

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



*«Школа аспиранта и студента» им. А.Н.Несмеянова
Учебная конференция-аттестация*

ВЕСНЯНКА-2016

28 марта - 1 апреля

Сборник тезисов докладов
и содокладов

г.Москва

Содержание

Секция «Химия элементоорганических соединений»

<i>М.В. Андреев. Взаимодействие семичленного цирконациклокумуленового комплекса с нитрилами, N-бензилиденанилином и аценафтенхиноном.....</i>	06
<i>С.А. Ануфриев. Синтез новых производных нидо-карборана и бис(дикарболлид)а кобальта</i>	08
<i>А.С. Егоров. Синтез алкоксипроизводных циклотрифосфазена – перспективных транспортных молекул</i>	10
<i>Г.Е. Зелинский. Синтез, строение и реакционная способность симметричных и несимметричных апикально-функционализированных трис-диоксиматов железа (II).....</i>	12
<i>Е.Ю. Ковалева. Реакции полифункциональных алленилдифенилфосфиноксидов с нуклеофильными реагентами.....</i>	14
<i>Г.В. Лавров. Новые полидентатные лиганды для разделения редкоземельных элементов</i>	16
<i>А.М. Милосердов. Реакция циклооктадиеновых комплексов иридия (C₅R₅)Ir(1,5-cyclooctadiene) с галогенами.....</i>	18
<i>Е.С. Осипова. Реакционная способность гидридных комплексов иридия с пинцетными лигандами</i>	20
<i>Е.В. Прохорова. Изучение реакций (α-ферроценилалкил)карбонатов с O- и N-нуклеофилами</i>	22
<i>Я.С. Синопальникова. Ареновые аминоинофосфоратные комплексы рутения в каталитическом гидрировании кетонов.....</i>	24
<i>А.А. Чамкин. Инденильные комплексы иридия: синтез и реакционная способность.....</i>	26
<i>Н.В. Швыдкий. Химия циклобутадиеновых комплексов родия.....</i>	28

Секция «Высокомолекулярные соединения»

<i>А.А. Анисимов. Синтез и исследование полидиметилсилоксанов и силсесквиоксанов с объемными заместителями (предзащита).....</i>	31
<i>Б.А. Байминов. Синтез кардовых полигетероариленов и их применение в качестве покрытий световодов</i>	33
<i>К.А. Бовальдинова. Молекулярная структура и адгезия «умных» термопереключаемых адгезивов на основе полимер-олигомерных комплексов к субстратам различной гидрофильности</i>	35
<i>А.М. Борисов. Получение и свойства электропроводящих адгезивов на основе полиэлектролитных комплексов</i>	37
<i>М.В. Горшков. Разработка лабораторной технологии получения антифрикционных бинарных органоластов</i>	39

<i>К.М. Имельбаева. Стабилизация эмульсий дендримерами — формирование дендримеросом</i>	41
<i>С.М. Морозова. Ионные конденсационные полимеры</i>	43
<i>М.С. Паршина. Условия получения микроструктурированных полимерных покрытий.....</i>	45
<i>А.А. Пестрикова. Получение редиспергируемых полимеров в среде сверхкритического диоксида углерода.....</i>	47
<i>А.Ю. Попов. Люменицентные свойства полиметаллсилоксановых плёнок.....</i>	49
<i>И.А. Родионов. Криогели на основе сывороточного альбумина: синтез, свойства, структура и возможности биомедицинского применения (предзащита).....</i>	51
<i>Е.С. Серкова. Синтез новых сверхразветвленных пиридилфениленовых полимеров</i>	53
<i>М.В. Старожницкий. Получение и исследование свойств градиентных поли(уретан-изоциануратных) композиционных материалов</i>	55
<i>К.Е. Чекуров. Синтез диблок-сополимеров стирола и метилметакрилата и исследование морфологии пленок на их основе.....</i>	57

Секция «Органическая и биоорганическая химия»

<i>Т.М. Алиев. Фотохимические трансформации в ряду стирилазинов (предзащита).....</i>	60
<i>О.И. Афанасьев. Восстановительные реакции аминов с карбонильными соединениями ...</i>	62
<i>Е.В. Беляева. Использование композиции фторсодержащий порфирин – перфторуглерод в фотодинамической терапии рака</i>	64
<i>А.Д. Зубенко. Разработка новых бифункциональных хелаторов для катионов тяжелых металлов и радионуклидов</i>	66
<i>В.И. Новикова. Исследование состава, строения и физико-химических свойств супрамолекулярных структур, выделенных из грибов.....</i>	68
<i>Ю.А. Рулёв. Кислоты Брэнстеда как катализаторы утилизации диоксида углерода.....</i>	70
<i>С.А. Рунихина. Восстановительное нуклеофильное присоединение к карбонильным соединениям</i>	72
<i>Р.М. Тихов. Исследование перегруппировок енолятного типа в синтезе 2- и 6N-замещенных 6-амино-2,3-дигидропиридин-4-онов и их тию- аналогов.....</i>	74
<i>И.Е. Ягафарова. CF₃- Карбеноидная СН-функционализация ароматических и гетероароматических соединений (предзащита).....</i>	76

Секция «Физическая химия»

<i>Е.Д. Воронова. Изучение механизма формирования связи Si-X из гидридов кремния</i>	79
<i>А.С. Головешкин. Новый подход к определению атомной структуры гетерослоистых соединений на основе дисульфида молибдена методом порошковой рентгеновской дифракции</i>	81

<i>М.А. Захарко. Изучение комплексообразования конъюгатов красителей на основе 1,8-нафталимида и бактериохлорина с циклодекстринами.....</i>	83
<i>В.А. Карноухова. Супрамолекулярная организация в кристаллах нитрозамещённых пиридинов и хинолинов.....</i>	85
<i>А.Ю. Лебедева. Бисстириловые красители как компоненты фотоактивных супрамолекулярных комплексов.....</i>	87
<i>М.Г. Медведев. Инверсия Z-эффекта в ассоциатах карбоновых кислот.....</i>	89

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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕМИЧЛЕННОГО ЦИРКОНАЦИКЛОКУМУЛЕНОВОГО КОМПЛЕКСА С НИТРИЛАМИ, N-БЕНЗИЛИДЕНАНИЛИНОМ И АЦЕНАФТЕНХИНОНОМ

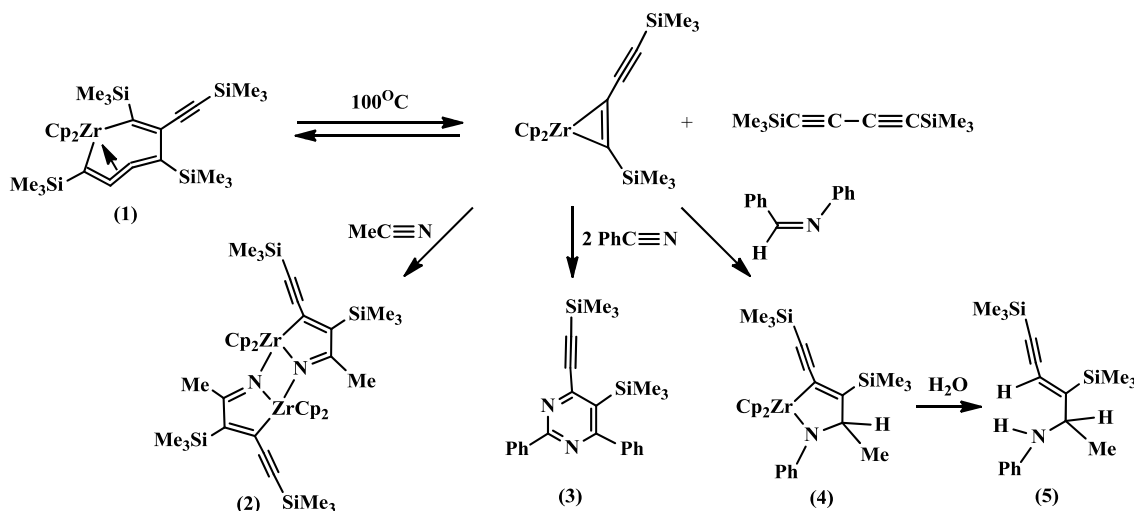
АНДРЕЕВ Максим Владимирович

выпускник ВХК РАН

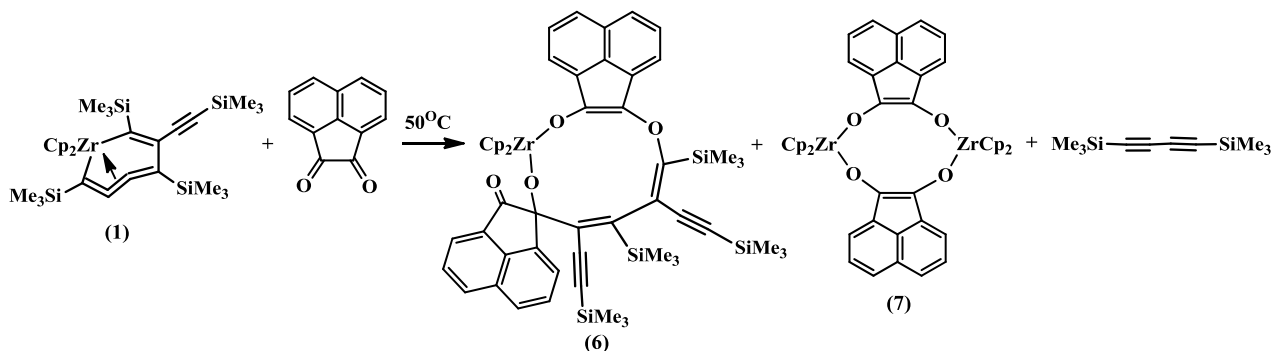
лаборатория Металлокомплексной активации малых молекул

Семичленные металлациклокумулены представляют собой новый класс соединений, перспективный для синтеза и катализа.

Мы нашли, что при взаимодействии семичленного цирконациклокумуленового комплекса (**1**) с эквимольным количеством ацетонитрила при 100°C получается димерный цирконаазациклопентадиеновый комплекс (**2**). В отличие от ацетонитрила, взаимодействие бензонитрила с **1** приводит к образованию тетразамещенного пиридина (**3**), причем в присутствии избытка $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ эта реакция становится каталитической. В реакции **1** с *N*-бензилиденанилином образуется цирконаазациклопентеновый металлацикл (**4**), при гидролизе которого получается ранее не описанный в литературе *N*-1-фенил-2,5-бис(триметилсилил)пент-2-ен-4-инанилин (**5**).



Взаимодействие **1** с аценафтенхиноном дает моноядерный и биядерный металлациклы (**6** и **7**), строение которых установлено рентгеноструктурным анализом.



Список публикаций

- [1] Burlakov V.V., Becker L., Bogdanov V.S., Andreev M.V., Arndt P., Spannberg A., Baumann W., Rosenthal U. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 5304–5310.

Автор

М.В. Андреев

Руководители

В.С. Богданов

В.В. Бурлаков

18.02.2016

СЕМИЧЛЕННЫЕ ЦИРКОНАЦИКЛОКУМУЛЕНЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИИ С АЦЕТИЛЕНАМИ И ДИАЦЕТИЛЕНАМИ

АНУФРИЕВ Сергей Александрович

аспирант 3-го года

02.00.08

Содоклад к работе Андреева Максима Владимировича

Первый семичленный цирконациклокумуленовый комплекс был синтезирован в 1993 году Бухвальдом с сотр. взаимодействием реактива Негиши $\text{Cp}_2\text{Zr}^n\text{Bu}_2$ с избытком триметилсилилзамещенного бутадиена $\text{TMS-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-TMS}$ (Рис. 1) [1].

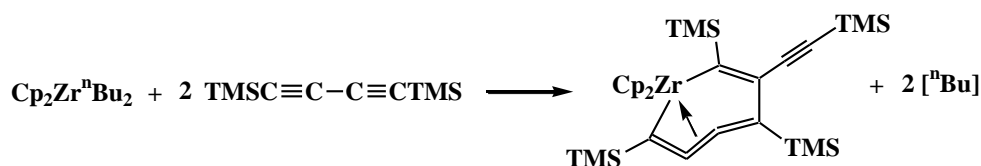


Рисунок 1

В дальнейшем различными способами были получены семичленные цирконациклокумулены и с другими заместителями.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа этих комплексов бутатриенильная группа сильно отклоняется от линейности, приобретая трансoidalную конфигурацию. Длины связей в этом фрагменте близки к величинам классической двойной связи [1].

При продолжительном нагревании семичленные цирконациклокумулены претерпевают изомеризацию, а так же вступают во взаимодействие с замещенными ацетиленами и диацетиленами, что приводит к замещению бутатриенильной (в случае диацетиленов) или этенильной (в случае и ацетиленов, и диацетиленов) групп (Рис. 2) [2].

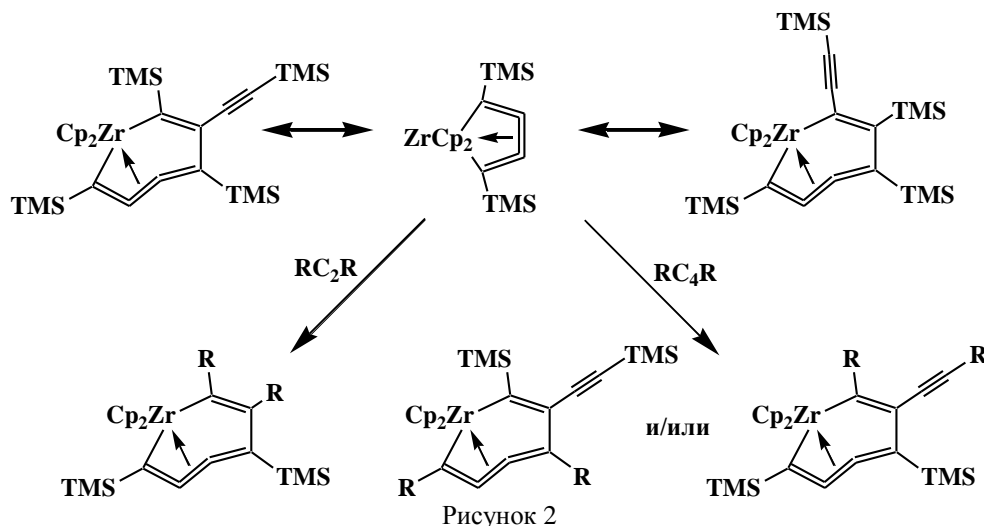


Рисунок 2

Список литературы:

1. Hsu D. P., Davis W. M., Buchwald S. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 10394-10395;
2. Burlakov V.V., Bogdanov V.S., Arndt P., Baumann W., Spannenberg A., Lyssenko K.A., Ananyev I.V., Rosenthal U., Shur V.B. *Organometallics*, **2015**, 34, 2471-2480.

Автор:

С.А.Ануфриев

Основной докладчик:

М.В.Андреев

22.03.2016

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИДО-КАРБОРАНА И БИС(ДИКАРБОЛЛИДА) КОБАЛЬТА

АНУФРИЕВ Сергей Александрович

аспирант 3-го года

лаборатория Аллюминий- и борорганических соединений

Соединения на основе гидридов бора представляют интерес в различных областях, от фармацевтики до полупроводниковых материалов, что требует разработки новых методов функционализации борного остова. В настоящей работе мы предложили способ деметилирования $10\text{-SMe}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ с практически количественным выходом. Было изучено взаимодействие $[10\text{-SMe-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ с алкилирующими реагентами и получен ряд новых сульфониевых производных *нидо*-карборана $10\text{-RSM}\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (Рис.1).

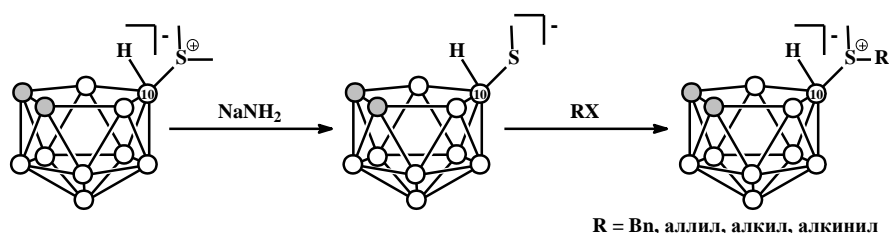


Рисунок 1

Также на основе метилсульфидных производных *нидо*-карборана $[9\text{-} и 10\text{-SMe-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$ был осуществлен синтез изомерных бис(дикарболлидных) комплексов кобальта (Рис.2).

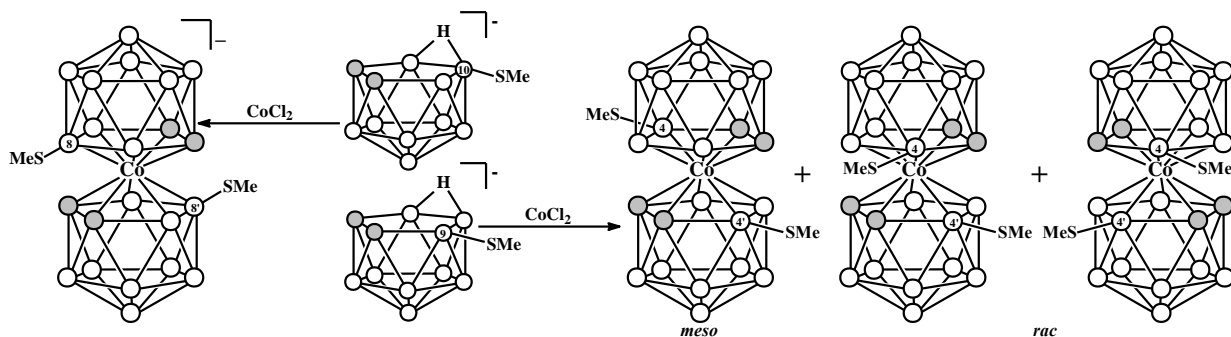


Рисунок 2

В случае несимметричного производного $[4,4'\text{-(MeS)}_2\text{-}3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ произведено разделение смеси диастереомеров: *meso*- и *rac*-формы были выделены и охарактеризованы методами ЯМР и рентгеноструктурного анализа.

Список публикаций

- [1] Zakharova M.V., Sivaev I.B., Anufriev S.A., Timofeev S.V., Suponitsky K.Yu., Godovikov I.A. and Bregadze V.I. *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 5044-5053.
- [2] Ануфриев С.А., Сиваев И.Б. и Брегадзе В.И. *Изв. Акад. Наук, Сер. Хим.*, **2015**, 64, 712-717.

Автор

С.А. Ануфриев

Руководитель

д.х.н. И.Б. Сиваев
18.02.2015

КАРБОРАНЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

БОВАЛЬДИНОВА Кермен Александровна

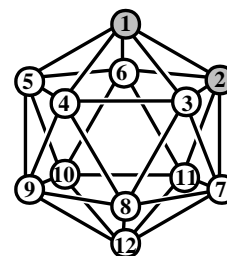
аспирант 3-го года

02.00.06

Содоклад к работе Ануфриева Сергея Александровича

С 60-х годов прошлого века наблюдается устойчивый рост интереса к химии полиэдрических соединений бора, так как помимо большого теоретического интереса, связанного с необычным строением, ряд их производных обладает различными важными свойствами, что открывает возможности использования данных соединений в самых различных областях: от синтеза новых лекарственных препаратов до переработки радиоактивных отходов. В этот класс соединений входят не только бинарные гидриды бора, но и полиэдрические структуры, в которых один (или более) атом углерода составляет неотъемлемую часть боранового скелета. Соединениям такого типа дано общее название «карбораны», которое охватывает как замкнутые, так и открытые полиэдрические структуры.

Наиболее изученный представитель — 1,2-дикарба-квозо-додекаборан или *орто*-карборан был впервые синтезирован в 1963 году независимо друг от друга двумя группами ученых из СССР и США. *орто*-Карборан представляет собой стабильную трехмерную ароматическую структуру. Кластер имеет форму слегка искаженного икосаэдра с двенадцатью вершинами, десять из которых заняты атомами бора и две — атомами углерода [1].



Одной из интереснейших и перспективных областей применений полиэдрических соединений бора в медицине является бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) рака, представляющая собой бинарный способ лечения рака, при котором взаимодействие двух практически безвредных для организма компонентов приводит к образованию высокоэнергетических продуктов деления, обладающих коротким, сравнимым с размерами клетки, пробегом, что позволяет селективно разрушать клетки опухоли [2].

Также, в последнее время особой интерес вызывают катион-радикальные соли на основе производных тетратиафульвалена (ТТФ) для получения проводящих и магнитных материалов, свойства которых меняются в зависимости от кристаллической структуры. Проводимость данных материалов основана на повышенной подвижности π -электронов между близко расположенными слоями катион-радикалов. Структура противоионов оказывает сильное влияние на кристаллическую упаковку, в качестве противоионов могут выступать анионные бис(дикарболлид)ные комплексы переходных металлов [3, 3'-M(1,2-C₂B₉H₁₁)], обладающие высокой термической и химической стабильностью [3].

Кроме того полиэдрические борсодержащие соединения широко применяются и в других областях: катализ, агенты для очистки сточных вод от радиоактивных металлов, фармакофоры, слабокоординирующие анионы, карборановые полимеры и множество других областей.

Список литературы:

1. **Граймс Р.**, Карбораны, пер. с англ., М., 1974;
2. **И.Б. Сиваев, В.И. Брегадзе** *Росс. хим. ж.*, 2004, 48(4), 109-125;
3. **Igor B. Sivaev and Vladimir I. Bregadze** *Nova Science Publishers, Inc.* 2007

Автор:

К.А.Бовальдинова

Основной докладчик:

С.А.Ануфриев

22.03.2016

СИНТЕЗ АЛКОКСИПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА – ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТРАНСПОРТНЫХ МОЛЕКУЛ

ЕГОРОВ Александр Сергеевич

аспирант 1-го года

лаборатория Фосфорорганических соединений

В современной химии, биологии, медицине важное значение имеют транспортные молекулы (молекулы-переносчики), способные переносить катионы, анионы, или нейтральные молекулы между фазами. Можно выделить три основных типа транспортных молекул:

1. Транспортные молекулы донорно-акцепторного типа, переносящие катионы: краун-эфиры, лариат-эфиры, поданды, сферанты, каликсарены, криптанды, сидерофоры, трансферритины, церулоплазмин, валиномицин

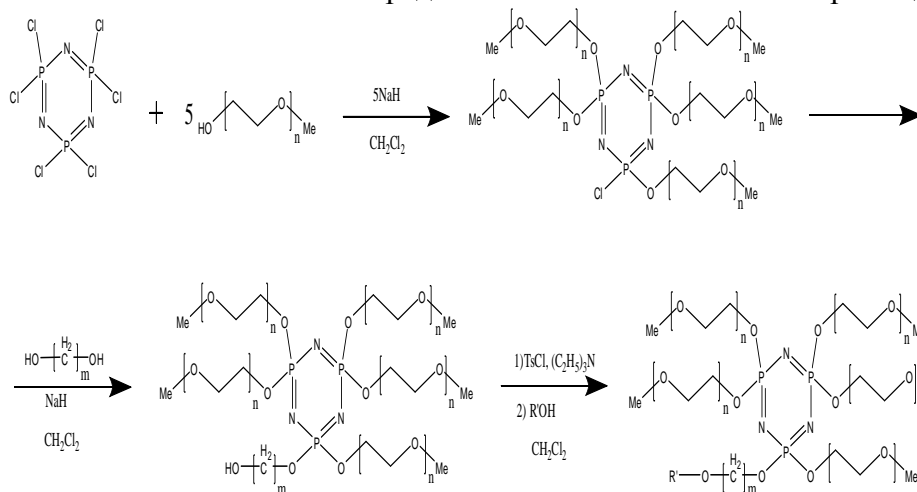
2. Транспортные молекулы ионного типа, переносящие анионы: антикрауны, соли четвертичных аммониевых и фосфониевых оснований, цвиттер-ионы.

3. Транспортные молекулы, переносящие ковалентно связанные или нейтральные молекулы по типу стерического соответствия, комплексообразования: циклодекстрины, циклофаны, карцеранды, полукарцеранды, гемоглобин, гемоцианин, гемэритрит.

В настоящее время транспортные молекулы находят широкое применение в химии, химической промышленности, медицине.

В настоящее время нами начат синтетический поиск транспортных молекул в ряду водорастворимых биосовместимых молекул-переносчиков на основе циклотрифосфазена, замещённых у атомов фосфора на остатки олигомерных этиленгликолей. Целью работы является солюбилизация труднорастворимых соединений, обладающих фармацевтической активностью, с последующим исследованием их физиологической активности.

Предполагаемая схема синтеза в три стадии:



R' = остаток переносимой молекулы

На настоящее время нами синтезированы два пентаалкоксилорциклотрихлорфосфазена, где n=1 и n=3. Исходя из спектров ЯМР ¹H, ³¹P установлено, что циклические молекулы этих соединений прохиральны.

Автор

А.С. Егоров

Руководитель

проф., д.х.н. В.К. Брель

ТРАНСПОРТНЫЕ МОЛЕКУЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ФАРМАКОЛОГИИ

ГОЛОВЕШКИН Александр Сергеевич

выпускник ВХК РАН 2016 г.

02.00.04

Содоклад к работе Егорова Александра Сергеевича

Важным направлением современной фармакологии является солюбилизация и транспорт лекарственных препаратов. Для растворения в водной среде труднорастворимых соединений и переноса их в организме используются транспортные молекулы (молекулы-носители). При взаимодействии действующего вещества с транспортной молекулой происходит их связывание, причем его механизм зависит от структуры транспортной и связываемой молекул. Далее за счет высокой водной растворимости транспортной молекулы происходит перенос действующего вещества в раствор и доставка его к месту действия препарата.

Исходя из роли, выполняемой транспортными молекулами они должны иметь следующие свойства: высокую гидрофильность, биосовместимость и биоразлагаемость, наличие центра, способного связывать широкий спектр переносимых молекул за счет образования ковалентных связей, донорно-акцепторных взаимодействий, стерического соответствия и т.д..

В настоящее время в фармации в качестве солюбилизаторов уже применяют производные циклодекстринов [1], имеющих форму усеченного конуса, внешняя гидрофильная часть которого имеет множество ОН-групп, а внутренняя является гидрофобной, за счет чего происходит связывание и растворение переносимой молекулы. Также в качестве транспортных молекул применяются цепочечные полимеры, к которым относятся полифосфазены [2], широкий спектр которых может быть получен из гексахлоротрифосфазена (Рис. 1). Для этого к полученному полимеру прививают переносимую молекулу, в результате чего происходит образование полимера **1**, а далее производят дальнейшую замену хлора на гидрофильные алкокси группы, в результате чего полимер **2** становится водорастворимым. Стоит отметить, что примеров применения неполимерных фосфазенов в качестве транспортных молекул в литературе не найдено.

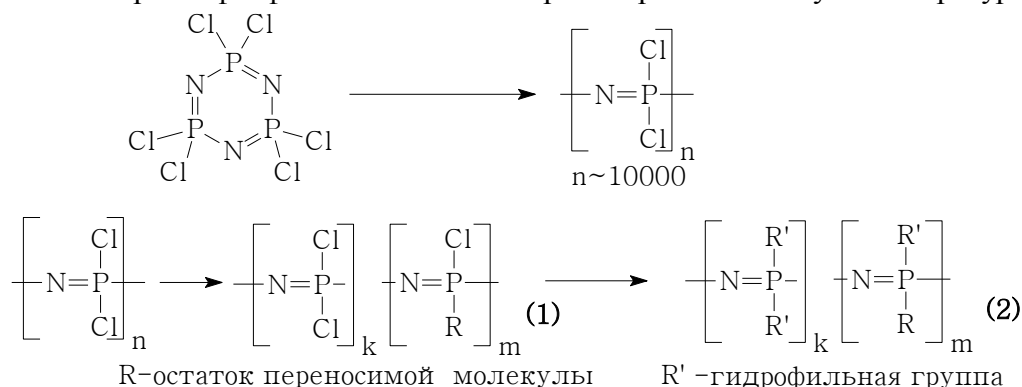


Рис. 1. Использование полифосфазена в качестве транспортной молекулы

Список литературы:

1. Arun Rasheed, Ashok Kumar C. K. and Sravanthi V. V. Cyclodextrins as Drug Carrier Molecule: A Review// *Sci. Pharm.* -**2012**, **76**, 567–98.
2. Teasdale I. and Brüggemann O. Polyphosphazenes: Multifunctional, Biodegradable Vehicles for Drug and Gene Delivery// *Polymers*, **2013**, **5**, 161–87

Автор: _____

А.С.Головешкин

Основной докладчик: _____

А.С. Егоров

22.03.2016

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СИММЕТРИЧНЫХ И НЕСИММЕТРИЧНЫХ АПИКАЛЬНО-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ТРИС-ДИОКСИМАТОВ ЖЕЛЕЗА(II)

ЗЕЛИНСКИЙ Генрих Евгеньевич

аспирант 1-го года

лаборатория Алифатических борорганических соединений

Направленная функционализация клатрохелатных трис-диоксиматов позволяет получить клеточные комплексы этого типа с заданными структурными параметрами и физико-химическими свойствами.

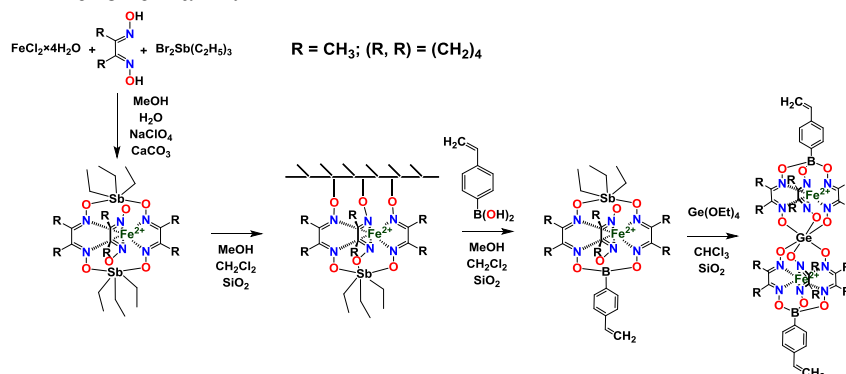


Схема 1

Были разработаны методы синтеза трис-ниоксиматных и трис-диметилглиоксиматных комплексов железа(II) с лабильными сурьмяными и метоксиборатными апикальными группами.

Реакциями переметаллирования сурьма- (Схема 1) и бор-содержащих (Схема 2) клатрохелатных предшественников был получен ряд апикально функционализированных клатрохелатов железа(II) с апикальными винилфенильными группами, перспективными в качестве предшественников полимерных клатрохелатов.

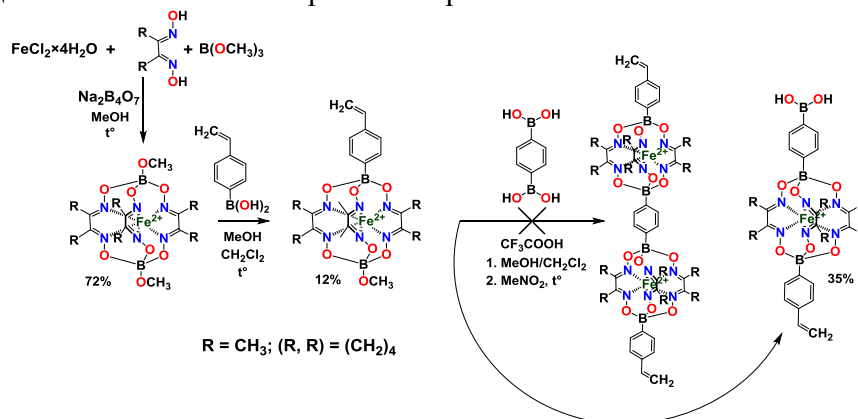


Схема 2

Полученные соединения были охарактеризованы данными элементного анализа, мультаядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии и РСА.

Автор

Г.Е. Зелинский

Руководители

проф., д.х.н. Я.З. Волошин

к.х.н. А.С. Белов

АПИКАЛЬНО ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ТРИС-ДИОКСИМАТЫ ЖЕЛЕЗА(II)

НОВИКОВ Виктор Игоревич

аспирант 1-го года

высокомолекулярные соединения (02.00.06)

Содоклад к работе Зелинского Генриха Евгеньевича

В настоящее время в широких кругах ученых, специализирующихся в различных областях химии вызывают интерес трис-диоксиматы (Клатрохелаты). Это объясняется тем, что ион металла, помещенный в «клетку» (рис.1) макрополициклического лиганда, достаточно хорошо изолирован от внешних воздействий, что обуславливает его уникальные свойства. Три диоксиматных фрагмента в макробициклических трис-диоксиматах, соединенные сшивающими группами, координируются ионом металла. В качестве сшивающих групп могут выступать различные кислоты Льюиса, например соединения бора, сурьмы и германия, а также галогениды олова, ионы переходных металлов и их комплексы.



Рисунок 1

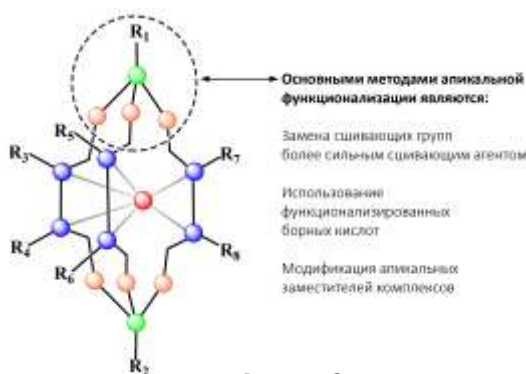


Рисунок 2

Клатрохелаты могут быть функционализированы следующими способами (рис.2): переметаллирование, т.е. обмен сшивающей группы под действием более сильного сшивающего агента; ОВ процессы с участием инкапсулированного иона металла; реберную функционализацию, когда функционализирующие заместители вводятся в хелатирующие α-диоксиматные фрагменты, и апикальную функционализацию, при которой модифицируется заместитель в сшивающей группе, чаще всего путем выбора соответствующей сшивающей

кислоты Льюиса. Из основных путей функционализации трис-диоксиматов стоит отметить использование функционализированных борных кислот, и замена сшивающих групп более сильным сшивающим агентом.

Полученные клатрохелаты могут являться перспективными соединениями различных областях медицины, науки и техники.

Список литературы:

1. Волошин Я.З., Варзацкий О.А., Воронцов И.И., Антипин М.Ю., Лебедев А.Ю., Белов А.С., Пальчик: Темплатный синтез и строение апикально-функционализированных клатрохелатов железа(II) // Изв.АН. Сер.хим. – 2003 – Т. 52 – С. 1469-1478.
2. Волошин Я.З., Макаров И.С., Вологжанина А.В., Польшин Э.В., Монаков Ю.Б., Исламова Р.М., Бубнов Ю.Н. Синтез и строение ферроценилборсодержащих клатрохелатных оксимгидразонатов железа(II) // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – Т. 57. – С. 1191-1198.
3. Вершинин М.А., Бурдуков А.Б., Первухина Н.В., Ельцов И.В., Варзацкий О.А., Волошин Я.З. Первый пример алкоксисодержащего трис-диоксиматного клатрохелата железа(II): синтез, строение и свойства // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – Т. 57. – С. 1283-1288.

Автор: _____

В.И.Новиков

Основной докладчик: _____

Г.Е.Зелинский

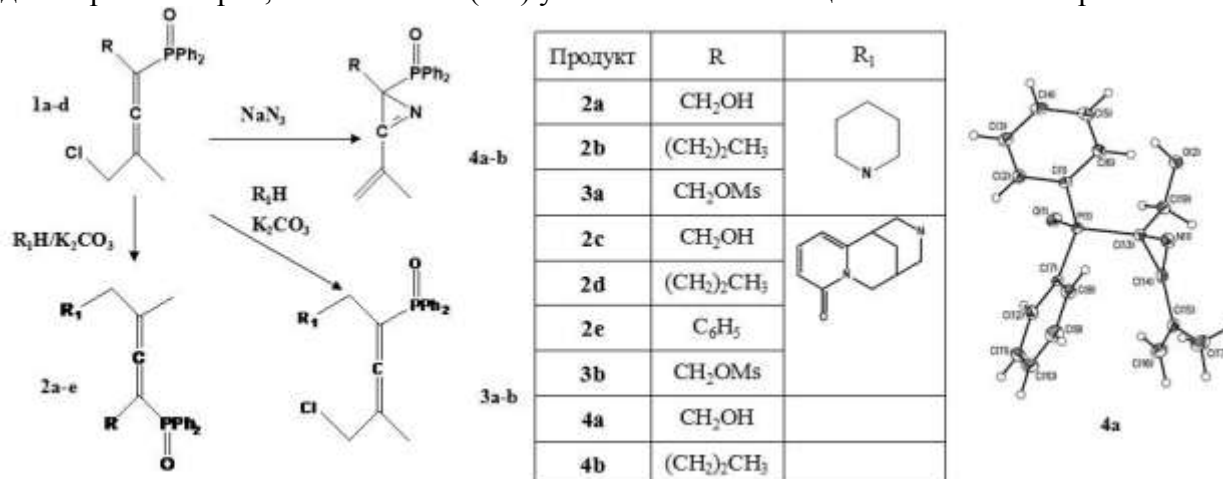
22.03.2016

РЕАКЦИИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АЛЛЕНИЛДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДОВ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

КОВАЛЕВА Екатерина Юрьевна
аспирант 2-го года
лаборатория Фосфорорганических соединений

Функционализация природными субстратами фосфорилированных алленов является перспективным подходом к конструированию эффективных биологически активных веществ. Ранее нами было показано, что реакция незамещенного дифенилфосфинооксида с цитизиним в водной среде при добавлении ацетонитрила в качестве соразтворителя при комнатной температуре приводит к образованию 1-дифенилфосфорилпропанаона, продукту 1,2-присоединения.[1]

В продолжение начатых работ, связанных с выяснением реакционной способности полифункциональных фосфорилированных алленов по отношению к нуклеофильным реагентам, нами был синтезирован ряд алленилдифенилфосфиноксидов с хлорметильной группой в третьем положении алленовой системы и различными заместителями R (R=CH₂OH-**1a**, (CH₂)₂CH₃-**1b**, C₆H₅-**1c**) в первом положении. Было показано, что при взаимодействии полученных соединений **1a-c** с пиперидином и цитизиним в кипящем ацетоне в присутствии карбоната калия происходит замещение атома хлора. При реакции с цитизиним продукты замещения **2c-e** были выделены в виде смеси двух диастереоизомеров, соотношение (1:1) установлено с помощью ЯМР ³¹P спектроскопии.



Замена гидроксильной группы на мезильную в аллене **1d**, с последующей реакцией с вторичными аминами привела исключительно к продуктам замещения MsO-группы **3a,b**. Замещение атома хлора в хлорметильной группе, в данном случае, не наблюдалось.

Реакция с азидом натрия протекает иначе, чем с вторичными аминами. Так, при нагревании в ацетоне алленилдифенилфосфиноксидов **1a,b** были получены 2*H*-азирины **4a,b**. Строение всех синтезированных соединений **1-4**, установлено с помощью ЯМР ¹H, ³¹P и ¹³C спектроскопии, а строение соединений **1a** и **4a** подтверждено с помощью рентгеноструктурного анализа.

Список публикаций

[1] Матвеева Е.В., Ковалева Е.Ю., Брель В. К. *ЖОХ*, **2015**, 85 (11), 1851-1854.

Автор

Е.Ю. Ковалева

Руководитель

профессор, д.х.н. В.К. Брель
18.02.2016

Способы получения и химические свойства 2Н-Азиринов

РУЛЕВ Юрий Александрович
аспирант 3-го года
02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Ковалевой Екатерины Юрьевны

2Н-Азирины – самые «маленькие» представители ряда ненасыщенных азотсодержащих гетероциклов. Вследствие сильной напряженности азиринового цикла, эти соединения обладают высокой химической активностью, выступая в качестве нуклеофилов, электрофилов, а также диенофилов в различных органических реакциях [1]. Эти соединения используются в качестве ключевых интермедиатов при синтезе гетероциклов и различных ациклических аминопроизводных. Кроме того, 2Н-Азирины являются природными антибиотиками [2], а также нашли свое применение в синтезе пептидов [3].

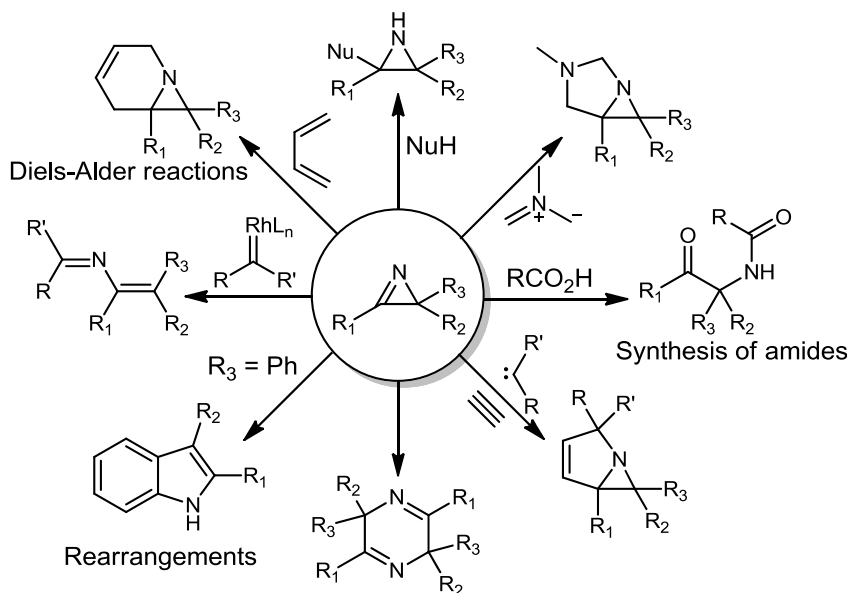


Рис. 1. Химические свойства 2Н-азиринов.

В рамках данного литературного исследования разобраны общие подходы к синтезу (в частности асимметрическому) и особенности химических свойств 2Н-Азиринов. Детально рассмотрены различные варианты реакции Дильса-Альдера, синтез амидов и пептидов с использованием азирин-оксазолонового метода [4], а также перегруппировки азиринового цикла под действием высоких температур или солей Rh(II) и Fe(II) [5].

Список литературы:

1. Khlebnikov A.F., Novikov M.S. *Tetrahedron*, **2013**, 69, 3363-3401.
2. Palacios F., Ochoa de Retana A.M., Gil J.I., Ezpeleta J.M. *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 3213-3217.
3. Heimgartner H. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1991**, 30, 238-264.
4. Koch K.N., Linden A., Heimgartner H. *Tetrahedron*, **2001**, 57, 2311-2326.
5. Chiba S.; Hattori G.; Narasaka K. *Chem. Lett.*, **2007**, 36, 52-53.

Автор:

Ю.А.Рулев

Основной докладчик:

Е.Ю.Ковалева

22.03.2016

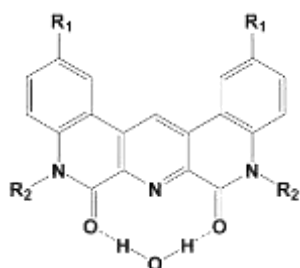
НОВЫЕ ПОЛИДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

ЛАВРОВ Герман Викторович

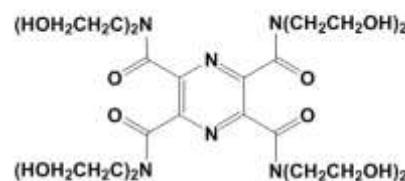
аспирант 1-го года

лаборатория Металлоорганических соединений

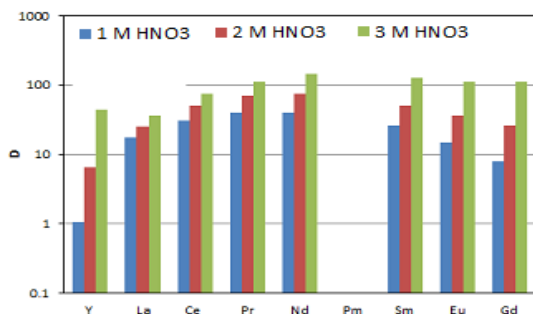
Разработка эффективных экстракционных технологий разделения минорных актинидов (Am, Np, Cm) и лантанидов при переработке ВАО в ядерном топливном цикле и для разделения РЗЭ с целью получения их высокочистых препаратов относится к числу приоритетных задач. Создание высокоселективных экстрагентов для таких процессов представляет сложную проблему вследствие исключительной близости свойств этих f-элементов. Одним из наиболее перспективных типов лигандов, обладающих хорошими экстракционными свойствами, являются диамиды пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты [1]. На основании литературных данных и суперкомпьютерного квантово-химического моделирования (метод функционала плотности, неэмпирический градиент-корректированный функционал PBE, релятивистский полноэлектронный TZ-базис) в качестве целевых лигандов были выбраны и синтезированы новые дилактамы **1**, **2** и **3**, а так же водорастворимый тетраамид **4** как перспективные лиганды для разделения актинидов и лантанидов (теоретический $SF_{Am/Eu} \approx 20$ для **1**, **2** и **3**).



- 1 - $R_1 = n-C_6H_{13}$, $R_2 = Et$
 2 - $R_1 = Et$, $R_2 = Et$
 3 - $R_1 = n-C_6H_{13}$, $R_2 = n-C_6H_{13}$



4



Экстракционные эксперименты, проведенные с лигандом **1** в системе водная HNO₃/м.нитробезотрифторид (F3) подтвердили теоретический прогноз. Получены рекордные значения для этого класса лигандов коэффициентов распределения ($D \geq 100$ для 0,01M раствора лиганда **1** в F3) и $SF_{Am/Eu} \approx 12,5$, а также значения $SF_{Ln1/Ln2} \geq 2$ для соседних по номеру лантанидов (см. рисунок). С лигандами **2**, **3** и **4**

проводятся дальнейшие экстракционные эксперименты. Обсуждаются оптимальные стратегии создания высокоселективных лигандов.

Список литературы

- [1] Alyapyshev M. Yu., Babain V. A., Tkachenko L. I., Eliseev I. I., Didenko A. V., Petrov M. L., *Solv. Extr. Ion Exch.*, **2011**, 29, 619-636.

Автор

Г.В. Лавров

Руководитель

проф., д.х.н. Н.А. Устынюк

ЛИГАНДЫ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ И АКТИНОИДОВ

БЕЛЯЕВА *Елизавета Викторовна*

аспирант 3-го года

02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Лаврова Германа Викторовича

В настоящее время на пути развития атомной энергетики стоит проблема возникновения большого количества радиоактивных отходов, представляющих опасность для окружающей среды в долговременной перспективе. Кроме того, в составе таких отходов присутствует большое количество радиоактивных и нерадиоактивных компонентов, выделение которых представляет определенный интерес (плутоний, платиновые металлы, молибден и др.). Поэтому на сегодняшний день переработка и утилизация отработанного ядерного топлива (ОЯТ) является актуальной научно-технологической задачей.

Основной технологией переработки ОЯТ на данный момент является PUREX-процесс, в котором после распада высокоактивных короткоживущих радионуклидов ОЯТ растворяют в концентрированной азотной кислоте. Из полученного раствора в первую очередь извлекают уран и плутоний путем экстракции трибутилфосфатом. Оставшийся азотнокислый раствор, содержащий большое количество нуклидов с атомными массами от 75 (As) до 160 (Tb), подвергают окислению и остекловыванию с последующим захоронением или пускают в процесс фракционирования и дальнейшей переработки. Второй путь утилизации экологически более безопасен, однако требует наличия высокоэффективных и экономически целесообразных методов разделения таких нуклидов.

Среди известных способов разделения (осадительные, сорбционные, хроматографические и др.) наилучшим образом зарекомендовал себя метод экстракции. В качестве экстрагентов используют органические нейтральные или анионные лиганды, к которым предъявляются достаточно высокие требования ввиду агрессивности среды и близости разделяемых компонентов по химическим свойствам. Наибольшую сложность представляет задача разделения лантаноидов и актиноидов. Экстрагенты, показавшие наибольшую перспективность, относятся к следующим классам соединений: а) нейтральные фосфорорганические соединения, б) фосфорорганические кислоты, в) макроциклические соединения (краун-эфиры, калекскароны), г) диамиды малоновой, дигликолевой и гетероциклических кислот, д) полиазотсодержащие гетероциклические соединения, е) смеси разных экстрагентов.

Несмотря на многолетние исследования в данной области, поиск и создание новых лигандов и экстракционных систем не утратил своей актуальности. Одним из основных направлений таких исследований в настоящее время является повышение селективности разделения лантаноидов и актиноидов.

Список литературы:

1. Hill, C. *A Series of Advances*. Moyer, B.A., Ed.; CRC Press, Boca Raton, FL, **2010**, vol. 19, pp 119–194.
2. Zdenek Kolarik, *Chem. Rev.*, **2008**, vol. 108, pp. 4208–4252
3. Paiva, A. P., Malik, P. J. *Radioanal. Nucl. Chem.*, **2004**, 261(2), pp. 485-496.

Автор:

Е.В.Беляева

Основной докладчик:

Г.В.Лавров

22.03.2016

РЕАКЦИЯ ЦИКЛООКТАДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (C₅R₅)Ir(1,5-CYCLOOCTADIENE) С ГАЛОГЕНАМИ

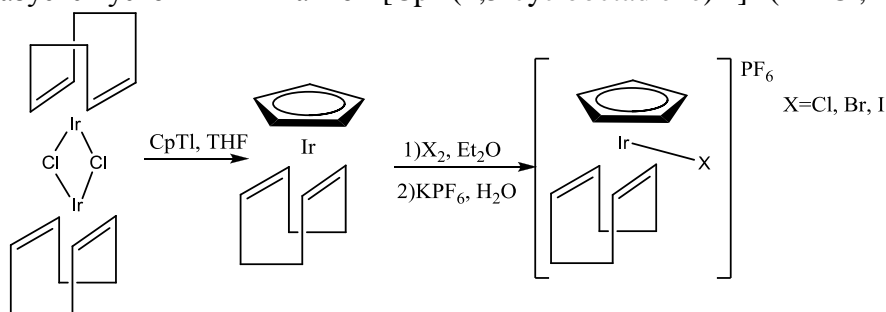
МИЛОСЕРДОВ Андрей Михайлович

аспирант 1-ого года

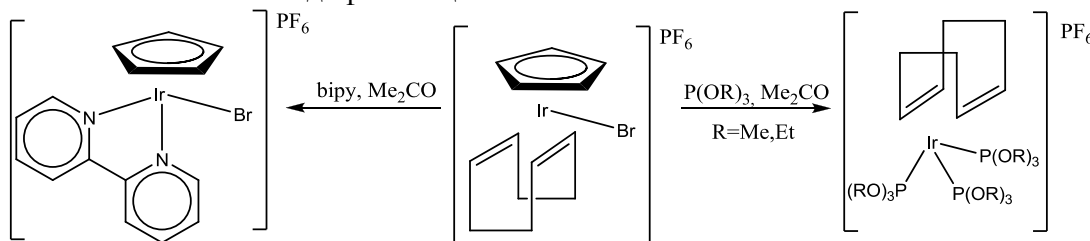
лаборатория Пи-комплексов переходных металлов

Циклопентадиенильные галоидные комплексы иридия и родия широко используются в металлокомплексном катализе, а так же являются синтонами частиц [CpM]²⁺ и являются эффективными катализаторами в реакции С-Н активации в бензольном кольце.

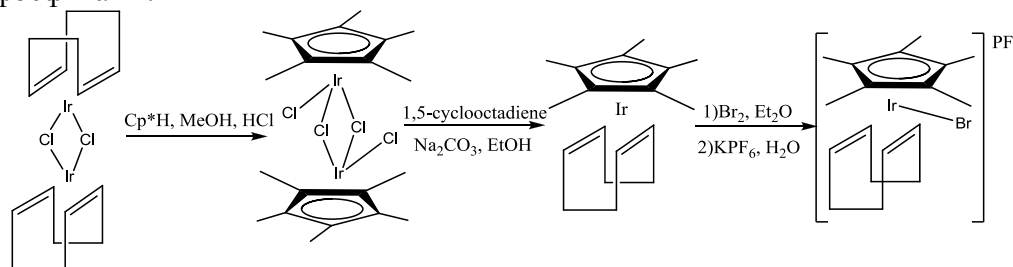
Нами было показано, на примере [CpIr(1,5-cyclooctadiene)], что при реакции с галогенами образуется устойчивый катион [CpIr(1,5-cyclooctadiene)X]⁺ (X= Cl, Br, I).^[1]



Для данных комплексов была показана способность замещать циклооктадиеновый лиганд и участвовать в окислительно-восстановительных реакциях с отщеплением циклопентадиенильного лиганда, а так же установлена каталитическая активность в реакции бензойной кислоты с дифенилацетиленом.



Логическим продолжением данной работы стал синтез [Cp*Ir(1,5-cyclooctadiene)Br]PF₆, изучение его каталитической активности в реакции С-Н активации бензойной кислоты с дифенилацетиленом и изучение его реакционной способности при реакции с фосфитами.



Список публикаций

- [1] Логинов Д.А., Милосердов А.М., Старикова З.А., Петровский П.В., Кудинов А.Р., *Mendeleev Commun.*, **2012**, 22, 192–193

Автор

А.М. Милосердов

Руководитель

в.н.с., д.х.н. Д.А. Логинов
18.02.2016

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ

ВОРОНОВА Евгения Дмитриевна

аспирант 1-го года

02.00.04 «Физическая химия»

Содоклад к работе Милосердова Андрея Михайловича

Одной из ключевых областей металлоорганической химии являются π -комплексы переходных металлов. Столь большой интерес в изучении и синтезе подобных соединений вызван перспективами использования их во многих отраслях, таких как гомогенный катализ, стехиометрический органический синтез и прочие отрасли [1].

Одним из подходов направленного синтеза π -комплексов переходных металлов является использование катионно-ненасыщенных фрагментов $[ML]^+$ ($M = Fe, Co, Ru, Rh, Ir, Pt$). Широкое применение в данной сфере нашли пентаметилциклопентадиенильные дикатионные фрагменты $[Cp^*M]^{2+}$ (напр. $M = Rh, Ir$). Как правило, эти фрагменты генерируют в виде сольватных комплексов $[Cp^*M(Solv)_3]^{2+}$ ($Solv = Me_2CO, MeNO_2$) при действии солей серебра на хлориды $[Cp^*MCl_2]_2$ [2]. Кроме того, циклопентадиенильные комплексы родия и иридия $[Cp^*MX_2]_2$ ($X = Cl, Br, I$) широко используются в металлокомплексном катализе [3].

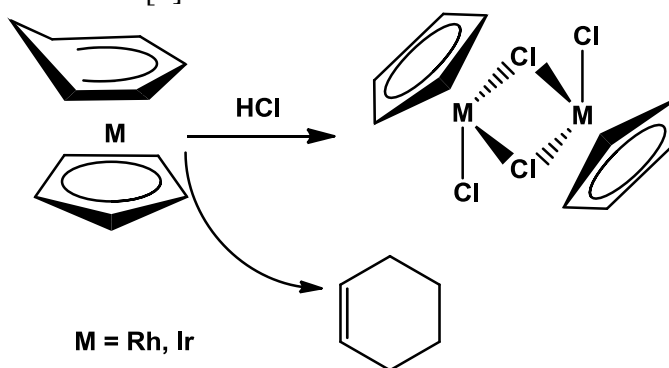


Рисунок 1. Реакция диенового комплекса типа $[CpM(C_6H_7)]$ с хлороводородом [4].

В данном литературном обзоре представлены четыре основных метода получения галогенидных комплексов иридия с карбоциклическими лигандами. А именно перегалогенирование, реакция галогенидов металла с циклопентадиенами и реакции диеновых (аллильных) комплексов с галогенами и галогенводородами (Рисунок 1).

Список литературы:

1. Möhring P.C., Coville N.J., *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 479, 1.
2. Grundy S. L., Maitlis P. M., *J. Organomet. Chem.*, **1984.**, 272, 265.
3. Satoh T., Miura M. *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 11212.
4. Grundy S.L., Smith A.J., Adams H., Maitlis P. M. *J. Chem. Soc.*, **1984**, 8, 1747.

Автор: _____

Е.Д.Воронова

Основной докладчик: _____

А.М.Милосердов

22.03.2016

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ С ПИНЦЕТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

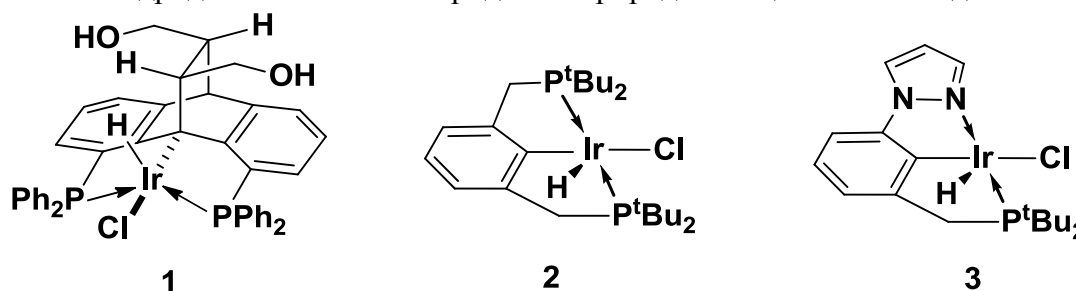
ОСИПОВА Елена Сергеевна

аспирант 2-го года

лаборатория Гидридов металлов

Комплексы переходных металлов с пинцетными лигандами привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их практического применения в таких областях, как гомогенный катализ, медицинская и биометаллоорганическая химия. Иридиевые комплексы с пинцетными лигандами занимают особое место, поскольку проявляют высокую каталитическую активность в реакциях дегидрирования. С точки зрения проблем водородной энергетики и хранения молекулярного водорода, гидридные комплексы переходных металлов представляют интерес как катализаторы получения молекулярного водорода из амин-боранов, которые характеризуются высоким содержанием водорода и стабильностью в твердом состоянии. Однако механизм данных реакций и роль нековалентных взаимодействий в процессах каталитического дегидрирования амин-боранов и активации В-Н и Х-Н связей до конца не установлены.

В данной работе нами исследованы различные гидридные комплексы иридия: с дибензобарреленовым ($PC(sp^3)P$) лигандом (**1**), широко известный комплекс с PCP-лигандом ($PCP = 2,6-(CH_2P^tBu_2)_2C_6H_3$) (**2**), а также новый комплекс с асимметрическим PCN лигандом ($PCN = 2-(N\text{-пиразолил})-6-(CH_2P^tBu_2)C_6H_3$) (**3**). Проведено исследование взаимодействия комплексов **1-3** с OH- и NH-кислотами (индол, TFE, HFIP, PFTB) и амин-боранами (NMe_3BH_3 , $NHMe_2BH_3$, $tBuNH_2BH_3$, NH_3BH_3) методами ИК (ν_{NH} , ν_{MH} , ν_{OH} , ν_{BH} , ν_{MCl}) и ЯМР-спектроскопии (1H , ^{31}P , ^{11}B) в широком температурном интервале (190–300K). Исследование взаимодействия данных комплексов с OH- и NH-кислотами позволило определить термодинамические характеристики межмолекулярных интермедиатов и оценить факторы основности иридиевых комплексов. Исследование реакции между гидридами иридия и амин-боранами проведено в каталитических и стехиометрических условиях при разных температурах, что позволило зафиксировать ключевые интермедиаты процесса дегидрирования. При изучении кинетики выделения водорода в процессе дегидрирования амин-боранов оценена относительная каталитическая активность данных комплексов. Показана зависимость реакционной способности гидридных комплексов иридия от природы пинцетного лиганда.



Список публикаций

- [1] Osipova E.S., Belkova N.V., Epstein L.M., Filippov O.A., Kirkina V.A., Titova E.M., Rossin A., Peruzzini M., Shubina E.S. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, DOI: 10.1002/ejic.201600034.
- [2] Филиппов О.А., Голуб И.Е., Осипова Е.С., Киркина В.А., Гуцул Е.И., Белкова Н.В. *Изв. АН, Сер. Хим.*, **2014**, *11*, 2428 – 2433.

Автор

Е.С. Осипова

Руководители

Н.В. Белкова
Е.С. Шубина
18.02.2016

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ АМИН-БОРАНОВ

МОРОЗОВА Софья Михайловна

аспирант 3-го года обучения

02.00.06 высокомолекулярные соединения

Со доклад к работе Осиповой Елены Сергеевны

В последние годы возрастает интерес к дегидрированию амин-боранов комплексами переходных металлов. Изучение каталитического дегидрирования амин-боранов играет важную роль в создании безопасной и эффективной системы хранения H_2 для водородной энергетики. Простейший представитель амин-боранов, боразан, представляет собой стабильное на воздухе твердое соединение с формулой $BH_3 \cdot NH_3$, содержащее высокий весовой процент водорода (19,6%), и, таким образом, являющееся потенциальным источником получения чистого водорода для топливных элементов [1]. Нагревание боразана или его производных до температуры выше $120^\circ C$ приводит к смеси продуктов (полиборазиленов, полиамин-боранов и др.). Использование комплексов переходных металлов в качестве катализаторов позволяет проводить реакцию более эффективно и контролируемо (Рис.1).

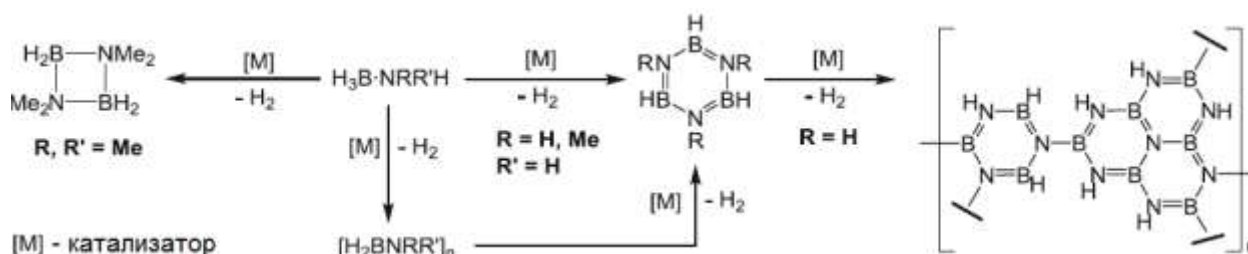


Рис.1. Общая схема дегидрирования амин-боранов

Каталитическую реакцию дегидрирования амин-боранов проводят как в гетерогенных, так и гомогенных условиях [2]. Преимуществами гетерогенных катализаторов является их эффективность и легкость отделения от продукта, однако, использование гомогенных катализаторов облегчает изучение механизма процесса благодаря возможности определения координации амин-борана и контроля каталитического процесса путем модификации металла или лигандного окружения. Исследование данного процесса выявило ряд ключевых стадий: перенос протона, выделение водорода и циклизация субстрата. Дегидрирование амин-боранов, катализируемое комплексами переходных металлов, представляет собой сложный процесс, механизм которого зависит от природы металла и амин-боранового субстрата. В большинстве случаев гомогенные катализаторы работают по внутрисферному механизму, включающему начальную координацию амин-борана к металлу, образование сигма-комплекса и последующее дегидрирование, протекающие с участием неклассических водородных связей $BH \cdots HN$ [3].

Список литературы:

1. T. Hugel, M. Hartl, D. Lentz, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 10184–10207
2. H.C. Johnson, T.N. Hooper, A.S. Weller, *Top. Organomet. Chem.*, **2015**, *49*, 153–220
3. L.J. Sewell, G.C. Lloyd-Jones, A.S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 3598–3610

Автор: _____

С.М. Морозова

Основной докладчик: _____

Е.С. Осипова

11.03.16

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ (α -ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛ)КАРБОНАТОВ С *O*- И *N*-НУКЛЕОФИЛАМИ

ПРОХОРОВА Екатерина Вадимовна

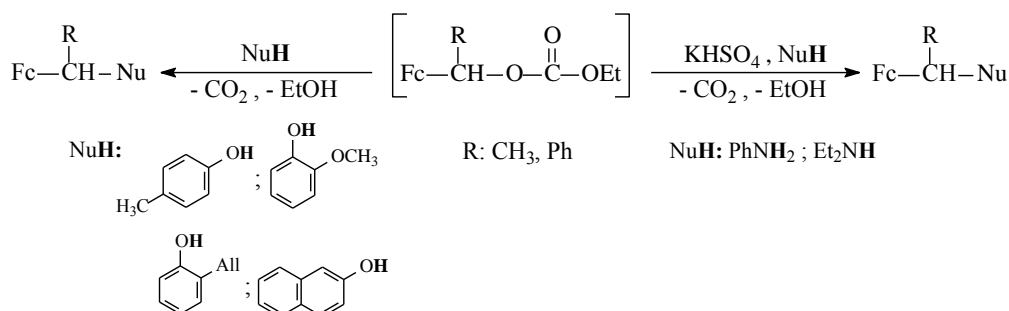
аспирантка 2-го года

лаборатория Тонкого органического синтеза

Метод α -ферроценилалкилирования позволяет осуществлять синтез разнообразных функционально замещенных производных ферроцена, многие из которых обладают различными видами биологической активности. Ранее нами было показано, что использование (α -ферроценилалкил)карбонатов, генерируемых *in situ*, дает возможность проводить реакции α -ферроценилалкилирования с различными нуклеофилами в нейтральных условиях, т.е. без добавления внешнего основания или кислоты, что отличает наш подход от уже известных.

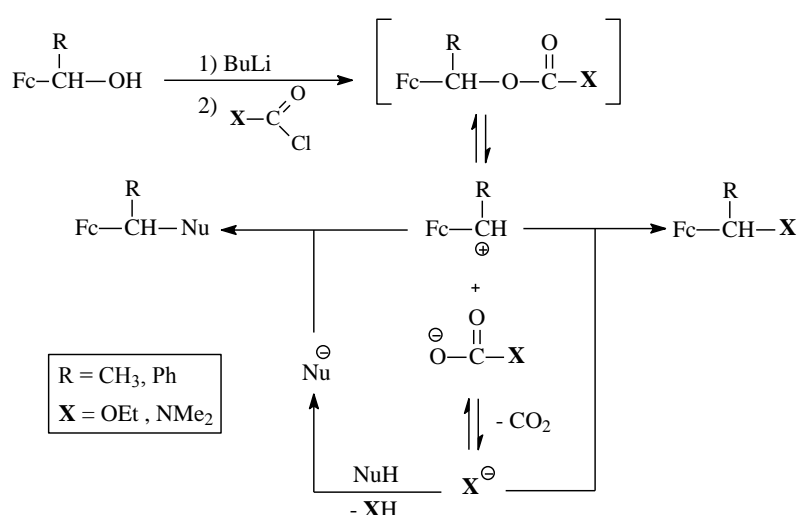
В отчетный период было продолжено изучение взаимодействия (α -ферроценилалкил)карбонатов с *O*-нуклеофилами (*n*-крезол, гваякол, *o*-аллилфенол, β -нафтол) и была изучена возможность введения в эти реакции аминов (Схема 1). Было установлено, что в реакциях α -ферроценилалкилирования можно использовать как сами амины, так и их гидрохлориды, однако наилучшие результаты были получены при взаимодействии (α -ферроценилалкил)карбонатов с аминами в присутствии KHSO_4 (выходы продуктов увеличиваются при этом до почти количественных).

Схема 1



Была проверена также возможность проведения реакции α -ферроценилалкилирования (Схема 2), используя вместо соответствующих карбонатов ($\text{X} = \text{OEt}$) карбаматы ($\text{X} = \text{NMe}_2$). В

Схема 2



отсутствие внешнего нуклеофильного реагента (NuH) при этом образовывались амины. Использование карбаматов, генерирующих при разложении более основный анион X^- (Me_2N^- вместо EtO^- в случае карбонатов), должно позволить расширить круг нуклеофильных реагентов NuH , которые могут депротонироваться под действием основания X^- и, следовательно, подвергаться ферроценилалкилированию.

Руководители:

Автор:

доцент, д.х.н. С. К. Моисеев

Е. В. Прохорова

18.02.2016

ФЕРРОЦЕНИЛКАРБИНОЛЫ В РЕАКЦИЯХ N-АЛКИЛИРОВАНИЯ

ЗУБЕНКО Анастасия Дмитриевна

аспирант 1-го года

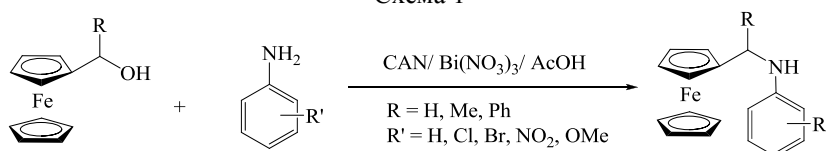
02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Прохоровой Екатерины Вадимовны

Ферроцен и его производные нашли широкое применение в медицине, науках о материалах и в других областях. Ферроценилкарбинолы, как одни из наиболее доступных соединений ферроцена, широко используются для введения фрагмента ферроцена в органические молекулы [1]. В данных превращениях ферроценилкарбинолы выступают в качестве алкилирующих агентов, взаимодействуя с различными нуклеофилами. В докладе рассмотрены реакции α -ферроценилалкилирования *N*-нуклеофилов.

Разработан метод превращения ферроценилкарбинолов в амины путем замещения гидроксильной группы под действием производных анилина в присутствии церий-аммоний нитрата (CAN) в нитрометане [2] и нитрата висмута ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) в водной среде [1]. С помощью этих методов в течение 0.5-12 ч. при комнатной температуре могут быть получены различные ферроценовые производные с хорошими выходами (Схема 1).

Схема 1

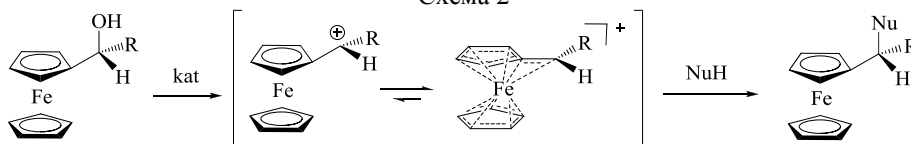


Также был разработан метод проведения таких реакций без использования солей металлов. Реакция с легкостью протекает в присутствии уксусной кислоты с получением соответствующих продуктов с хорошими выходами (Схема 1). Интересно, что реакция с оптически активным метилферроценилкарбинолом протекает без рацемизации [3].

При использовании азолов в качестве *N*-нуклеофилов для синтеза биологически активных производных ферроцена процесс проводят в двухфазовой системе CH_2Cl_2 - 45%-ный водный раствор HBF_4 при комнатной температуре в течение нескольких минут. Тем не менее, этот метод эффективен только в отношении нуклеофильных субстратов, кислотность сопряженных кислот которых ниже, чем $\text{pK}_a=5,50$. Более сильные основания в таких условиях образуют соли [4, 5].

Реакции ферроценилалкилирования протекают через стадию образования термодинамически устойчивых α -ферроценилкарбокатионов, механизм возникновения которых зависит как от природы исходных субстратов, так и от условий проведения реакции. α -Ферроценилкарбокатионы достаточно быстро взаимодействуют с нуклеофильными реагентами, давая продукты α -ферроценилалкилирования (Схема 2).

Схема 2



Устойчивость α -ферроценилкарбокатионов была доказана различными методами [6] и обуславливается участием атома железа.

Список литературы:

- Jiang R., Yuan C.-X., Xu X.-P. *Appl. Organometal. Chem.*, **2012**, 26, 62–66.
- Jiang R., Zhang Y., Shen Y.-C. *Tetrahedron*, **2010**, 66, 4073–4078.
- Jiang R., Chu X.-Q., Xu X.-P. *Aust. J. Chem.*, **2011**, 64, 1530–1537.
- Snegur L.V., Simenel A.A., Nekrasov Y.S. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 2473–2479.
- Snegur L.V., Boev V.I., Nekrasov Y.S. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 580, 26–35.
- Koridze A.A., Astakhova N.M., Petrovskii P.V. *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 254, 345–360.

Автор:

А.Д.Зубенко

Основной докладчик:

Е.В.Прохорова

22.03.2016

АРЕНОВЫЕ АМИНОИМИНОФOSФOPАНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ КЕТОНОВ

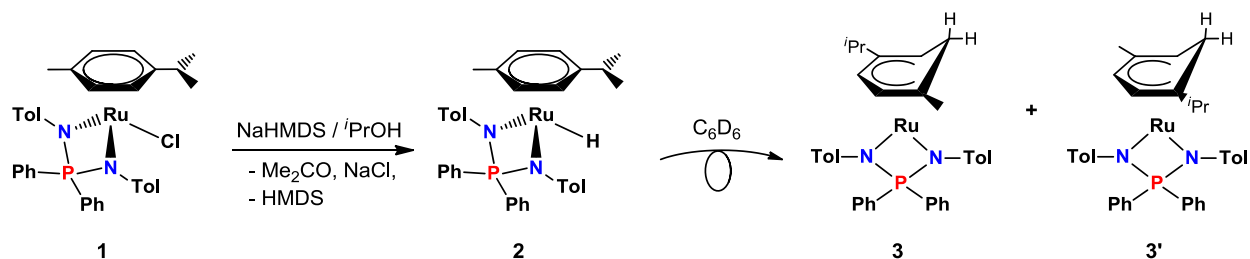
СИНОПАЛЬНИКОВА Яна Сергеевна

аспирант 2-го года

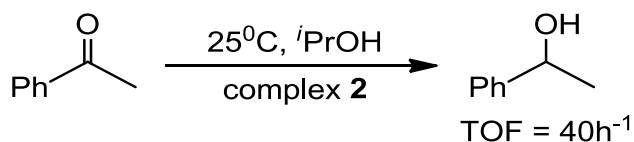
лаборатория Металлоорганических соединений

Ранее нами была получена серия 18 \bar{e} и 16 \bar{e} **NPN**-комплексов рутения с различными заместителями у атомов азота и фосфора, для которых были изучены процессы диссоциации связи Ru-Cl и координация с лигандами (MeCN, Py, CO). Было предположено, что 16 \bar{e} **NPN**-комплексы рутения способны катализировать гидрирование с переносом атома водорода (**ТН** гидрирование) кетонов в изопропанол (ИПА), поскольку являются изообальными катализаторам Нойори-Икария. Единственный изученный в литературе 16 \bar{e} **NPN**-комплекс рутения [(p-cymene)Ru(iPrN-PPh(NH*i*Pr)-N*i*Pr)](BPh₄) оказался неактивен в **ТН** гидрировании кетонов.

Все полученные нами **NPN**-комплексы катализируют восстановление ацетофенона изопропанолом и их активность сильно зависит от природы заместителей в **NPN**-лиганде, электронного состояния комплекса (16 \bar{e} и 18 \bar{e}), природы арена (кумол и гексаметилбензол). Для установления ключевых интермедиатов реакции гидрирования был выбран *p*-кумольный комплекс рутения **1**, для которого была проведена серия каталитических экспериментов и модельных реакций с мониторингом методом ЯМР. Было установлено, что в ИПА в присутствии основания образуется неизвестный ранее гидридный комплекс рутения **2**. Методом ЯМР показано, что со временем комплекс **2** претерпевает перегруппировку с образованием смеси изомеров **3** и **3'** η^5 -циклогексаденильных комплексов, строение одного из них было установлено методом РСА.



Было найдено, что сгенерированный *in situ* комплекс **2** в 10 раз активнее исходного хлоридного комплекса **1**. Была изучена температурная зависимость устойчивости гидрида **2** и его каталитической активности. Мы полагаем, что гидридный **NPN**-комплекс **2** является интермедиатом **ТН** гидрирования кетонов.



Автор

Я.С. Синопальникова

Руководитель

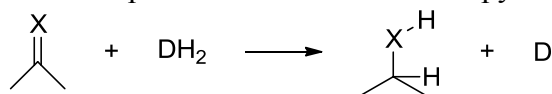
А.М. Кальсин
18.02.2016

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АРЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА ВОДОРОДА

СТАРОЖИЦКИЙ Михаил Владиславович
аспирант 1-го года

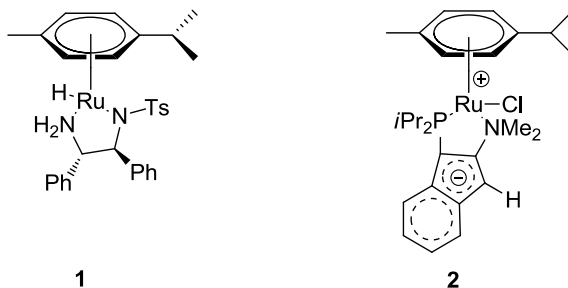
Содоклад к работе Синопальниковой Яны Сергеевны

Реакция гидрирования с переносом атома водорода (ТН-гидрирование), открытая Меервейном, Пондорфом, Верлея (МПВ), относится к мягким методам восстановления карбонильных субстратов, в которых происходит перенос атома водорода от донора к субстрату. Этот метод приводит к образованию первичных спиртов из альдегидов и вторичных из кетонов. В качестве источников водорода используют изопропиловый спирт, муравьиную кислоту и ее соли. В качестве катализаторов применяются алкоголяты алюминия и титана, но современные исследования показали, что наибольшей активностью обладают катализаторы на основе комплексов рутения, иридия и родия.



X = O, NR

Среди активных катализаторов ТН-гидрирования комплексы рутения представляют особый интерес, поскольку они значительно дешевле, чем комплексы родия и иридия. К настоящему времени были разработаны на основе ареновых комплексов рутения катализаторы Нойори **1**. Данные катализаторы позволяют получать из кетонов вторичные спирты с высокой энантиоселективностью (ее 99% и более) [2].



Синтезированные недавно Страдиотто катализаторы **2** на основе ареновых комплексов рутения показали исключительно высокую активность, TOF достигает 10^5 - 10^6 ч⁻¹, а реакция восстановления кетонов проходит за считанные минут [3].

Полученный ранее группой Бейли 16-электронный комплекс рутения (II) [(p-cymene)Ru{(NiPr)₂PPh(NHiPr)}]BF₄, содержащий -N-P-N- фрагмент, не показал активность в ТН-гидрировании, однако в докладе Я.С. Синопальниковой будет показано, что подобные комплексы способны катализировать ТН-гидрирование.

Список литературы:

1. J.S.M. Samec, J.-E. Backvall, P.G. Andersson, P. Brandt, Chem. Soc. Rev., 35, 237-248 (2006).
2. R. Noyori, S. Hashiguchi, Acc. Chem. Res., 30, 97-102 (1997).
3. R.J. Lundgren, M.A. Rankin, M. Stradiotto, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 46, 4732-4735 (2007).
4. P.J. Bailey, K.J. Grant, S. Parsons, Organometallics, 17, 551-555 (1998).

Автор: _____

М.В. Старожицкий

Основной докладчик: _____

Я.С. Синопальникова

22.03.2016

ИНДЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ: СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

ЧАМКИН Александр Андреевич

аспирант 1-го года

лаборатория Пи-комплексов переходных металлов

В настоящее время комплексные соединения иридия с циклопентадиенильным и пентаметилциклопентадиенильным (Cp^*) лигандами находят разнообразное применение в металлокомплексном катализе. В то же время химия изоLOBALНЫХ инденильных комплексов остается практически неизученной, несмотря на перспективы схожего применения. Целью данной работы является разработка подходов к синтезу различных комплексных соединений с фрагментом $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ir}]^{2+}$.

В настоящей работе предложен метод синтеза дийодо(инденил)иридиевого соединения **3** (схема 1). Легкодоступный хлоробис(циклооктен)иридиевый димер **1** после обмена циклооктеновых лигандов на этиленовые позволяет ввести инденил, что приводит к комплексу **2**, дальнейшая обработка которого йодом дает целевое соединение **3** с выходом 50% (считая на гексахлороиридат калия).

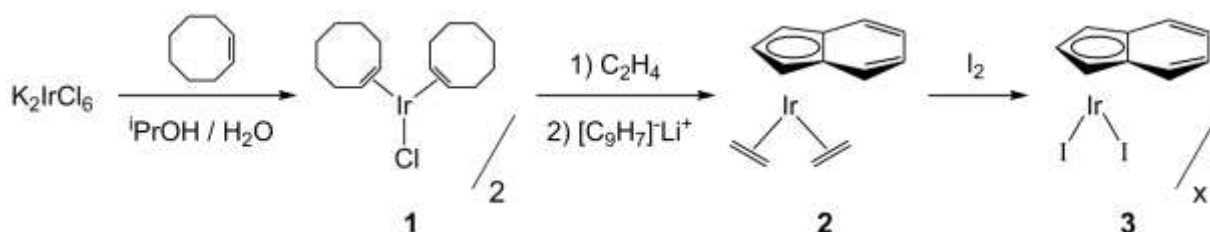


Схема 1.

Установлено, что **3** может выступать прекурсором других (инденил)иридиевых комплексов (схема 2). Исследованы реакции с различными аренами (бензол, мезитилен), приводящие к ареновым дикатионным комплексам **4a,b** с выходами 40% (**a**) и 70% (**b**), а также реакция с CpTi , приводящая к катионному комплексу **5** с выходом 63%.

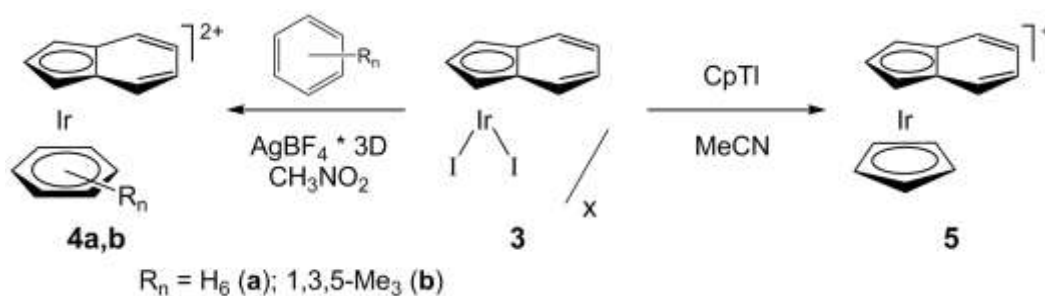


Схема 2.

Структуры комплексов **2** и 5PF_6 исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Была предпринята попытка синтеза соединения **3** через циклооктадиеновое производное $[(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Ir}(\text{COD})]$, однако данным способом целевое соединение получить не удалось. Исследована каталитическая активность комплекса **3** в реакциях окислительного сочетания бензойной кислоты с дифенилацетиленом (C-N активация) и сочетания 2-метоксибензальдегида с циануксусной кислотой.

Планируется дальнейший синтез широкого круга инденильных и пентаметилинденильных соединений иридия, в том числе кластерных, многопалубных и металлакарборанов, а также изучение их каталитической активности.

Автор:

А.А. Чамкин

Руководитель:

в.н.с., д.х.н. Д.А. Логинов
18.02.2016

ПРИЛОЖЕНИЯ ИРИДИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗЕ

ЕГОРОВ Александр Сергеевич

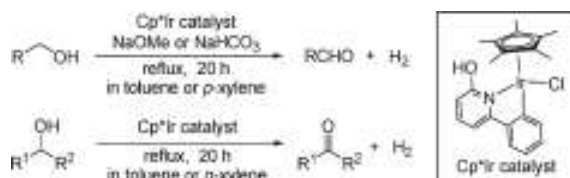
аспирант 1-го года

02.00.08

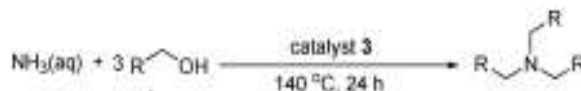
Содоклад к работе Чамкина Александра Андреевича

Металлокомплексный катализ основан на взаимодействии субстрата с реагентом в координационной сфере комплекса переходного металла. В ряде случаев аналогичен механизму действия металлоферментов, содержащих атом металла в качестве кофермента. Иридиевые комплексы катализируют широкий спектр реакций, например:

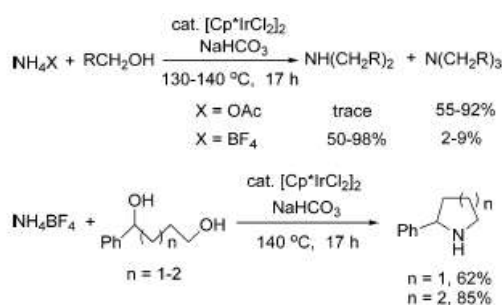
- 1) дегидрирование первичных спиртов в альдегиды и дегидрирование вторичных спиртов кетоны:



- 2) алкилирование аммиака, первичных и вторичных аминов:



- 3) алкилирование солей аммония тетрафторбората (III) аммония двуатомными спиртами в пирролидины и пиримидины



Поэтому иридиевые комплексы находят применение в органическом синтезе и биоорганической химии, в том числе в синтезе аналогов коферментов.

Список литературы:

1. Ken-ichi Fujita, Tetsuya Yoshida, Yoichiro Imori and Ryohei Yamaguchi. Dehydrogenative Oxidation of Primary and Secondary Alcohols Catalyzed by a Cp*Ir Complex Having a Functional C,N-Chelate Ligand, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 2278.
2. Ryoko Kawahara, Ken-ichi Fujita, and Ryohei Yamaguchi. Multialkylation of Aqueous Ammonia with Alcohols Catalyzed by Water-Soluble Cp*Ir-Ammine Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 15108.
3. Ryohei Yamaguchi, Shoko Kawagoe, Chiho Asai, and Ken-ichi Fujita, Selective Synthesis of Secondary and Tertiary Amines by Cp*Iridium-Catalyzed Multialkylation of Ammonium Salts with Alcohols, *Org. Lett.*, **2008**, 10, 181.

Автор:

А. С. Егоров

Основной докладчик:

А. А. Чамкин

11.03.2016

ХИМИЯ ЦИКЛОБУТАДИЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ

ШВЫДКИЙ Никита Вячеславович

аспирант 3-го года

лаборатория Пи-комплексов переходных металлов

Малодоступные циклобутadiеновые комплексы родия обладают высоким потенциалом для применения в катализе. В прошлом году нами был разработан первый общий метод их получения из коммерчески доступного этиленового комплекса родия [1]. Использование в качестве исходного реагента циклооктенового комплекса родия **1** позволяет существенно улучшить выход ключевого продукта **2** в пересчете на RhCl_3 . Замещение ксилольного лиганда в **2** позволяет получать с высоким выходом разнообразные циклобутadiеновые комплексы родия (схема 1).

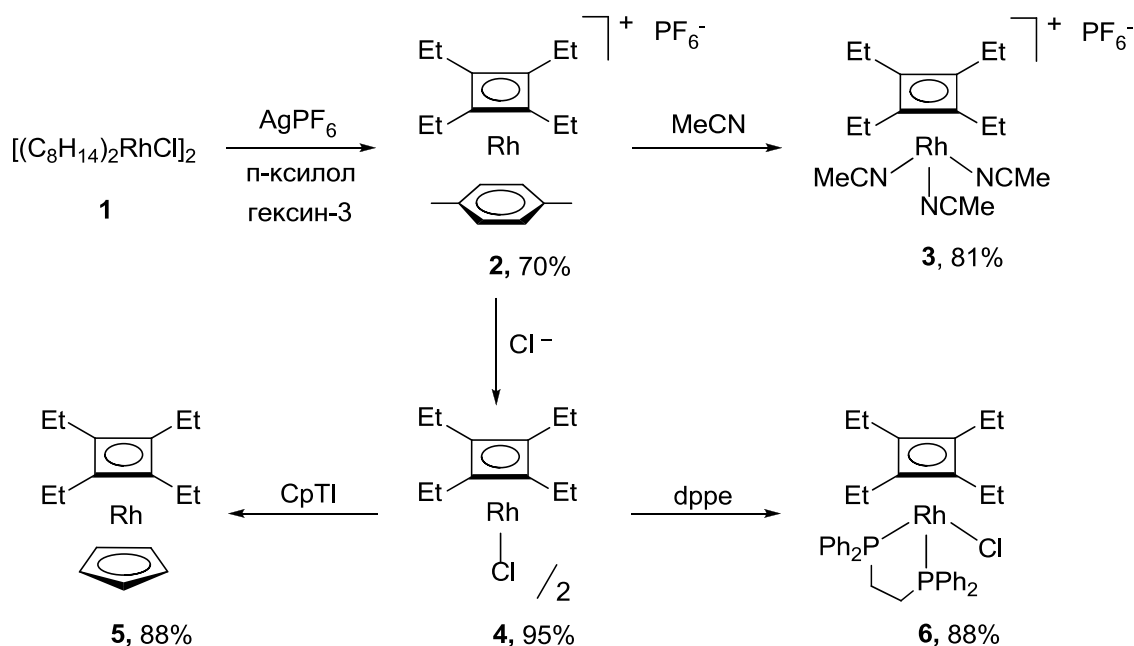


Схема 1

Было обнаружено, что комплексы **3** и **4** способны выступать в качестве катализаторов процессов внутримолекулярной циклизации 1,11-диен-6-инов (схема 2), а также карбонилирования бенилового спирта. Данные реакции представляют собой первый пример применения циклобутadiеновых комплексов родия в катализе.

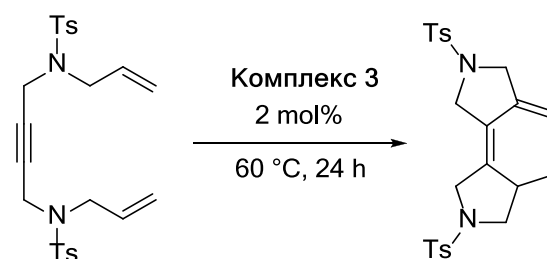


Схема 2

Список публикаций

[1] Perekalin D.S., Shvydkiy N.V., Nelyubina Y.V., Kudinov A.R. *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 16344-16349.

Автор (Подпись)

Н.В. Швыдкий

Руководитель (Подпись)

Д.С. Перекалин

18.02.16

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ЦИКЛОБУТАДИЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ

ИМЕЛЬБАЕВА Кристина Михайловна

аспирант 2-го года

02.00.06

Содоклад к работе Швыдкого Никиты Вячеславович

Циклобутadiеновые комплексы родия представляют собой малоизученный класс соединений, во многом из-за отсутствия удобного общего метода их синтеза. Первый циклобутadiеновый комплекс родия ($C_5H_5RhC_4Ph_4$) был получен с очень низким выходом (3%) по реакции $C_5H_5Rh(cod)$ с дифенилацетиленом. Сейчас Основным способом получения циклобутadiеновых комплексов родия является димеризация алкинов в координационной сфере металла. Соединения родия взаимодействуют с алкинами с образованием большого количества разнообразных продуктов, соотношение между которыми определяется природой алкина. Следует отметить, что в реакцию димеризации с образованием циклобутadiенового лиганда вступает резко ограниченный набор алкинов и циклоалкодиенов. Выходы целевых циклобутadiеновых комплексов при этом варьируются от 3 до 74 %. Пример реакции димеризации алкинов представлен на рис. 1.

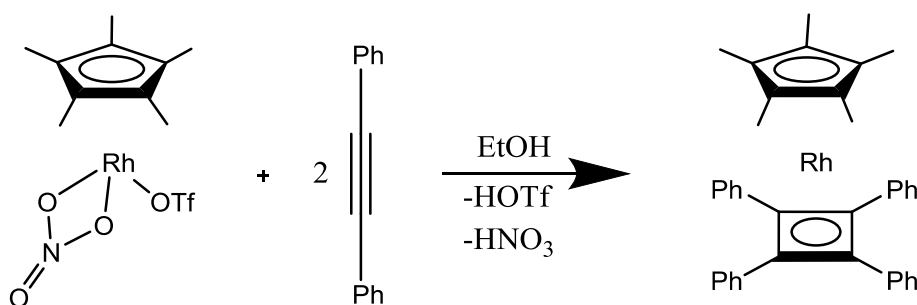


Рис. 1. Пример получения циклобутadiенового комплекса родия.

Циклобутadiеновые комплексы родия являются перспективными катализаторами, однако, до сих пор их каталитическая активность не была описана. Причиной этого является то, что полученные сэндвичевые комплексы не вступают в реакции обмена лигандов, следовательно не являются каталитически активными. Таким образом, разработка новых методов синтеза циклобутadiеновых комплексов родия является актуальной задачей.

Список литературы:

1. Cash G.G., Helling J.F., Mathew M. The synthesis and molecular structure of π -cyclopentadienyl- π -tetraphenylcyclobutadienerhodium(I) // Journal of organometallic chemistry. - 1973. - 50. - p. 277 – 285.
2. Nixon J.F., Kooti M. Some tetraphenylcyclobutadiene complexes of rhodium // Journal of organometallic chemistry. - 1976. - 104. - p. 231 – 239.
3. Han W.S., Lee S.W. Rhodium(III)-mediated cycloaddition of alkynes: reactivity of $[Cp^*Rh(\eta^2-NO_3)(OTf)]$ bearing two labile ligands // Journal of organometallic chemistry. - 2003. - 678. - p. 102 – 107.

Автор: _____

К.М. Имельбаева

Основной докладчик: _____

Н.В. Швыдкий

22.03.2016

Секция
«Высокомолекулярные соединения»

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ И СИЛСЕСКВИОКСАНОВ С ОБЪЕМНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

АНИСИМОВ Антон Александрович

аспирант 4-го года

лаборатория Кремнийорганических соединений

Одной из актуальных проблем реологии является изучение влияния различного рода межмолекулярных взаимодействий, приводящих к ограничению подвижности полимерной цепи или ее сегментов на процесс развития необратимой деформации.

Особенности реологического поведения линейных полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии, связывают, как правило, с наличием сетки зацеплений, т.е. такой сетки, узлы которой обладают некоторым спектром времен жизни. На характеристики сетки зацеплений оказывают влияние ММ, ММР, разветвленность макромолекул, гибкость полимерной цепи, наличие в ней боковых или концевых групп.

С формированием сетки зацеплений связаны такие эффекты, как резкое изменение характера зависимости вязкости от ММ, проявление аномалии вязкого течения, образование плато высокоэластичности на частотной зависимости динамического модуля G' (омега).

В полиорганосилоксанах слабое межмолекулярное взаимодействие является причиной невысоких механических характеристик. Увеличение когезионной прочности полиорганосилоксанов при сохранении высокой гибкости их макромолекул за счет введения групп способных к проявлению специфических взаимодействий представляется одним из наиболее перспективных направлений оптимизации их свойств.

Огромный интерес представляют полиэдрические олигоорганосилсесквиоксаны (ПОСС), в силу уникальности строения и физико-химических свойств данных соединений. В последнее время в литературе встречается все больше работ, посвященных синтезу, исследованию и применению подобных структур.

Цель данного исследования – разработать подход к синтезу полидиметилсилоксановых жидкостей и полиэдрических силсесквиоксанов с объемными группами.

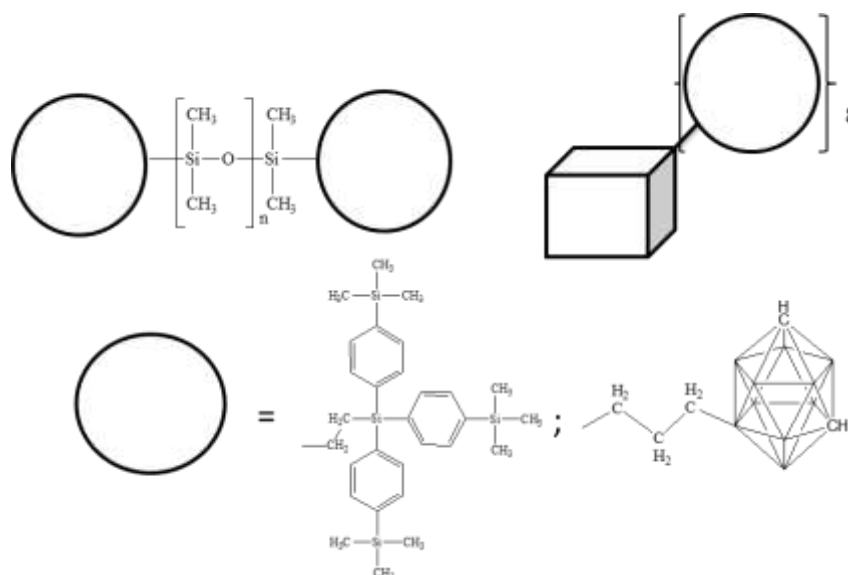


Рисунок 1. Схематичное изображение полидиметилсилоксанов и силсесквиоксанов с объемными заместителями.

Для выполнения поставленной цели, мы решали несколько задач:

1. Получить полидиметилсилоксановые телехелики различной молекулярной массы с различными функциональными концевыми группами.

2. Синтезировать объемные кремнийорганические заместители.

3. Получить полимеры на основе синтезированных телехеликов и объемных кремнийорганических заместителей.

4. Исследовать физико-химические свойства полученных полимеров и установить при какой величине молекулярной массы ПДМС прекращается влияние объемной кремнийорганической концевой группы на эти свойства.

Ранее нами были синтезированы объемные кремнийорганические заместители с разным количеством функциональных групп. Также была разработана методика получения полидиметилсилоксановых телехеликов с различной длиной цепи и различными функциональными группами.

В докладе будут представлены результаты по получению новых полидиметилсилоксанов с объемными концевыми заместителями и влияние данных групп на реологию полимера. Также будут рассмотрены аспекты получения полиэдрических силсесквиоксанов и установления их структуры.

Список публикаций:

1. **Anisimov A.A.**, Kononevich Yu.N., Korlyukov A.A., Arkhipov D.E., Kononova E.G., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. // J. of Organometallic Chemistry. 2014. V.772-773. P. 79-83.

Автор:

А.А. Анисимов

Руководитель:

с.н.с., к.х.н. О.И. Щеголихина

18.02.2016

СИНТЕЗ КАРДОВЫХ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ПОКРЫТИЙ СВЕТОВОДОВ

БАЙМИНОВ Бато Александрович

аспирант 2-го года

лаборатория Высокомолекулярных соединений

Достоинством кардовых полигетероариленов является сочетание повышенных тепло- и термостойкости с хорошей растворимостью в широком спектре органических растворителей, что очень важно для жесткоцепных гетероциклических полимеров. Последнее дает возможность изготавливать плёнки, клеи, связующие, а также полимерные покрытия, например, оптических световодов.

В ходе работы были синтезированы (со)полиимиды (ПИ) и ароматические (со)полиамиды (ПА) на основе мономеров представленного строения (Рис. 1). Полученные высокомолекулярные полимеры ($\eta_{\text{лог}}=0,4\div 1,8$ дл/г) имеют следующие термические характеристики: $315^{\circ}\text{C} < T_{\text{ст}} < 390^{\circ}\text{C}$; $420^{\circ}\text{C} < T_{10\%} < 580^{\circ}\text{C}$ (на воздухе). Изготовленные из них плёнки имеют высокие прочность на разрыв: $95\div 140$ МПа; и модуль упругости при растяжении: $1100\div 2800$ МПа.

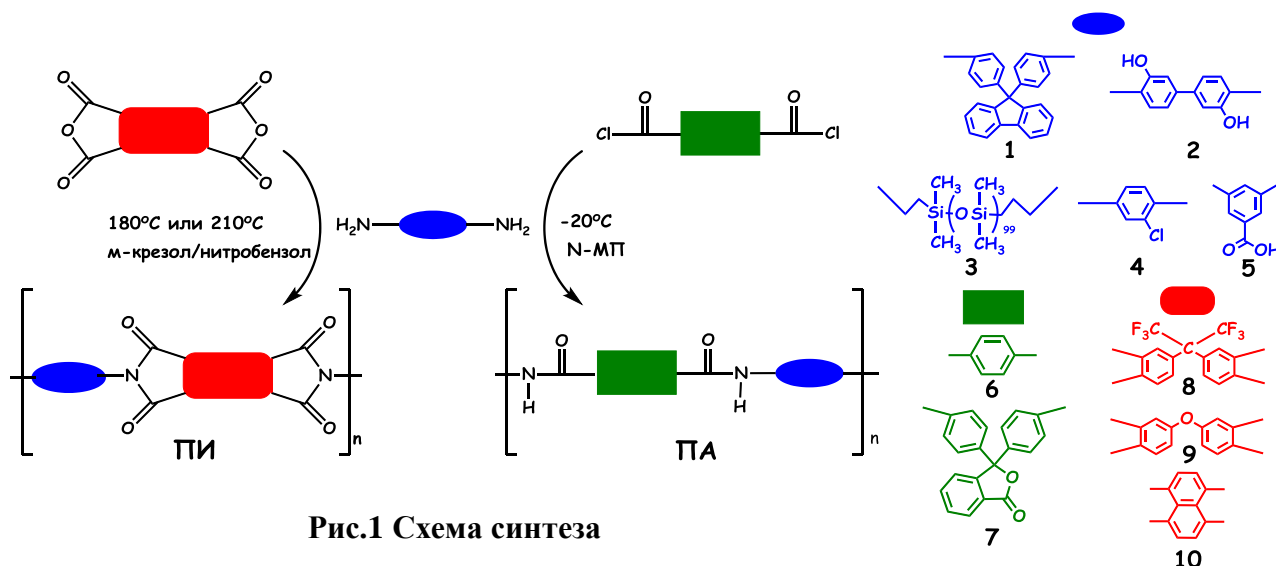


Рис.1 Схема синтеза

Приготовлены полиамидные/полиимидные лаки в N-метил-2-пирролидоне, с аппретом и без него, которые наносили на световоды и изучали их свойства. Выявлено, что введение в полиимиды фрагментов с боковыми гидроксильными и карбоксильными группами (2 и 5) улучшает адгезию покрытия к волокну, однако снижает их термическую устойчивость. Покрытия на основе полиамидов (дихлорангидриды 6 и 7 с диаминами 1 и 4 соответственно) отличаются высокой термостабильностью и адгезией даже без аппрета. Изучение свойств световодов до и после термических испытаний показало, что прочность образцов уменьшается не более чем на 10% при выдержке в течение 30 с, 1 и 72 ч при 430, 350 и 300°C соответственно.

Список публикаций

- [1] Сапожников Д.А., Выгодский Я.С., Байминов Б.А., Семенов С.Л // ПОЛИИМИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ И СПОСОБ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ патент, 2015, рег. № 2015145094

Аспирант

Б.А. Байминов

Руководитель

к.х.н. Д.А. Сапожников
18.02.16

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИИМИДОВ

Ковалева Екатерина Юрьевна
аспирант 2-го года
02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Байминова Бато Александровича

Гонка космических проектов в середине прошлого века и поиски термостойких материалов привели к созданию ряда гетероцепных полимеров, среди которых полиимиды занимают значительное место. В полиимиде высокая тепло- и термостойкость сочетается с высокой устойчивостью к радиации, стабильностью диэлектрических и механических свойств в широком интервале температур от криогенных до +400°C. За счет своих уникальных свойств полиимиды нашли применение в различных областях: от микроэлектроники до сложных нанокompозитных материалов.

Промышленным методом синтеза термостойких полиимидов является двухстадийный метод поликонденсации ароматических диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами.

Благодаря их высокой термо- и огнестойкости, полиимиды применяются как конструкционные пены и аэрогели в изоляции материалов высокоскоростных аппаратов и, в первую очередь, для воздушных и космических кораблей. Испытания показали, что полиимидная пена выдерживает форму в течение 5 мин в пламени газовой горелки при 1500°C.[1] Также из-за термической стабильности, высокой механической прочности (в среднем показатель прочности на разрыв $\sigma \geq 90$ МПа, относительное удлинение при разрыве $\epsilon = 6 \div 10\%$, модуль упругости $E = 1800$ МПа) и устойчивости к растворителям эти полимеры используются как защитные материалы в электронике, а также как покрытия для оптических световодов.

Прозрачные и бесцветные полиимидные плёнки находят применение в качестве материалов для жидкокристаллических дисплеев и защитных плёнок для солнечных батарей. Для получения высокопрозрачных плёнок в структуру полимера включают атомы фтора, что позволяет уменьшить термическую деградацию плёнки и избежать, как следствие, её коричневого окрашивания.[2]

В связи с хорошими газоразделительными свойствами, полиимиды используют для изготовления мембран. В качестве материала для катионообменных мембран применяют сульфатированные полиимиды. Включение в структуру полимера карбоновых групп, имеющих в повторяющемся звене макромолекулы объёмную боковую циклическую группу, один атом которой входит в состав основной цепи, придаёт ароматическим полимерам такие свойства, как улучшенную растворимость в органических растворителях и высокую температуру стеклования. Эти свойства позволяют использовать флуорен-содержащие карбоновые полиимиды (рис. 1) в качестве полимерных электролитных мембран для водородного или прямого метанольного элемента двигателя для электротранспорта и портативных электрических источников энергии.[3]

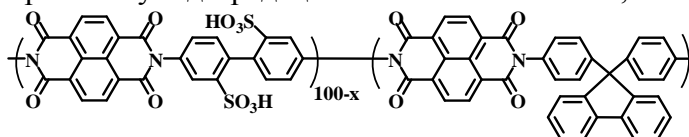


Рис. 1 Сульфатированный полиимид ($x=0-60$)

Список литературы:

1. J. M. Vazquez, R. J. Cano, B. J. Jensen, E. S. Weiser. // Pat. 6 956 066. USA. 2005.
2. M. Nishinaka, T. Itoh. // Pat. 7 247 367. USA. 2007.
3. K. Miyatake, B. Baeb, M. Watanabe // Polym. Chem. – 2011. – Vol. 2. – P. 1919–1929.

Автор:

Основной докладчик:

Е.Ю.Ковалева

Б.А.Байминов

22.03.2016

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И АДГЕЗИЯ «УМНЫХ» ТЕРМОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫХ АДГЕЗИВОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕР-ОЛИГОМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ К СУБСТРАТАМ РАЗЛИЧНОЙ ГИДРОФИЛЬНОСТИ

БОВАЛЬДИНОВА Кермен Александровна

аспирант 3-го года

лаборатория Физической химии полимеров

Молекулярное понимание структуры чувствительных к давлению адгезивов (ЧДА) привело к открытию инновационных ЧДА с заданными свойствами, получаемых смешением изначально нелипких полимеров, которые образуют Н-связанные и ионные комплексы. В их числе смеси поли(N-винилирролидон) (ПВП) и поли(N-винилкапролактан) (ПВКЛ) с олигомерным поли(этилен гликолем) (ПЭГ). Комплексы с полимерами, обладающими нижней критической температурой смешения (НКТС), такие как ПВКЛ и поли(N-изопропилакриламид) (ПН-ИПАМ) открывают новый класс «умных» термопереключаемых ЧДА, проявляющие специфические адгезионные свойства, которые чувствительны к полярности субстрата и количеству абсорбированной воды. Как было установлено нами, комплексы ПВКЛ – ПЭГ и ПН-ИПАМ – ПЭГ обратимо теряют адгезию с повышением температуры выше НКТС полимера. Для системы ПВКЛ – ПЭГ этот вывод описан в нашей публикации [1], для системы ПН-ИПАМ – ПЭГ это следует из приведенного рисунка (справа). Имеющиеся в литературе данные о появлении адгезии ПН-ИПАМ в водных растворах при температуре выше НКТС (31°C) дали нам основание предположить, что температурное поведение адгезии термопереключаемых ЧДА определяется также от полярности субстрата.

На рис. 1 представлена температурная зависимость адгезии отслаивания пленок адгезива ПН-ИПАМ – ПЭГ (45 мас. %) под углом 180° от жестких субстратов различной полярности.

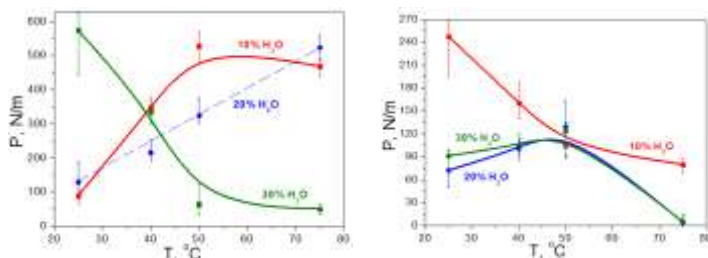


Рис. 1 Влияние гидрофильности субстрата и температуры на адгезию отслаивания гидрогелей ПН-ИПАМ – ПЭГ (45 мас. %), содержащих 10, 20 и 30 % абсорбированной воды от гидрофобного (бутадиен-нитрильный каучук, слева), и гидрофильного (стекло, справа) субстратов. Скорость отслаивания 30 мм/мин, угол отслаивания 180°

С увеличением температуры выше НКТС адгезия к гидрофобным субстратам повышается, а к гидрофильным уменьшается. Система ПВКЛ-ПЭГ ведет себя аналогичным образом. Таким образом, чувствительность адгезии комплексов полимеров с НКТС к полярности субстрата является общим свойством данного класса полимерных композитов.

Список публикаций

- [1] M.M. Feldstein, K.A. Bovaldinova, E.V. Bermesheva, A.P. Moscalets, E.E. Dormidontova, V.Y. Grinberg, A.R. Khokhlov, *Thermo-Switchable Pressure-Sensitive Adhesives Based on Poly(N-vinyl caprolactam) Non-Covalently Cross-Linked by Poly(ethylene glycol)*, *Macromolecules* 47(16), 2014, 5759-5767

Автор

К.А. Бовальдинова

Руководитель

М.М. Фельдштейн

18.02.2016

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ТЕРМОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫХ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К ДАВЛЕНИЮ АДГЕЗИВОВ

МЕДВЕДЕВ Михаил Геннадьевич

студент 4-ого курса РХТУ им. Д.И. Менделеева

Содоклад к работе Бовальдиновой Кермен Александровны

В настоящее время невозможно представить нашу жизнь без полимерных адгезивов, так называемых адгезивов, чувствительных к давлению (АЧД). АЧД принято называть липкие полимерные материалы, образующие прочные адгезионные соединения с субстратами различной химической природы при приложении к пленке адгезива небольшого внешнего давления (1 - 10 Па) в течение непродолжительного времени (1 - 5 сек), которые сохраняют свою клеящую способность и после разрушения соединения. Для того, чтобы получить АЧД необходимы полимеры с высокой молекулярной подвижностью и когезионной прочностью [1].

Традиционно, новые АЧД создавались путем химической или физической модификации изначально липких полимеров, в качестве которых выступали гидрофобные каучуки. Инновационные АЧД с заданными свойствами, в том числе гидрофильные водопоглощающие АЧД, могут быть получены физическим смешением изначально нелипких полимеров, содержащих комплементарные реакционно-способные функциональные группы в повторяющемся звене, способные образовывать водородные или электростатические связи с окружающими молекулами [1].

Короткоцепные олигомеры поли(этилен гликоля) (ПЭГ) образуют водородно-связанные сетчатые комплексы с N-замещенными высокомолекулярными полиамидами, такими как поли(N-винил пирролидон), ПВП, поли(N-винилкапролактан), ПВКЛ, поли(N-изопропилакриламид), ПНИПАМ. Стехиометрические комплексы ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ демонстрируют высокую адгезию и высокоэластичность, несмотря на то, что исходные полиамиды и ПЭГ не обладают этими свойствами [2].

Среди существующих полиамидов наиболее хорошо изученным является ПВП. ПВП - гидрофильный полимер, который легко растворяется как в горячей, так и в холодной воде. ПВКЛ и ПНИПАМ наиболее гидрофобные полиамиды, показывающие нижнюю критическую температуру смешения (НКТС) в их водных растворах. НКТС полимеров вносит значительный вклад в гидрофобное взаимодействие в сравнении с комплексами ПВП. Ниже НКТС они легко растворимы в воде, но становятся нерастворимыми при температуре выше НКТС. Таким образом, АЧД, на основе полимеров с НКТС открывают новый класс термopереклyчаемых адгезивов, в водных растворах которых при комнатной температуре они теряют липкость, но при температуре выше НКТС полимеров демонстрируют сильную адгезию [2]. Поскольку исследование в целом направлено на изучение зависимости между структурой и свойствами термopереклyчаемых адгезивов, настоящий доклад посвящен структуре адгезивов ПВП, ПВКЛ и ПНИПАМ с ПЭГ.

Список литературы:

- [1] М.М. Фельдштейн, П.Е. Киреева, Т.И. Киселева, Б.Е. Гдалин, М.Б. Новиков, Ю.В. Аносова, Г.А. Шандрюк, P. Singh, G.W. Cleary; *Высокомолекулярные соединения, Серия А*, **2009**, 51 (7), 1137–1154.
- [2] Mikhail M. Feldstein, Elena E. Dormidontova, Alexei R. Khokhlov; *Progress in Polymer Science*, **2015**, 42, 79-153.

Автор: _____

М.Г. Медведев

Основной докладчик: _____

К.А. Бовальдинова

22.03.2016

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ АДГЕЗИВОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Борисов Алексей Михайлович
аспирант 1-го года
лаборатория физической химии полимеров

Исследование молекулярной структуры чувствительных к давлению адгезивов (ЧДА) привело к осознанному проектированию ЧДА с предварительно заданными свойствами. В нашей лаборатории ЧДА получают смешением полимеров, которые сами по себе не обладают липкостью, но могут образовывать комплексы посредством водородных и ионных связей. Комплексы полиэлектролитов, таких как полистиролсульфоуксусная кислота и поливинилсульфоуксусная кислота (ПССК и ПВСК), с олигомерным полиэтиленгликолем (ПЭГ) представляют новый класс электропроводящих адгезивных материалов, обладающих ионной электропроводностью наряду с высокой адгезией. Нами были получены ЧДА на основе ПССК-ПЭГ, исследованы их адгезионные (практическая работа адгезии, максимальное напряжение), электропроводящие (проводимость) и фазовые свойства (T_g) при различных содержаниях пластификатора (ПЭГ). Показано, что наилучшей адгезией обладают ЧДА, содержащие 75% ПССК.

На рис. 1 приведена кривая зондирования липкости плёнки на основе комплекса незаряженной ПССК-ПЭГ.

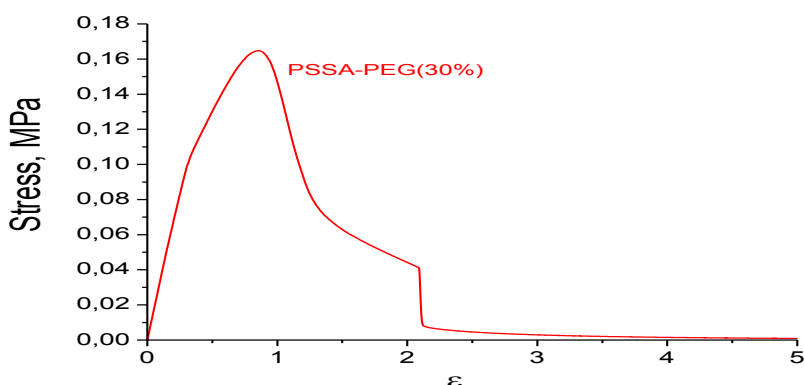


Рис. 1 Кривая зондирования липкости образца ПССК-ПЭГ (70:30 % мол.) при $T=24,6^{\circ}\text{C}$. Работа адгезии $W_A=48,3$ Дж/м²

Начальный линейный участок кривой на рис. 1 характеризует модуль упругости материала. Пик отвечает кавитации адгезионной плёнки. Ступенчатый заключительный участок кривой указывает на преимущественно адгезионный механизм разрушения адгезионной связи. Мерой адгезии является площадь под кривой на рис. 1 (практическая работа адгезии). Как следует из рис. 1, композиция обладает хорошей адгезией к гидрофильным подложкам, относительно высоким модулем упругости, что обеспечивает надежность закрепления наравне с безболезненностью удаления. Механизм разрушения соединения – адгезионный. Поэтому данные адгезивы подходят для аппликаций на коже человека. Показано, что данные пленки обладают хорошей электропроводностью, определены оптимальные содержания компонентов в композиции, установлена зависимость между адгезией и степенью сшивки полимерной матрицы

Автор

А.М. Борисов

Руководители

А.П. Москалец

М.М. Фельдштейн

18.02.2016

СВОЙСТВА АДГЕЗИВОВ, ОСНОВАННЫХ НА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСАХ

ТИХОВ Рабдан Магомедович

аспирант 2-го года

02.00.03

Содоклад к работе Борисова Алексея Михайловича

Адгезивы, чувствительные к давлению (АЧД) – это класс липких веществ, обладающий способностью образовывать адгезионное соединение с субстратом, при приложении к пленке вещества небольшого внешнего давления в течение непродолжительного времени. Они находят широкое применение в промышленности и медицине за счет способности соединять материалы путем поверхностного сцепления. В последнее время значительно возрос интерес к адгезивам, обладающим гидрофильными и электропроводными свойствами, какими являются АЧД, основанные на полиэлектролитных комплексах.

В полиэлектролитных комплексах образованных смешением полиоснования, поликислоты и пластификатора наблюдаются различные виды водородных и ионных взаимодействий [1]. Существенное влияние на тип таких взаимодействий оказывает соотношение компонентов смеси и степень их ионизации. Это, в свою очередь, влияет на баланс между энергией когезии и свободным объемом АЧД, что позволяет управлять их адгезионными свойствами.

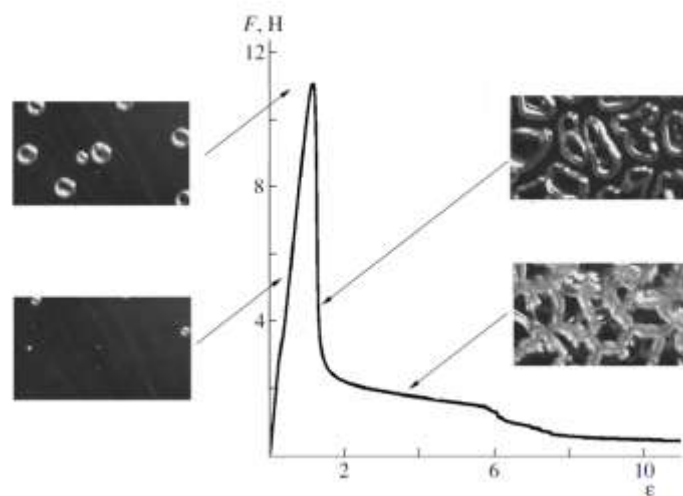


Рис. 1. Кривая «напряжение-деформация» АЧД

Основным методом измерения адгезионных характеристик АЧД является метод зондирования липкости. В ходе эксперимента регистрируется кривая зависимости силы отрыва стального штока от пленки адгезива и высоты подъема штока (Рис. 1) [2]. Анализ полученной кривой «напряжение-деформация» позволяет проводить корреляцию между составом и адгезионными свойствами исследуемых полиэлектролитных комплексов.

Список литературы:

1. Levada T.I., Feldstein M.M. // *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, vol. 125, p. 448–470.
2. Фельдштейн М.М. // *Высокомолек. соед. А.* **2004**, т. 36, № 11, с. 1905–1936.

Автор: _____

Р.М.Тихов

Основной докладчик: _____

А.М.Борисов

11.03.2016

РАЗРАБОТКА ЛАБОРАТОРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АНТИФРИКЦИОННЫХ БИНАРНЫХ ОРГАНОПЛАСТОВ

ГОРОШКОВ Михаил Владимирович

аспирант 1-го года

лаборатория Полиариленов

Целью проведенной работы являлось установление связи между отдельными этапами лабораторной технологии и трибохимическими свойствами органопластов на основе полиоксадиазольного, полиарамидного и хлопкового волокон.

Разработана лабораторная технология получения антифрикционных бинарных термостойких органопластов, включающая: подготовку компонентов – термостойких волокон, для сравнения использовали хлопковое волокно, и связующего - спиртового лака ФФ-олигомеров; пропитку волокон; сушку препрега; прессование.

ФФ-олигомеры имеют высокую реакционную способность даже в составе спиртового лака, что определяет короткие сроки гарантийного хранения лаков от 1 до 3 месяцев. Проведенное исследование определило реальные сроки хранения и соотношение фенола к формальдегиду при получении термостойких органопластов.

В связи с невозможностью воспроизведения заводской технологии сушки препрега органопласта с полиоксадиазольным волокном проведено исследование низкотемпературной вакуумной сушки препрегов (0,1 атм., 45°C) (рис., кр.1 и фото 1) и высокотемпературной (80°C) сушки воздухом (рис., кр.2 и фото 2).

Вакуумная низкотемпературная сушка отрицательно влияет на отверждение олигомера. Вероятно, вакуум способствует удалению наиболее реакционноспособной низкомолекулярной части полимера.

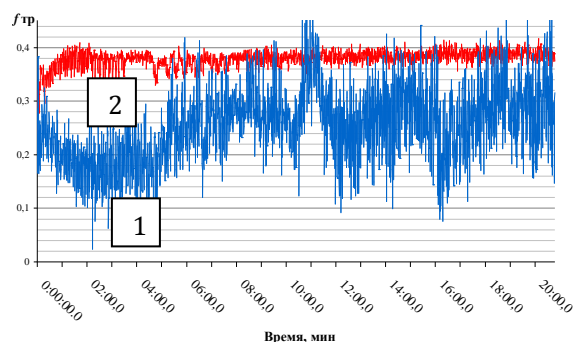


Фото 1, x100



Фото 2, x100

Рис. 1. Влияние условий сушки:

1 - вакуумная, 2 - высокотемпературная

При исследовании влияния прочности и кристалличности волокон было показано отсутствие прямой зависимости с коэффициентом трения ($f_{тр, сред.}$) и износом (табл. 1).

Волокно	Прочность, сН/текс	Кристал- личность, %	$f_{тр, сред.}$	Износ, $1 \cdot 10^{-4}$ г
			25 МПа	
Хлопковое	25-40	70	-	131
Полиоксадиазольное	50-80	74	0,35	6
Полиарамидное	200-230	95	0,50	29

Это определило дальнейшую задачу исследования – установление связи между химическим строением звена термостойких полимерных волокон и трибохимическими процессами при трении органопластов.

Автор:

М.В. Горошков

Руководители:

А.П. Краснов

18.02.2016

СОВРЕМЕННЫЕ ИЗНОСОСТОЙКИЕ АНТИФРИКЦИОННЫЕ ОРГАНОПЛАСТИКИ

ЛАВРОВ Герман Викторович

аспирант 1-го года

02.00.08 «Химия Элементоорганических Соединений»

Содоклад к работе Горошкова Михаила Владимировича

Органопластики (органопласты) представляют собой композиционные материалы, состоящие из армирующих органических волокон и полимерной матрицы. В зависимости от состава и структуры органопласты могут применяться для изготовления изделий различного назначения: конструкционного, электро- и радиотехнического, теплоизоляционного, для защиты от механического и баллистического поражения, воздействия агрессивных сред [1].

Антифрикционные органопласты получили широкое распространение еще в 30-х годах XX века. Армирующими волокнами для них служили природные волокнистые материалы – древесные, пеньковые, хлопчатые и льняные волокна.

Период после 60-х годов XX века ознаменовался использованием в антифрикционных органопластах армирующих наполнителей на основе синтетических волокон, в первую очередь полиамидных и полиэфирных, обладающих более высокой износостойкостью по сравнению с природными волокнами [2]. Однако, широкого использования в качестве трибологических органопластов, подобно ХБ текстолиту, они не получили.

В начале XXI века резко возросла потребность в антифрикционных высокоизносостойких полимерных материалах, способных работать в сверхтяжелых условиях эксплуатации, как правило без жидкой смазки, в паре со стальными поверхностями, как на воздухе, так и в различных, в том числе агрессивных, средах [3].

Благодаря низкой плотности, технологичности производства, комплексу высоких триботехнических, физико-механических и экономических показателей, исследование и разработка антифрикционных органопластов является одним из наиболее перспективных направлений в химии и технологии конструкционных полимерных материалов.

Требования к свойствам компонентов таких материалов определяются условиями эксплуатации трущихся деталей. Природа полимерного волокнистого наполнителя играет важнейшую роль. Армирующий наполнитель позволяет органопластам иметь достаточно высокую устойчивость к пластической деформации и сопротивляться хрупкому разрушению при механических воздействиях, в том числе и при трении. В настоящее время существует большое разнообразие таких волокнистых наполнителей, в первую очередь ароматических полиамидов [4]. Однако все попытки использовать ароматические полиамиды как компоненты антифрикционных органопластов не увенчались успехом. В литературе нет упоминаний о промышленном производстве трибологических материалов на основе полиарамида.

В этих условиях исследователи, в первую очередь в ИНЭОС, обратили внимание на уникальные трибологические свойства полиоксадиазольного волокна, на основе которого в настоящее время постепенно развивается направление, результатом которого является создание промышленно важных антифрикционных органопластов. В то же время, разобраться с причинами подобной уникальной ситуации до сего времени не удавалось. Эта задача является темой работы основного докладчика.

Список литературы:

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие /под ред. Берлина А.А.; СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
2. В.В. Коршак, И.А. Грибова, А.П. Краснов, Г.В. Мамацашвили, Т.К. Джашиашвили, Б.С. Лиознов. Термофрикционные свойства армированных систем на основе тканей из полигетероариленов // Трение и Износ. – 1984. – т. 5 №6. - с. 965 – 971.
3. С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Опмян. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. – М.: Интеллект, 2010. – 347 с.
4. К.Е. Перепелкин. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности // Журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2002. – т.46 №1. - с. 31 – 46.

Автор:

Г.В. Лавров

Основной докладчик:

М.В. Горошков

11.03.2016

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭМУЛЬСИЙ ДЕНДРИМЕРАМИ - ФОРМИРОВАНИЕ ДЕНДРИМЕРОСОМ

ИМЕЛЬБАЕВА Кристина Михайловна
аспирант 2-го года
лаборатория Кремнийорганических соединений

Дендримеры – регулярно разветвленные макромолекулы, способные к организации топологических зацеплений нового типа, связанных с уплотнением поверхностного слоя у дендримеров высоких генераций. Благодаря этому такие дендримеры способны формировать прочные физические сетки.

Было предложено использовать эту способность дендримеров высоких генераций для стабилизации эмульсий. В работе исследовались прямые эмульсии, состоящие из воды – дисперсионная среда и толуола – дисперсная фаза. Для предотвращения коалесценции капель толуола использовали карбосилановые дендримеры с триэтиленоксидной оболочкой шестой генерации. Данные эмульсии получали путем озвучивания у/з щупом двухфазной системы: раствора дендримеров в толуоле и воды. В результате самоорганизации дендримеров на межфазной границе образуются частицы, называемые дендримеросомы.

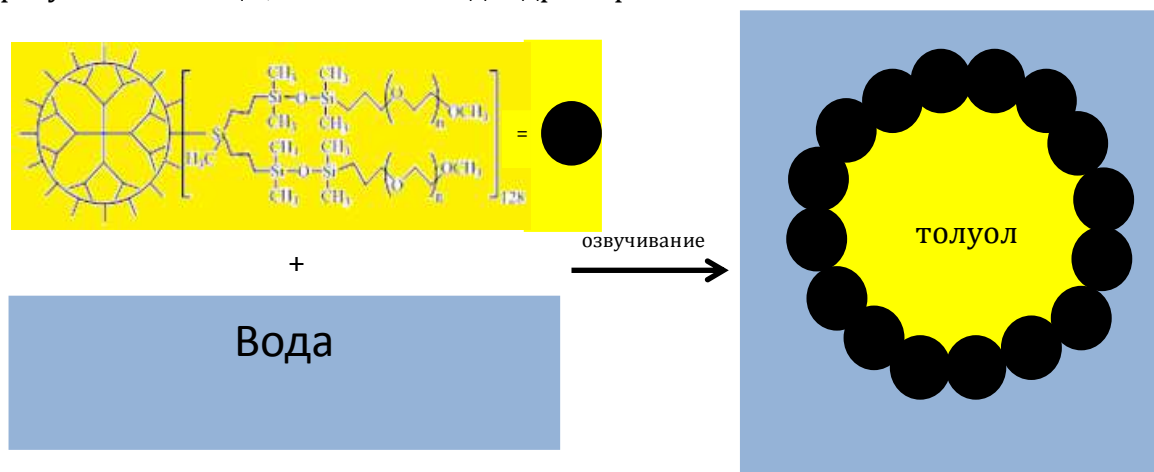


Рис. 1. Схема образования дендримеросом

В работе были изучены условия получения прямых эмульсий, стабилизированных дендримерами. За устойчивостью коллоидной системы следили с помощью динамического светорассеяния: измеряли размер частиц после получения и спустя нескольких дней хранения. Если размеры не менялись за 7 дней, то считали, что система устойчива к коалесценции и коагуляции. В результате получили частицы со средним размером около 70 нм, который практически не менялся в ходе наблюдения. Получены изображения с просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Размеры, полученные при помощи ПЭМ и динамического светорассеяния, совпадают. На микрофотографиях ПЭМ видно, что частицы однородны по своим размерам и имеют сферическую форму.

Таким образом, был найден метод получения дендримеросом и продемонстрирована устойчивость новой коллоидной системы.

Автор

К.М. Имельбаева

Руководитель

А.М. Музафаров
18.02.2016

КОЛЛОИДОСОМЫ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

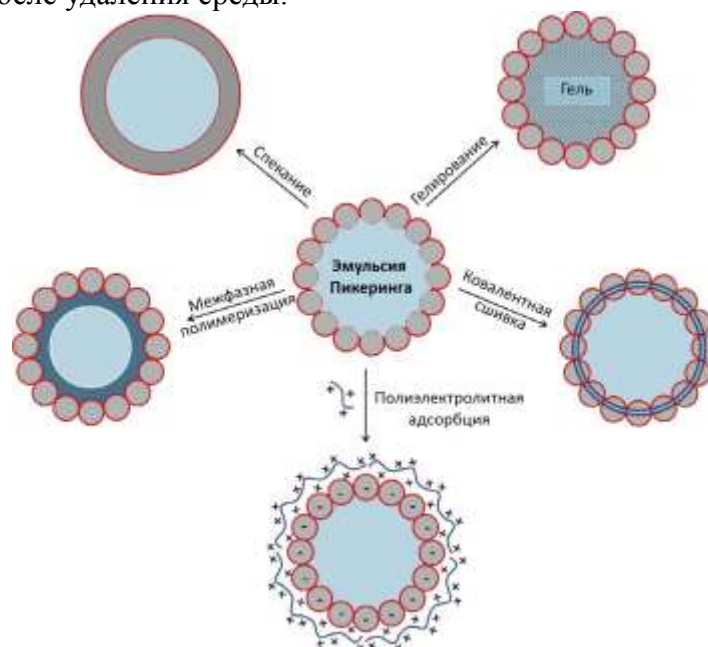
СИНОПАЛЬНИКОВА Яна Сергеевна

аспирант 2-го года

02.00.08

Содоклад к работе Имельбаевой Кристины Михайловны

Эмульсии – это дисперсные коллоидные системы, состоящие из капель жидкости (дисперсной фазы), распределенных в другой жидкости (дисперсионной среде). В отсутствие стабилизатора эмульсии неустойчивы, и в них самопроизвольно протекает процесс слияния капель – коалесценция. Обычно для повышения устойчивости эмульсий используют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Эмульсии можно стабилизировать и с помощью твердых частиц, способных самоорганизовываться на границе раздела фаз (*эмульсии Пикеринга*) [1]. Такие эмульсии являются основой для получения коллоидосом - микрокапсул со стабильной оболочкой – способных сохранять свою форму и свойства дисперсионной фазы после удаления среды.



Существуют несколько путей укрепления оболочки *эмульсий Пикеринга*. Такие методы как спекание латекса, гелирование и межфазная полимеризация требуют термической обработки, что может приводить к изменению или разрушению инкапсулированных веществ. Напротив, полиэлектролитную адсорбцию и ковалентную сшивку обычно проводят при комнатной температуре. Тем не менее, в последнем случае, характер и пространственное расположение сшивки должны быть тщательно подобраны, чтобы избежать нежелательных взаимодействий с инкапсулированным веществом [2].

В последние годы коллоидосомы нашли широкое применение в медицине за счет направленной доставки и контролируемого высвобождения лекарственного вещества.

Список литературы:

1. Покидько Б.В., Ботин Д.А., Плетнев М.Ю. // *Вестник МИТХТ* **2013**, т. 8, № 1, с. 3.
2. Thompson K.L., Williams M., Armes S.P. // *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, vol. 447, p. 217.

Автор:

Я.С.Синопальникова

Основной докладчик:

К.М.Имельбаева

22.03.2016

ИОННЫЕ КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

МОРОЗОВА Софья Михайловна

аспирант 3-го года обучения

лаборатория Высокомолекулярных соединений

Полимерные аналоги ионных жидкостей (ПИЖ) сочетают в себе уникальные свойства ионных жидкостей (ИЖ) - высокую электропроводность, термо- и хемостойкость, широкое окно электрохимической стабильности и др., а с другой стороны, будучи высокомолекулярными соединениями, способны к образованию покрытий, пленок, мембран. Благодаря тому, что свойствами ПИЖ можно управлять варьированием структуры катиона и аниона, открываются широкие возможности для их применения в качестве материалов для литиевых аккумуляторов, CO₂ сорбентов, газоразделительных мембран и др. На данный момент в литературе известны ПИЖ полимеризационного типа, в то время как конденсационные аналоги практически не изучены. Таким образом, целью данной работы является синтез ионных конденсационных полимеров.

Одной из задач 2015 г. являлась разработка методов синтеза ионных диаминов **1** и **2** (Рис. 1). Предложен 4^{-х} стадийный синтез диамина **1**: 1) алкилирование динитросоединения, содержащего бензимидазольный фрагмент, в присутствии депротонирующего агента 2) кватернизация алкилгалогенидами 3) ионный обмен 4) восстановление нитрогрупп SnCl₂; и 3-х стадийный синтез диамина **2**: 1) конденсация хинуклидона-3 с солями анилина 2) кватернизация триамина C₂H₅I, 3) ионный обмен на (CF₃SO₂)₂N⁻. Были синтезированы и охарактеризованы новые ионные полиимиды (**3**, **4**), смешением которых с углём марки C_{sp} были получены композитные пленочные катоды. С использованием таких катодов были собраны Li аккумуляторы, с удельной ёмкостью до 100 мА·ч/г, работающие при 25°C и высоких скоростях заряда/разряда (C/5).

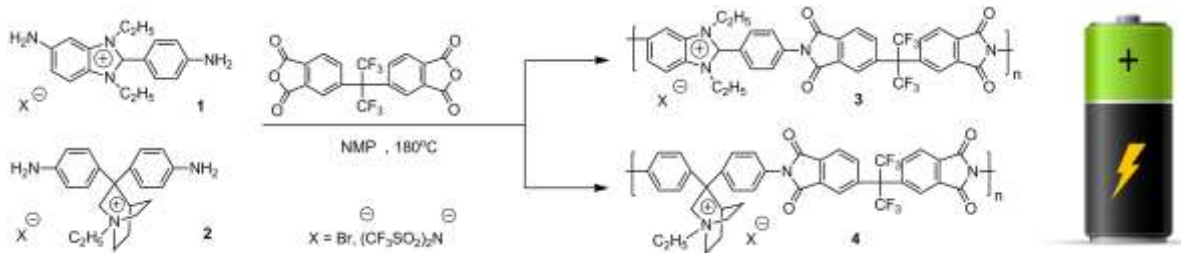


Рис.1 Ионные диамины и полиимиды на их основе.

Вторая задача состояла в модификации ионных полиуретанов (ПУ), полученных ранее. Реакцией анионного обмена синтезированы ПУ, содержащие различные анионы: гидрофильные, гидрофобные и металлсодержащие (Рис. 2).

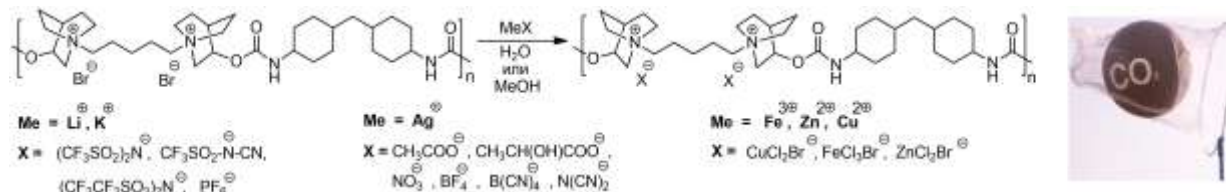


Рис. 2. Модификация ионных полиуретанов реакцией анионного обмена.

Исследована CO₂ сорбция ионных ПУ. Показано, что ПУ с анионом B(CN)₄⁻ обладает самой высокой CO₂ сорбцией (27,4 мг/г; 273К, 1 бар) среди известных ПИЖ.

Список публикаций

- [1] Shaplov A.S., Lozinskaya E.I.; Vlasov P.S.; Morozova S.M.; Antonov D.Y.; Aubert P.H., Armand M.; Vygodskii Ya.S., *Electrochim. Acta.* **2015**, 175, 254-260.
- [2] Shaplov A.S., Morozova S.M., Lozinskaya E.I., Vlasov P.S., Gouveia A.S.L., Tomé L.C., Marrucho I.M., Vygodskii Ya.S., *Polym. Chem.*, **2016**, 7, 580-591.

Автор

Руководитель

аспирант С.М. Морозова

в.н.с., д.х.н. А.С. Шаплов

18.02.16

ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ АНАЛОГОВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

АФАНАСЬЕВ Олег Ильич

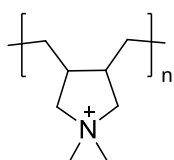
аспирант 2-го года

02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Морозовой Софьи Михайловны

Ионные жидкости (ИЖ) – это ионные органические соединения, обладающие низкой температурой плавления. Они обладают рядом уникальных свойств, таких, как высокая растворяющая способность, нелетучесть, нетоксичность, высокая ионная проводимость и электрохимическая стабильность. В последние годы все больший интерес привлекают полимерные аналоги ионных жидкостей (ПИЖ). Они представляют собой высокомолекулярные соединения, содержащие фрагменты, характерные для ионных жидкостей. Вдобавок к перечисленным уникальным свойствам ИЖ, ПИЖ могут образовывать механически прочные пленки и покрытия [1]. Одними из важных областей применения ПИЖ являются газоразделение, CO_2 -сорбция и Li-ионные батареи.

Полимерные аналоги ионных жидкостей являются перспективными в качестве сорбентов для углекислого газа и газоразделительных мембран, поскольку обладают высокой растворимостью и селективностью по CO_2 , характеризуются обратимой сорбцией и способны образовывать прочные пленки [1,2]. Так, ПИЖ с аммониевым катионом обладает высокой CO_2 сорбцией 17 мг/г (273К, 0,78 бар) [2]. Для улучшения газоразделения пленки ПИЖ наполняют ионными жидкостями, что позволяет увеличить проницаемость и селективность [1,2].



$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$

Рис. 2. Пирролидиниевая ПИЖ, используемая в Li-ионных батарейках

В Li-ионных источниках тока ПИЖ могут выполнять несколько ролей. Во-первых, ПИЖ используют в качестве проводящей мембраны, отделяющей анод от катода. Такой твердый электролит должен обладать высокой ионной проводимостью, а также широким окном электрохимической стабильности. Таким критериям удовлетворяют, например, пленки на основе пирролидиниевой ПИЖ, наполненные солью $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ (Рис. 2) [3].

Во-вторых, полимеры, содержащие ПИЖ и полиимидные фрагменты, могут использоваться в качестве материалов катода для Li-ионных батарей [4]. Полиимиды способны принимать/отдавать электрон, а ионная часть улучшает диффузию лития в катоде. Таким образом, создание ПИЖ с заданными свойствами является перспективной и бурно развивающейся областью.

Список литературы:

1. Yuan J. et al. // Progress in Polymer Science. - 2013.- Vol. 38.- P. 1009.
2. Zulfiqar S. et al. // Polym. Chem. - 2015.- Vol. 6.- P. 6435.
3. Appetecchi G. et al. // Journal of Power Sources - 2010.- Vol. 195.- P. 3668.
4. Song Z. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. - 2010.- Vol. 122.- P. 8626.

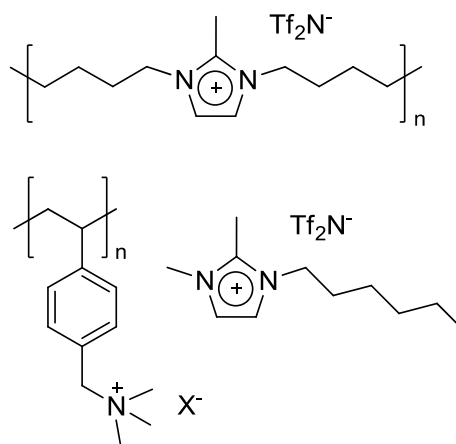
Автор:

О.И. Афанасьев

Основной докладчик:

С.М. Морозова

22.03.2016



$\text{X} = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{Tf}_2\text{N}^-$

Рис. 1. ПИЖ и ИЖ для CO_2 сорбции и газоразделения

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

ПАРШИНА Мария Сергеевна
Инженер-исследователь
лаборатория Полимерных материалов

Создание самоупорядочивающихся структурированных систем является одной из важных проблем современных нанотехнологий. Подобные системы широко используются в различных областях науки и техники, таких как микроэлектроника, фотоника, мембранные технологии, супергидрофобные покрытия и т.д. Одним из способов создания структурированных поверхностей является использование эффекта *Breath figures*.

Цель работы: определение оптимальных условий формирования пористых покрытий у термопластичных полимеров методом «*Breath figures*». Варьировались такие параметры нанесения как состав композиции (концентрация и тип модификатора), тип растворителя, влажность. Обнаружено, что многофакторность процесса формирования пористой структуры позволяет направленно получать требуемую текстуру покрытия путем варьирования одного из них.

Исследовались пленки на основе термопластичных полимеров – полиимида (ПИ) и полиметилметакрилата (ПММА). В качестве модифицирующих добавок применяли фторсодержащие кремнийорганические сополимеры с одинаковой химической структурой, но с разными значениями молекулярных масс. Полученные покрытия прозрачны, что на качественном уровне свидетельствует об отсутствии микроразмерных образований олигомера и, следовательно, о совместимости компонентов смеси.

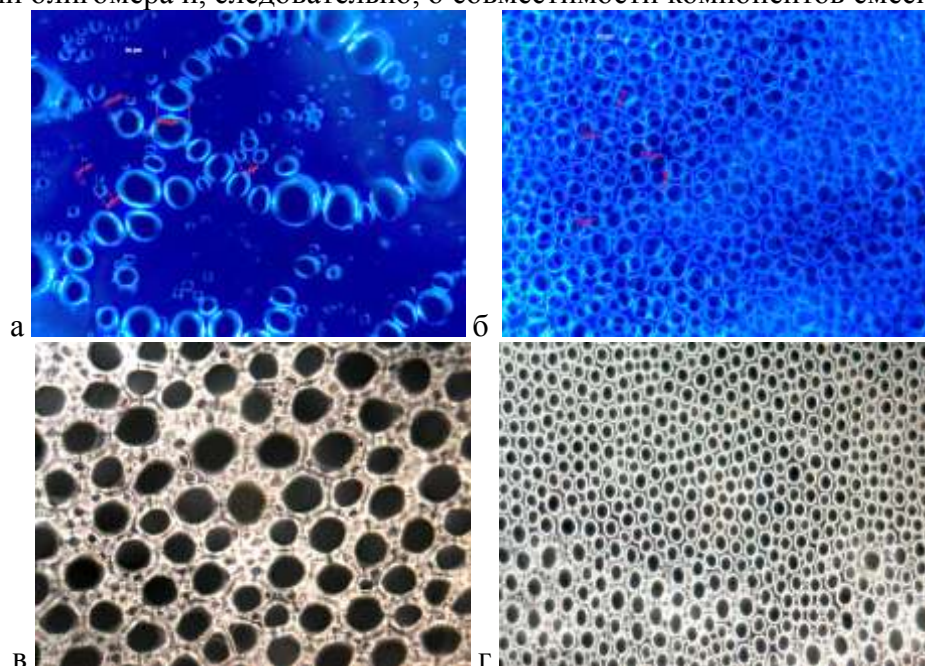


Рис.1 Оптические изображения пористых покрытий на основе ПММА (а,б) и ПИ (в,г), исходных (а,в) и содержащих 10% модификатора (б,г). Концентрация раствора ПММА 40 мг/мл, а ПИ 5 мг/мл.

Установлено, что введение гидрофобизатора в совокупности с методом *Breath Figures* позволяет получать покрытия с регулируемым размером пор.

Автор

М.С. Паршина

Руководитель

проф., д.х.н. Серенко О.А.
18.02.2016

МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ*КАРНОУХОВА Валентина Александровна*

выпускница ВХК РАН 2016-го года

02.00.04 “Физическая химия”

Содоклад к работе Паршиной Марии Сергеевны

Материалы с упорядоченной пористой структурой обладают уникальными свойствами, которые могут найти потенциальное применение в химической фильтрации, экологической инженерии, а также как хроматографические материалы, адсорбенты, каркасы биологических тканей и покрытия.

Текстурированные поверхности с заранее заданной топологией получают с помощью репликации поверхности, например, литографическими методами (фотолитография, электронно-лучевая, нанопечатная литография и др.) или травлением поверхности (реактивное ионное травление, химическое травление), зачастую используют комбинации этих методов. Литографические методы основаны на использовании шаблонов (форма, заложенная в управляющую программу, твердый шаблон для печати, маска для фотолитографии) и/или различных видов излучения. Метод травления основан на использовании “активной среды” (реактивная плазма, растворы кислот и др.), которая вытравляет незащищенный материал.

Для получения заданной текстуры поверхности также прибегают к темплатным методам, использующим различные шаблоны (например, из коллоидных кристаллов или полимеров различных типов) с последующим их удалением. К достоинствам этих методов можно отнести строго контролируемое изменение структуры поверхности путём изменения размера частиц в шаблонах и универсальность в выборе материала. Основным недостатком темплатных методов являются трудности в создании шаблонов определённой формы и сложности в их последующем удалении. Кроме того, динамический контроль длины и размера пор практически невозможен из-за фиксированной формы составных частей шаблона. Альтернативным подходом является метод Breath Figures (BF), в котором пористая структура получается за счёт упорядоченного массива капель воды, которые могут быть удалены путём простого испарения. При использовании этого метода также возможно контролировать размер и форму пор путём подбора экспериментальных условий (температура, влажность воздуха, растворитель, концентрация полимера и др.), что позволяет получать необходимую текстуру поверхности. Кроме того, метод BF позволяет использовать разнообразные материалы, от полимеров до гибридных нанокомпозитов, и получать таким образом пористые плёнки с различными свойствами. За счет простоты и экономичности метод BF является одним из наиболее привлекательных способов создания пористых полимерных поверхностей.

Список литературы:

1. Hoa, M. L. K. Preparation of porous materials with ordered hole structure / M. L. K. Hoa, M. Lu, Y. Zhang // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2006. Vol. 121, № 1–3. – P. 9-23.
2. Pimpin, A. Review on Micro- and Nanolithography Techniques and their Applications / A. Pimpin, W. Srituravanich // *Engineering Journal.* – 2012. Vol. 16, № 1. – P. 37-55.
3. Muñoz-Bonilla, A. Towards hierarchically ordered functional porous polymeric surfaces prepared by the breath figures approach / A. Muñoz-Bonilla, M. Fernández-García, J. Rodríguez-Hernández // *Progress in Polymer Science.* – 2014. – Vol. 39, № 3. – P. 510-554.
4. Controlled Patterning of Vertical Silicon Structures Using Polymer Lithography and Wet Chemical Etching / H. Kim, S. Lee, J. Lee et al. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2015. – Vol. 15, № 6. – P. 4522-4529.

Автор:

В.А.Карноухова

Основной докладчик:

М.С.Паршина

22.03.2016

ПОЛУЧЕНИЕ РЕДИСПЕРГИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

ПЕСТРИКОВА Анастасия Александровна
аспирантка 1-ого года обучения
Лаборатория физической химии полимеров

Редиспергируемые в воде полимеры представляют собой порошки, которые при смешивании с водой способны образовывать стабильные дисперсии, из которых в дальнейшем можно получить тонкое покрытие. Такие порошки имеют широкое применение в строительной сфере и являются ярким представителем современных, экологически безопасных материалов. Однако, традиционный способ получения редиспергируемых полимеров, который сводится к полимеризации мономеров в водной или органической среде, с последующим выделением готового продукта различными методами сушки, имеет ряд технологических и экологических недостатков, таких как многоступенчатость процесса и большое количество отходов [1].

Для устранения описанных проблем в данной работе предлагается: при получении редиспергируемых полимеров в качестве реакционной среды использовать сверхкритический диоксид углерода. Выбор диоксида углерода обусловлен тем, что в сверхкритическом состоянии он инертен по отношению к большинству мономеров, обладает хорошей растворяющей способностью, а по окончании синтеза легко и без остатков удаляется из зоны реакции. Эти свойства позволят значительно упростить процесс производства, а такие свойства как нетоксичность, пожаро-, взрывобезопасность и возможность циклического использования – значительно повысят его экологическую безопасность [2].

В ходе проведенного исследования был синтезирован тройной сополимер метакриловой кислоты, бутилового эфира метакриловой кислоты и акриламида. Условия синтеза: давление 400 атм и температура = 65°C – и исходные мономеры были подобраны исходя из литературных данных и экспериментальных данных.

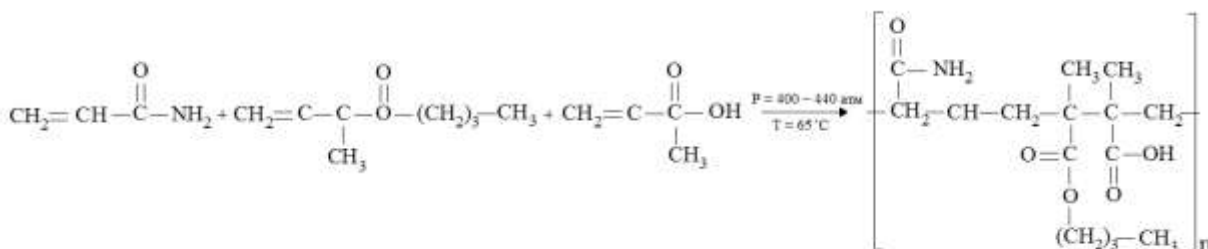


Рис.1 Схема реакции

Данные ИК- и ЯМР- спектроскопии полимеров, полученных традиционным и разработанным методом, подтверждают возможность синтеза редиспергируемых полимеров на основе метакриловой кислоты и её производных в среде сверхкритического диоксида углерода. Покрытие, полученное из синтезированного полимера, имеет высокие показатели по эксплуатационным свойствам: адгезии, твердости, эластичности и стойкости в различных средах.

Список публикаций

- [1] Шорм Андреа, Вайтцель Ханс-Петер, Киллат Штефан, патент на изобретение № RU 2434894
[2] Sameer P. Nalawade, Francesco Picchioni, L.P.B.M. Janssen Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications *Prog. Polym.* **2006**, Sci. 31, 19–43

Автор:
Руководитель:

Пестрикова А.А.
в.н.с., д.ф.-м.н. Никитин Л.Н.
18.02.2016

РЕДИСПЕРГИРУЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ: ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ И ПРЕИМУЩЕСТВА

АНДРЕЕВ Максим Владимирович

выпускник ВХК РАН

«Химия элементоорганических соединений» (02.00.08)

Содоклад к работе Пестриковой Анастасии Александровны

Редиспергируемые в воде полимеры представляют собой порошки, которые образуют стабильные дисперсии при смешивании их с водой, способные в дальнейшем к формированию тонкой полимерной пленки. В основе способов получения этих композиций лежат два этапа: получение водной дисперсии полимера и его последующее выделение [1].

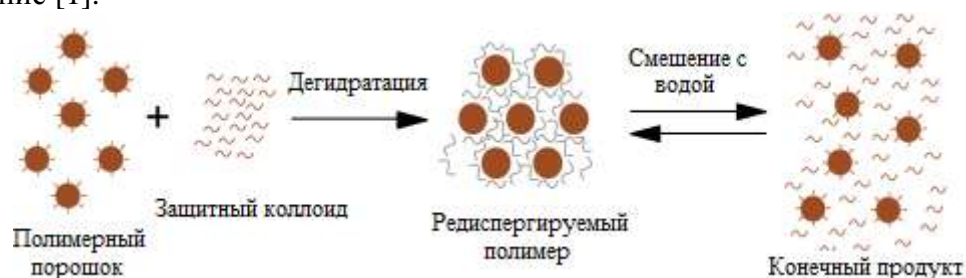


Рис. 1 Схема получения редиспергируемых полимеров

В состав редиспергируемых полимеров, помимо самого полимера могут входить дополнительные добавки, такие как загустители, предохраняющие агенты (биоциды, гербициды, фунгициды), антиоксиданты, гидрофобизирующие агенты, цветные пигменты, добавки реологического контроля и т.п. В результате процессов схватывания неорганического вяжущего и связывания воды, диспергированные частицы агломерируются и образуют фазу полимерной пленки. Таким образом, появляется возможность получить в конечном продукте необходимые общие и специальные свойства в зависимости от назначения и области применения материала [2], например, улучшить адгезию неорганических вяжущих, таких как цемент и гипс, к органическим субстратам; повысить прочность и атмосферостойкость; продлить срок эксплуатации; улучшить гидрофобность [3,4].

Широкий спектр свойств получаемых материалов и простота в обращении (для получения дисперсии необходимо размешать полимерный порошок в воде) обуславливают экономическую и практическую целесообразность [4]. Редиспергируемые полимеры не токсичны, пожаро-/взрывобезопасны, не требуют особого обращения при хранении и транспортировке даже в сложных климатических условиях, а также стабильны ввиду отсутствия процессов осаждения и химических реакций [5].

Список литературы:

1. Сайт производителя Wacker Polimer Systems GmbH & Co.KG <http://www.wacker.com/>.
2. Амиш Ф., Рюиз Н. Использование редисперсионных порошков Rhoimat в производстве сухих смесей // Строительные материалы. 2000. № 5, с.8–9.
3. Патент на изобретение № 2417234 Модифицированные силаном дисперсионные порошки Киллат Марион (DE), Киллат Штефан (DE).
4. Полимеры Виннапас для модифицирования строительных материалов. Научно-технический центр завода Бургхаузен, «Ваккер-Хеми ГмбХ», Германия // Строительные материалы. 2001. – №4. – с. 14–15.
5. Патент на изобретение № RU 2506285 Композиция редиспергируемого полимерного порошка Хайни Урс (CH), Виллимманн Хонгли (CH), Цапф Александер (CH), Викки Ханс (CH).

Автор: _____

М.В.Андреев

Основной докладчик: _____

А.А.Пестрикова

22.03.2016

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТАЛЛСИЛОКСАНОВЫХ ПЛЁНОК

ПОПОВ Александр Юриевич

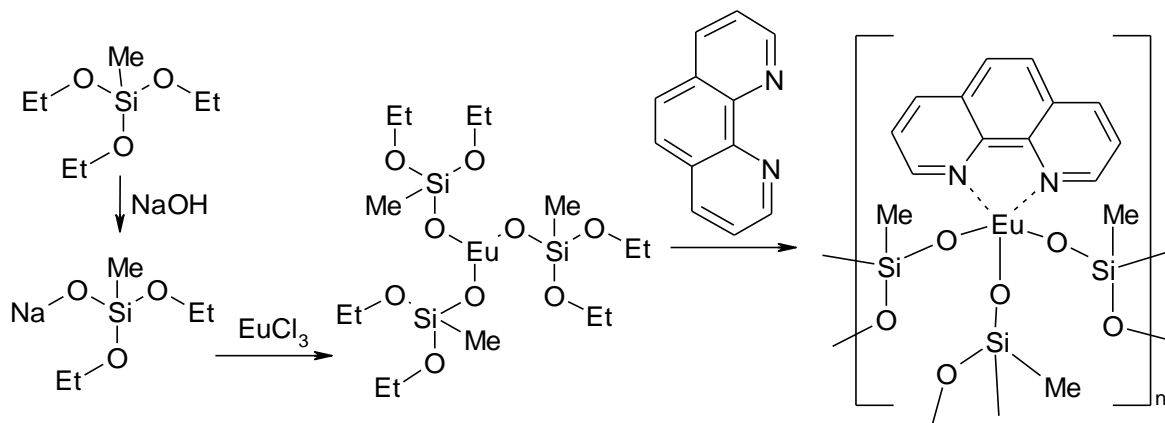
Аспирант 1-го года

лаборатория Кремнийорганических соединений (ЛКОС)

Фотолюминесцентные свойства материалов на основе редкоземельных металлов были широко исследованы в последнее десятилетие. Такие материалы, называемые активными оптическими средами, находят широкое применение в качестве люминесцентных зондов, оптических сред для люминесцентных солнечных концентраторов, электролюминесцентных органических светодиодов, лазеров, люминесцентных химических сенсоров, люминесцентных молекулярных термометров.

Эти материалы представляют из себя диспергированные в матрице комплексы металлов, где лиганды способны поглощать и передавать электромагнитную энергию на металл. Одной из проблем таких материалов является труднодостижимая высокая концентрация металла при которой бы не происходило тушение люминесценции.

Целью данной работы, было выяснение возможности получения новых композитных люминесцентных материалов на основе силоксанолятов лантаноидов с высоким содержанием молекулярно-распределённого комплекса. Для этого, была осуществлена представленная ниже схема превращений, где в качестве модели был взят комплекс европия с фенантролином:



Силоксанолят европия был получен реакцией трансметаллирования между безводным хлоридом европия и силоксанолятом натрия в моноглиме при 60°C.

Раствор полученной соли европия смешивался с раствором фенантролина. Полученную смесь выливали на кварцевое стекло, сушили на воздухе и выдерживали в термо-шкафу при 80°C, при этом происходит гидролиз и поликонденсация силоксанолята.

Полученная плёнка интенсивно люминесцировала под действием УФ излучения в диапазоне 220-360нм. Проведённое исследование с помощью оптической спектроскопии показало, что происходит непосредственная передача поглощённой энергии с фенантролина на европий, который люминесцирует с максимумом 615нм.

Автор (Подпись)

А.Ю. Попов

Руководитель(и) (Подпись)

А.М. Музафаров
18.02.16

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССА

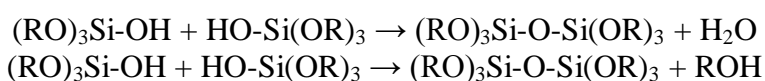
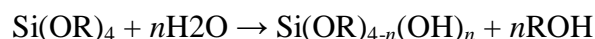
Борисов Алексей Михайлович

аспирант 1-го года

02.00.06

Содоклад к работе Попова Александра Юрьевича

Силикатные, боратные и фосфатные стекла с добавлением лантаноидов – перспективные материалы для микроэлектроники и оптических преобразователей. Однако получение стекол с высоким содержанием лантаноидов сопряжено с большими трудностями (нерастворимость оксидов лантаноидов в стеклянных матрицах). В данном литературном обзоре рассмотрен метод создания люминесцентных материалов с помощью золь-гель процесса. Стекла с содержанием лантаноидов более 0,5% (мол) получают с помощью золь-гель процесса, при котором условия синтеза мягче, чем при обычном плавлении. Также данный метод позволяет молекулярно диспергировать люминесцентный комплекс в матрице стекла. Исходными веществами для получения золь-гелевых силикатных стекол являются тетраортосиликаты или тетраалкоксисиланы, например тетраэтилортосиликат (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), растворенные в органическом растворителе с возможными присадками. Частичный гидролиз алкоксида ведет к образованию силанольных групп Si-OH. Между этими группами протекает реакция поликонденсации, которая приводит к образованию силоксановых мостиков, как показано на схеме:



В результате поликонденсации получают олигомерные звенья, образующие золь, которые в ход дальнейшей полимеризации сшиваются, образуя гель. По окончании образования геля его высушивают при нагревании и/или в вакууме. Для введения в матрицу люминесцентных комплексов применяют 3 метода: пропитка, легирование и химическая иммобилизация. Таким образом люминофор может быть введен как до, так и после образования геля.

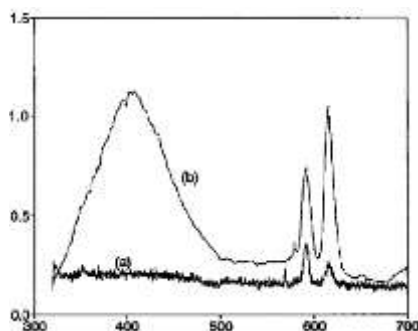


Рис. 1 Спектры люминесценции (а) водного раствора 10^{-3} моль/л Eu^{3+} , (б) ионов Eu^{2+} Eu^{3+} в силикатном геле

В дальнейшем гель можно перевести в форму стекла нагревом до 1100°C , что значительно ниже температуры плавления оксидов кремния. При использовании данного метода возможно создавать силикатные стекла с равномерно распределенными по объему люминесцентными группами. Содержание лантаноидов в таких стеклах может превышать 20% (мол.)

Список литературы:

1. К. Binnemans. // *Chem. Rev.* **2009**, vol. 109, p. 4283–4374.

Автор:

Основной докладчик:

Борисов А.М.

Попов А.Ю.

11.03.2016

КРИОГЕЛИ НА ОСНОВЕ СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, СТРУКТУРА И ВОЗМОЖНОСТИ БИМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ.

РОДИОНОВ Илья Александрович
аспирант 4-го года
лаборатория Криохимии (био)полимеров

Криогели - особый класс макропористых полимерных гелей, формирование которых протекает в неглубоко замороженной среде. Физико-химические свойства и морфология криоструктуратов зависят от природы предшественников, их концентрации, а также режимов замораживания-оттаивания. Криогели обладают системой крупных сообщающихся пор, что делает данный тип материалов подходящим для их использования в различных практических приложениях. Особый интерес с точки зрения медицины и биотехнологии представляют широкопористые криоструктураты на основе таких биосовместимых полимеров, как белки. При этом более предпочтительными представляются биополимерные криогели, пространственная сетка которых не включает инородных токсичных фрагментов, остающихся после действия на белок экзогенных сшивающих агентов. Полностью состоящие из белка широкопористые материалы могут применяться в качестве носителей иммобилизованных биокатализаторов, в системах контролируемого высвобождения лекарственных веществ, а также в клеточной и тканевой инженерии. Исследование зависимости основных характеристик макропористых белковых криогелей от параметров криоструктурирования дает информацию для направленного изменения структуры и эксплуатационных качеств подобных материалов.

В данной работе в качестве полимерного предшественника для синтеза криогелей был использован альбумин сыворотки крови крупного рогатого скота (бычий сывороточный альбумин, или БСА). Полипептидная цепь альбумина содержит 35 остатков цистеина, 34 из которых образуют дисульфидные мосты. В результате денатурации молекул БСА под действием хаотропных агентов пространственно закрытые S-S связи в присутствии низкомолекулярных SH-агентов могут вступать в реакции межцепного тиол-дисульфидного обмена, что обуславливает возможность формирования трехмерной сетки. Нами исследовано влияние исходных концентраций белка, денатурирующего агента (мочевина) и восстановителя (цистеин), а также температуры криогенной обработки и её продолжительности, на свойства и структуру образующихся в результате широкопористых криогелей. Показано, что альбумин в составе гелевой сетки находится в денатурированном состоянии.

Также в работе были получены БСА-криогели, гелевая сетка которых состоит из макромолекул белка в глобулярной конформации. В этом случае ковалентно-сшитая пространственная сетка образуется при взаимодействии функциональных COOH- и NH₂-групп БСА с конденсирующим агентом карбодииимидного типа, в качестве которого был использован 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)-карбодииимид (ЭДК). Исследовано влияние режима криогенной обработки и состава исходного реакционного водного раствора «БСА-ЭДК» на свойства и морфологию образующихся широкопористых криогелей. Показано, что в ходе криогенной обработки в результате холодовой денатурации в гелевую сетку встраиваются частично денатурированные глобулы альбумина.

Третий вариант получения макропористых альбуминовых криоструктуратов заключался в формировании пористого белкового лиофилизата, после чего БСА сшивали действием ЭДК в спирте. Исследована зависимость свойств и структуры криоструктуратов, полученных такой твердофазной сшивкой белка, от режима замораживания исходного раствора БСА и соотношения белок : конденсирующий агент.

Исследована возможность получения криогелей также из цельной плазмы крупного рогатого скота. Продемонстрировано, что криоструктураты, полученные как из чистого белка, так и из плазмы, полностью состоят из белка и обладают пористой морфологией. Продемонстрирована возможность использования криогелей, полученных согласно первому подходу, в качестве депо для лекарственных антибиотических препаратов. Исследованы сорбционные характеристики криогелей, полученных вторым способом. Предложено использовать криоструктураты, полученные согласно третьему подходу, в качестве носителей для иммобилизованных ферментов, способных гидролизовать фосфорорганические соединения. Криогели на основе плазмы крови, могут быть использованы в качестве матриц для культивирования мультипотентных мезенхимных стволовых клеток.

Список публикаций:

1. *Rodionov I.A., Grinberg N.V., Burova T.V., Grinberg V.Ya., Lozinsky V.I.* // *Soft Matter*. 2015. V. 11 № 24. P. 4921-4931
2. *Родионов И.А., Гринберг Н.В., Бурова Т.В., Гринберг В.Я., Лозинский В.И.* // КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2016, том 78, № 3 – направлено в печать.

Автор: _____

И.А.Родионов

Руководитель: _____

проф., д.х.н. В.И.Лозинский
18.02.2016

СИНТЕЗ НОВЫХ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПИРИДИЛФЕНИЛЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

СЕРКОВА Елена Сергеевна

экстерн

лаборатория Макромолекулярной химии

Сверхразветвленные полимеры (СРП) представляют собой макромолекулы трехмерной структуры с высокой степенью ветвления и, в отличие от линейных аналогов, обладают рядом уникальных свойств: низкой вязкостью растворов и расплавов, высокой растворимостью при значительной молекулярной массе, что обусловлено архитектурой макромолекулы.

Целью исследования являлась разработка метода синтеза сверхразветвленных пиридинсодержащих полифениленов на основе мультифункциональных мономеров и оптимизация параметров процесса.

Способ получения полимеров основан на реакции циклоприсоединения этинильных производных и диенов (реакция Дильса-Альдера) (рис. 1).

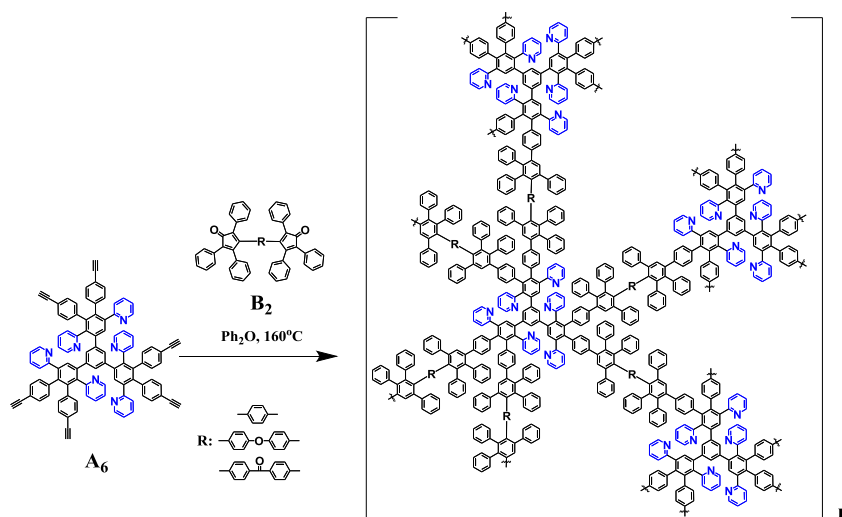


Рис. 1. Схема получения СРП

В качестве исходных соединений выступали пиридилфениленовый дендример первой генерации с шестью этинильными группами на периферии - мономер A_6 и различные арилзамещенные бисциклопентадиеноны - мономеры B_2 .

Была установлена зависимость молекулярной массы и степени разветвленности СРП от соотношения и реакционной способности мономеров. Согласно данным гелепроникающей хроматографии, молекулярная масса СРП составила 10 000-80 000 г/моль со степенью полидисперсности 2.15-3.90. Степень разветвленности полимеров была определена с помощью метода спектроскопии ЯМР.

Список публикаций

- [1] Kuchkina N.V., Zinatullina M.S., Serkova E.S., Vlasov P.S., Peregudov A.S., Shifrina Z.B. *RSC Adv*, **2015**, 120 (5), 99510-99516.

Автор

Е.С. Серкова

Руководитель

д.х.н. З.Б. Шифрина
18.02.2016

СИНТЕЗ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

РУНИХИНА София Александровна

аспирант 1-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Серковой Елены Сергеевны

Сверхразветвленные полимеры (СРП) (рис. 1а) являются особым типом дендритных полимеров, характеризующихся высокой степенью ветвления и функциональности. Основным достоинством СРП перед дендримерами (рис. 1б) является относительная простота синтеза, а существенным недостатком - полидисперсная структура [1].

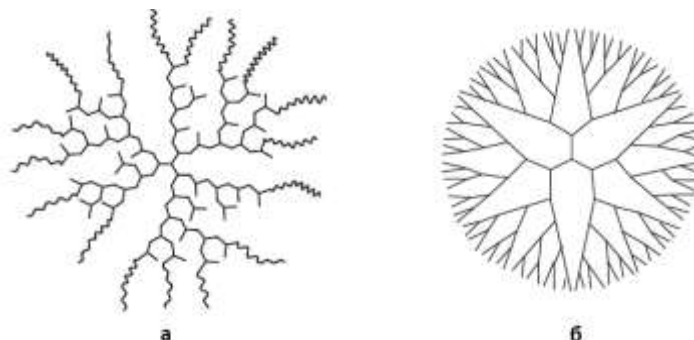


Рис. 1. Схематическое изображение структуры СРП (а) и дендримера (б)

СРП нашли применение в производстве покрытий и смол, где совершенная архитектура макромолекулы приносится в жертву легкости и доступности синтетического метода. Они могут применяться также в качестве добавок к линейным полимерам для улучшения реологических характеристик, текучести и для модификации поверхности [2].

Существует два основных подхода к синтезу СРП. Первый основан на использовании мономера типа AB_x ($x \geq 2$), второй - на использовании пары мономеров типа B_2 и A_y ($y \geq 3$). Использование мономера AB_x позволяет создавать СРП без риска образования сшитой структуры полимера, однако большая часть мономеров такого типа не является коммерчески доступной, что в значительной степени ограничивает крупнотоннажное производство. Напротив, мономеры типа B_2 и A_y являются коммерчески доступными, однако риск образования сшитой структуры СРП при полимеризации значительно выше [3].

Для синтеза СРП используется ряд химических реакций (металл-катализируемые реакции кросс сочетания, реакции нуклеофильного замещения, реакции раскрытия эпоксидных циклов и др. [3]). Одним из перспективных методов синтеза являются реакции циклоприсоединения, поскольку механизм таких превращений позволяет контролировать процесс полимеризации, селективность и достигать хороших выходов. В частности, в работе [4] был предложен новый $A_6 + B_2$ подход к синтезу пиридилфениленовых полимеров, в котором ключевой стадией является реакция Дильса-Альдера.

Список литературы:

1. Voit B., Lederer A. // Chem. Rev. – 2009. – Vol. 109 – P. 5924.
2. Carlmark A., Hawker C., Hult A., Malkoch M. // Chem. Soc. Rev. – 2009. – Vol. 38 – P. 352.
3. Yan D. [et al.]. Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties and Applications – New York, 2011. – P. 13.
4. Kuchkina N., Zinatullina M., Serkova E., Vlasov P., Peregodov A., Shifrina Z., // RSC Adv. - 2015. – Vol. 5 – P. 99510.

Автор: _____

С.А. Рунихина

Основной докладчик: _____

Е.С. Серкова

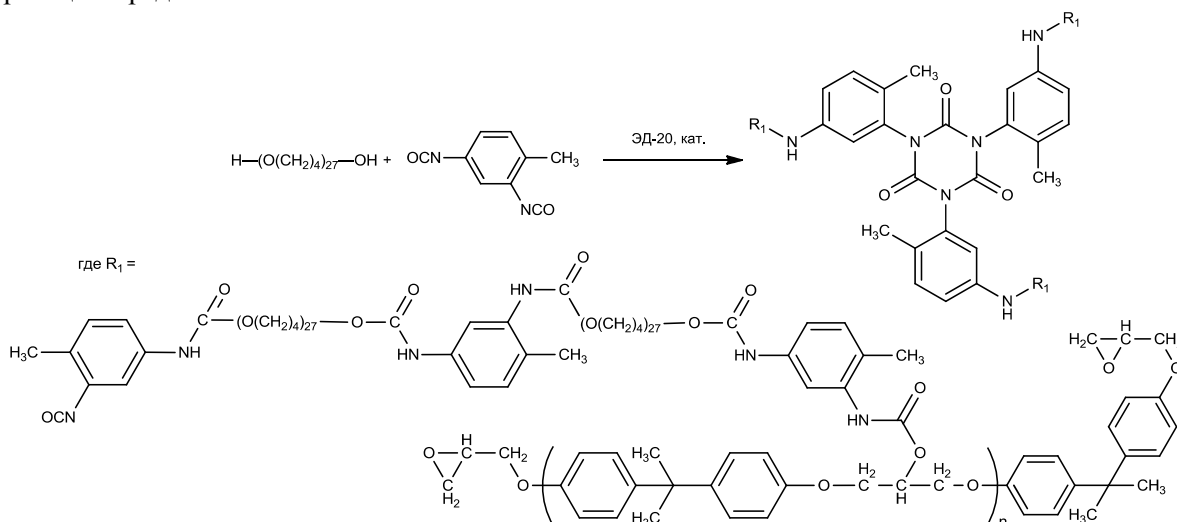
22.03.2016

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГРАДИЕНТНЫХ ПОЛИ(УРЕТАН-ИЗОЦИАНУРАТНЫХ) КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

СТАРОЖИЦКИЙ Михаил Владиславович
аспирант 1-го года очной аспирантуры
лаборатория Полимерных материалов

Градиентные полимерные материалы на основе поли(уретан-изоциануратов), разработанные в лаборатории полимерных материалов, можно получать с модулем упругости в диапазоне от 3-4 МПа до 3000 МПа, сохраняющимся при температурах от -60 до $+140^{\circ}\text{C}$. Однако оставалась возможность изменить структуру полимерных матриц и определить оптимальные условия их получения.

В данной работе были получены образцы композитных материалов градиентного типа. В качестве исходных реагентов использовались полиокситетраметилэтиленгликоль, 2,4-толуиленидиизоцианат, эпоксидная смола ЭД-20, катализатор ДМБА. В общем виде схема реакции представлена ниже:



Определены условия образования полиуретанизоциануратных сеток при термическом структурировании и составы полимерных композиций, дающие возможность при термическом нагреве до 160°C получать связующие, различные по своему химическому строению. Получены образцы композитных материалов градиентного типа, где в качестве наполнителя был использован синтепон. Осуществлен контроль степени завершенности процесса формирования сетки с помощью золь-гель анализа; выход гель-фракции определяли экстракцией в аппарате Сокслетта ацетоном. Установлено, что доля гель-фракции, в различных образцах достигает от 94 до 97%, что может быть связано с практически полным структурированием. Данные об условиях формирования сеток получены с помощью ИКС. Показано, что общая продолжительность процесса составила от 120 до 360 мин, при температуре от 100 до 160°C в зависимости от структуры формирующихся сеток (частая и редкая сетки, соответственно). Изучены прочностные и деформационные свойства образцов композитных материалов, такие как твердость, прочность при изгибе и ударная вязкость. Установлено, что градиентный полимерный материал обладает достаточно высокими значениями прочностных характеристик, а именно удельная вязкость достигает $28,5$ и 44 кДж/м^2 , значения прочности на изгиб 75 и 45 МПа для жесткой и мягкой стороны градиентного материала соответственно. По данным ТМА установлено, что градиентные образцы показывают довольно высокую деформационную устойчивость при температурах вплоть до $280-300^{\circ}\text{C}$.

В результате проведенного исследования показана возможность получения градиентных композитных материалов и определены оптимальные условия их получения.

Автор

М.В. Старожицкий

Руководитель
Второй руководитель

А.А. Аскадский
М.Д. Петунова

ГРАДИЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ЗАДАНЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

ЗЕЛИНСКИЙ Генрих Евгеньевич

аспирант 1-го года / выпускник МИТХТ им. Ломоносова / инженер-исследователь
02.00.08 "Химия элементоорганических соединений", 02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Старожицкого Михаила Владиславовича

Значительным достижением в полимерном материаловедении можно считать теоретически предсказанный и затем успешно осуществленный синтез полимерных материалов на основе полиуретанизоциануратов с регулируемым в широком интервале модулем упругости пределах одного образца и при этом не содержащих границ раздела, слоев и т.д.. Такие соединения приводят к новой перспективной области градиентных полимерных материалов, со свойствами, которые можно плавно менять, как по толщине, так и по длине образца от мягкой резины до жесткого пластика, задавая требуемое распределение модуля упругости. Таким образом, механическое поведение материала во всех его градиентных зонах должно быть упругим, а не вязкоупругим, что придает градиентным материалам высокую прочность, эластичность и износостойкость (рис 1) [1]. Данные свойства, в свою очередь, достигаются за счет специальных структурных узлов (рис 1).

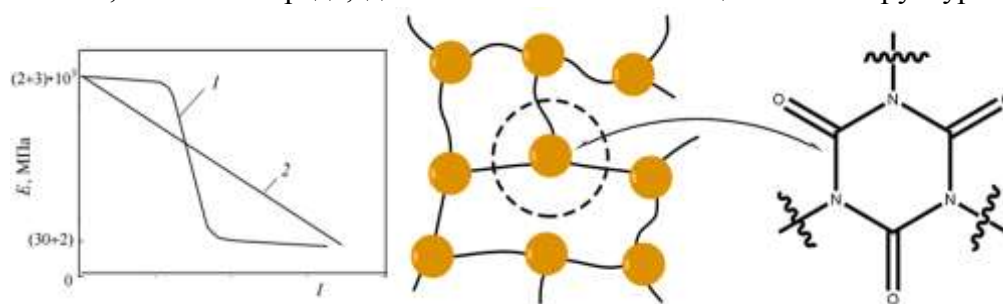


Рис. 1

Однако хорошо известно, что в переходной зоне из стеклообразного в высокоэластическое состояние полимеры наиболее ярко проявляют вязкоупругое механическое поведение. С этим и связана трудность получения градиентных материалов, обладающих упругими, а не вязкоупругими свойствами, в связи с чем встает актуальный вопрос о получении градиентных материалов с заданными физико-механическими свойствами [2].

При детальном рассмотрении свойств градиентных материалов, становится очевидно, что градиентные материалы являются перспективным направлением химии полимеров, которые имеют реальную перспективу использования в медицине, где могут использоваться в качестве имплантов, в обувной промышленности и в бытовой технике в качестве износостойких материалов, а также на промышленных предприятиях в виде вибропоглощающих материалов.

Список литературы:

1. Петунова М.Д., Аскадский А.А., Голенева Л.М., Афоничева О.В., Вассерман Л.А. // Композитный мир. 2010. № 6. С. 34.
2. Петунова М.Д., Дис. ... канд. хим. наук. М., 2011. 143. Петунова М.Д., Аскадский А.А., Езерницкая М.Г., Бабушкина Т.А., Климова Т.П., Коврига О.В. // Высокомолекул. соед. А. 2012. Т. 54 (в печати).

Автор: _____

Г.Е.Зелинский

Основной докладчик: _____

М.В.Старожицкий

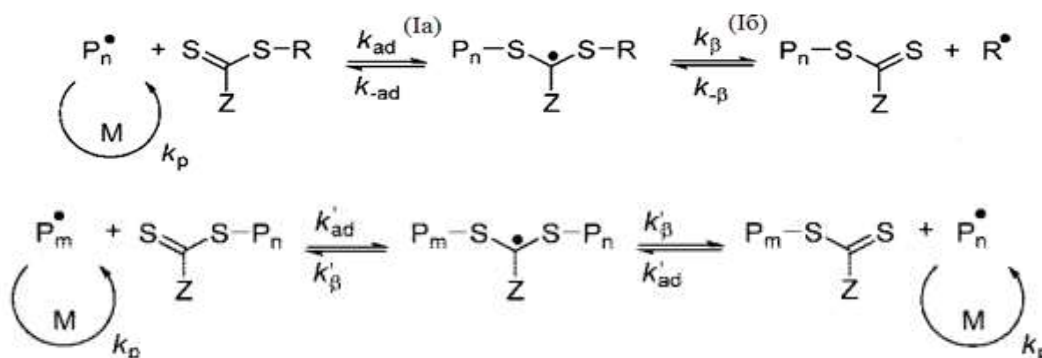
22.03.2016

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

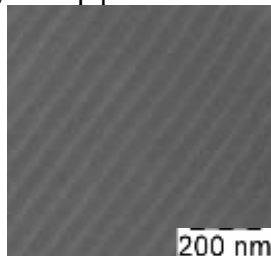
ЧЕКУРОВ Кирилл Евгеньевич
Аспирант 1-го года
лаборатория Физической химии полимеров

Способность блок-сополимеров к микрофазовому расслоению с образованием различных упорядоченных структур с периодом в нанодиапазоне, представляет интерес для создания инновационных наноматериалов и наноустройств для использования в качестве наномембран, нанореакторов и др. В настоящее время достаточно хорошо изучено влияние таких параметров, как молекулярный вес, состав и архитектура блок-сополимеров на их микрофазовое расслоение в растворах и расплавах. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о влиянии полидисперсности отдельных блоков на морфологию пленок из блок-сополимеров.

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



С использованием различных агентов передачи цепи, были получены ПММА-блок-ПСТ-сополимеры разного состава как с узким, так и с широким молекулярно-массовым распределением ПММА-блоков. Морфологию пленок синтезированных образцов ПММА-блок-ПСТ-сополимеров, исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния. Было установлено, что пленки блок-сополимеров эквимольного состава с узким молекулярно-массовым распределением ПММА-блока формируют ламеллярную морфологию с периодом 40 нм.



Автор: _____

К.Е.Чекуров

Руководитель: _____

к.х.н. А.И.Барабанова

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ ПО МЕХАНИЗМУ ПРИСОЕДИНЕНИЯ-ФРАГМЕНТАЦИИ

ЧАМКИН Александр Андреевич

аспирант 1-го года

02.00.08

Содоклад к работе Чекурова Кирилла Евгеньевича

В настоящее время основная часть промышленной полимерной продукции синтезируется методом радикальной полимеризации ввиду высокой скорости и простоты процесса, однако высокая активность радикалов не позволяет контролировать характеристики производимых полимеров и классическая радикальная полимеризация практически исчерпала себя в плане возможностей получения новых материалов. Существенным прорывом стало открытие контролируемой (псевдоживой) радикальной полимеризации (КРП), позволяющей получать полимеры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками и структурой в условиях радикального процесса.

Одним из типов КРП является полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации. Основное отличие от классического процесса заключается в наличии стадии ОПЦ (схема 1). Макрорадикал **1**, помимо присоединения молекул мономера и роста, взаимодействует с полимерным ОПЦ-агентом **2**, что приводит к образованию радикального аддукта **3**, способного к дальнейшей фрагментации до макрорадикалов **1** или **4**. Высокая скорость данной вырожденной передачи цепи приводит к равной вероятности роста всех макрорадикалов, линейному увеличению длин цепей с ростом конверсии и низкой полидисперсности продукта [1].

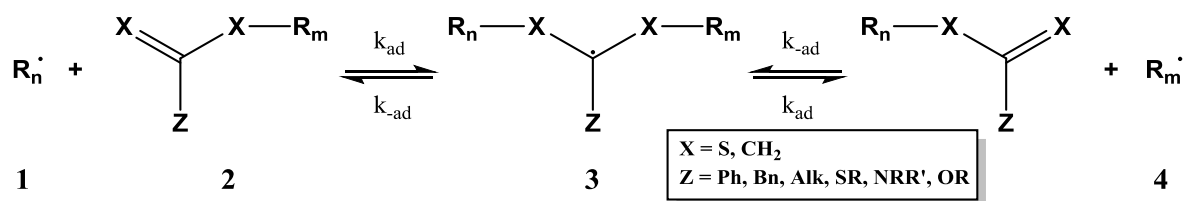


Схема 1. Стадия вырожденной обратимой передачи цепи.

Дизайн ОПЦ-агента весьма важен для осуществления контроля за процессом. Двойная связь C=X должна быть реакционноспособной для быстрого образования радикального аддукта **3**. Z-группа должна задавать равновесие стадии ОПЦ, поддерживающее концентрацию макрорадикалов достаточно низкой для подавления квадратичного обрыва цепи, но достаточно высокой для поддержания приемлемой скорости полимеризации [2].

Достоинствами ОПЦ-полимеризации являются возможность получения продуктов с различной структурой (блок-сополимеры, звездообразные полимеры) и низкой полидисперсностью ($M_w/M_n < 1.4$), вкпе с широким кругом подходящих растворителей, мономеров, их функциональных групп, а также широкого температурного диапазона процесса (от 20°C до 180°C). Недостатками данного вида КРП являются сложность синтеза ОПЦ-агентов, а также возможное выщелачивание концевых групп полимеров [1].

Список литературы:

1. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Second Update // Australian Journal of Chemistry. – 2009. – Vol. 62. – P. 1402-1472.
2. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis // Polymer. – 2008. – Vol. 49. – P. 1079-1131.

Автор: _____

А.А.Чамкин

Основной докладчик: _____

К.Е.Чекуров

11.03.2016

*Секция
«Органическая и биоорганическая
химия»*

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ В РЯДУ СТИРИЛАЗИНОВ

АЛИЕВ Теймур Мовланович

аспирант 4-го года

лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

Сопряженные гетарилфенилэтены – гетероциклические аналоги стильбена – известны своей способностью претерпевать химические превращения при облучении светом. Как и для стильбенов, для них характерны следующие фотореакции: *E-Z*-изомеризация, [2+2]-фотоциклоприсоединение, электроциклизация. Продукты фотореакций, могут быть использованы для создания органических полупроводников (в OLED и OFET), фотогальванических элементов, лекарственных средств (противораковых, антибактериальных, фунгицидных), фотохромных материалов и фотосшиваемых полимеров.

В данной работе были синтезированы и исследованы стирилазины с *o*-положением атома азота гетероцикла к стириловому фрагменту. В зависимости от типа наблюдаемых фотопревращений можно выделить несколько направлений исследования.

1. Изучение влияния заместителей в фенильном фрагменте на протекание фотореакций.

Для изучения влияния природы заместителей в фенильном фрагменте нами были синтезированы следующие замещенные 2-стирилхинолины **1a-f** (рис. 1). Было показано, что фотолиз ацетонитрильных растворов **1a-f** фильтрованным светом ртутной лампы ($\lambda=313$ или 365 нм) приводит к фотостационарной смеси *E*- и *Z*-изомеров.

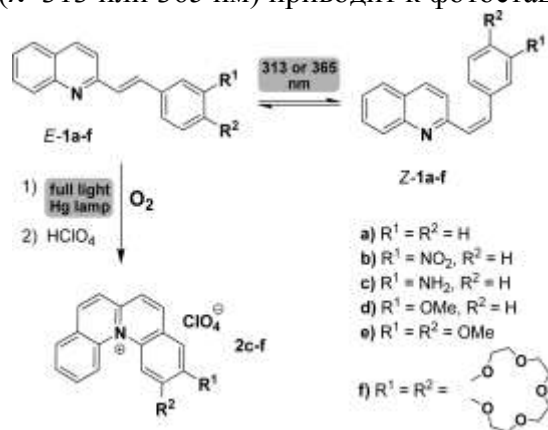


Рис. 1.

Облучение растворов соединений **1a-f** нефильтрованным светом ртутной лампы приводит к более сложным результатам: незамещенный и нитрозамещенный стирилхинолины **1a-b** подвергаются фотодеструкции, в то время как для остальных производных наблюдается протекание электроциклической реакции с образованием полициклических продуктов **2c-f**. Гетероароматические катионы **2c-f** были выделены в виде перхлоратов, и их строение было подтверждено данными ЯМР-спектроскопии. Стоит отметить, что, несмотря

на возможность образования как новой С-С-связи, так и С-N-связи, во всех случаях наблюдалось образование исключительно С-N-связи.

2. [2+2]-фотоциклоприсоединение в ряду стирилазинов.

В последнее время производные циклобутана привлекают внимание ученых из-за широкого спектра возможного применения их как в биологических, так и в технологических целях. Было обнаружено, что циклобутановый фрагмент входит в состав большого количества природных алкалоидов, проявляющих противомикробную, антибактериальную и противоопухолевую активность.

Основным методом синтеза циклобутанов является реакция [2+2]-циклоприсоединения. Данный подход позволяет получать тетразамещенные циклобутаны с приемлемыми выходами. Нами был предложен способ предорганизации двух реагирующих молекул, содержащих 15-краун-5 эфирный фрагмент, путем образования сэндвичевых комплексов с ионами бария (Схема 1). Фотолиз ацетонитрильных растворов ($\lambda=365$ нм) комплексов соединений с ионами бария (2:1) приводил к аддуктам **4a-c**, в то время как в отсутствие бария наблюдалось лишь образование *Z*-изомеров.

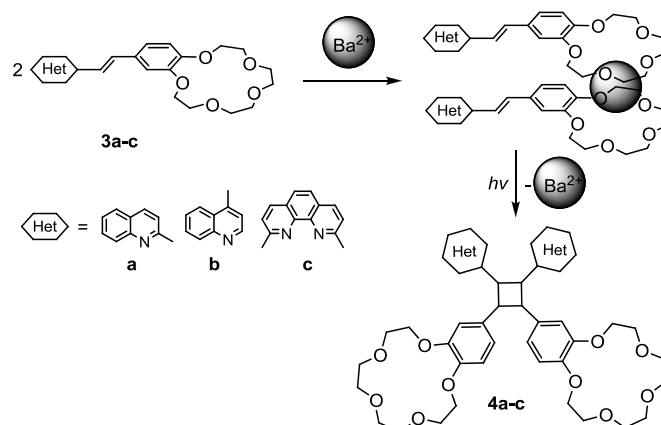


Схема 1.

3. Фотоциклизация моно- и бис-стирилазинов. С целью установления зависимости эффективности фотоциклизации от строения гетероароматического ядра, нами был осуществлен синтез серии диметоксистирил-замещенных азинов **5a-f**. Растворы полученных соединений были подвержены облучению светом ртутной лампы (схема 2). В результате фотолиза водных и ацетонитрильных растворов моностирилазинов были получены и выделены в виде перхлоратов гетероциклические катионы **6a,d-f**. Стоит отметить, что эффективность циклизации в воде была выше. Кроме того, было обнаружено, что на выход продукта влияет длина волны облучения.

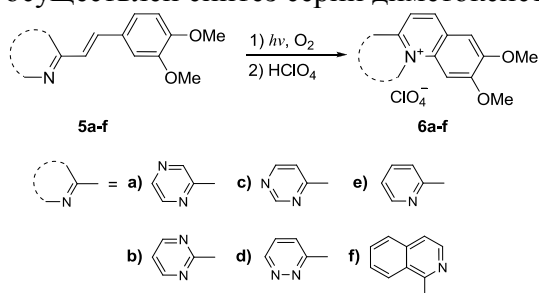


Схема 2.

Серия бис-стирилазинов с ди-*o*-расположением атомов азота и стириловых фрагментов **7a-c** была синтезирована для изучения возможности образования двухзарядных катионов (рис. 2). Из-за теоретической возможности образования смеси продуктов моно- и бис-циклизации, а так же смеси различных комбинаций изомеров (*EE*-, *ZZ*-, *EZ*-), анализ реакционной смеси затруднен, и требуется дополнительная оптимизация фотолиза и обработки результатов.

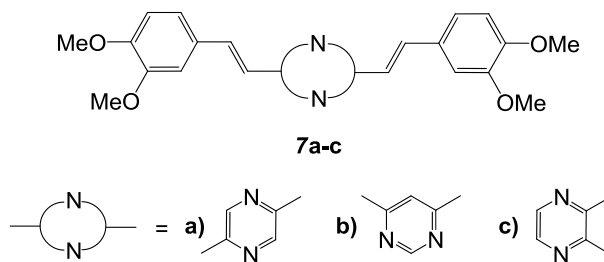


Рис. 2.

Соединения **6a,d-f** обладают характеристическими особенностями ДНК-интеркаляторов, а именно плоской структурой и делокализованным положительным зарядом. Поэтому методами оптической и КД-спектроскопии нами было определены константы и установлены модели связывания лигандов с двухцепочечной ДНК тимуса теленка. Полученные константы связывания коррелируют с величинами, указанными в литературе для подобного класса соединений.

Список публикаций:

1. E.Gulakova, D.Berdnikova, Ts. Aliyev, Yu. Fedorov, I. Godovikov and O. Fedorova. J. Org. Chem., 2014, 79 (12), pp 5533–5537.
2. D. Berdnikova, Ts. Aliyev, Th. Paululat, Yu. Fedorov, O. Fedorova and H. Ihmels. Chem. Commun., 2015, 51, pp. 4906-4909.

Автор: _____

Т.М.Алиев

Руководители: _____

д.х.н., проф. Федорова О.А.
д.х.н., в.н.с. Федоров Ю.В.
18.02.2016

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ АМИНОВ С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

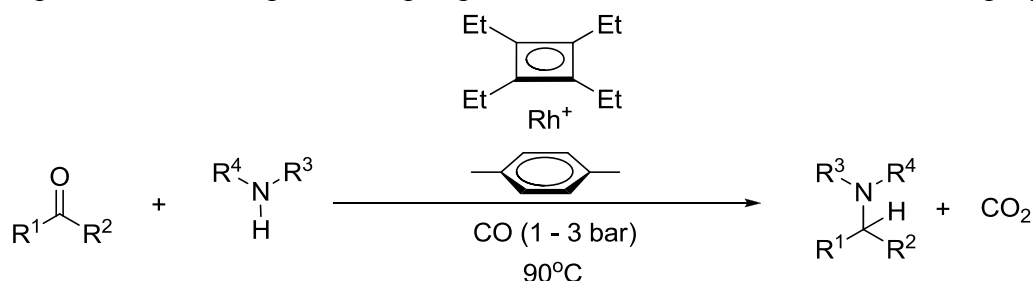
АФАНАСЬЕВ Олег Ильич

аспирант 2-го года

группа Эффективного катализа ИНЭОС РАН

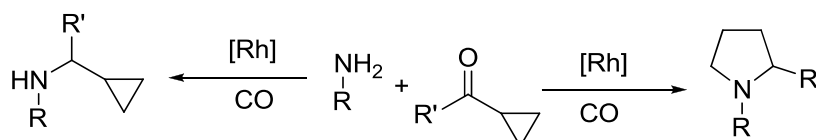
Восстановительное аминирование – удобный синтетический метод, позволяющий получать сложные азот-содержащие соединения из доступных исходных веществ. Наиболее часто используемыми восстановителями в реакции восстановительного аминирования являются водород или гидриды. Они обладают высокой стоимостью, низкой селективностью и приводят побочному восстановлению других частей молекулы. Таким образом, актуальна задача поиска новых доступных восстановительных систем, толерантных к широкому диапазону функциональных групп.

В данной работе мы предлагаем новый способ восстановительного аминирования, не подразумевающий использования внешнего источника водорода. В качестве восстановителя мы используем монооксид углерода при катализе циклобутаденильным комплексом родия. Реакция проходит при сравнительно низком давлении и температуре:



Мы показали очень высокую селективность данного процесса. В данных условиях не затрагиваются стандартные защитные группы, нитро- и цианогруппа, связь N-Bn, Ar-Br и другие. Данная восстановительная система является значительно более эффективной, чем многие стандартные восстановители. По селективности она превосходит NaBH_4 , LiAlH_4 , H_2 на различных катализаторах и даже такой мягкий агент, как NaBH_3CN . Таким образом, разработанная нами реакция является одним из наиболее селективных и мягких методов прямого восстановительного аминирования.

В процессе работы была обнаружена дихотомия реакции аминов с циклопропилкетонами: наблюдается как образование ожидаемого продукта восстановительного аминирования, так и новая реакция получения пирролидинов из циклопропилкетонов:



Мы подобрали оптимальные условия для протекания обеих реакций, что позволяет управлять соотношением продуктов и дает удобный метод синтеза сложных замещенных пирролидинов.

Автор

О.И. Афанасьев

Руководитель

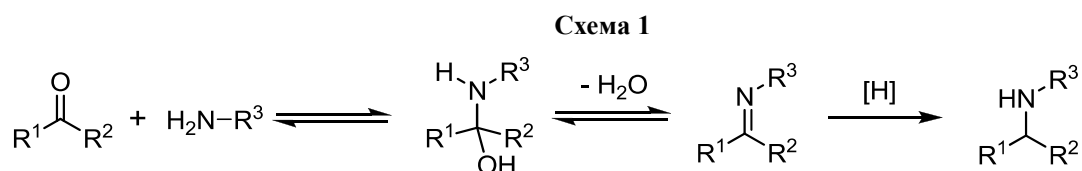
Д.А. Чусов
18.02.2016

РЕАКЦИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СИНТЕЗА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

ЛЕБЕДЕВА Анна Юрьевна
аспирант 2-го года
02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Афанасьева Олега Ильича

Реакция восстановительного аминирования представляет собой эффективный метод синтеза первичных, вторичных или третичных аминов из карбонильных соединений [1]. Обычно реакция проходит в две стадии: образование иминиевого интермедиата (основания Шиффа, в случае, когда в реакцию вступает аммиак или первичный амин, или иминиевой соли, если в реакцию вступает вторичный амин) и его последующее восстановление (схема 1).



Выход целевого продукта в первую очередь зависит от природы восстановителя, мольного соотношения карбонильного соединения с амином, и структуры исходных соединений. Поэтому важной задачей является подбор селективного восстановителя, быстро реагирующего с имином, и не реагирующего (или медленно реагирующего) с карбонильной и другими функциональными группами [2].

Наиболее сильным и наименее селективным восстановителем является молекулярный водород на гетерогенном катализаторе (палладиевые, платиновые или никелевые катализаторы). Это прямой, экологически чистый метод, однако он несовместим с такими функциональными группами как нитро, циано и С-С кратными связями. Более селективными являются гидридные восстановители, наилучшими среди которых являются $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ и NaBH_3CN [3]. Так же существует высокоэффективная и мягкая система для восстановительного аминирования с использованием $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ и NaBH_4 .

Восстановительное аминирование широко применяется в промышленности для синтеза различных аминов, а так же является одной из самых востребованных реакций для получения целого ряда биологически активных аминов в фармацевтической химии [4].

В данном содокладе будут представлены примеры использования реакции восстановительного аминирования для синтеза лекарственных препаратов.

Список литературы:

1. El-Shazly M.M. Doctoral dissertation. Jacobs University, Bremen, Germany, **2009**, 1-156.
2. Henkel T., Brunne R.M., Mueller H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 643-647.
3. Abdel-Majid A.F., Carson K.G., Harris B.D. *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 3849-3862.
4. Roughley S.D., Jordan A.M. *J. Med. Chem.*, **2011**, 54 (10), 3451-3479

Автор: _____

А.Ю. Лебедева

Основной докладчик: _____

О.И. Афанасьев

22.03.2016

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИЙ ПОРФИРИН – ПЕРФТОРУГЛЕРОД В ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА

БЕЛЯЕВА *Елизавета Викторовна*

аспирант 3-го года

лаборатория Физиологически активных фторорганических соединений

Фотодинамическая терапия (ФДТ) является одним из наиболее динамично развивающихся методов лечения рака. Гибель раковых клеток происходит под действием активных форм кислорода, генерируемых фотосенсибилизатором при облучении «красным» светом. К настоящему времени исследовано множество разнообразных фотосенсибилизаторов (большинство из них – соединения порфиринового ряда) и способов доставки препарата (липосомы, полимерные наноконтейнеры, эмульсии, магнитные наночастицы и т.д.). Меньшее внимание уделялось такому аспекту ФДТ как недостаток основного цитотоксического агента – кислорода. Раковые клетки характеризуются ускоренным метаболизмом, приводящим к постоянной нехватке питательных веществ и кислорода, что снижает эффективность ФДТ.

Одним из способов решения данной проблемы является создание композиции на основе перфторуглеродных эмульсий, выполняющих функции доставки фотосенсибилизатора и переноса кислорода. Такие эмульсии представляют собой наноразмерные капли перфторуглерода в воде, стабилизированные различными поверхностно-активными веществами. К настоящему времени существует лишь несколько примеров композиций такого типа, где фотосенсибилизатор находится или в водной фазе или на поверхности частиц эмульсии. В предложенной нами композиции фотосенсибилизатор находится во фторуглеродной фазе.

Ранее нами был описан синтез ряда перфторалкил-замещенных порфиринов и показана способность нескольких из них к генерации активных форм кислорода и цитотоксическому воздействию на раковые клетки. В продолжение этой работы был изучен более широкий ряд соединений и по фотохимическим и биологическим показателям отобраны для дальнейших исследований наиболее перспективные фотосенсибилизаторы. Для приготовления эмульсии с выбранными соединениями за основу был взят состав препарата «Перфторан», разрешенного для клинических испытаний на человеке.

Испытания на линии раковых клеток человека НСТ116 (аденокарцинома толстой кишки) показали, что при облучении лазером с длиной волны 635 нм фотосенсибилизаторы в составе эмульсии вызывают более выраженную гибель раковых клеток, чем без эмульсии. В отсутствие облучения токсичность таких эмульсий не наблюдалась. Полученные данные позволяют сделать вывод о потенциальной пригодности таких композиций в качестве противоопухолевых препаратов.

Список публикаций

- [1] Belyaeva E.V., Sigan A.L., Gervits L.L., Chkanikov N.D. X. *German-Russian-Ukrainian Symposium on Fluorine Chemistry*, Berlin, **2014**, November 26-28, P.19.
- [2] Belyaeva E.V., Sigan A.L., Druzhinina I.E., Ikonnikov N.S., Chkanikov N.D. *Fluorine Notes*, **2015**, 5 (102).

Автор

Е.В. Беляева

Руководитель

Н.Д. Чкаников
18.02.2016

СИНТЕЗ ХЛОРИНОВ И БАКТЕРОХЛОРИНОВ

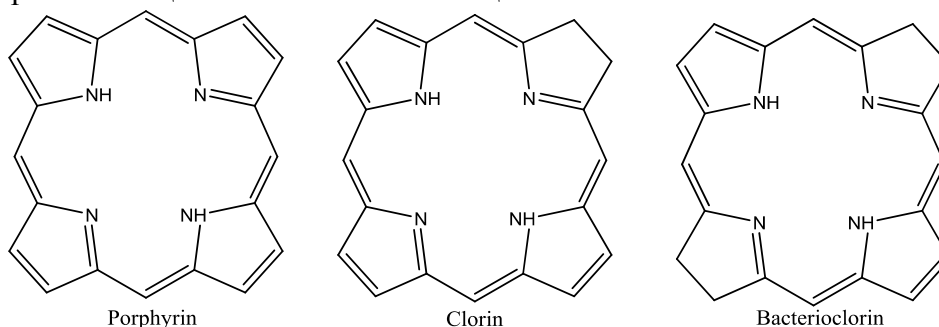
МИЛОСЕРДОВ Андрей Михайлович

аспирант 1-го года

02.00.08 “Химия элементоорганических соединений”

Содоклад к работе Беляевой Елизаветы Викторовны

Хлорины представляют из себя 18 -электронные ароматические тетрапирролы, формально полученные из порфиринов насыщением периферического двойной связи. Бактериохлорины имеют два насыщенных двойные связи в противоположном положении по отношению к друг к другу. Оба эти гидропорфирина являются ароматическими и во многом похожи по свойствам на порфирины. Они отличаются от родительских порфиринов в некоторых физико-химических свойств, таких как: поглощая свет в красной области спектра и имеющих более низкий потенциал окисления.



Одной из перспективных областей применений хлоринов и бактериохлоринов является фотодинамическая терапия (ФДТ); способ применения видимого или ультрафиолетового света в сочетании с фотосенсибилизирующим агентом, чтобы индуцировать фототоксический реакции, что приводит к повреждению или гибели клеток.

Существует 4 основных способа получения хлоринов и бактериохлоринов: восстановление двойной связи в порфиринах, окисление двойной связи в порфиринах, присоединение по двойной связи в порфиринах (реакции циклоприсоединения), синтез целевого соединения из пирролов и других веществ. Для восстановления порфиринов до хлоринов и бактериохлоринов используются каталитическое гидрирование, обработку металлами в спиртовой среде, реакцию с гидридами или литийорганическими соединениями, реакцию с диимидом, образующегося из пара-тозилгидразида. Для окисления порфиринов используют обработку тетраокисью осмия. Другой способ получения хлоринов и бактериохлоринов связан с обработкой порфирина метиловым эфиром диазоуксусной кислоты с циклоприсоединением карбена по двойной связи. Бактериохлорины и хлорины могут образовываться в ходе реакции Дильса-Альдера и реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Похожую реакцию из себя представляет внутримолекулярная циклизация Ni комплекса бис-(винилформил) порфирина.

Список литературы:

1. Kleber T. de Oliveiraa, Patrícia B. Momoa, Francisco F. de Assisa, Marco A.B. Ferreiraa and Timothy J. Brocksom, *Current Organic Synthesis*, **2014**, 11, 42-58
2. Micha Galezowski and Daniel T. Gryko, *Current Organic Chemistry*, **2007**, 11, 1310-1338
3. А.Ф. Миронов, М.А. Грин, «Вестник МИТХТ», **2006**, 4, 5-28
4. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука. – **1985**. – 333 с.

Автор: _____

А.М. Милосердов

Основной докладчик: _____

Е.В. Беляева

22.03.2016

РАЗРАБОТКА НОВЫХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХЕЛАТОРОВ ДЛЯ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И РАДИОНУКЛИДОВ

ЗУБЕНКО Анастасия Дмитриевна

аспирант 1-го года

лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

Одним из видов современных противораковых средств являются радиофармпрепараты, которые представляют собой сложную систему, состоящую из комплекса катиона радиоактивного изотопа металла с лигандом, соединенным с биологической молекулой-транспортером, селективно доставляющий препарат внутрь раковой клетки. Основное внимание наших исследований направлено на разработку бифункциональных хелаторов, которые отвечают за связывание и удерживание радионуклида. Такие агенты имеют в своей структуре два функциональных фрагмента, один из них отвечает за координацию катиона металла, другой за ковалентное связывание с биомолекулой. Высокие требования к хелаторам приводят к тому, что только ограниченный их круг используется.

Поэтому целью нашей работы является разработка новых бифункциональных хелаторов для катионов тяжелых металлов и радионуклидов. В наших исследованиях мы развиваем стратегию получения хелаторов, аналогов клинически используемого азакраун-эфира DOTA (1,4,7,10-тетраазациклодекан-1,4,7,10-тетрауксусная кислота), имеющих в своем составе фрагмент пиридина. Предлагаемые структуры обеспечивают ряд преимуществ, таких как жесткость структуры, возможность варьирования размера полости, количества и типа дополнительных хелатных групп и введения функциональных групп для ковалентного связывания с биомолекулой. В рамках настоящего исследования были поставлены следующие задачи: получение новых азакраун-соединений и их хелатных производных, оптимизация методик синтеза и исследование их комплексообразующих свойств в зависимости от структуры.

Для синтеза азакраун-эфиров были использованы два метода макроциклизации, основанные на алкилировании 2,6-ди(хлорметил) пиридином и ацилировании диметилловым эфиром пиридиндикарбоновой-2,6-кислоты терминальных полиаминов (Рис. 1). В результате оптимизации методик был получен ряд пиридиназакраун-соединений с достаточно высокими выходами и выявлены достоинства и недостатки каждого из методов. По реакции N-алкилирования были получены производные двух азакраун-эфиров с различными по природе хелатирующими группами: карбоксильными и пиридиновыми.

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

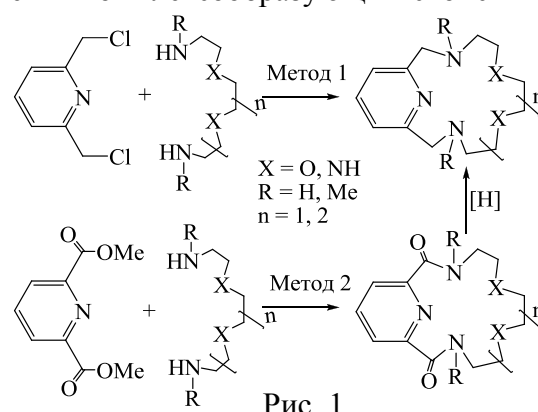


Рис. 1

Автор

А.Д. Зубенко

Руководитель

О.А. Федорова
18.02.2016

МОДУЛЬНЫЕ НАНОТРАНСПОРТЕРЫ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ РАДИОНУКЛИДОВ В РАКОВЫЕ КЛЕТКИ

ОСИПОВА Елена Сергеевна

аспирант 2-го года

02.00.08. “Химия элементоорганических соединений”

Содоклад к работе Зубенко Анастасии Дмитриевны

Использование современных методов лекарственной терапии злокачественных образований, таких как химиотерапия, радиотерапия и фотодинамическая терапия, влечет за собой серьезные побочные эффекты для нормальных клеток, вызванных высокой токсичностью применяемых средств. Такая токсичность обуславливается недостаточностью или же вовсе отсутствием селективного воздействия на раковые клетки, у которых есть множество общих свойств со здоровыми клетками. Практически все широко используемые в настоящее время противораковые лекарственные средства интенсивно воздействуют не только на опухолевые клетки, но и на другие клетки. Одним из наиболее развивающихся подходов для лечения рака является радионуклидная терапия. Известно, что наиболее чувствительной областью для радионуклидов (эмиттеров α -частиц) является клеточное ядро. Таким образом, необходима адресная доставка радионуклида в ядро клетки для снижения цитотоксического эффекта излучателя α -частиц на окружающие здоровые ткани.

Решить эту проблему можно, используя специальные модульные транспортеры, способные распознать клетку-мишень, попасть внутрь нее, а затем направленно доставить лекарственное средство в ядро. Транспортеры обладают следующими модулями: 1) интернализуемым лигандным модулем, 2) эндосомолитическим модулем, 3) модулем с последовательностью ядерной локализации (ПЯЛ) 4) и модулем-носителем. В данном литературном исследовании будет обсуждаться механизм проникновения нанотранспортера в клетку-мишень, а также будут продемонстрированы примеры повышения эффективности (увеличение цитотоксичности) радионуклидов, переносимых модульными транспортерами.

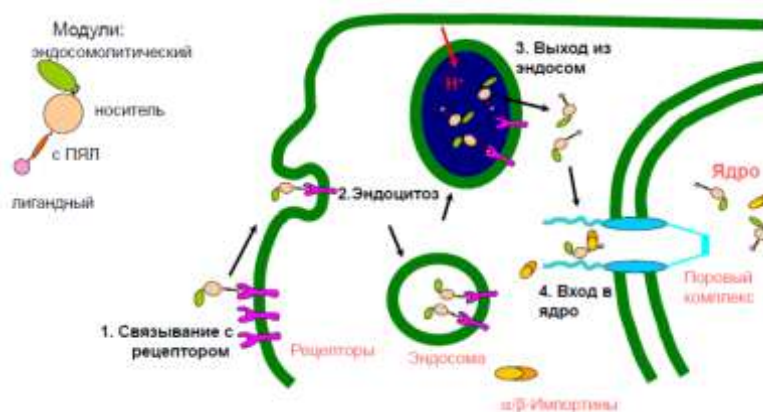


Схема строения модульных нанотранспортеров и этапов его проникновения в клетку-мишень.

Список литературы:

1. Соболев А.С., *Вестник РАН*, **2013**, 83, 685-697.
2. Соболев А.С., Розенкранц А.А., Проблемы регуляции в биологических системах, **2006**, 104-130.
3. Slastnikova T.A., Rosenkranz A.A., Gulak P.V. *Int. J. Nanomedicine*, **2012**, 7, 467-482.

Автор:

Е.С.Осипова

Основной докладчик:

А.Д.Зубенко

22.03.2016

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СТРОЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ГРИБОВ

НОВИКОВ Виктор Игоревич

аспирант 1-го года обучения

лаборатория Физиологически активных биополимеров

Поиск и изучение новых биологически активных веществ продолжает в наше время оставаться актуальной задачей современной химии. Особое внимание уделяется веществам природного происхождения, а среди них - получаемых из растений и грибов. В настоящее время грибам уделяется значительное внимание в странах Юго-Восточной Азии как источникам выделения высокоэффективных биологически активных веществ полифункционального действия. Например, из грибов были выделены полисахариды (лентинан) на основе которого созданы лекарственные препараты, которые широко используют в медицине, в частности в онкологии. В этом аспекте значительный интерес вызывает новая группа биорегуляторов - мембранотропных гомеостатических тканеспецифических биорегуляторов (МГТБ), которые были обнаружены ранее во многих тканях млекопитающих, растений, а также в культуральной среде микромицелия *Fusarium s.* МГТБ локализованы внеклеточно, имеют сложное строение. В их состав входят пептиды, белки, углеводы и липиды. Однако показано, что биологическая активность соответствует пептидно-белковой компоненте биорегуляторов. Взаимодействие пептидов с белками, которые модулируют их биологическое действие (белки-модуляторы), осуществляется по механизму, опосредованному ионами кальция. Эта компонента содержит небольшие пептиды (мол. масса до 6000 Да) и белки, в МГТБ тканей млекопитающих представленных различными формами альбумина сыворотки крови. Для некоторых МГТБ животного и растительного происхождения удалось идентифицировать пептиды, входящие в состав МГТБ. Они представляли собою продукты протеолиза изученных ферментов и адгезивных белков межклеточного пространства тканей. МГТБ проявляют своеобразные физико-химические свойства: в растворах они присутствуют в виде крупных наноразмерных частиц, они не изменяют своей биологической активности при воздействии ряда факторов – температуры, изменение ионного состава раствора, действия хелатов, протеаз. МГТБ оказывают влияние на ход и направленность всех основных биологических процессов, протекающих в организме. Они стимулируют восстановление и регенерацию в повреждённых (травмированных) тканях. Установлено, что такая способность МГТБ стимулировать репаративные процессы обусловлена активированием клеточных источников регенерации в тканях (в том числе, стволовых клеток). Таким образом, МГТБ представляет собой ранее не изученную надмолекулярную структуру межклеточного пространства различных тканей животных и растений, которая участвует в передаче и распространении по ткани регуляторного сигнала. В связи с этим поиск МГТБ-подобных биологически активных веществ представляется весьма актуальным. Применяв экспериментальный подход, ранее разработанный для получения и исследования МГТБ, в экстрактах грибов шиитаке (*lentinula edodes*), весёлка (*phallus impudicus*), агарик бразильский (*agaricus brasiliensis*), эноки (*flammulina velutipes*) были обнаружены вещества, проявляющие свойственную МГТБ мембранотропную активность. Эти данные позволяют предположить присутствие биорегуляторов данной группы в исследуемых видах грибов.

Автор

В.И. Новиков

Руководитель

И.А. Ямсков
18.02.2016

АКТУАЛЬНОСТЬ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВЫХ БИОРЕГУЛЯТОРОВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

ПАРШИНА Мария Сергеевна
инженер-исследователь

Содоклад к работе Новикова Виктора Игоревича

Изучение молекулярных механизмов, лежащих в основе процессов "узнавания" и взаимодействия клеток в тканях, до сих пор остается одним из наиболее актуальных в современной биологии. Это связано, в первую очередь, с тем, что на начальных этапах развития практически любой патологии (не зависимо от этиологии) наблюдаются значительные изменения в целостности межклеточных контактных взаимодействий. Одним из методов, отвечающих этому принципу, является биопсия – определение нарушения в организации и структуре ткани для постановки диагноза. В настоящее время установлено, что в межклеточном пространстве тканей находятся белки, в основном, гликопротеины, а также полисахариды, которые отвечают за установление и поддержание межклеточных взаимодействий. Эти молекулы, в свою очередь, взаимодействуют друг и другом, образуя надмолекулярные структуры, имеющие определенную архитектуру, которая определяет их функционирование. Установлено, что некоторые ионы металлов, а также вещества, выделенные из растений и грибов могут позитивно влиять на надмолекулярные структуры межклеточного пространства тканей, поддерживая их архитектуру и обеспечивая функцию. К таким веществам относятся, например, полисахариды, обнаруженные в грибах (лентинан) и других природных источниках. В этом аспекте также интерес вызывают мембранотропные гомеостатические тканеспецифические биорегуляторы, которые обнаружены в тканях животных, растений. Эти биорегуляторы влияют на основные биологические процессы: адгезию, миграцию, пролиферацию, дифференцировку и апоптоз клеток. Они представляют собой наноразмерные структуры, локализованные внеклеточно в тканях, основу которых составляют пептидно-белковые комплексы, включающие липиды и углеводы. В работе В.И Новикова осуществлен поиск биорегуляторов данной группы с целью изучения их состава, структуры, физико-химических свойств и биологического действия.

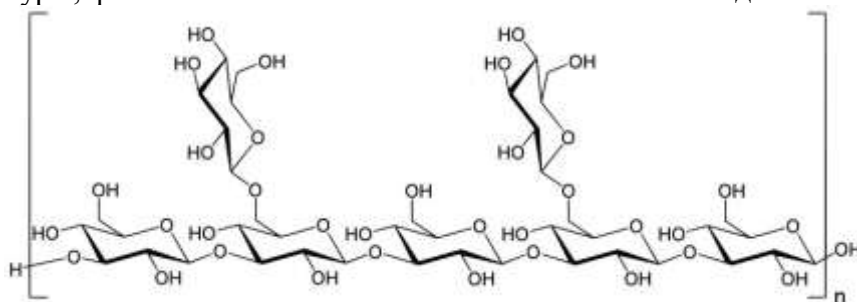


Рис. 1. Структура полисахарида, выделенного из гриба *Lentinula edodes*, который проявляет противоопухолевое действие

Список литературы:

1. Faiydw M.G., Patade G.E. *J. Ceffl Bfol.*, **1963**, v. 17, p. 375-412.
2. Boyer B., Thiery J.P. *J. Membran biol.*, **1989**, v. 112, p. 97—108.
3. Anderson H. *Experientia*, **1990**, v.46, p. 2—13

Автор: _____

М.С.Паршина

Основной докладчик: _____

В.И.Новиков

11.03.16

КИСЛОТЫ БРЁНСТЕДА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ УТИЛИЗАЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

РУЛЕВ Юрий Александрович

аспирант 3 года

лаборатория Асимметрического катализа

Хорошо известно, что в настоящий момент остро стоит проблема утилизации диоксида углерода. Один из вариантов решения данной проблемы – использование углекислого газа как источника углерода в органических реакциях, например, в синтезе карбоновых кислот, лактонов, поликарбонатов и циклических карбонатов. Последний класс соединений наиболее интересен и имеет широкую область применения: от «зеленых» аналогов полярных апротонных растворителей до интермедиатов при синтезе различных коммерчески важных веществ.

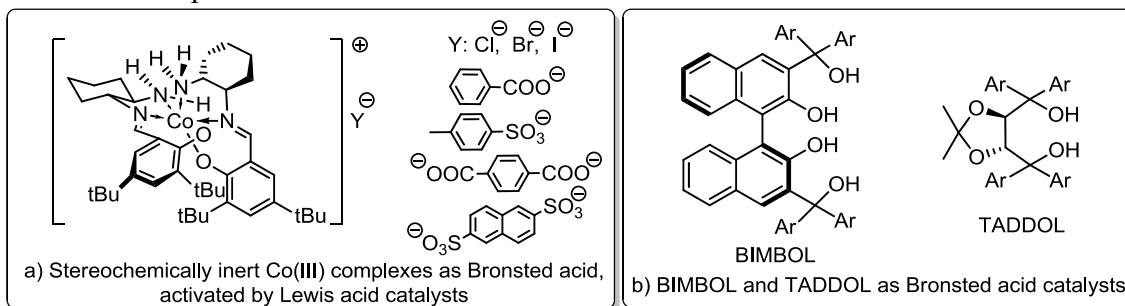


Рис. 1. Каталитические системы, использовавшиеся в данной работе.

На текущий момент существует значительное количество каталитических систем, применяющихся для синтеза циклических карбонатов. Эти системы относятся либо к различным металлокомплексам [1], либо к органокализаторам, таким как фосфониевые и аммониевые соли, спирты и фенолы.

В рамках данной работы мы предлагаем два новых класса катализаторов для синтеза циклических карбонатов. Первый класс каталитических систем - стереохимически инертные комплексы кобальта(III) (Рис 1а) [2]. В данных катализаторах металл непосредственно не принимает участия в реакции. Его роль заключается в увеличении кислотности протонов NH групп и повышении общей стабильности системы. Кроме того, на примере данных каталитических систем легко изучать влияние нуклеофильных противоионов на ход данной реакции.

Второй класс систем - полиолы на основе структур BIMBOLa и TADDOLa (Рис. 1b). В рамках данного проекта было проведено исследование зависимости активности катализатора от кислотности протонов гидроксильных групп, а также были предприняты попытки создания бифункциональных однокомпонентных систем, исключающие необходимость использования со-катализатора для проведения реакции.

Список публикаций

- [1] Rulev Y.A., Z. Gugkaeva, Maleev V.I., North M., Belokon Y.N. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2015**, *11*, 1614–1623.
- [2] Rulev Y.A., Larionov V.A., Lokutova A.V., Moskalenko M.A., Lependina O.L., Maleev V.I., North M., Belokon Y.N. *ChemSusChem*, **2016**, *9*, 216–222.

Автор

Ю.А.Рулев

Руководитель

Ю.Н.Белоконь

18.02.16

ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ ИЗ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И ЭПОКСИДОВ

ЗАХАРКО Марина Александровна

аспирант 2-го года

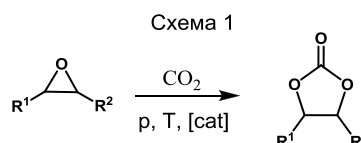
02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Рулева Юрия Александровича

Углекислый газ является доступным и возобновляемым сырьем для синтеза широкого ряда практически значимых химических соединений. В то же время его утилизация – одна из важнейших экологических проблем современного мира [1]. Одна из областей применения CO_2 в промышленности – это синтез циклических карбонатов по реакции циклоприсоединения углекислого газа к эпоксидам (схема 1).

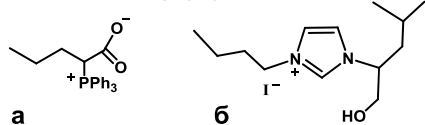
Циклические карбонаты широко применяются в качестве органических растворителей, электролитов в литий-ионных аккумуляторах, реагентов для синтеза полимеров. Однако для использования CO_2 в качестве реагента необходимо создание жестких условий реакции: повышенной температуры и давления, так как молекула углекислого газа термодинамически устойчива и инертна. Поэтому разработка эффективных катализаторов, позволяющих синтезировать циклические карбонаты различного строения в мягких условиях с возможностью многократной регенерации, является актуальной задачей каталитической химии.

На сегодняшний день известно множество катализаторов, позволяющих проводить синтез циклокарбонатов при комнатной температуре. Чаще всего они представляют собой галогенид металла (как кислоту Льюиса для активации эпоксида) и сокатализатор (нуклеофил). Однако привлекательной альтернативой, позволяющей снизить стоимость и токсичность процесса синтеза, является переход к использованию органокаatalизаторов [2], в качестве которых чаще всего выступают галогениды аммония, фосфония и имидазолия. Функционализация их различными группами, способными образовывать водородную связь с кислородом эпоксида, приводит к его активации и увеличивает выход циклокарбоната.



Илиды фосфора (схема 2, **а**) эффективно катализируют реакцию получения циклических карбонатов за счет способности образовывать аддукты с молекулой CO_2 , а также активировать эпоксид [3]. Также высокую каталитическую активность проявляют ионные жидкости на основе производных имидазолия (схема 2, **б**) [4]. Однако на сегодняшний день органокаatalизаторы все ещё уступают по эффективности металлокатализаторам, поэтому разработка новых каталитических систем и повышение активности уже известных представляет собой важную с практической точки зрения научную задачу.

Схема 2



Список литературы:

1. M. North, R. Pasquale, C. Young, *Green Chem.*, **2010**, 12, 1514–1539
2. M. Cokoja, M.E. Wilhelm, F.E. Kuhn, *ChemSusChem*, **2015**, 8, 2436–2454
3. H. Zhou, G.-X. Wang, W.-Z. Zhang, X.-B. Lu, *ACS Cat.*, **2015**, 5, 6773–6779.
4. S. Denizalt, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 45454–45458.

Автор: _____

М.А. Захарко

Основной докладчик: _____

Ю.А. Рулев

22.03.2016

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К КАРБОНИЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

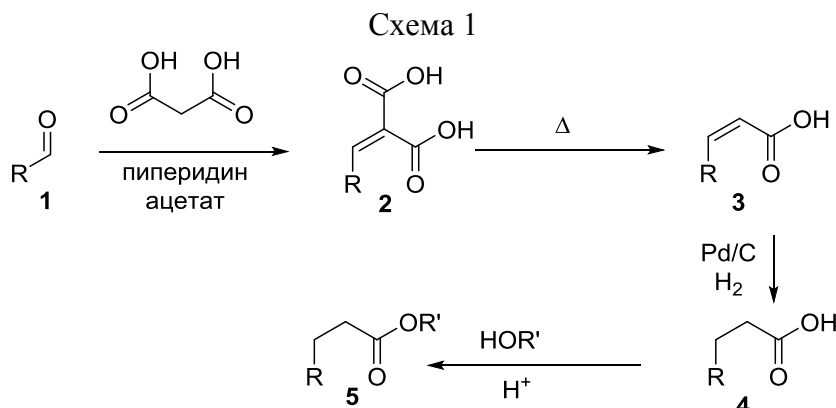
РУНИХИНА София Александровна

аспирант 1-го года

группа Эффективного катализа

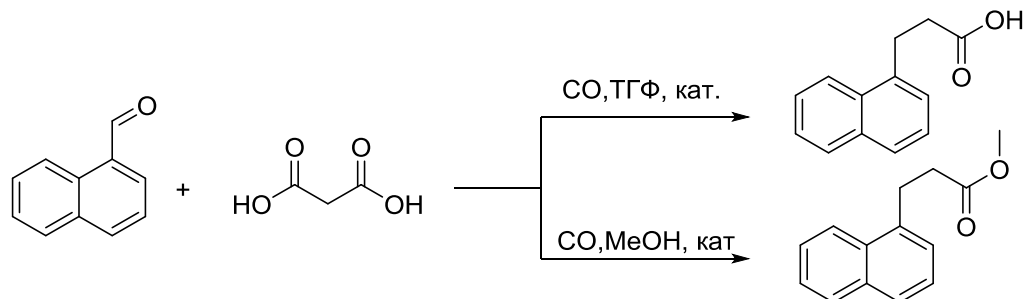
Карбоновые кислоты - важный класс органических соединений, который нашел свое широкое применение, как в промышленности, так и в синтетической органической химии.

Нуклеофильное присоединение малоновой кислоты к карбонильным соединениям по Кневенагелю с последующим гидрированием двойной связи – часто применяемая последовательность реакций в синтезе производных пропионовой кислоты (**4**) или ее эфиров (**5**) (Схема 1). Общая стратегия синтеза данных производных включает в себя 3 или 4 последовательных реакций. Кроме того, ключевая стадия - восстановление двойной связи, осуществляется либо непосредственно водородом над катализаторами переходных металлов, либо более сложными гидрирующими агентами. Оба метода не лишены своих недостатков. Первый метод не всегда подходит для субстратов с функциональными группами (например, с нитрогруппой, галогеном), второй хорош только для лабораторной практики.



Цель данной работы - предложить новый одностадийный подход к синтезу соединений **4** и **5** с использованием доступного катализатора на основе рутения, а также монооксида углерода в качестве восстановительного агента. Реакция нуклеофильного присоединения к карбонильным соединениям была оптимизирована на примере реакции малоновой кислоты с нафтаальдегидом, подобраны оптимальные растворители, температура, время и соотношение реагентов (Схема 2).

Схема 2



Автор

С.А. Рунихина

Руководитель

Д.А. Чусов
18.02. 2016

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АРИЛПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

ПЕСТРИКОВА Анастасия Александровна

аспирантка 1-го года

“Высокомолекулярные соединения” (02.00.06)

Содоклад к работе Рунихиной Софии Александровны

В зависимости от строения, вида заместителей и функциональных групп ароматические карбоновые кислоты находят широкое применение в медицине и пищевой промышленности. Например, соединения с общей формулой, представленной на рисунке 1, являются синтетическими антиоксидантами и консервантами, которые применяются для увеличения срока хранения продуктов, их пищевой ценности и вкусовых качеств [1]. Антибактериальная, противовоспалительная и противоопухолевая активность арилпропионовых производных позволяют разрабатывать на их основе не только пищевые добавки, но и высокоэффективные лекарственные препараты [2].

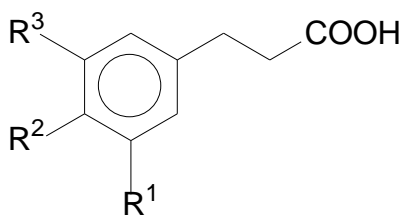


Рис. 1 Структура производных фенилпропионовой кислоты, где $R_1, R_2, R_3 = H, OH, OCH_3$

Эфиры нафталинпропионовой кислоты и фенилпропионовой кислоты, с заместителями в различных положениях, применяются как агонисты. Они повышают биологический отклик рецепторов, тем самым повышая или понижая их химическую активность. Так, соединения с общей формулой, показанной на рисунке 2, представляют собой химический аналог шаперонов, который замедляют агрегацию белков, образующихся при болезнях

Альцгеймера и Паркинсона [3]. Метил 3-(4-гидроксифенил) пропионат используется в качестве исходного компонента для синтеза нового агониста рецептора GPR120, высокая селективность которого позволяет добиться хороших результатов при лечении метаболических заболеваний и диабета [4].

Непрекращающиеся дискуссии о свойствах арилпропионовых производных и расширяющийся спектр применения делают эти соединения интересными для изучения и производства.

Список литературы:

1. T. Takahashi, M. Miyazawa *Pharmazie*, **2010**, 65, 913–918
2. Maria Monagas, Nasiruddin Khan, Cristina Andres-Lacueva, Mireia Urpi-Sarda, Monica Vazquez-Agell, Rosa Maria Lamuela-Raventos *British Journal of Nutrition*, **2009**, 102, 201–206
3. Seisuke Mimori, Yukari Koshikawa, Yu Mashima, Katsuyoshi Mitsunaga, Koichi Kawada, Masayuki Kaneko, Yasunobu Okuma, Yasuyuki Nomura, Yasuoki Murakami, Tetsuto Kanzaki, Hiroshi Hamana *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **2015**, 25, 811–814
4. Bharat Shimpukade, Brian D. Hudson, Christine Kiel Hovgaard, Graeme Milligan, Trond Ulven *J. Med. Chem.*, **2012**, 55, 4511–4515

Автор:

А.А. Пестрикова

Основной докладчик:

С.А. Рунихина

22.3.2016

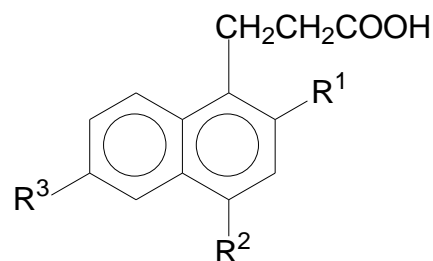


Рис. 2 Структура эфиров нафталинпропионовой кислоты, где $R_2, R_3 = H, OCH_3$, или $R_1 = CH_2CH_2COOH$ и $R_3 = OCH_3$

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕГРУППИРОВОК ЕНОЛЯТНОГО ТИПА В СИНТЕЗЕ 2- И 6N-ЗАМЕЩЕННЫХ 6-АМИНО-2,3- ДИГИДРОПИРИДИН-4-ОНОВ И ИХ ТИО- АНАЛОГОВ

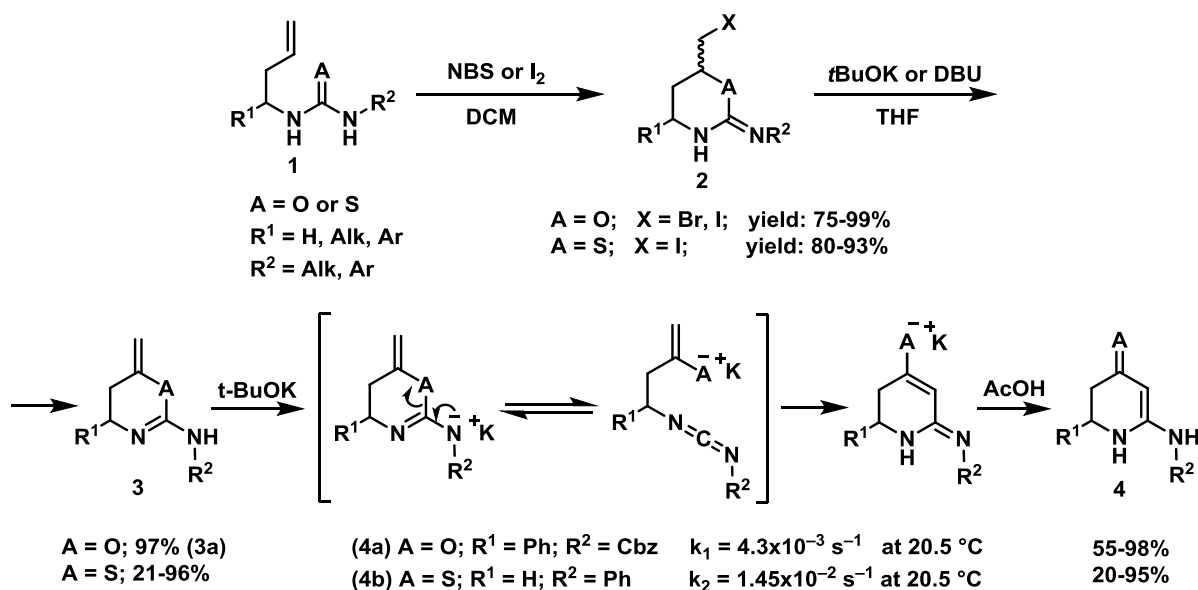
ТИХОВ Рабдан Магомедович

аспирант 2-ого года

лаборатория Стереохимии металлоорганических соединений

Пиперидин-2-оны и пиперидин-2,4-дионы являются важными классами пиперидиновых гетероциклов, фрагмент которых входит в структуру многих алкалоидов и биологически активных синтетических молекул. Нами была разработана новая методология синтеза пиперидинов и их тио- аналогов из гомоаллиламинов, основанная на перегруппировках енолят-ного типа.

В ходе работы был синтезирован ряд 2- и 6N-замещенных 6-амино-2,3-дигидропиперидин-4-(ти)онов из соответствующих N-(3-бутенил)(тио)мочевин **1**. Метод включает в себя последовательность из 3-х стадий: реакцию галоциклокарбамирования, дегалогенирование с образованием циклического эфира (тио)енола **3** и ключевую (тио)енолят-карбодиимидную перегруппировку, приводящую к целевым соединениям **4**. При этом, в случае тио-производных возможно проведение реакции элиминирования HI в мягких условиях, что позволяет выделить образующийся тиоенол **3**. Также нами был осуществлен синтез энантимерно чистого (S)-**4** (где A = O; R¹ = Ph; R² = Me; ee 99%) из соответствующей мочевины **1** (ee 99%) и доказано отсутствие рацемизации в ходе всей цепочки превращений.



Для каждого типа перегруппировок были проведены ¹H ЯМР кинетические эксперименты, свидетельствующие о мономолекулярном порядке реакций, и рассчитаны соответствующие константы скоростей. Из полученных данных можно сделать вывод о большей нуклеофильности и, следовательно, реакционной способности тиоенолятного фрагмента ($k_2 > 3k_1$).

В ходе дальнейшей работы предполагается исследование аналогичных превращений в ряду 5-членных гетероциклов, а также изучение новых енолятных перегруппировок.

Автор:

Р.М.Тихов

Руководитель:

к.х.н. Н.Ю.Кузнецов

18.02.2016

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРНО ЧИСТЫХ ГОМОАЛЛИЛАМИНОВ

ЧЕКУРОВ Кирилл Евгеньевич

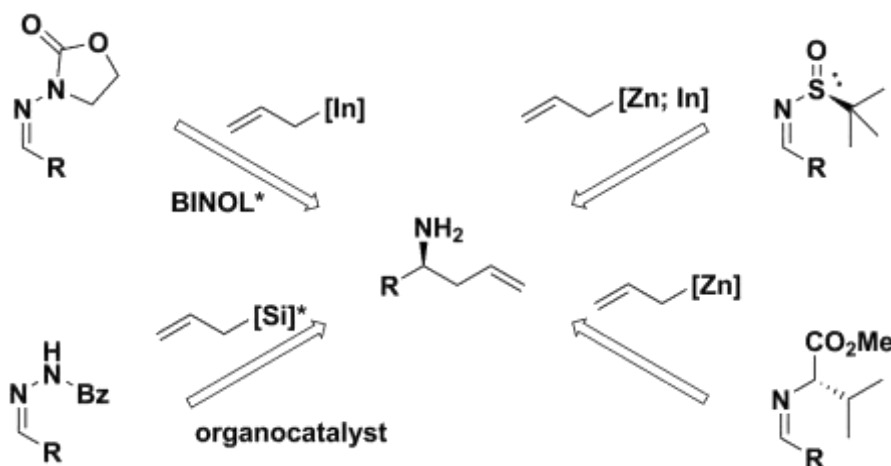
аспирант 1-го года

02.00.06

Содоклад к работе Тихова Рабдана Магомедовича

За последние десятилетия значительно возрос интерес к стереоселективному синтезу оптически активных гомоаллиламинов. Данная тема, привлекает внимание ученых, поскольку подобные соединения могут выступать в роли полезных исходных материалов для биологически активных соединений. Например, они являются предшественниками хиральных пиперидин-2,4-дионов и могут быть полезны при разработке и синтезе новых лекарственных средств, поскольку их фрагменты представляют собой активные фармакофоры.

В настоящее время разработан ряд методов, позволяющих получать целевые соединения с высоким выходом и энантиомерным избытком. Основным подходом к созданию нового стереоцентра является использование хиральных вспомогательных реагентов. Эта методология включает в себя 3 стадии: введение хирального фрагмента, проведение диастереоселективной трансформации, отщепление вспомогательной группы. Самыми известными и широко распространенными из которых являются вспомогательная группа Элмана [1] и фрагмент аминокислоты L-валина [2]. Также хорошо себя зарекомендовали хиральные кремнеорганические аллилирующие агенты и бинолы.



Список литературы:

1. Nikolai Yu. Kuznetsov, Victor N. Khrustalev , Tatyana V. Strelkova , Yuri N. Bubnov Diastereoselective In and Zn-mediated allylation of pyrazol-4-yl derived (R)-tert-butanesulfinyl imines: synthesis of enantiomerically pure 6-(pyrazol-4-yl)-piperidin-2,4-diones // Tetrahedron: Asymmetry 25 (2014) 667–676
2. Yuichi Sugimoto,* Hideaki Imamura, Hiroki Sakoh, Koji Yamada, Hajime Morishima. Diastereoselective Allylation of a Chiral Imine with Allylzinc Reagents: Diastereoselective Synthesis of a Novel Broad Spectrum Carbapenem // Synlett 2001, No. 11, 26 10 2001.

Автор: _____

К.Е.Чекуров

Основной докладчик: _____

Р.М.Тихов

11.03.2016

CF₃-КАРБЕНОИДНАЯ СН-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ЯГАФАРОВА Ирина Евгеньевна

аспирант 3-го года

лаборатория Экологической химии

Введение фтора или фторированных заместителей в биологически активные соединения является важным синтетическим приемом в поиске потенциальных лекарственных препаратов, а также новых материалов с заданными свойствами. Особое внимание уделяется трифторметилсодержащим соединениям, благодаря уникальным свойствам CF₃-группы, таким как высокая электроотрицательность, стерический объем и гидрофобный характер, которые могут существенным образом улучшить эффективность потенциальных лекарственных препаратов. Кроме того, в течение последних лет использование диазкарбонильных соединений в реакциях СН-активации органических молекул при катализе комплексами переходных металлов получило широкое развитие в качестве эффективной стратегии синтеза недоступных традиционными методами мультифункциональных производных биоактивных веществ. Однако фторированные диазосоединения, особенно трифторметилсодержащие, до сих пор остаются крайне мало изученными в данном процессе.

Целью настоящей работы является разработка нового эффективного метода синтеза мультифункциональных CF₃-содержащих ароматических и гетероциклических соединений с помощью металлокарбеноидной функционализации sp²-гибридизованных С-Н связей при катализе комплексами металлов переходной группы (Схема 1).

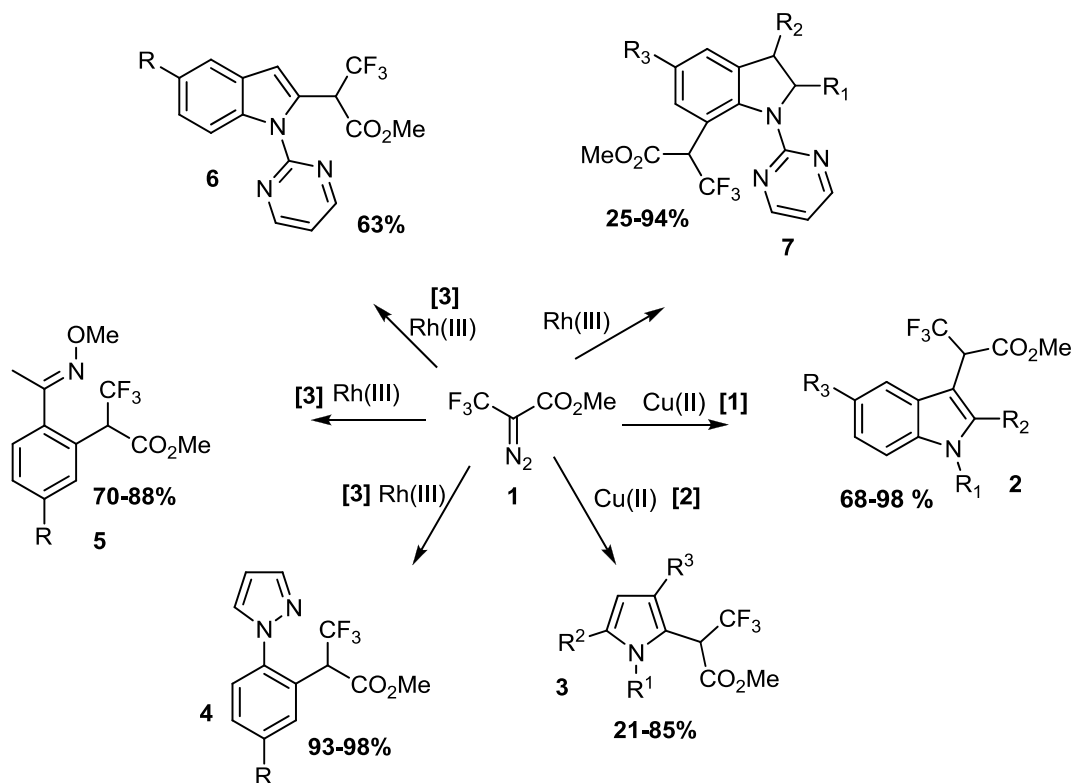


Схема 1

Так, нами были исследованы реакции C_{sp}2-Н функционализации разнообразных производных индола CF₃-содержащими металлокарбеноидами при катализе солями Cu(II) и Rh(II) [1]. Установлено, что при свободном 2-м и 3-м положениях ароматического ядра

функционализация происходит преимущественно по месту максимальной π -электронной плотности (в 3-е положение индола, продукты **2**) при катализе трифторацетилацетонатом меди (0.2 мольн.%). Использование тетраацетата диродия в данных реакциях приводит к низкой селективности процесса СН-функционализации. В случае производных индола направление функционализации можно контролировать положением заместителя в пиррольной части индольного ядра, региоселективно получая функционализированные индолы с фторсодержащим заместителем в 3-м или 2-м положении [1].

При переходе к производным пиррола было установлено, что реакции осуществляются за несколько минут при нагревании в толуоле в присутствии 1 мольн.% коммерчески доступного трифторацетилацетоната меди и позволяют вводить одновременно трифторметильную и карбоксилатную функциональные группы в ароматическое ядро пиррола (продукты **3**). В случае NH-пирролов найдены условия селективной моно-СН-функционализации по 2-му положению [2].

Однако недавно было установлено, что $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$ при хелатном содействии подходящей направляющей группы (как правило, азот- и/или кислородсодержащей) способен электрофильно металировать *орто*-С-Н связи производных бензола с образованием соответствующих родациклических интермедиатов. Но, несмотря на активно развивающиеся исследования в области СН-активации, в литературе отсутствуют сведения об использовании фторированных диазосоединений в подобных химических превращениях.

В связи с этим, нами были изучены реакции C_{sp^2} -Н функционализации ароматического ядра фенилпиразолов и ацетофеноксимов, а также N-пиримидининдолов при катализе $[\text{Cr}^*\text{RhCl}_2]_2$. Было установлено, что пиразольная и оксимная группы являются эффективными направляющими группами для внедрения карбеноида в *орто*-положение ароматического ядра (продукты **4** и **5**). А в случае N-пиримидининдолов пиримидиновый фрагмент выступает в роли направляющей группы для внедрения CF_3 -карбена по С2-положению индольного ядра (продукты **6**).

При использовании в качестве исходных субстратов индолинов, содержащих пиримидиновый фрагмент на атоме азота в качестве направляющей группы, внедрение CF_3 -карбена происходит в С7-положение индолинового ядра (продукты **7**). Дальнейшее окисление CF_3 -содержащих индолинов 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохиноном (DDQ) позволяет получить индолы **8**, содержащие фторированный заместитель в С7-положении индольного ядра (Схема 2).

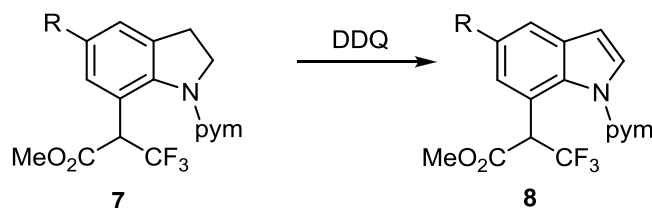


Схема 2

Список публикаций:

- [1] Tsyshchuk I.E., Vorobyeva D.V., Peregudov A.S., Osipov S.N. *Eur JOC*, **2014**, 12, 2480–2486;
[2] Ягафарова И. Е., Воробьева Д. В., Кристалович А. В., Перегудов А.С., Осипов. С. Н. *Изв. АН, Сер. хим.*, **2015**, 7, 1564-1568;
[3] Iagafarova I.E., Vorobyeva D.V., Peregudov A.S., Osipov S.N. *Eur JOC*, **2015**, 22, 4950-4955.

Автор: _____

И.Е.Ягафарова

Руководитель: _____

д.х.н. С.Н.Осипов
18.02.2016

Секция
«Физическая химия»

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ СВЯЗИ Si-X ИЗ ГИДРИДОВ КРЕМНИЯ

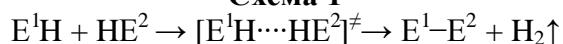
ВОРОНОВА Евгения Дмитриевна

Аспирант 1-го года

лаборатория Гидридов металлов

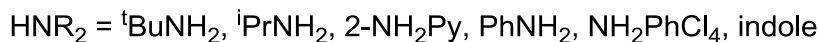
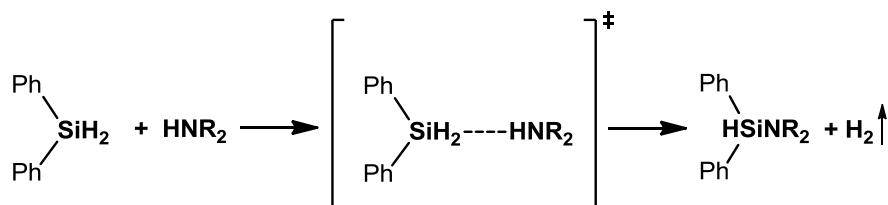
В современной химии все большую популярность набирает изучение различных межмолекулярных взаимодействий, среди которых особое место занимают водородные связи. В лаборатории гидридов металлов ИНЭОС РАН активно исследуются диводородные связи и их роль в различных реакциях с участием гидридов переходных металлов и элементов главных групп. Во многих случаях диводородно-связанные комплексы являются интермедиатами реакций с выделением водорода, приводящих к образованию новой связи элемент-элемент (Схема 1), например, реакции дегидросочетания аминоборанов.

Схема 1



Образование диводородных связей с участием гидридов кремния рассматривается в ряде квантово-химических исследований, но экспериментальные данные практически отсутствуют. При этом дегидросочетание аминов с силанами рассматривается в современной литературе как один из наиболее перспективных способов получения органосилазанов. Однако механизм образования связи кремний-азот методом дегидросочетания практически не изучен и также ограничивается только теоретическими расчетами. Поэтому в настоящей работе был осуществлен поиск систем, где проходит реакция выделения водорода и возможно образование диводородно-связанных интермедиатов. В качестве гидроксида кремния на первом этапе работы был выбран дифенилсилан и методом ИК-спектроскопии исследовано его взаимодействие с различными NH-кислотами (алкил- и ариламинами (^tBuNH₂, ⁱPrNH₂, анилин, тетрафлоранилин), N-гетероциклами (2-аминопиридин, индол)) (Схема 2).

Схема 2



В ходе исследований были найдены условия взаимодействия гидроксида кремния с NH-кислотами без участия катализаторов. Кроме того, показана роль каталитических количеств (CF₃)₂CHOH на скорость конверсии силана. В литературе подобные системы ранее описаны не были, поэтому изучение их механизма представляют огромный интерес для химии гидридов кремния.

Автор

Е.Д. Воронова

Руководитель

Н.В. Белкова
18.02.2016

ПРОТОНИРОВАНИЕ ГИДРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНЫХ ГРУПП С ВЫДЕЛЕНИЕМ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ ДИВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ

СЕРКОВА Елена Сергеевна

экстерн

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Вороновой Евгении Дмитриевны

Процесс образования классической водородной связи оказывает значительное влияние на развитие многих направлений химии (супрамолекулярной химии, инженерии кристаллов и т.д.) [1]. Следует отметить, что в последнее время наблюдается значительный прогресс в области исследования диводородной связи. Интерес вызван гетеролитическим расщеплением водорода – ключевой стадией многих каталитических процессов, в том числе ионного гидрирования и восстановления H^+ до H_2 .

Ранее в лаборатории Гидридов металлов ИНЭОС РАН были исследованы механизмы реакций переноса протона от кислоты HX с участием гидридов переходных металлов MH (Схема 1) [2].

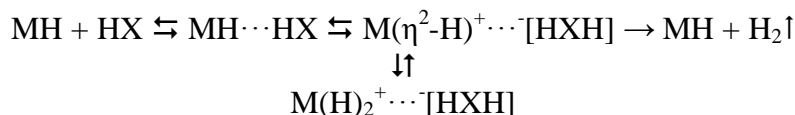


Схема 1. Механизм переноса протона к гидридам переходных металлов

Были исследованы протонно-акцепторные свойства гидридов элементов 13 группы, и показана роль диводородно-связанных комплексов с их участием в реакциях переноса протона с выделением молекулярного водорода в соответствии со Схемой 2 [3].

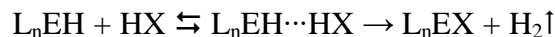


Схема 2. Механизм протонирования гидридов 13 группы

Подобные реакции представляют интерес в процессах получения молекулярного водорода, выступают в качестве синтеза соединений с новой ковалентной связью $E-X$ и получили название реакций дегидросочетания (дегидроконденсации) [4]. Они обладают значительным преимуществом по сравнению с классическими методами синтеза, а их продукты находят применение в тонком органическом синтезе, а также в качестве новых материалов [5].

Список литературы:

1. Chen X., Zhao J.-C., Shove S.G. // Acc. Chem. Res. – 2013. – V. 46. – P. 2666.
2. Belkova N.V., Shubina E.S., Epstein L.M. // Acc. Chem. Res. – 2005. – V. 38. – P. 624.
3. Filippov O.A., Belkova N.V., Epstein L.M., Shubina E.S. // J. Org. Chem. – 2013. – V. 747. – P. 30.
4. Johnson H.C., Hooper T.N., Weller A.S. // Springer International Publishing. – 2015. – V. 49. – P. 154.
5. Melen R.L. // Chem. Soc. Rev. – 2016. – V. 45. – P. 775.

Автор: _____

Е.С. Серкова

Основной докладчик: _____

Е.Д. Воронова

22.03.2016

НОВЫЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОСЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

ГОЛОВЕШКИН Александр Сергеевич
Выпускник ВХК РАН 2016-го года
лаборатория Рентгеноструктурных исследований

Гетерослоистые соединения, состоящие из чередующихся монослоев дисульфида молибдена и гостевых слоев органических катионов, проявляют уникальные заряд-транспортные и каталитические свойства. Эти свойства обусловлены присутствием метастабильной в обычных условиях структурной модификации MoS_2 , которая стабилизируется в этих соединениях. На эффективность стабилизации влияет зарядовое состояние слоев MoS_2 и их невалентные взаимодействия с катионами, для выявления которых требуется установить атомную структуру данных соединений. Однако из-за наноразмерного характера материалов и их малой структурной упорядоченности решение данной задачи традиционными структурными методами, включая рентгенодифракционные, в большинстве случаев невозможно.

Подход к описанию дифрактограмм гетерослоистых соединений, реализованный в данной работе, основан на использовании сверхъячейки Уфера, ранее разработанной для фазового анализа разупорядоченных слоистых глин и позволяющей в рамках метода Ритвельда моделировать полную дифракционную картину турбостратно-разупорядоченной системы. Апробирование данного подхода на ряде модельных соединений MoS_2 с алкиламмонийными катионами $\text{R}_{4-x}\text{H}_x\text{N}^+$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) позволило достоверно описать их дифрактограммы и в результате впервые установить особенности структуры неорганических и органических слоев в этих соединениях [1]. В частности, было обнаружено, что слои MoS_2 в соединениях имеют нанорельеф, который влияет на упаковку молекул в органических слоях. Дальнейшее развитие подхода в рамках данной работы позволило впервые выявить и описать сдвиги соседних слоев MoS_2 друг относительно друга, что сделало возможным уточнение атомной структуры более сложных по составу и строению слоистых соединений MoS_2 , в частности, соединения с катионами 1-метил-3-бутилимидазолия [2].

На основании полученных структурных данных были проведены квантовохимические расчеты кристаллов, позволившие получить и проанализировать в рамках теории Бейдера распределение электронной плотности в изученных соединениях, выявить связывающие взаимодействия органических катионов с сульфидными слоями ($\text{CH}\dots\text{S}$, $\pi\dots\text{S}$) и оценить энергии этих взаимодействий.

Список публикаций

- [1] A.S. Goloveshkin, N.D. Lenenko, V.I. Zaikovskii, A.S. Golub, A.A. Korlyukov, I.S. Bushmarinov, *RSC Adv*, **2015**, 5, 19206–19212.
- [2] A.S. Goloveshkin, I.S. Bushmarinov, A.A. Korlyukov, M.I. Buzin, V.I. Zaikovskii, N.D. Lenenko, A.S. Golub, *Langmuir*, **2015**, 31, 8953–8960.

Автор

А.С. Головешкин

Руководители

А.С. Голубь
И.С. Бушмаринов

18.02.2016

СТРУКТУРНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА И ИХ СВОЙСТВА

ГОРОШКОВ Михаил Владимирович

аспирант 1-го года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Головешкина Александра Сергеевича

Дисульфид молибдена является слоистым материалом, который существует в природе и выпускается в промышленных масштабах. Он и материалы на его основе широко применяются в нефтехимических катализаторах и смазочных композициях. Наноразмерные модификации MoS_2 , слоистые соединения и композиты на основе дисульфида молибдена представляют интерес для применения в сенсорных химических датчиках, новых магнитных материалах, сверхпроводниках, суперконденсаторах, фотокатализаторах разложения воды [1-3].

Кристаллическая структура MoS_2 состоит из чередующихся бесконечных трехатомных слоев S–Mo–S, которые связаны друг с другом слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Под действием восстановителей слои MoS_2 могут принимать отрицательный заряд с сохранением слоистой структуры. При переносе на слой MoS_2 отрицательного заряда происходит переход из 2H-модификации, имеющей полупроводниковые свойства, в 1T-модификацию, которая имеет проводящие свойства (Рис. 1) [3].

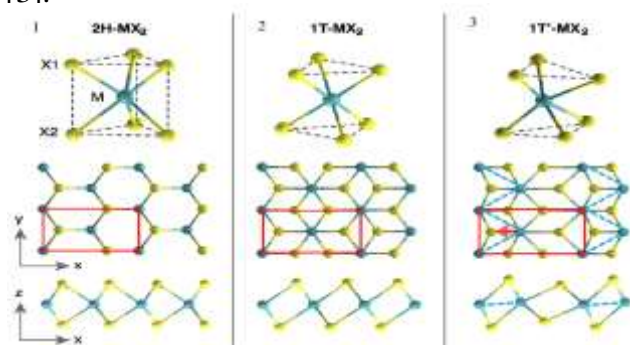


Рис. 1. Структура слоя MoS_2 в различных модификациях. 1 – тригонально-призматическое окружение атомами халькогена 2H- MoS_2 , 2 – октаэдрическое 1T- MoS_2 , 3 – искаженное-октаэдрическое 1T'- MX_2

За счет перечисленных выше особенностей дисульфид молибдена способен образовывать интеркаляционные соединения с катионами различной природы. Слоистые соединения на основе дисульфида молибдена можно конструировать с использованием протяженных структурных блоков MoS_2 и введенных в раствор реагентов, что осуществляется при комнатной температуре с использованием метода монослоевого диспергирования. В результате происходит образование слоистых систем с чередованием монослоев MoS_2 и слоев неорганической или органической природы [1].

В получаемых слоистых соединениях за счет переноса заряда между компонентами, а также изменения природы и концентрации интеркалированных веществ можно модифицировать как электронную структуру сульфидных слоев, так и их свойства.

Список литературы:

1. Голубь А.С., Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л., Новиков Ю.Н. Монослоевые дисперсии дихалькогенидов переходных металлов в синтезе интеркаляционных соединений // Успехи химии. - 2003. - т. 72 №2. - с. 138-158.
2. Kibsgaard J., Chen Z., Reinecke B.N., Jaramillo T.F. Engineering the surface structure of MoS_2 to preferentially expose active edge sites for electrocatalysis // Nature Materials. – 2012. - p. 1-7.
3. Banavente E., Santa Ana M.A., Mendizabal F., Gonzalez G. Intercalation chemistry of molybdenum disulfide // Coordination Chemistry Reviews. – 2002. - №224. - p. 87-109.

Автор: _____

М.В. Горошков

Основной докладчик: _____

А.С. Головешкин

11.03.2016

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КОНЬЮГАТОВ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДА И БАКТЕРИОХЛОРИНА С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ

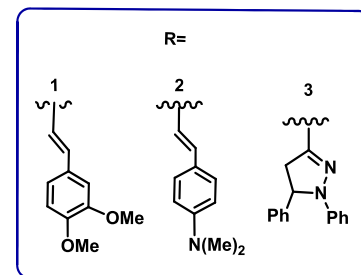
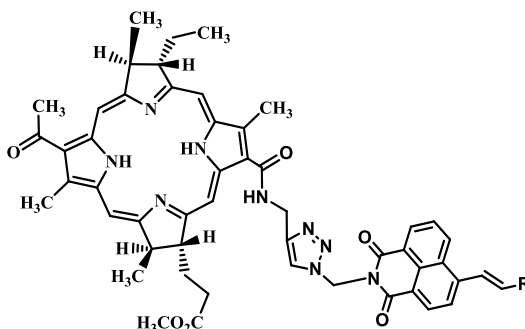
ЗАХАРКО Марина Александровна
аспирант 2-го года

лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

На сегодняшний день одним из наиболее перспективных и бурно развивающихся методов лечения раковых опухолей является фотодинамическая терапия. Важной задачей является повышение её эффективности за счет диагностики – определения локализации и стадии развития опухоли.

Целью данной работы является создание тераностиков для фотодинамической терапии рака, представляющих собой конъюгаты нафталимидных красителей и производных бактериохлорина. Подобные системы способны являться флуоресцентными маркерами для определения локализации опухоли и разрушать опухолевые клетки при местном облучении тканей светом определенной длины волны. Для этой цели нами были синтезированы конъюгаты **1-3**, а также описаны их спектрально-люминесцентные свойства.

Исследования фотофизических свойств красителей, использовавшихся для синтеза конъюгатов, показали, что их флуоресценция значительно ослабевает при увеличении полярности среды.



С целью улучшения флуоресцентных характеристик нафталимидных красителей нами был предложен подход, заключающийся в инкапсуляции флуорофора в гидрофобную полость молекул-контейнеров: β - и γ -циклодекстринов. Было изучено комплексообразование конъюгатов **1-3**, а также соответствующих красителей с β - и γ -циклодекстринами, модифицированными гидроксипропильными группами. Показано, что при образовании комплексов «включения» с циклодекстринами наблюдается разгорание флуоресценции красителей, что связано с формированием «жесткого» гидрофобного микроокружения вокруг молекул флуорофора. Методом спектрофотометрического титрования рассчитаны константы устойчивости полученных комплексов, их геометрия была оптимизирована в программном комплексе MOPAC-2012, в некоторых случаях подтверждена с помощью двумерной ЯМР-спектроскопии (ROESY).

На сегодняшний день все конъюгаты находятся на этапе испытаний фотобиологической активности на клетках

Список публикаций

- [1] Захарко М. А., Сергеева А. Н., Панченко П. А., Федорова О. А., *Успехи химии и химической технологии*, **2014**, 10(159), 49-51.
- [2] Панченко П. А., Архипова А. Н., Захарко М. А., Йонушаускас Г., Федоров Ю. В., Федорова О. А., *Изв. А. Н. Сер. хим.*, **2016**, в печати.

Автор

М. А. Захарко

Руководители

О. А. Фёдорова
П. А. Панченко
18.02.2015

ЦИКЛОДЕКСТРИНЫ В ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА

БАЙМИНОВ Бато Александрович

аспирант 2-го года

02.00.06 "Высокомолекулярные соединения"

Содоклад к работе Захарко Марины Александровны

Фотодинамическая терапия – метод лечения онкологических заболеваний с помощью вещества фотосенсибилизатора (ФС), чаще всего это производные порфиринов и хлоринов, способного избирательно накапливаться в опухолевых клетках. При облучении светом определенной длины волны ФС в результате фотохимических превращений генерирует активную форму кислорода (синглетный кислород 1O_2), эффективно разрушающий раковые клетки. По флуоресценции ФС можно определять локализацию пораженных тканей. Основные проблемы, связанные в применении известных сегодня ФС связаны с их гидрофобностью, а также с тем, что собственные флуоресцентные характеристики многих из них мало подходят для эффективной диагностики. Для решения этих проблем применяются различные подходы, в том числе капсулирование ФС молекулами-контейнерами циклодекстринами.

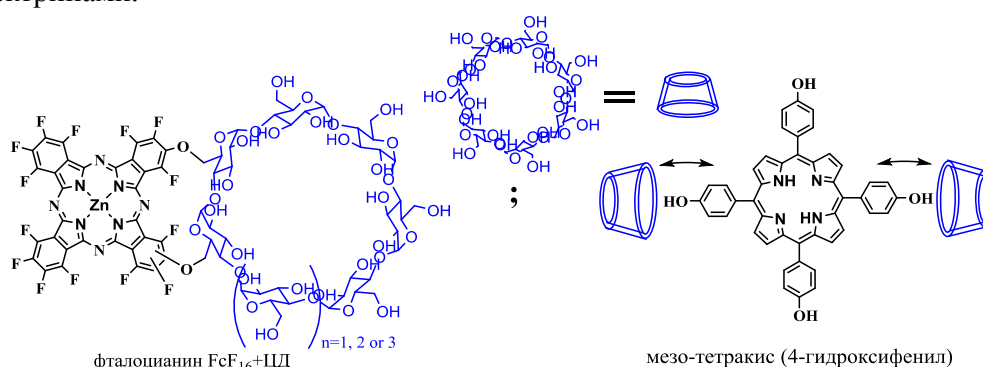


Рис. 1 Схема получения конъюгата и комплекса-включения с ЦД

Циклодекстринами (ЦД) называют природные циклические олигосахариды, построены из определённого числа D-глюкопиранозных звеньев, связанных между собой α-1,4-глюкозидной связью. Благодаря своему строению ЦД способны капсулировать гидрофобные молекулы во внутренней полости и переносить их в водный раствор.

На сегодняшний день в литературе описаны два основных подхода к применению циклодекстринов в фотодинамической терапии рака:

- Получение конъюгатов ФС с циклодекстрином (пришивка молекулы циклодекстрина повышает растворимость фталочианина в воде, при этом не оказывая отрицательного влияния на уровень генерации 1O_2 и фотостабильность исследованных соединений) [1].
- Получение комплексов-включения циклодекстринов и ФС (комплексобразование мезо-тетракис (4-гидроксифенил) порфирина ТНРР с различными типами циклодекстринов). При инкапсуляции ФС в гидрофобной полости ЦД, наблюдается разгорание флуоресценции в 300 раз по сравнению со свободным ФС. Авторы статьи связывают этот эффект с формированием вокруг молекулы ФС жесткого микроокружения и уменьшения пространства вокруг молекулы-гостя, что приводит к уменьшению вероятности безызлучательных путей релаксации молекулы из возбужденного состояния и увеличению квантового выхода флуоресценции [2].

Список литературы:

1. Leandro M.O. Lourenço, Patricia M.R. Pereira et al., *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 8363-8366
2. X. Guo et al., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chem.* 173, **2005**, 258–263

Автор:

Основной докладчик:

Б.А.Байминов

М.А.Захарко

22.03.2016

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ НИТРОЗАМЕЩЁННЫХ ПИРИДИНОВ И ХИНОЛИНОВ

КАРНОУХОВА Валентина Александровна

выпускница ВХК РАН 2016-го года

лаборатория Рентгеноструктурных исследований

Целью работы является исследование основных типов супрамолекулярных ассоциатов в кристаллах гидроксизамещённых гетероциклических соединений (пиридина, хинолина) на основании прецизионных рентгенодифракционных исследований и квантовохимических расчётов.

Единственным рассматриваемым в работе соединением, существующим в виде гидрокси-формы, является 8-гидроксихинолин. Как и большая часть его производных, эта молекула в более стабильном из двух полиморфов кристалле образует скрученный Н-связанный димер, а плоский димер наблюдается в менее выгодном полиморфе. В то же время, 5,7-динитро-8-гидроксихинолин (рис. 1, а), существующий в цвиттерионной форме, может образовывать только плоский центросимметричный димер. Проведённые исследования показывают, что плоский центросимметричный димер более устойчив в случае цвиттерионной формы, которая невыгодна без наличия двух акцепторных заместителей.

В большей части известных структур 2-гидроксизамещённых пиридинов, существующих в кето-форме, наблюдается образование центросимметричных димеров. В то же время, в рассмотренных нами кристаллах 1Н-пиридин-2-она и двух полиморфных модификациях 1Н-3,5-динитропиридин-2-она (рис. 1, б) (одна из которых получена впервые) образуются бесконечные Н-связанные цепи. На основании данных прецизионных рентгенодифракционных исследований и квантовохимических расчётов показано, что прочность водородных связей в исследованных структурах сопоставима, а прочность связи в цепи сравнима и может превосходить таковую в центросимметричном димере.

В кристаллической структуре 7-метил-1,5-динитро-3,7-дизабицикло[3.3.1]нонан-2-она (рис. 1, с), наблюдается не N-H...O, а менее прочная N-H...N водородная связь, нехарактерная для циклических аминов. На основании данных прецизионных рентгенодифракционных исследований и квантовохимических расчётов показано, что стабилизация наблюдаемого в кристалле димера достигается за счёт совокупности водородной связи и дополнительных слабых N...N и C-H...O взаимодействий.

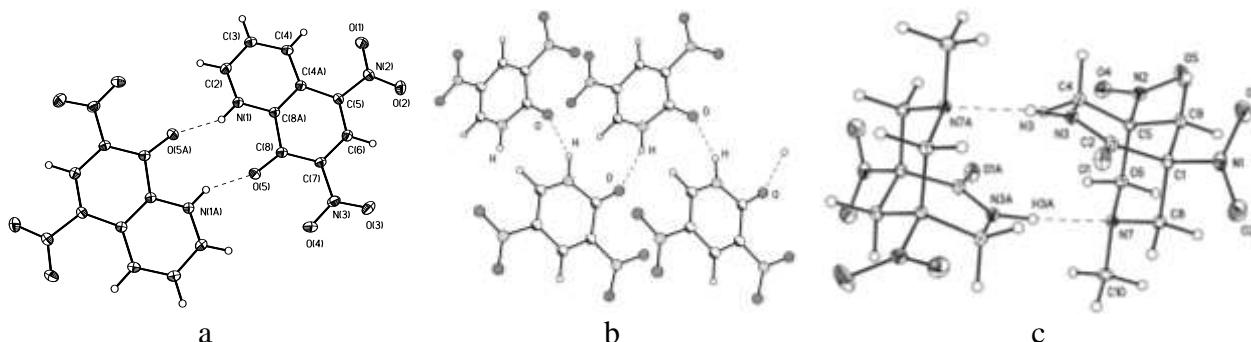


Рис. 1. Некоторые из супрамолекулярных ассоциатов, рассмотренных в работе.

Автор

В.А. Карноухова

Руководитель

И.В. Федянин
18.02.2016

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИНТОНЫ В ИНЖЕНЕРИИ КРИСТАЛЛОВ

ШВЫДКИЙ Никита Вячеславович

аспирант 3-го года

02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Карноуховой Валентины Александровны

Предсказание и возможность моделирования кристаллической структуры органических веществ позволяют создавать материалы с ценными физико-химическими свойствами (стабильность, растворимость, механическая прочность, электрическая проводимость и т.д.). Однако, несмотря на большую базу данных кристаллических структур, общей теории, связывающей кристаллическую структуру вещества с его строением, до сих пор нет. Основные работы ведутся в двух направлениях: предсказание кристаллических структур и попытки направленного получения структур с заданным пространственным расположением молекул – так называемая инженерия кристаллов.

Основная проблема инженерии кристаллов заключается в трудности нахождения прямой зависимости между природой входящих в молекулу функциональных групп и структурой кристалла. Для наиболее прочных и распространенных межмолекулярных взаимодействий был разработан простой подход – концепция супрамолекулярных синтонов, использующая аналогии с хорошо известными понятиями органической химии. Синтон – структурная единица внутри супрамолекулярного ассоциата, образованная с помощью прочных межмолекулярных взаимодействий, повторяющаяся в рядах родственных структур. Считается, что супрамолекулярный синтон может являться интермедиатом в процессе кристаллизации, и, таким образом, определять структуру получающегося кристалла. Примеры некоторых синтонов представлены на рисунке 1.

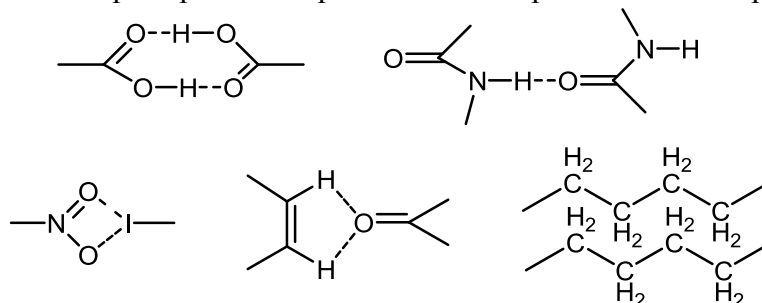


Рисунок 1. Литературные примеры синтонов

Теория синтонов сводит кристаллические структуры исследуемых веществ к относительно простым межмолекулярным взаимодействиям, что существенно увеличивает предсказательную силу инженерии кристаллов. В то же время, предсказательная сила в большинстве случаев ограничена одно- и двухмерными структурами, теории и подходы к получению желаемой трехмерной структуры находятся в процессе развития.

Список литературы:

1. Desiraju G. R. // J. Am. Chem. Soc. – 2013. - Vol. 135. – P. 9952.
2. Desiraju G. R. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1995. – Vol. 34. – P. 2311.
3. Yu L. // Acc. Chem. Res. – 2010. – Vol. 43. – P. 1257.

Автор: _____

Н.В.Швыдкий

Основной докладчик: _____

В.А.Карноухова

22.3.2016

БИССТИРИЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ КАК КОМПОНЕНТЫ ФОТОАКТИВНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

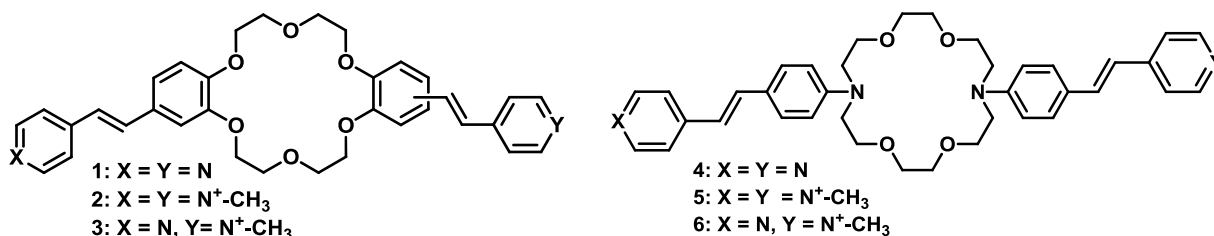
ЛЕБЕДЕВА Анна Юрьевна

Аспирант 2-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 оптических сенсоров, лазерных красителей, их используют в органических электролюминесцентных устройствах, оптических носителях информации и сенсбилизированных красителем солнечных батареях.

В рамках данной работы были синтезированы бисстириловые красители **1-6**, а также изучены три типа их супрамолекулярных комплексов: с моностириловым красителем (**I**), с ДНК (**II**) и с молекулами «контейнерами» (**III**).



I. С помощью оптической и ЯМР-спектроскопии изучены процессы супрамолекулярного комплексообразования моностирилового бензотиазолиевого красителя с бисстириловыми красителями **1-3**. В полученных супрамолекулярных ансамблях изучен фотоиндуцированный перенос энергии между моностириловым и бисстириловыми красителями, в случае несимметричного красителя **3** предполагается каскадный перенос энергии [1].

II. 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. Для определения параметров связывания красителей **1-3** и ДНК использовался метод высокочувствительной сканирующей калориметрии. Были измерены температуры плавления свободного ДНК, а так же комплексов ДНК-краситель при постоянном соотношении лиганд/матрица. Определены основные термодинамические параметры плавления ДНК и получены их зависимости от отношения лиганд/ДНК.

III. Ранее на предмет комплексообразования с молекулами «контейнерами» нами были исследованы красители **1, 2, 4** и **5**. Благодаря наличию как нейтрального, так и положительно заряженного хромофорных фрагментов несимметричный краситель **3** способен образовывать смешанные комплексы с циклодекстрином и кукурбитурилом. Было обнаружено, что добавление избытка кукурбитурила способно блокировать фотоиндуцированный перенос энергии в данном красителе.

Список публикаций

- [1] Лебедева А.Ю., Леонтьев Т.Н., Федоров Ю.В., Федорова О.А. *Изв. АН, Сер. хим.*, **2016**, в печати
[2] Ощепков М.С., Цветкова О.И., Лебедева А.Ю., *Бутлеровские сообщения*, **2014**. 39 (10), 1-22.

Автор

А.Ю. Лебедева

Руководитель

О.А. Федорова
18.02.16

КУКУРБИТ[n]УРИЛЫ – МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНТЕЙНЕРЫ ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ПРОХОРОВА Екатерина Вадимовна

аспирант 2-го года

02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Лебедевой Анны Юрьевны

Супрамолекулярные структуры широко используются в фармакологии в качестве транспортеров различных молекул для целевой доставки действующего вещества к биомишени, снижения его токсичности, пролонгирования терапевтического действия, защиты от биодegradации [1]. В качестве молекулярных контейнеров в настоящее время активно исследуются такие макроциклы как кукурбит[n]урилы ($C_{6n}H_{6n}N_{4n}O_{2n}$, СВ[n], $n = 5-10$). Они представляют собой органические кавитанды, построенные из n гликольурильных фрагментов, соединенных $2n$ метиленовыми мостиками (Рис. 1).

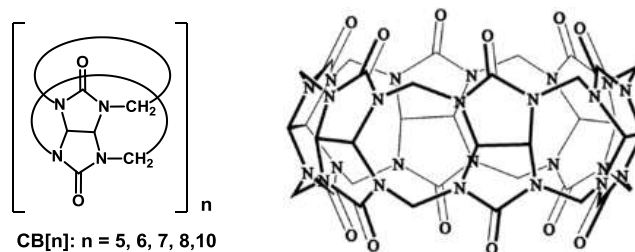


Рис. 1. Структура кукурбит[n]урилов

Такие ключевые свойства СВ[n], как структурная «жесткость», высокая специфичность образования соединений типа гость-хозяин, способность проникать через клеточную мембрану, низкая токсичность, отсутствие существенного влияния на активность включенной молекулы лекарства, а также достаточная растворимость в биологических средах делает эти макроциклы перспективными для использования, в первую очередь, в медицине для доставки лекарственных препаратов.

Образование комплексов включения происходит, за счет невалентных взаимодействий гостя с гидрофобной полостью хозяина, а также электростатических ион-дипольных взаимодействий, поскольку СВ[n] обладает достаточно высоким отрицательным зарядом в области карбонильных атомов кислорода порталов, а также некоторым отрицательным зарядом на внутренней поверхности полости кавитанда [2]. Это приводит к предпочтительному связыванию с нейтральными и положительно заряженными гостями.

В проведенном литературном исследовании продемонстрирована способность СВ[n] успешно выступать в роли молекулярных контейнеров на примере ряда биологически активных органических молекул (лекарственных препаратов самого различного назначения), комплексов металлов (платины, золота) [1], а также рассмотрено применение комплексов СВ[n] для терапии злокачественных новообразований [3].

Список литературы:

1. Gerasko O.A., Kovalenko E.A., Fedin V.P. // Успехи химии. – 2016. – 85, DOI: 10.1070/RCR4595
2. Lee J.W., Samal S., Selvapalam N., Kim H.-J., Kim K. // Acc. Chem. Res. – 2003. – 36. – P. 621
3. Fedorov Y.V., Tkachenko S.V., Chernikova E.Y., Godovikov I.A., Fedorova O.A., Isaacs L. // Chem. Commun. – 2015. – 51. – P. 1349-1352.

Автор: _____

Е.В.Прохорова

Основной докладчик: _____

А.Ю.Лебедева

22.03.2016

ИНВЕРСИЯ Z-ЭФФЕКТА В АССОЦИАТАХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

МЕДВЕДЕВ Михаил Геннадьевич
Выпускник ВХК РАН 2016-го года
лаборатория Рентгеноструктурных исследований

Из двух возможных конформаций карбоксильной группы, (Рис. 1) в кристаллах и растворах она преимущественно наблюдается в цис-конформации. Данное конформационное предпочтение (т.н. Z-эффект) в данном классе соединений, как и в сложных эфирах, обычно объясняют в терминах стереоэлектронных (СЭ) взаимодействий, а небольшое число отклонений связывают исключительно с эффектами кристаллической упаковки. Трактовка Z-эффекта базируется на расчетах изолированных молекул, и оценка взаимного влияния стереоэлектронных эффектов и H-связывания ранее не проводилось.

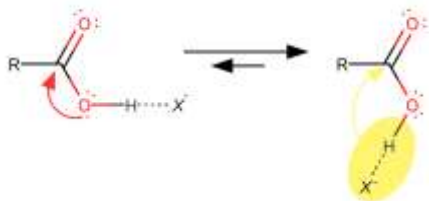


Рис. 1. Цис- (слева) и транс- (справа) конформации карбоксильной группы.

В данной работе (на основе квантовохимических расчетов MP2/aug-cc-pV(T+d)Z и M11/aug-cc-pV(T+d)Z) нами было впервые проведено исследование СЭ взаимодействия в супрамолекулярных системах вида RCOOH...X, и показано, что "внутреннее" конформационное предпочтение карбоксильной группы изменяется при образовании ею водородной связи с анионом. Этот эффект (далее – long-range stereoelectronic effect, LRSE) играет решающую роль в реализации определенной конформации карбоксильной группы в кристаллах и ассоциатах. Существование LRSE независимо подтверждено с помощью статистического анализа кристаллических структур (моделирование смеси нормальных распределений, дисперсионный анализ), а его природа была изучена путем анализа критических точек электронной плотности и атомных зарядов в рамках теории Р. Бейдера.

Анализ LRSE приводит к выводам, что сильная водородная связь может выступать в качестве "электронной пары" в стереоэлектронных взаимодействиях, а также, что предпочтительная конформация фрагмента молекулы может измениться под влиянием внешних невалентных взаимодействий. Эти выводы не встречаются в литературе и важны для нашего понимания природы химического взаимодействия.

Результаты этой работы могут быть использованы для предсказания кристаллических структур и моделирования белковых комплексов: обе задачи состоят в оценке энергий взаимодействия между сотнями атомов, что требует использования параметризованных методов для их моделирования, которые требуют непосредственного включения найденного нами эффекта.

Список публикаций

[1] Medvedev M. G., Bushmarinov I. S., Lyssenko K. A., *Chem. Comm.*, отправлена.

Автор

М. Г. Медведев

Руководитель

К. А. Лысенко
17.02.2016

АКТИВНОСТЬ КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

ПОПОВ Александр Юриевич

аспирант 1-го года

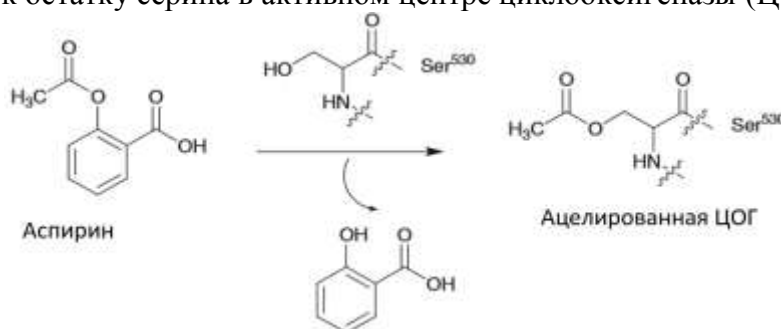
02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Медведева Михаила Геннадьевича

На данный момент более 500 лекарственных препаратов, содержащих карбоксильную группу, продаётся по всему миру, это нестероидные противовоспалительные препараты (НПВП), β -лактамы антибиотики, статины, фибраты и различные пищевые добавки. Также, карбоновая кислота, представляет собой ключевую функциональную группу, которая играет критическую роль во всех биохимических процессах живого организма, поэтому необходимо глубоко и всесторонне исследовать любую биологическую активность, которую может проявлять карбонильная группа[1].

Данное литературное исследование посвящено выяснению роли карбоксильной группы в механизмах действия некоторых классов лекарственных препаратов, в частности НПВП. Обзор показал, что несмотря на схожесть таких представителей НПВП как аспирин, ибупрофен и диклофенак механизм их действия на целевой белок принципиально отличается[2-3].

Ацетилсалициловая кислота действует как ацилирующий агент и присоединяет ацетильную группу к остатку серина в активном центре циклооксигеназы (ЦОГ).



Другие НПВП садятся на ЦОГ, посредством межмолекулярных взаимодействий между карбоксильными и другими группами. При этом, НПВП закрывает доступ к активному центру ЦОГа. Подобным образом на другие белки действует множество других классов лекарственных препаратов, где активность определяется межмолекулярным взаимодействием, в частности с карбонильной группой.

В данный момент, некоторые перспективные препараты находят с помощью компьютерных программ, а уже потом их синтезируют химики. Расчёт *ab initio* комплекса белок-лекарство, требует огромных вычислительных мощностей[4], поэтому, необходимо создание быстрых и точных полуэмпирических методов, способных справиться с этой непростой проблемой. Очевидно, что для решения этой задачи, важно выявить основные закономерности, которые определяют конформацию межмолекулярных ассоциатов карбоновых кислот с различными донорными центрами[5].

Список литературы:

1. J. S. Nowick, *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, 4, 3869.
2. R. J. Flower, *Pharmacol. Rev.*, **1974**, 26, 33
3. S. Selinsky, *Biochemistry* **2001**, 40, 5172-5180
4. W. Chang, *J. Chem. Inf. Model.*, **2015**, 47 (3), pp 1258–1262
5. Medvedev M. G., Bushmarinov I. S., Lyssenko K. A., *Chem. Comm.*, отправлена.

Автор:

Основной докладчик:

Попов А.Ю.

Медведев М. Г

11.03.2016