых дендримеров, различающихся молекулярной массой, зарядом и плотностью заряда, препятствовать амилоидной агрегации рекомбинантного овечьего прионного белка. Использовано два подхода к агрегации: термоагрегация, приводящая к формированию белковых олигомеров, и фибриллизация, ведущая к появлению амилоидных фибрилл.

Рисунок 1 – Схематическое изображение процесса

Показано, что в обоих случаях инкубация дендримеров с нативной формой прионного белка в процессе агрегации приводит к формированию прочных комплексов белка с дендримером и ингибированию процесса, что подтверждается данными динамического светорассеяния, электрофорезом по Лэммли и измерением флуоресценции тиюфлавина Т. При этом наименее выраженный эффект достигается при использовании дендримера второй генерации, а наиболее эффективным оказался дендример третьей генерации. Обнаружено, что полученные комплексы не способны к дальнейшей агрегации, а методом seeding показано, что они не вызывают аналогичную трансформацию нормальных белков. Добавление дендримера к раствору уже сформировавшихся белковых олигомеров приводит к их разрушению и стабилизации за счет связывания белка с дендримером.

Список публикаций

1. Morgan D.G., Boris B.S., Kuchkina N.V., Yuzik-Klimova E.Yu., Sorokina S.A., Stein B.D., Svergun D.I., Spilotros A., Kostopoulou A., Lappas A., Shifrina Z.B., Bronstein L.M. // *Langmuir*. 2014, V.30 (28), P. 8543-8550

Руководитель: _____

Автор: _____

доц., д.х.н. З.Б. Шифрина

С.А. Сорокина

24.02.2015

ДЕНДРИТНЫЕ МОЛЕКУЛЫ: ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

АЛИЕВ Теймур Мовланович

аспирант 3-го года

02.00.03 "Органическая химия", 02.00.04 "Физическая химия"

Содоклад к работе Сорокиной Светланы Анатольевны

Дендримеры – трехмерные макромолекулярные структуры, обладающие низкой полидисперсностью, высокой степенью молекулярной однородности, управляемыми размером и формой. Молекула дендримера состоит из ядра, к которому крепятся дендроны, ветвящихся слоев – генераций, и функционализированной внешней оболочки (рис. 1)[1].

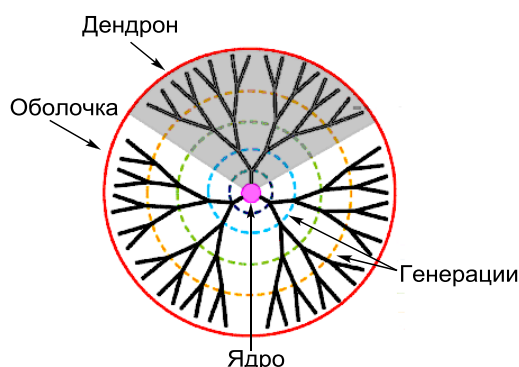


Рис. 1. Общая схема строения дендримеров.

Возможность применения дендримерных соединений в медицине обусловлена низкой вязкостью их растворов, компактностью, возможностью тонкой настройки молекулярных параметров для взаимодействия с тем или иным биологическим объектом. Немаловажной особенностью дендримеров является большое число и высокая плотность поверхностных функциональных групп. Это свойство является крайне важным при комплексообразовании дендримеров с синтетическими и природными полианионами, в частности нуклеиновыми кислотами и белками, и определяет высокую эффективность их взаимодействия, а также прочность и стабильность образующихся комплексов. Дендримеры зарекомендовали себя как перспективные препараты против нейродегенеративных заболеваний, ВИЧ, вируса герпеса, а также как антибактериальные, противовоспалительные и противоопухолевые агенты [2]. Поликатионные дендримеры способны к образованию комплексов с молекулами ДНК, что перспективно для создания на их основе векторов для трансфекции.

Наличие полостей в структуре дендримеров старших генераций позволяет использовать их в качестве молекул-контейнеров для транспортировки плохо растворимых лекарственных препаратов. Кроме того, модификация поверхностных групп открывает широкие возможности для использования дендримеров в виде конъюгатов с молекулами лекарственных средств [3].

Список литературы:

1. Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Voegtle, F.: Dendritic Molecules -Concepts, Synthesis, Perspectives; Wiley-VCH; Weinheim, Germany, 2002.
2. Virendra Gajbhiye et al. // Journal of Pharmacy and Pharmacology. – 2009. –Vol. 61. –P. 989–1003.
3. Н.Г. Яббаров, Г.А. Посыпанова, Е.А. Воронцов // Молекулярная медицина №6, 2012

Содокладчик:

Основной докладчик:

Т.М.Алиев

С.А.Сорокина

17.03.2015

СИНТЕЗ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ

ЧЕКУРОВ Кирилл Евгеньевич
Выпускник МИТХТ им М.В.Ломоносова
лаборатория Физической химии полимеров

В настоящее время блок-сополимеры находят широкое применение при разработке новых материалов с уникальными свойствами. Это связано с возможностью образования в расплавах и растворах этих сополимеров периодических структур различной морфологии с периодом в нанодиапазоне. Наиболее важными параметрами, определяющими тип морфологии блок-сополимера, являются число блоков, их длина (молекулярная масса отдельных блоков), а также характер их соединения в макромолекуле. Однако в литературе практически отсутствуют данные о влиянии полидисперсности отдельных блоков на морфологию пленок из блок-сополимеров.

Задачей настоящей работы является изучение зависимости типа морфологии диблок-сополимеров метилметакрилата и стирола (ПММА-блок-ПСТ-сополимеров) от полидисперсности их макромолекул. Сополимеры синтезировали двухстадийной псевдоживой радикальной сополимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединение-фрагментация (ОПЦ).

Были получены ПММА-блок-ПСТ-сополимеры с постоянной полидисперсностью, но с разной молекулярной массой ПММА-блоков, а также ПММА-блок-ПСТ-сополимеры эквимольного и неэквимольного состава с постоянной молекулярной массой, но разной полидисперсностью ПММА-блоков и исследована морфология пленок из этих сополимеров. Морфологию пленок синтезированных образцов ПММА-блок-ПСТ-сополимеров, исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния.

Список публикаций:

1. Чекуров К.Е., Барабанова А.И., Кучанов С.И., Грицкова И.А., Хохлов А.Р. Тезисы XIII конференции студентов и аспирантов Научно-образовательного Центра по физике и химии полимеров, Москва, Россия, 29 ноября 2013. С. 22 Устный доклад.
2. Чекуров К.Е., Барабанова А.И., Кучанов С.И., Грицкова И.А., Хохлов А.Р. Тезисы Шестой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры - 2014», Москва, Россия, 27-31 января 2014, С. 722. Стендовый доклад.
3. Чекуров К.Е., Барабанова А.И., Кучанов С.И., Грицкова И.А., Хохлов А.Р. Тезисы XXI международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, Россия, 9 апреля 2014. Устный доклад.

Руководители: _____

к.х.н А.И. Барабанова

Автор: _____

К.Е. Чекуров

24.02.2015

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

БУРДИНА Анна Валерьевна

соискатель

02.00.06 "Высокомолекулярные соединения"

Содоклад к работе Чекурова Кирилла Евгеньевича

Одной из наиболее актуальных задач, стоящих перед современной химией высокомолекулярных соединений является разработка новых перспективных полимеров с заданными характеристиками и свойствами. Интенсивное развитие машиностроения, электроники, медицины и других областей человеческих знаний требует создания материалов, обладающих уникальными механическими и физико-химическими свойствами. Получение подобных полимеров стало возможным благодаря интенсивному развитию методологии контролируемого синтеза макромолекул [1]. Не так давно удалось совместить преимущества «живой» полимеризации и радикальной полимеризации благодаря появлению методов контролируемой (псевдоживой) радикальной полимеризации (КРП). Достоинствами КРП является возможность получения узкодисперсных гомо- и сополимеров с заданными значениями молекулярных масс, синтез привитых и блок-сополимеров на основе различных мономеров, а также широкие перспективы для осуществления макромолекулярного дизайна. Основная идея КРП заключается в замене необратимого бимолекулярного обрыва цепи обратимой реакцией радикалов роста с частицами, переводящими цепи в неактивное состояние и вводимыми в полимеризат в каталитических количествах. В результате на конце полимерной цепи оказывается лабильная концевая группа, способная в определенных условиях отрываться, регенирируя радикал, который продолжает рост полимерной цепи. Процесс повторяющегося обрыва и роста полимерной цепи обеспечивает ступенчатый рост всех материальных цепей в ходе полимеризации [1].

В зависимости от механизма перевода цепи из активного состояния в спящее процессы КРП подразделяются на три типа: полимеризация с обратимым ингибированием комплексами переходных металлов и стабильными радикалами (SFRP), полимеризация с переносом атома галогена (ATRP). Наилучший контроль полимеризации с получением узкодисперсных полимеров был достигнут при использовании метода полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (RAFT) [2].

Одним из способов создания материалов с заданными свойствами являются блок-сополимеры. Они представляют собой две или более макромолекул гомополимеров, связанных между собой ковалентной связью. Характерным свойством блок-сополимеров является их свойство образовывать упорядоченные структуры в результате микрофазного расслоения [3]. При микрофазовом расслоении могут образовываться упорядоченно расположенные сферические области, цилиндры и ламели (слои). Морфология пленок из диблок-сополимеров определяется параметрами, которые можно устанавливать в процессе синтеза диблок-сополимеров.

Список литературы:

1. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. Современные методы контролируемой радикальной полимеризации для получения новых материалов с заданными свойствами. – Н.Новгород: Н. госуниверситет, 2010. - 48с.
2. Черникова Е.В., Голубев В.Б. Новые возможности радикальной полимеризации в контролируемом синтезе полимеров. - 2007.
3. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H.// Polymer. - 2008. - V. 49. - P. 1079-1131.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

А.В.Бурдина

К.Е. Чекуров

17.03.2015

Секция
«Физическая химия»

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ КИСЛЫХ ФОСФАТАЗ ДРОЖЖЕЙ: ОТ СРАВНЕНИЯ СВОЙСТВ К НОВЫМ ФУНКЦИЯМ

АРЗУМАНЯН Ирина Сергеевна
аспирант 2-го года
лаборатория Физической химии полимеров

Кислые фосфатазы дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* принадлежат к классу гликопротеинов и их синтез регулируется концентрацией фосфата в среде.

Конститутивный (кКф) и репрессибельный (рКф) ферменты различаются: 1) по белковому составу; 2) по субстратной специфичности; 3) по клеточной локализации; 4) путями транспорта к поверхности клетки.

Так как свойства этих ферментов отличаются, то возможно отличается и структурная организация белковых молекул, что может свидетельствовать об их различных функциях.

Для подтверждения этого предположения мы исследовали с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) способность очищенных белков к самосборке *in vitro*. Предыдущие исследования показали, что при концентрации кКф более 15 мкг/мл, этот фермент образует округлые агрегаты диаметром 100-200 нм, которые затем формируют вытянутые структуры, напоминающие амилоидные, размером 800 ± 40 нм.

В этой работе мы провели исследования (при аналогичных условиях) репрессибельной кислой фосфатазы, которая, как и конститутивная является нативным ферментом клетки, и ее структурных составляющих – белков, кодируемых генами РНО5, РНО10 и РНО11, которые были получены генно-инженерным путем при трансформации клеток реципиентов, дилетированных по генам РНО5, РНО10 и РНО11. Были получены следующие ферменты – гомоолигомеры, содержащие только полипептид Pho5, только полипептиды Pho10 и Pho11. Полипептиды были исследованы при разной концентрации белка по аналогии с исследованиями кКф. Показано, что РНО10 образует структуры, похожие на филаментозные, так же, как кКф, в то время как гомоолигомерные ферменты, содержащие полипептиды Pho5p и Pho11p, образуют округлые глобулы размером от ~ 30 нм при низких концентрациях и до ~ 570 нм при концентрации более 15 мкг/мл. Репрессибельная кислая фосфатаза, содержащая все три исследованных полипептида, агрегирует при концентрации 15 мкг/мл в округлые глобулы, что подтверждено электронной микроскопией.

Таким образом, в наших исследованиях подтверждается гипотеза о том, что гликопротеид, образующий кКф, может обладать функцией структурного компонента клеточной стенки, в то время как рКф является истинным внеклеточным белком, не накапливающимся в клеточной стенке, и служит ферментом для получения фосфорного питания клетки.

Список публикаций:

1. И.С. Арзуманян, И.В. Яминский, С.А. Кузнецов, С.Н. Егоров // «VI Всероссийский конгресс по медицинской микологии» – Москва – 2014 – том XII – стр. 8
2. И.С. Арзуманян, И.В. Яминский, С.А. Кузнецов, С.Н. Егоров // «Современные достижения бионаноскопии» - Москва – 2014 – стр. 8
3. Арзуманян И.С., Яминский И.В., Кузнецов С.А., Егоров С.Н. (2014). // Всесоюзный симпозиум с международным участием: «Современные проблемы физиологии, экологии и биотехнологии микроорганизмов». Москва, Макс Пресс, стр. 26.

Руководитель: _____ проф., д.ф.м.-н. И.В. Яминский
Автор: _____ И.С. Арзуманян
19.02.2015

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

ЯГАФАРОВ Нияз Закиевич

аспирант 3-го года

02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Арзумян Ирины Сергеевны

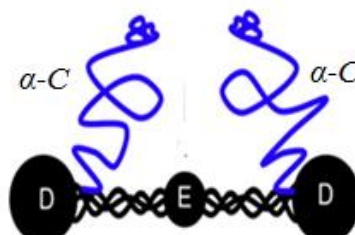
Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является одним из методов исследования биологических объектов [1]. В принципе ее действия лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью [2]. Для регистрации этого взаимодействия используются так называемые зонды (кантилеверы), которые представляют собой упругую консоль с острой иглой на конце (Рис.1).

Рисунок 1



Одним из приоритетных направлений при использовании АСМ является изучение фибриногена – плазматического белка (Рис. 2), который синтезируется в клетках печени. Концентрация этого белка значительно увеличивается при острых инфекционных процессах, а также при раковых заболеваниях, туберкулезе и т.д. Помимо этого, он является составной частью тромбоцитов [3]. Одна из первых работ в этой области – исследование Роджера Вигрена в 1990 году [4].

Рисунок 2



Цель данного литературного исследования – раскрыть значимость и этапы развития метода АСМ в исследовании фибриногена, поскольку его природа и роль являются до сих пор мало изученными. Более того, понимание механизма образования фибриновых волокон откроет новые перспективы в лечении болезней крови.

Список литературы:

1. Eibl R., Moy V.T. // *Methods Mol. Biol.* – 2005. – Vol. 305. – P. 439.
2. Binnig G., Quate C., Gerber Ch. // *PRL* – 1986. – Vol. 56. – P. 9.
3. Binnie C., Lord S. // *Blood* – 1993. – Vol. 81. – P. 3186.
4. Wigren R., Elwing H., Erlandsson R., Welin S. and Lundstrom I. // *FEBS* – 1990. – Vol. 280. – P. 225.

Содокладчик:

Основной докладчик:

Н.З.Ягафаров
И.С.Арзумян

КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ С ПОЛИПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

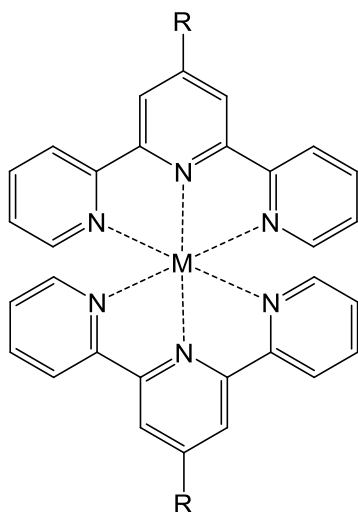
ИСАЧЕНКО Андрей Игоревич

выпускник МГУ 2015 г.

лаборатория Ядерного магнитного резонанса

Несмотря на существенный прогресс, достигнутый в последние годы в области водородной энергетики, практическое использование разработанных технологий по-прежнему весьма ограничено высокой стоимостью катализаторов, используемых в реакциях генерации и окисления молекулярного водорода в топливных элементах и электролизерах соответственно. В связи с этим, многие исследователи сфокусировались на разработке новых электрокатализаторов на основе доступных металлов (в первую очередь железа, кобальта и никеля). Наиболее активные электрокатализаторы получения молекулярного водорода на основе переходных металлов содержат во второй координационной сфере пendantsкие основные группы, облегчающие внутримолекулярный перенос протона. В настоящей работе при помощи спектроскопии ЯМР, ЭСП и спектроскопии электрохимии были изучены: комплексы металлов группы железа с полипиридиновыми лигандами, для которых предполагалась возможность протонирования одного из пиридин-содержащих фрагментов, приводящего к более быстрому переносу протона на металлоцентр.

По данным циклической вольтамперометрии комплексы никеля(II) или железа(II) восстанавливаются необратимо. Добавление избытка трифторуксусной кислоты в электрохимическую систему привело к значительному увеличению регистрируемого тока восстановления, что свидетельствует о протекании электрокаталитического процесса. Таким образом, было сделано предположение о том, что восстановленные формы комплексов железа(II) и никеля(II) претерпевают значительные структурные перестройки, приводящие к образованию электрокаталитически-активных частиц.



$M = Fe^{II}, Ni^{II}$ $R = H, OH, Py$
Строение изученных комплексов
железа(II) и никеля(II).

Квантовохимические расчеты продемонстрировали возможность диссоциации одного из пиридиновых фрагментов в комплексах железа(I) и никеля(I), приводящих к появлению координационно-ненасыщенного интермедиата, для которого легко может протекать протонирование металлоцентра. Результаты спектроскопического исследования подтвердили данные расчетов: в процессе электролиза уменьшалась интенсивность части полос поглощения исходного комплекса с одновременным появлением сигналов

некоординированного пиридинового фрагмента, причем указанный процесс был полностью обратим электрохимически. По данным ЦВА и препаративных электролизис, изученные комплексы обладают очень высокой активностью в реакции получения молекулярного водорода и, таким образом, представляют значительный интерес с точки зрения дальнейшей оптимизации их электрокаталитических свойств.

Руководитель:

Автор:

с.н.с., к.х.н. В.В.Новиков

А.И.Исаченко

КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

ЧАМКИН Александр Андреевич

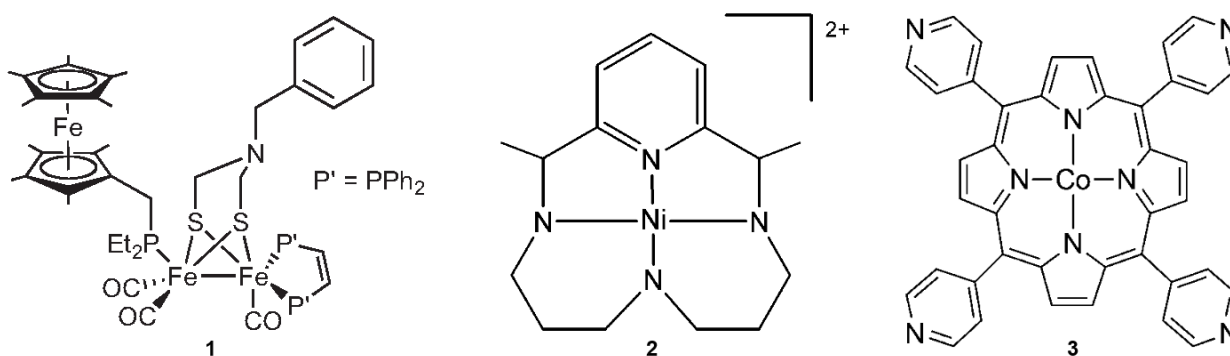
выпускник ВХК РАН

02.00.08 "Химия элементоорганических соединений"

Содоклад к работе Исаченко Андрея Игоревича

Одна из наиболее важных проблем человечества - быстрое истощение горючих ископаемых вкупе с наблюдаемым увеличением энергетических нужд населения. Это привлекает внимание к разработке альтернативных источников энергии, в частности, водородной энергетики. Большую часть молекулярного водорода получают из попутного нефтяного газа, что не снижает зависимости от ископаемых ресурсов. Перспективным решением является получение водорода из воды, однако, существующие катализаторы этого процесса (равно как и процесса окисления, происходящего в топливных элементах) содержат платину, запасы которой на планете малы для ее широкого применения [1].

Таким образом, поиск и оптимизация работы катализаторов, не содержащих редких элементов, представляет важную исследовательскую проблему.



Некоторые примеры катализаторов окисления (1) и получения (2,3) водорода из воды на основе переходных металлов.

Существенную сложность представляет тот факт, что величина перенапряжения для соответствующих ЭХ реакций ($\text{H}_2/2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) высока почти для всех неплатиновых катализаторов [2]. Влияние эффекта перенапряжения можно уменьшить, подбирая структуру катализатора, обеспечивающую эффективный подход протона к атому металла, например, за счет использования лигандов с основными группами. На данный момент интенсивно изучается биомиметический подход к дизайну подобных функциональных структур, основанный на имитации природных ферментов: Fe-/Ni-гидрогеназ [3].

Также катализатор должен быть стабилен при многоцикловом использовании: лиганды не должны претерпевать необратимых изменений ни на какой промежуточной стадии. Известно, что крайне положительно на стабильность влияет хелатирование, поскольку предотвращает обмен лигандов [4].

Список литературы:

1. Gordon R.B., Bertram M., Graedel T.E. Metal stocks and sustainability // Proceedings of the National Academy of Sciences – 2006. – Vol. 103 – P. 1209
2. Artero V., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M. Splitting Water with Cobalt // Angewandte Chemie International Edition – 2011. – Vol. 50 – P. 7238
3. Simmons T.R., Berggren G., Bacchi M., Fontecave M., Artero V. Mimicking Hydrogenases: From Biomimetics to Artificial Enzymes // Coordination Chemistry Reviews – 2014. – Vol. 270 – P. 127
4. Artero V., Fontecave M. Some general principles for designing electrocatalysts with hydrogenase activity // Coordination Chemistry Reviews – 2005. – Vol. 249. – P. 1518

Содокладчик:

Основной докладчик:

А.А.Чамкин
А.И.Исаченко

17.03.2015

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БИССТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

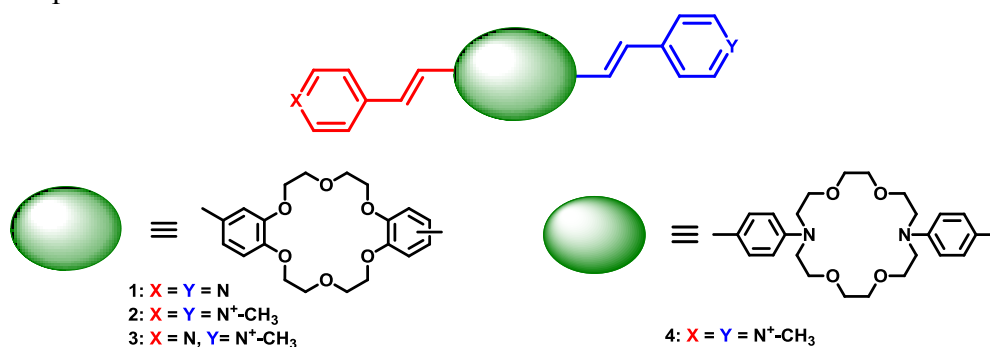
ЛЕБЕДЕВА Анна Юрьевна

аспирант 1-го года

лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

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

В рамках данной работы были синтезированы бисстириловые красители **1-4**, а также получены и изучены два типа их супрамолекулярных комплексов. 1) Одной из важных областей применения стириловых красителей является их использование в качестве флуоресцентных маркеров для окрашивания биомолекул. Вследствие чего получение стириловых красителей, способных направленно связываться с ДНК, является актуальной задачей. Положительно заряженные гетероароматические фрагменты в красителях могут обеспечивать координацию с ДНК. Для оценки связывания красителей **2** и **4** с двухцепочечной ДНК тимуса теленка нами было проведено исследование методами оптической и ЯМР-спектроскопии.



2) Молекулы-контейнеры (циклодекстрины (CD), кукурбитурилы (CB)) привлекают внимание исследователей с целью разработки средств направленной доставки лекарственных препаратов. В связи с этим изучение закономерностей комплексообразования органических молекул с CD и CB является весьма актуальным. Благодаря наличию как нейтральных, так и положительно заряженных хромофорных фрагментов бисстириловые красители **1-4** способны взаимодействовать с циклодекстринами либо кукурбитурилами соответственно с образованием комплексов включения. В работе исследованы условия образования и разрушения комплексов **1-4** с CD и CB.

Список публикаций:

1. Лебедева А.Ю., Бердникова Д.В., Ощепков М.С., Цветкова О.И., Федорова О.А. Фотоиндуцированный перенос энергии в самоорганизующихся системах на основе стириловых красителей // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. XXVII, №5. – С. 13 – 16.
2. Ощепков М.С., Цветкова О.И., Лебедева А.Ю., Федоров Ю. В. Федорова О. А. Молекулярные машины на основе супрамолекулярных систем // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т.39, №10. – С. 1-22.

Руководитель:

Автор:

проф., д.х.н. О.А.Федорова

А.Ю. Лебедева

24.02.2014

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

ИМЕЛЬБАЕВА Кристина Михайловна

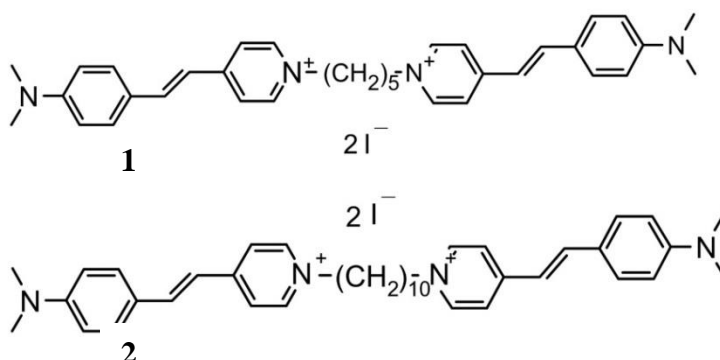
аспирант 1-го года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Лебедевой Анны Юрьевны

Красители, содержащие в своей структуре фрагмент $C_6H_5-CH=CH-$, называются стироловыми. Благодаря своим хорошим оптическим свойствам данные соединения находят разнообразное применение: их используют в качестве хемосенсоров, индикаторов и лазерных красителей, а также для создания органических светодиодов, эффективно излучающих свет при пропускании через них электрического тока (OLED) [1]. Одним из важнейших областей применения стироловых красителей является их использование в качестве флуоресцентных маркеров для окрашивания биомолекул. Квантовый выход флуоресценции бисстириловых красителей **1** и **2** увеличивается в 134 и 121 раз соответственно при связывании с ДНК. В свободном состоянии такие красители обладают слабой флуоресценцией (Схема 1) [2].

Схема 1



Стириловые красители могут быть заряженными (с кватернизованным атомом азота) и незаряженными. Заряженные стироловые красители получают в две стадии. В начале проводится кватернизация соответствующего азотсодержащего гетероцикла алкилгалогенидами с образованием гетероциклической соли. Полученную соль конденсируют с формильным производным с образованием целевого красителя [1].

Таким образом, стироловые красители являются интересным перспективным классом оптически активных соединений вследствие простоты синтеза и широкого спектра применений.

Список литературы:

1. Deligeorgiev T., Vasilev A., Kaloyanova S., Vaquero J. J. // Coloration Technology. – 2010. – Vol 126. – P. 55 – 80.
2. Kovalska V.B., Kryvorotenko D.V., Balanda A.O. // Dyes and Pigments. – 2005. –Vol. 67. – P. 47-54.

Содокладчик
Основной докладчикК. М. Имельбаева
А. Ю. Лебедева

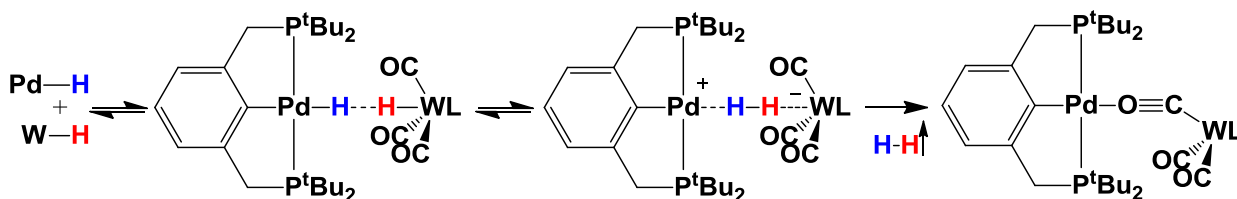
17.03.2015

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРИДОВ ВОЛЬФРАМА $LW(CO)_3H$ ($L = Cr, Tr$) С ПИЩЕТНЫМ ГИДРИДОМ ПАЛЛАДИЯ $(PCP)PdH$

ОСИПОВА Елена Сергеевна
аспирант 1-го года
лаборатория Гидридов металлов

Нейтральные гидриды переходных металлов могут проявлять различную реакционную способность, выступая в роли источника гидрид-иона H^- или протона H^+ . Поэтому нами было проведено квантово-химическое исследование влияния межмолекулярных взаимодействий на активацию связи $M-H$ гидридов переходных металлов 6 группы $CrM(CO)_3H$ ($M = Mo, W$; $Cr = \eta^5$ -циклопентадиенил), обладающих как кислотными, так и основными свойствами. Анализ особенностей электронного строения аддуктов гидридных комплексов $CrM(CO)_3H$ с кислотами и основаниями [1] показал, что природа орбитальных взаимодействий в комплексе определяет направление реакции: взаимодействие $n_N \rightarrow \sigma^*_{MH}$ ведет к депротонированию гидрида металла, а $\sigma_{MH} \rightarrow p^*_B$ – к переносу гидрида к кислоте Льюиса. Легкость поляризации связей $M-H$ комплексов $CrM(CO)_3H$ определяет их реакционную способность в качестве доноров протона и гидрид-иона.

Гидриды $CrM(CO)_3H$ и их аналоги $TrM(CO)_3H$ ($Tr =$ гидридотрис(пиразолил)борат) были использованы как кислоты при взаимодействии с гидридным комплексом палладия $(PCP)PdH$ ($PCP = 2,6-(CH_2P(t-C_4H_9)_2)_2C_6H_4$)), выступающим в роли основания. Изучение кинетики и термодинамики реакции переноса протона было исследовано методами ИК (ν_{MH}, ν_{CO}) и ЯМР-спектроскопии ($^1H, ^{31}P$) в широком температурном интервале (190-300K).



Установлены продукты и интермедиаты этого взаимодействия, особенности их структуры исследованы методом DFT. Получены кинетические и термодинамические параметры образования водородной связи и процесса переноса протона, сопровождающегося выделением водорода. Обсуждены кинетические особенности данного трехстадийного процесса. Показано влияние природы лиганда на термодинамические и кинетические параметры различных стадий процесса.

Список публикаций:

1. О.А.Филиппов, И.Е. Голуб, Е.С.Осипова, В.А. Киркина, Е.И. Гуцул, Н.В.Белкова* // Изв. АН, Сер. Хим. – 2014. – № 11. – С. 2428 – 2433.

Руководители:

проф., д.х.н Е.С.Шубина

д.х.н. Н.В.Белкова

Автор:

Е.С.Осипова

24.02.2015

ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ С УЧАСТИЕМ ГИДРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ РОЛЬ В РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА

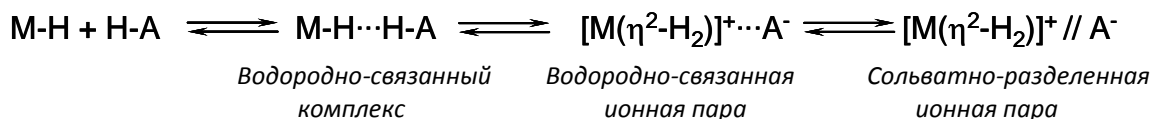
ТОПЧИЙ Максим Анатольевич

аспирант 1-го года

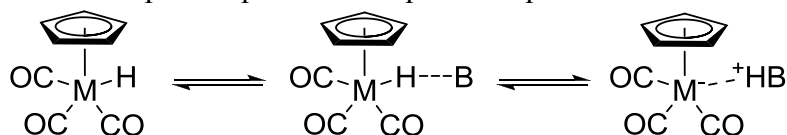
02.00.03 " Органическая химия "

Содоклад к работе Осиповой Елены Сергеевны

Перенос протона к гидридам переходных металлов и/или гетеролитическое расщепление H_2 являются ключевыми стадиями многих каталитических процессов, в том числе ионного гидрирования и восстановления H^+ до H_2 . Протонирование гидридов переходных металлов рассматривается как наиболее простой и доступный метод получения комплексов с молекулярным водородом $[M(\eta^2-H_2)]^+$ [1, 2]. Исследования механизма реакций переноса протона к гидридам переходных металлов показали, что, несмотря на внешнюю простоту, процесс включает несколько стадий и протекает с участием различных водородно-связанных интермедиатов [2, 3].



Несмотря на то, что гидриды переходных металлов являются источником протонов, возможность их участия в водородной связи в качестве кислоты ставилась под сомнение. В лаборатории Гидридов металлов ИНЭОС впервые получены такие комплексы не только с катионными, но и с нейтральными гидридами на примере $SrM(CO)_3H$ ($M = Mo, W$). Показано, что они являются интермедиатами процессов переноса протона от металлокомплекса к органическому субстрату, получены термодинамические характеристики обеих стадий реакции депротонирования гидридов переходных металлов [4, 5].



$M = Mo, W$

$B = \text{органическое основание}$

Установлено, что при низкой энергии взаимодействия комплексы $M-H \cdots B$ характеризуются высокой реакционной способностью за счет легкой поляризации связи $M-H$. Специфические взаимодействия между растворителем и участниками реакции на стадии образования водородной связи оказывают большее влияние на степень переноса протона по сравнению с эффектом полярности растворителя [5].

Список литературы:

1. Kubas G. J. // Chem. Rev. – 2007. – V.107. – P. 4152.
2. Belkova N.V., Shubina E.S., Epstein L.M. // Acc. Chem. Res. – 2005. – V. 38. – P. 624.
3. Belkova N.V., Epstein L.M., Shubina E.S. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2010. – V. 23 – P. 3555.
4. Belkova N.V., Gutsul E.I., Filippov O.A., Levina V.A., Valyaev D.A., Epstein L.M., Lledos A., Shubina E. S. // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128. – P. 3486.
5. Levina V.A., Filippov O.A., Gutsul E.I., Belkova N.V., Epstein L.M., Lledos A., Shubina E.S. // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – P. 11234.

Содокладчик:

Основной докладчик:

М.А.Топчий

Е.С.Осипова

17.03.2015