

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-2017

03 апреля - 07 апреля

Сборник тезисов докладов
и содокладов

г. Москва

Содержание

Секция «Химия элементоорганических соединений»

Акатьев Н.В. Биядерные комплексы переходных металлов первого ряда как катализаторы редокс-реакций асимметрического образования связи C–C	06
Андреев М.В. Реакции семичленных цирконациклокумуленовых комплексов с HCl и карбонильными соединениями	08
Ануфриев С.А. Синтез новых производных нидо-карборанов и металлокарборанов (<i>предзащита</i>).....	10
Зелинский Г.Е. Синтез, строение и реакционная способность бор, сурьма-сшитого макробциклического предшественника с терминальной винильной группой и его гибридного фталоцианиноклатрохелатного производного.....	12
Лавров Г.В. Новые полидентатные лиганды для разделения редкоземельных элементов.....	14
Осипова Е.С. Каталитическое дегидрирование амин-боранов гидридными комплексами иридия с пинцетными лигандами	16
Потоцкий Р.А. Синтез циклопентадиеновых комплексов родия и исследование их каталитической активности в реакции восстановительного аминирования альдегидов в присутствии монооксида углерода.....	18
Сукат Г.Я. Синтез и изучение координационных свойств некоторых предорганизованных лигандов на основе трис(2-гидроксифенил)фосфиноксида	20
Чамкин А.А. Синтез и исследование ферроценилфосфониевых солей.....	22
Шевалдина Е.В. Изучение реакционной способности (α - ферроценилалкил)карбонатов ...	24

Секция «Органическая и биоорганическая химия»

Акмалов Т.Р. Катализаторы метатезиса олефинов с фторсодержащими NHC - лигандами несимметричного строения.....	27
Афанасьев О.И. Особенности восстановительного аминирования в присутствии циклопропанового кольца	29
Беляева Е.В. Производные порфиринов, растворимые во фторуглеродах, как фотосенсибилизаторы для ФДТ (<i>предзащита</i>).....	31
Захарко М.А. Синтез и изучение оптических свойств флуоресцентных красителей ряда 1,8-нафталимида для биохимических исследований.....	33
Зубенко А.Д. Разработка новых бифункциональных комплексонов на основе азокраун-соединений для катионов тяжелых металлов и радионуклидов.....	35

<i>Лебедева А.Ю. Синтез моно- и бисстириловых красителей и изучение их взаимодействия с ДНК</i>	37
<i>Музыченко А.М. Локализованные в межклеточном пространстве биологически активные вещества растительного происхождения</i>	39
<i>Новиков В.И. Исследование состава и свойств супрамолекулярных структур, выделенных из различных видов грибов</i>	41
<i>Протопопова П.С. Новые функциональные производные пирозолидинов</i>	43
<i>Рунихина С.А. Новый подход к синтезу сложных эфиров</i>	45
<i>Тихов Р.М. Синтез арилзамещенных гомоаллиламинов трехкомпонентной реакцией: альдегид, аммиак и триаллилборан в растворе метилового спирта</i>	47

Секция «Высокомолекулярные соединения»

<i>Байминов Б.А. Синтез хлорсодержащих полиимидов и полиамидов и покрытия оптических световодов на их основе</i>	50
<i>Бовальдинова К.А. Получение и свойства «умных» чувствительных к давлению адгезивов на основе интерполимерных комплексов (предзащита)</i>	52
<i>Горошков М.В. Влияние молекулярной массы ПАЭК на основе ДИАНА на поведение при формовании и трении</i>	54
<i>Имельбаева К.М. Структура и свойства комплексов липосом, содержащих рН-чувствительное липидоподобное вещество, и поликатионных звездообразных полимеров</i>	56
<i>Морозова С.М. Ионные конденсационные полимеры (предзащита)</i>	58
<i>Паршина М.С. Влагостойкость эпоксидной смолы, модифицированной фторсодержащими кремнийорганическими сополимерами</i>	60
<i>Пестрикова А.А. Синтез тройных сополимеров в сверхкритическом диоксиде углерода и их применение для создания тонкопленочных покрытий с управляемой смачиваемостью</i>	62
<i>Попов А.Ю. Синтез и свойства сорбентов ограниченного доступа на базе сверхсшитого полистирола</i>	64
<i>Старожицкий М.В. Определение условий структурирования полиуретанизоциануратных сеток различного химического состава для получения полимерных материалов с оптимальными физико-механическими свойствами</i>	66
<i>Чекуров К.Е. Исследование влияния полидисперсности на морфологию пленок диблок-сополимеров</i>	68

Секция «Физическая химия»

<i>Арзуманян И.С. Зависимость характера агрегации ферментов дрожжей <i>Saccharomyces Cerevisiae</i> от концентрации (предзащита)</i>	71
---	----

<i>Володин А.Д. Особенности структуры органосиланов и силоксанов, полученных кристаллизацией in situ.....</i>	73
<i>Воронова Е.Д. Спектральные исследования диводородных связей с участием гидридов кремния.....</i>	75
<i>Головешкин А.С. Исследование строения наноструктурированных гетерослоистых соединений дисульфида молибдена с аминопроизводными нафталина.....</i>	77
<i>Гусева Е.А. Взаимодействие пиразолатных макроциклов серебра (I) и меди (I) с сэндвичевыми комплексами.....</i>	79
<i>Денисов Г.Л. Изучение парамагнитных терпиридиновых комплексов d-металлов методами спектроскопии магнитного резонанса.....</i>	81
<i>Медведев М.Г. Достоверность результатов квантово-химических расчётов методами теории функционала плотности</i>	83

Секция
«Химия элементоорганических
соединений»

БИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПЕРВОГО РЯДА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ РЕДОКС-РЕАКЦИЙ АСИММЕТРИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ С-С

АКАТЬЕВ Николай Владимирович
аспирант 1-го года
лаборатория Асимметрического катализа

Каталитические реакции кросс-сочетания, приводящие к образованию связи С-С (или С-гетероатом) являются современным инструментом синтеза широкого круга веществ, имеющих огромное практическое значение: фармацевтические препараты, пестициды, полимеры и т.п.

Поиск дешевой и эффективной альтернативы каталитическим системам на основе комплексов благородных металлов (Rh, Ru, Ir, Pd), применяемых в настоящее время для осуществления таких реакций, безусловно является актуальной задачей. Один из путей решения – разработка катализаторов на основе легкодоступных металлов первого ряда (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) и органических лигандов различной природы.

В настоящей работе мы предлагаем рассмотреть в качестве таких катализаторов биядерные комплексы общей формулы $[LM_2]^{n+}(X^-)_n$ (пример на рис.1), и изучить их каталитическую активность в реакциях восстановительного кросс-сочетания:

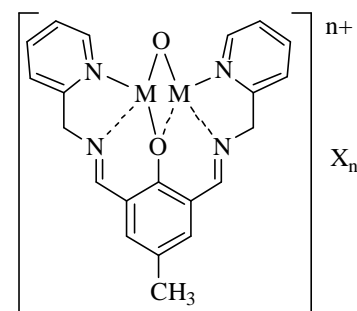


Рис.1 Планируемая общая структура биядерного комплекса (M = Cu, Ni, Co, Fe)

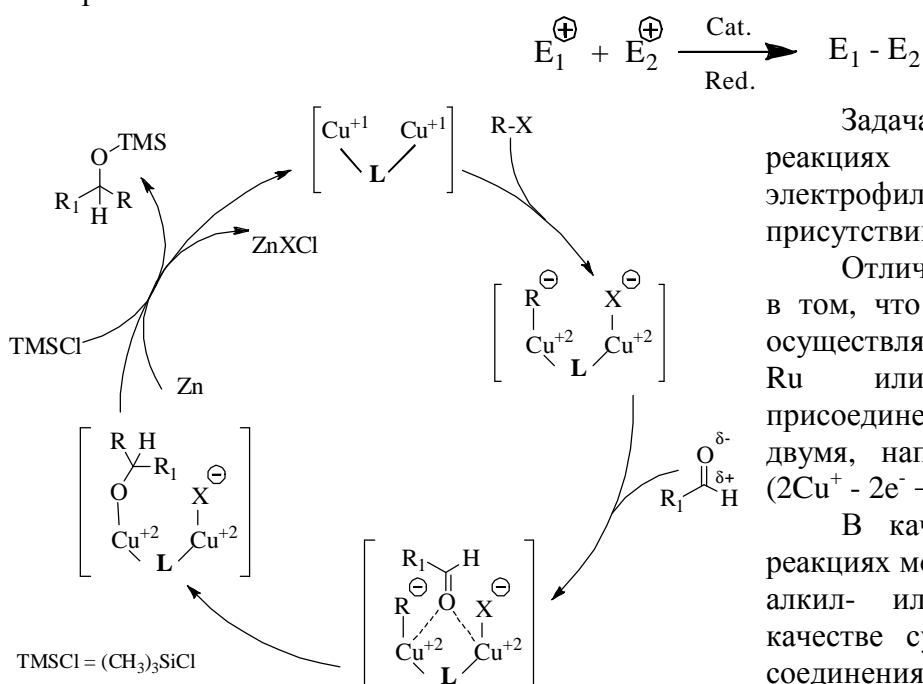


Рис.2 Предполагаемый механизм реакции присоединения галоидных алкилов к альдегидам, катализируемой биядерным комплексом меди.

Автор

Н.В.Акатьев

Руководитель

д.х.н. Ю.Н.Белоконь

03.03.2017

МЕТАЛКАТАЛИЗИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И СОЕДИНЕНИЙ С КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППОЙ.

ДЕНИСОВ Глеб Леонидович

студент 5 курса ВХК РАН

Содоклад к работе Акатьева Николая Владимировича

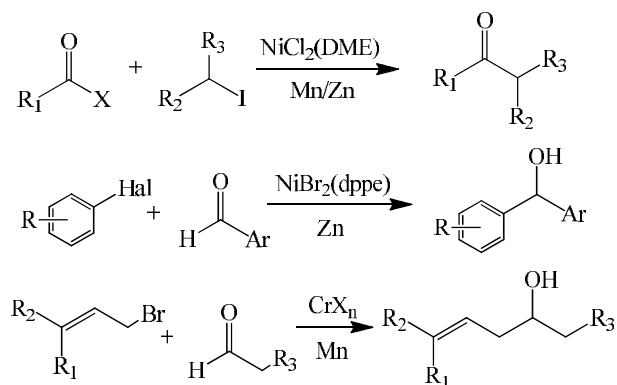
Современная технология и промышленность активно производит и используют широкий спектр органических соединений (пестициды, полимеры, медикаменты и пр.). Одной из важных проблем органического синтеза является осуществление реакций образования связей С-С и С-Х при сборке молекулы, в том числе и асимметрически.

Уже не одно десятилетие активно изучаются органические комплексы переходных металлов на предмет каталитической активности в реакциях кросс-сочетания. На сегодняшний день опубликовано огромное количество работ касательно изучения каталитической активности металлов и металлокомплексов различной природы в реакциях Гриньяра, Барбье, Стилле, Соногаширы, Реформатского и пр. [1,2]

Несмотря на высокую селективность и довольно хорошие выходы реакций, использование каталитических систем на основе «благородных» металлов становится все более нецелесообразным прежде всего из-за высокой стоимости, необходимости регенерации катализатора после определенного количества циклов, необходимости введения дополнительных хиральных компонентов (в случае асимметрического синтеза) и т.д.

В данной работе рассматриваются альтернативные каталитические системы в реакциях присоединения ряда органических галогенпроизводных к карбонильным соединениям, на основе более дешевых и доступных металлов первого ряда. Их использование дает возможность осуществления взаимодействий алкил-, аллил-, арилгалогенидов, галогенангидридов с альдегидами, кетонами и их производными, а также с СО и СО₂ [3] (схема 1):

Схема 1. Примеры реакций некоторых галогенпроизводных с карбонильными соединениями.



Список литературы:

1. P. Espinet, A.M. Echavarren // *Angew.Chem.Int.Ed.* - 2004 - V. 43 - P. 4704.
2. S. Choppin, L. Ferreiro-Medeiros, M. Barbarotto, F. Colobert // *Chem. Soc. Rev.* – 2013 – V. 42 – P. 937.
3. T. Moragas, A. Correa, R. Martin // *Chem. Eur. J.* – 2014 – Vol. 20 - P. 8242.

Автор:

Г.Л.Денисов

Основной докладчик:

Н.В.Акатьев

23.03.2017 29.03.2017

РЕАКЦИИ СЕМИЧЛЕННЫХ ЦИРКОНАЦИКЛОКУМУЛЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ С HCl И КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

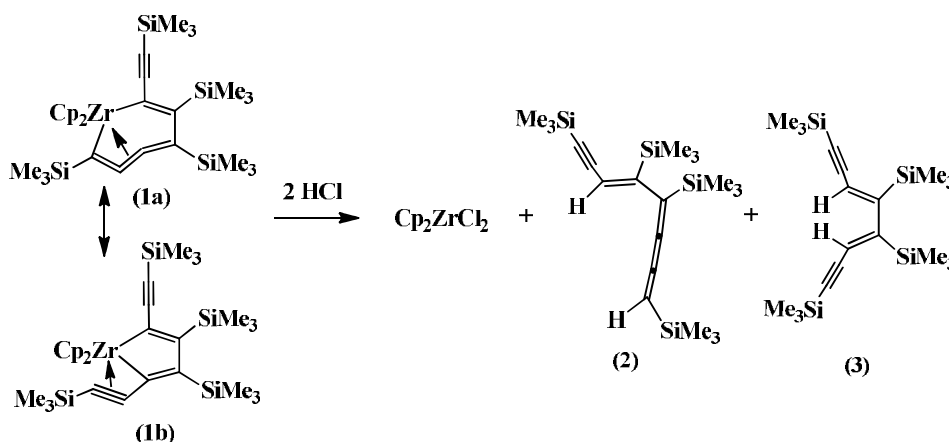
АНДРЕЕВ Максим Владимирович

аспирант 1-го года

лаборатория Металлокомплексной активации малых молекул

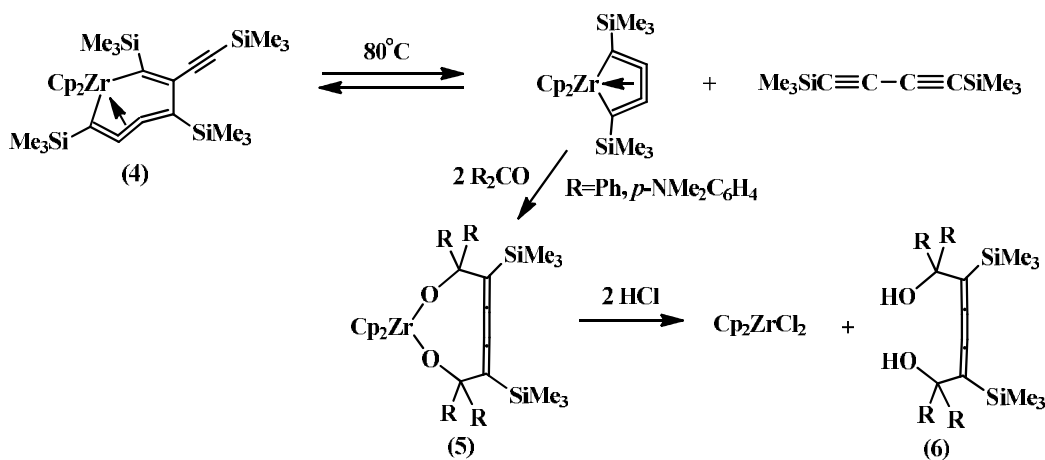
Семичленные цирконациклокумулены представляют собой новый необычный класс соединений, перспективный для синтеза и катализа.

Для лучшего понимания строения семичленных цирконациклокумуленов мы провели реакцию протолиза одного из них. В соответствии с ранее предположенными нами резонансными формами (1a) и (1b) протолиз комплекса **1** раствором HCl в диоксане приводит к образованию Cp_2ZrCl_2 и двух непредельных органических соединений (2) и (3) в соотношении ~1:3.



Впоследствии эти органические продукты были использованы нами для синтеза новых цирконоценовых бициклических комплексов, которые будут представлены в докладе.

Также в отчетный период были изучены реакции семичленных цирконациклокумуленов с карбонильными соединениями. Например, мы нашли, что при взаимодействии цирконациклокумулена (4) с бензофеноном или кетоном Михлера получают девятичленные цирконациклокумулены (5), протолиз которых в свою очередь приводит к получению соответствующих [3]кумуленовых диолов (6).



Автор

Руководители

М.В. Андреев

В.С. Богданов

В.В. Бурлаков

02.03.2017

НАПРЯЖЕННЫЕ ЦИКЛОКУМУЛЕНА

ГОРОШКОВ Михаил Владимирович

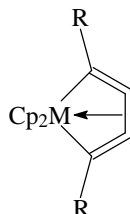
аспирант 2-го года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Андреева Максима Владимировича

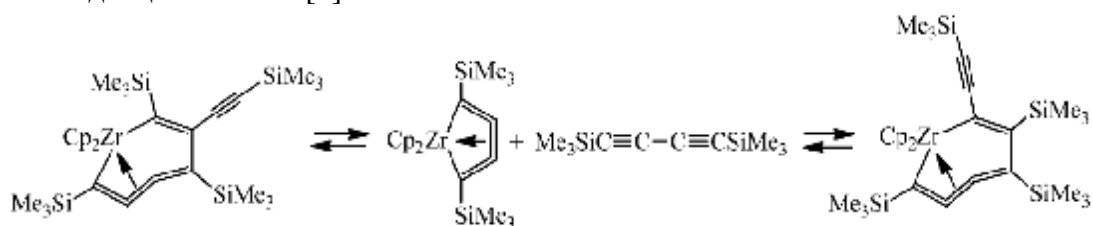
Кумулены – углеводороды, содержащие систему сопряженных двойных связей C=C. Ненапряженные молекулы кумуленов, например таких как аллен, 1,2,3-бутатриен и 1,2,3,4-пентатриен имеют линейный углеродный остов при кумулированных двойных связях. Если алленовый фрагмент входит в состав карбоцикла, число атомов в котором не превышает 10, он неизбежно изгибается. Даже небольшие искажения углов в молекулах кумуленов приводят к значительному увеличению реакционной способности, прежде всего склонности к полимеризации. Поэтому среди простейших циклических 1,2,3-бутатриенов наименьший размер цикла, который можно выделить при 20°C, у 1,2,3-циклооктатриена.

Введение в бутатриеновый цикл металлоорганических частиц может резко повысить его стабильность [1]. Так, стабильными становятся даже пятичленные металлоциклокумулены, включающие атомы металлов Ti, Zr, Hf, Th или U. Устойчивость данных структур достигается за счет координации центральной двойной связи к металлу.



M = Ti, Zr, Hf, Th, U

Первый семичленный цирконоциклокумулен был синтезирован в 1993 г. Бухвальдом с сотр. По данным рентгеноструктурного анализа, бутатриенильная группа в семичленных цирконоциклокумуленах сильно отклоняется от линейности, приобретает трансoidalную конфигурацию [2]. При нагревании в среде толуола семичленные цирконоциклокумулены претерпевают изомеризацию и взаимодействуют с замещенными ацетиленами и диацетиленами [3].



Список литературы:

1. Rosenthal U., Burlakov V.V., Bach M.A., Beveries T. Five-membered metallacycles of titanium and zirconium – attractive compounds for organometallic chemistry and catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 719-728.
2. Hsu D.P., Davis W.M., Buchwald S.L. Synthesis and structure of a seven-membered cyclic cumulene. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 10394.
3. Burlakov V.V., Bogdanov V.S., Arndt P., Baumann W., Spannenberg A., Lyssenko K.A., Ananyev I.V., Rosenthal U., Shur V.B. Thermal Isomerization of the Buchwald Seven-Membered Zirconacyclocumulene and Its Interaction with Acetylenes. Synthesis and Structures of Novel Seven-Membered Zirconacyclocumulene Complexes. *Organometallics.*, 2015, **34**, 2471-2480.

Автор: _____

М.В.Горошков

Основной докладчик: _____

М.В.Андреев

29.03.2017

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИДО-КАРБОРАНОВ И МЕТАЛЛАКАРБОРАНОВ

АНУФРИЕВ Сергей Александрович

аспирант 4-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.

Существует два основных подхода к синтезу производных металакарборанов: прямое введение заместителя в борный остов, либо сборка комплекса на основе уже замещенных лигандов. В данной работе предложены методы синтеза производных металакарборанов с использованием второго подхода.

В частности, иодирование исходного *орто*-карборана с последующим палладий-катализируемым кросс-сочетанием с рядом реактивов Гриньяра позволило получить 9,12-дизамещенные *орто*-карбораны, которые были введены в реакции деборирования и комплексообразования с получением соответствующих 9,9',12,12'-тетразамещенных бис(дикарболлидов) кобальта (III) (Схема 1).

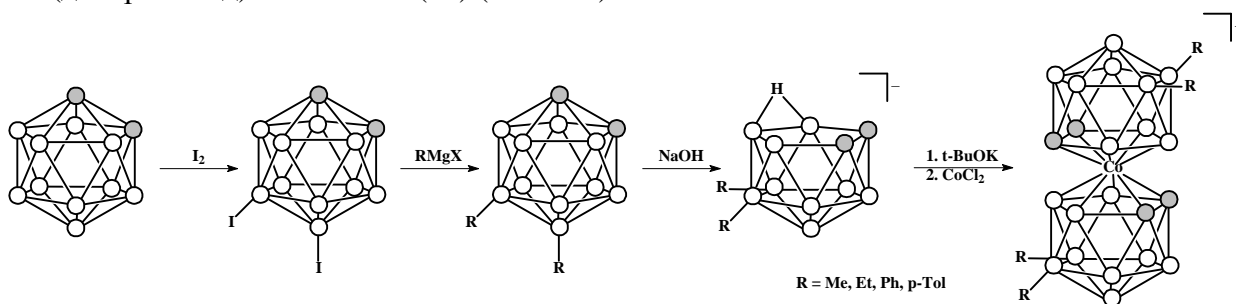


Схема 1

Модификация на этапе *нидо*-карборана позволяет получить замещенные производные в совершенно других положениях. Нами были разработаны способы региоспецифичного получения изомерных метилсульфидных производных *нидо*-карборана. На их основе изучали реакции алкилирования с получением соответствующих сульфониевых производных (Схема 2).

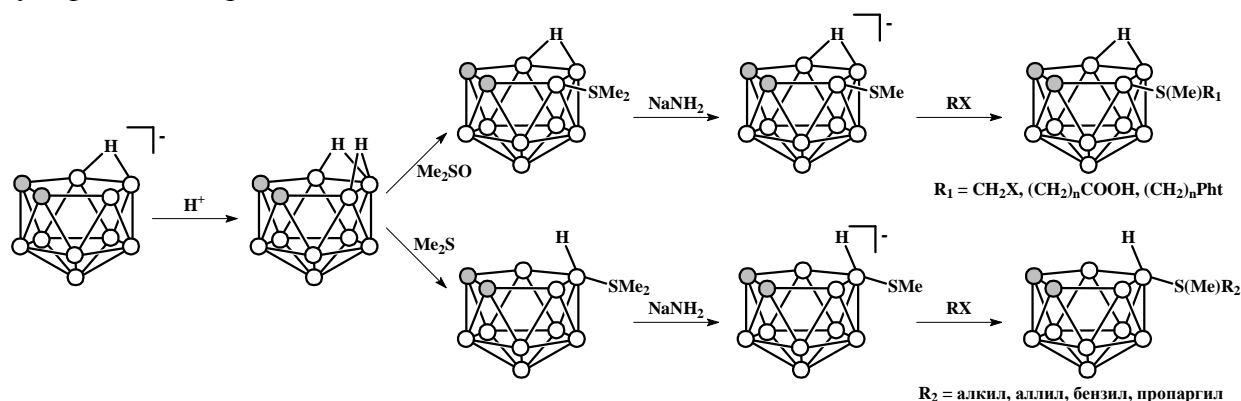


Схема 2

На основе метилсульфидных лигандов были получены метилсульфидные производные бис(дикарболлидных) комплексов кобальта (III) (Схема 3).

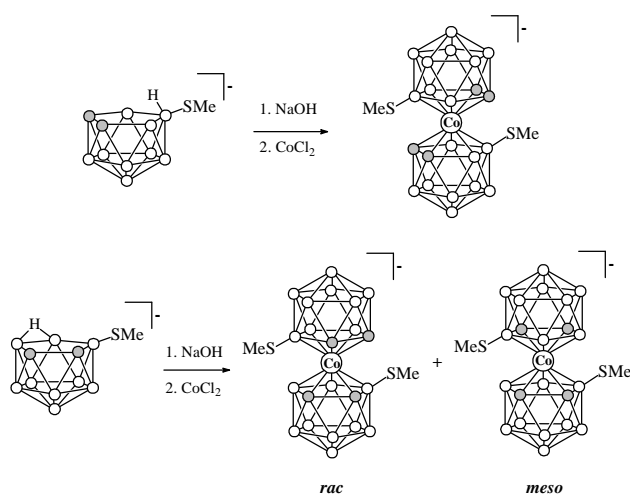


Схема 3

Данный подход не сработал в случае получения комплексов железа (III), поэтому был использован другой: из диметилсульфониевых лигандов были синтезированы комплексы железа (II), которые затем были деметилированы и окислены до комплексов железа (III) (Схема 4).

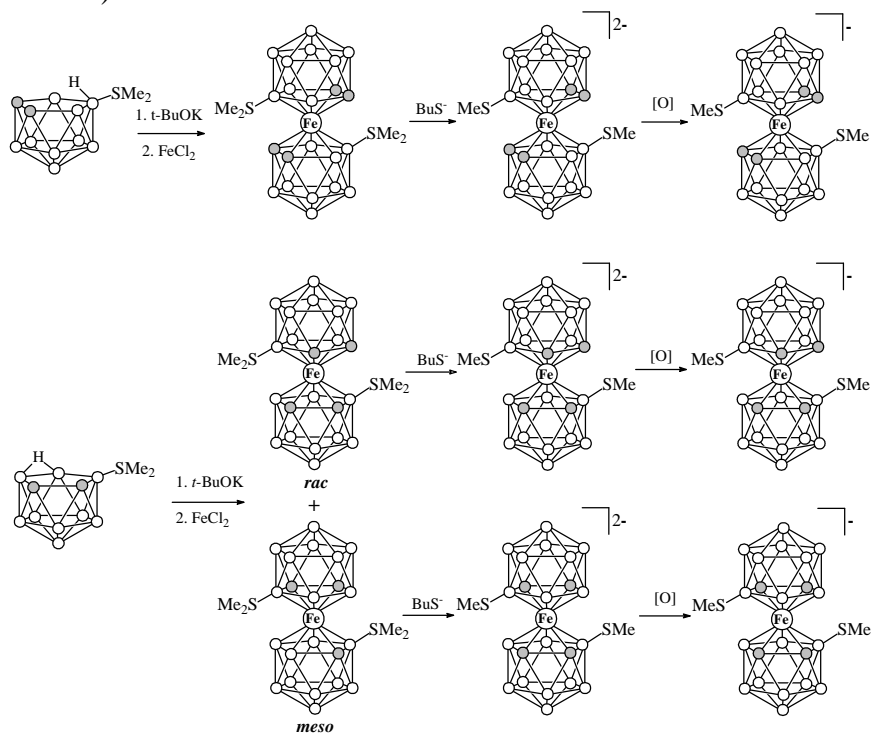


Схема 4

Список публикаций

- [1] Zakharova M.V., Sivaev I.B., Anufriev S.A., Timofeev S.V., Suponitsky K.Yu., Godovikov I.A., Bregadze V.I. *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 5044–5053.
- [2] Ануфриев С.А., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И. *Изв. Акад. Наук, Сер. хим.*, **2015**, 64, 712–717.
- [3] Ануфриев С.А., Ерохина С.А., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И. *Изв. Акад. Наук, Сер. хим.*, **2016**, 65, 2704–2707.
- [4] Sivaev I.B., Stogniy M.Yu., Anufriev S.A., Zakharova M.V., Bregadze V.I. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2017**, 192, 192–196.
- [5] Anufriev S.A., Sivaev I.B., Suponitsky K.Yu., Bregadze V.I. *J. Organomet. Chem.*, **2017** (under review).

Автор: _____

С.А. Ануфриев

Руководители: _____

д.х.н., И.Б. Сиваев

03.03.2017

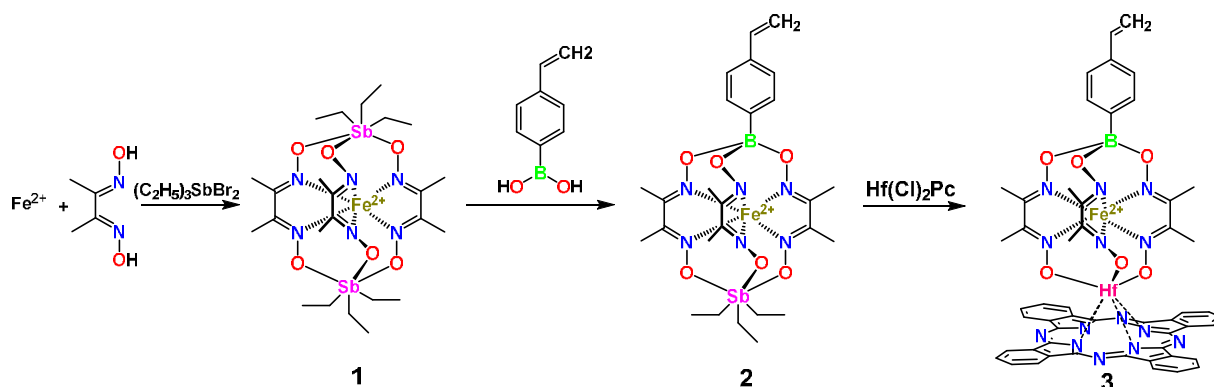
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ БОР, СУРЬМА-СШИТОГО МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКОГО ПРЕДШЕСТВЕННИКА С ТЕРМИНАЛЬНОЙ ВИНИЛЬНОЙ ГРУППОЙ И ЕГО ГИБРИДНОГО ФТАЛОЦИАНИНОКЛАТРОХЕЛАТНОГО ПРОИЗВОДНОГО

ЗЕЛИНСКИЙ Генрих Евгеньевич

аспирант 2-го года

лаборатория Алифатических борорганических соединений

Клатрохелатные комплексы металлов с терминальными реакционноспособными, донорными или биологически активными группами являются перспективными, химически устойчивыми, объемными молекулярными платформами и строительными блоками для создания как новых типов (фото)электронных устройств и современных функциональных материалов, так и для дизайна пролекарственных соединений. Впервые был получен несимметричный макробициклический диметилглиоксимат железа(II) **2** с лабильной триэтилсурьмяной сшивающей группой путем переметаллирования бис-триэтилсурьмяного клатрохелатного предшественника **1** под действием 4-винилфенилборной кислоты. Комплекс **2** был введен в реакцию переметаллирования с фталоцианином гафния (IV) (HfPc), как кислотой Льюиса, что привело к получению гибридного биядерного HfPc-сшитого клеточного комплекса **3**.



Список публикаций

- [1] Zelinskii G.E., Dudkin S.V., Chuprin A.S., Pavlov A.A., Vologzhanina A.V., Lebed E.G., Zubavichus Y.V., Voloshin Y.Z. *Inorg. Chim. Acta*, **2017** (under review).

Автор

Г.Е. Зелинский

Руководитель

А.С. Белов
03.03.2017

КЛЕТОЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

ТИХОВ Рабдан Магомедович

аспирант 3-го года

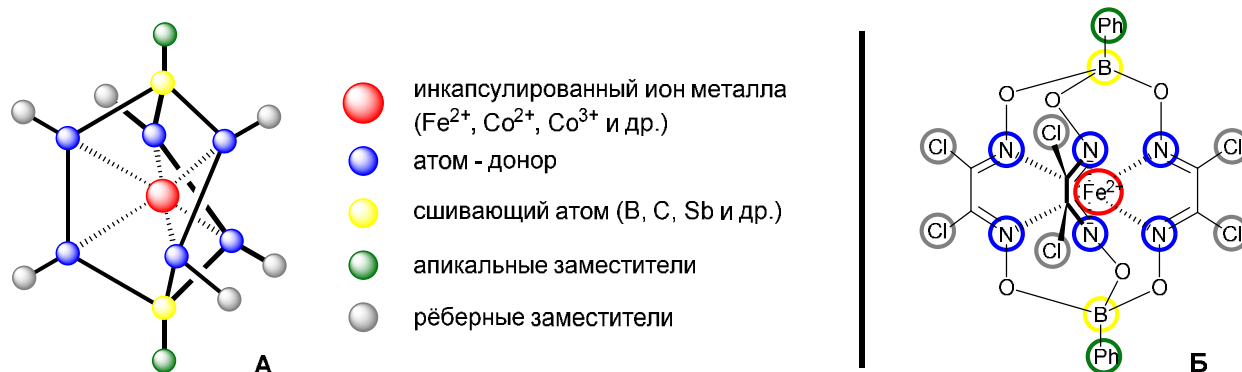
02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Зелинского Генриха Евгеньевича

Клатрохелаты – особый тип хелатных комплексов с заключенным в трехмерную полость макрополициклического лиганда ионом металла (Схема 1, А) [1, 2]. Эти уникальные каркасные молекулы получают селективно и в мягких условиях путем темплатного синтеза с последующей сшивкой из простых предшественников.

Получаемые таким образом клеточные комплексы обладают высокой химической вариабельностью. Так, клатрохелат, построенный из трех молекул дихлорглиоксима на матрице иона Fe^{2+} (Схема 1, Б), легко подвергается нуклеофильному замещению атомов хлора. Скорость и степень такой реберной функционализации определяются типом нуклеофильного агента. Например, замещение тиолами идет по всем шести положениям гексахлоридного предшественника в мягких условиях; для замещения на группу -OR условия требуются более жесткие; в случае аминов замещаются лишь четыре атома хлора. Интересно, что подобный гексахлоридный клатрохелат Co^{2+} будет претерпевать полное замещение независимо от типа нуклеофильного агента, однако в реакциях с N-нуклефилами для этого необходимо окисление инкапсулированного иона до Co^{3+} .

Схема 1. Общая схема (А) и пример (Б) клатрохелата



Такие свойства клатрохелатов как доступность, химическая и фотохимическая устойчивость, интенсивная окраска и низкая токсичность делают возможным их практическое использование в качестве функциональных материалов, красителей, люминесцентных меток и биологически активных соединений [3]. Кроме того, наличие металлоцентра, практически полностью изолированного от внешних воздействий, делает их привлекательными объектами для исследований в таких областях как радиотерапия и диагностика, фото-, магнито- и электрохимия [4].

Список литературы:

1. Волошин Я.З., Антипин М.Ю. *Изв. АН, Сер. Хим.*, **2004**, 10, 2009-2020.
2. Волошин Я.З. *Рос. хим. журн.*, **1998**, 42 (1-2), 5-24.
3. Волошин Я.З., Варзацкий О.А., Бубнов Ю.Н. *Изв. АН, Сер. Хим.*, **2007**, 4, 2009-2020.
4. Voloshin Y.Z., Novikov V.V., Nelyubina Y.V. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 72621-72637.

Автор: _____

Р.М.Тихов

Основной докладчик: _____

Г.Е.Зелинский

29.03.2017

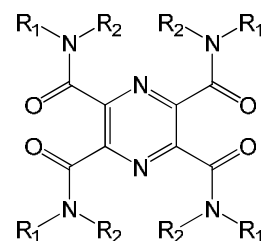
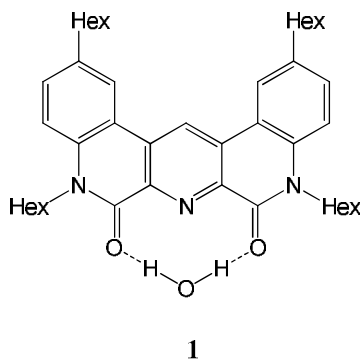
НОВЫЕ ПОЛИДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

ЛАВРОВ Герман Викторович

аспирант 2-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. Ранее было предсказано, что циклические дилактамы пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты связывают целевые катионы гораздо эффективнее по сравнению с ациклическими аналогами [1]. За последнее время в рамках работы были проведены дополнительные экстракционные эксперименты с ранее полученным лигандом **1**, а также синтезированы и охарактеризованы новые экстрагенты **2**, **3** и **4**.



2 $R_1 = -CH_2CH_2OH$, $R_2 = H$

3 $R_1 = R_2 = n-Bu$

4 $R_1 = H$, $R_2 = n-C_{12}H_{15}$

Для **1** (концентрация 0.001 М) было достигнуто значение фактора селективности $SF_{Am/Eu} = 31$ для системы м-нитробензотрифторид / 6М азотная кислота. При переходе к более концентрированным растворам азотной кислоты, типичным для промышленности (от 1М к 6М в модельных экспериментах) $SF_{Am/Eu}$ растет от в диапазоне 15 – 31. Показана принципиальная возможность использования лактама **1** в процессах разделения лантанидов средней группы (Sm, Eu, Gd) (раствор РЗЭ с концентрацией 25 г/л и pH = 1, концентрация **1** 0,45 М в толуоле). $SF_{Gd/Tb} = 1,77$; $SF_{Sm/Eu} = 1,75$; $SF_{Eu/Gd} = 2,54$. Продемонстрирована перспективность использования **1** в процессе разделения иттербия и лютеция: $Yb/Lu = 1,48$ в условиях экстракции из раствора РЗЭ с концентрацией 25 г/л и pH = 2.

Список литературы

- [1] Yu. A. Ustynyuk, I. P. Glorizov, S. N. Kalmykov, A. A. Mitrofanov, V. A. Babain, M. Yu. Alyapyshev, N. A. Ustynyuk, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **2014**, 32, 508.

Автор

Г.В. Лавров

Руководитель

проф., д.х.н. Н.А. Устынюк

СОВРЕМЕННЫЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

БАЙМИНОВ Бато Александрович

аспирант 3-го года

02.00.06 "Высокомолекулярные соединения"

Содоклад к работе Лаврова Германа Викторовича

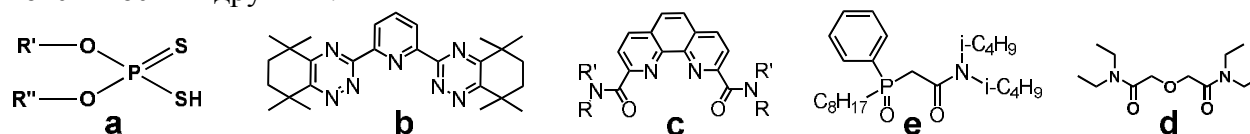
Одной из самых важных научных, технологических и социальных проблем, с которыми сталкивается сегодня человечество, является защита окружающей среды от отходов ядерного топлива (ОЯТ). Разработка процессов, позволяющих провести переработку (выделение Pu, U, Am, Cm, Ru, Pd и др.), утилизацию и их долговременное захоронение, стала одной из ключевых задач современной ядерной энергетики.

В настоящее время основной технологией переработки ОЯТ является PUREX-процесс, где в первую очередь происходит выделение урана и плутония из азотнокислых водных растворов путем их экстракции трибутилфосфатом (ТБФ). Существуют две стратегии обращения с рафинатами PUREX-процесса:

- Остекловывание и захоронение высокоактивных отходов (ВАО);
- Фракционирование ВАО, позволяющее резко снизить экономические затраты благодаря выделению минорных актинидов (An) и повторному использованию их в качестве топлива.

Несмотря на большую привлекательность, второй способ имеет свои недостатки. В частности, трансмутации и выделению минорных An препятствует присутствие лантанидов (Ln), обладающих высокими значениями захвата тепловых нейтронов. Содержание Ln в рафинатах PUREX-процесса в зависимости от степени выгорания топлива в 20-50 раз превышает содержание минорных An. Поэтому извлечение и разделение актинидов и лантанидов является ключевой проблемой.

Среди существующих способов разделения экстракционные методы занимают особое место. Экстрагенты должны обладать рядом свойств: способностью связывать катионы Ln^{3+} и An^{3+} в присутствии переходных металлов, высокой селективностью, высокой скоростью экстракции, гидролитической устойчивостью, отсутствием токсичности и др.



К числу активно исследуемых типов лигандов относятся сероорганические соединения (а), различные донорные N-гетероциклические лиганды (b), амиды N-гетероциклических карбоновых кислот (с), фосфины (d), производные глиоксиловой кислоты (е) и ряд других соединений. В данном литературном исследовании речь пойдет о современных и перспективных экстракционных системах для переработки ОЯТ.

Список литературы:

1. Аляпышев М. Ю., Бабаин В. А., Устынюк Ю. А. // *Усп. хим.* – 2016. – Т. 85. – С. 943.
2. Hudson, M. J., Harwood, L. M., Laventine D. M., Lewis, F. W. // *Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 52. – P. 3414.
3. Jensen M.P., Bond A.H. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – P. 9870.
4. Sasaki Y., Tsubata Y., Kitatsuji Y., Sugo Y., Shirasu N., Morita Y., Kimura T. // *Solv. Extr. Ion Exch.* – 2013. – Vol. 31. – P. 401.

Автор:

Основной докладчик:

Б.А.Байминов

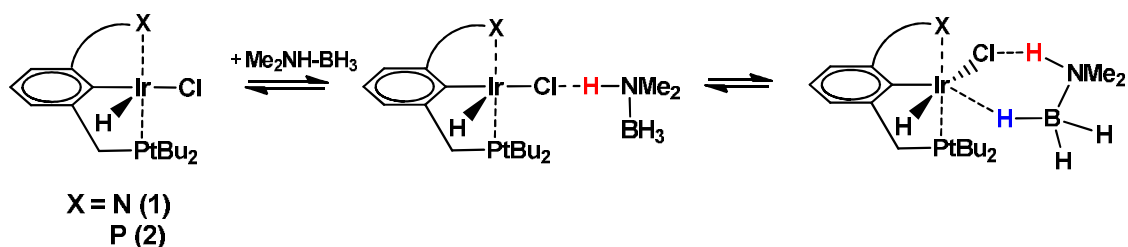
Г.В.Лавров

29.03.2017

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ АМИН-БОРАНОВ ГИДРИДНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ИРИДИЯ С ПИНЦЕТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

ОСИПОВА Елена Сергеевна
аспирант 3-го года
лаборатория Гидридов металлов

Водород активно используется в качестве экологически чистого энергоносителя для топливных элементов, так как единственным продуктом технологического процесса является вода. Соединения со связью В-N, имеющие в составе большой процент ковалентно связанного водорода, обладают хорошим потенциалом для создания безопасной и эффективной системы хранения водорода. Амин-бораны также выступают в качестве прекурсоров для VN-керамики и полимерных материалов. Поэтому большой интерес представляет изучение процесса дегидрирования амин-боранов, катализируемое гидридными комплексами переходных металлов.



В данной работе будут представлены результаты по исследованию трансформаций, претерпеваемых молекулой амин-борана в координационной сфере переходного металла. Показано, что новый гидридный комплекс иридия с асимметричным пинцетным лигандом (PCN)IrHCl (PCN = 2-(N-пиразолил)-6-(CH₂P^tBu₂)C₆H₃) (1) и широко известный комплекс (PCP)IrHCl (PCP = 2,6-(CH₂P^tBu₂)₂C₆H₃) (2) проявляют хорошую каталитическую активность в реакции дегидрирования различных амин-боранов (Me₂NHBH₃, *t*BuNH₂BH₃, NH₃BH₃). Взаимодействие комплексов 1-2 с амин-боранами изучалось методами ИК (ν_{NH} , ν_{BH} , ν_{MCl}) и ЯМР-спектроскопии (¹H, ³¹P, ¹¹B) в широком температурном интервале (190–320K) в комбинации с DFT-расчетами. Проведение реакции в каталитических и стехиометрических условиях позволило установить структуру интермедиатов и продуктов дегидрирования. В докладе будет обсуждаться механизм выделения водорода с участием комплексов 1 и 2. Кинетические исследования дегидрирования амин-боранов в каталитических условиях проводились спектральными и вольюметрическими методами, определены константы скорости и порядок реакции. Полученные данные позволили выявить влияние природы пинцетного лиганда, амин-борана и растворителя на скорость реакции.

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**, 1415–1424.
- [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.
- [3] Titova E.M., Osipova E.S., Pavlov A.A., Filippov O.A., Safronov S.V., Shubina E.S., Belkova N.V. *ACS Catalysis*, **2017**, DOI: 10.1021/acscatal.6b03207.

Автор

Е.С. Осипова

Руководители

Н.В. Белкова
Е.С. Шубина

КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ С ПИНЦЕТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В РЕАКЦИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ

ПЕСТРИКОВА Анастасия Александровна

аспирантка 2-го года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Осиповой Елены Сергеевны

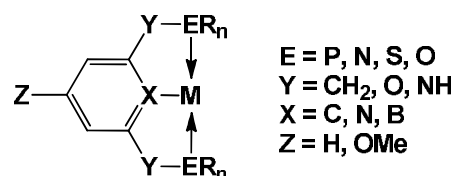


Рис. 1 Структура комплексов с пинцетными лигандами

Комплексы переходных металлов с пинцетными лигандами привлекают внимание исследователей в связи с возможностью их практического применения в самых разнообразных областях: от стехиометрических и каталитических химических превращений до супрамолекулярной химии. Данное литературное исследование посвящено иридиевым комплексам с пинцетными лигандами, которые обладают высокой термической стабильностью, что позволяет им участвовать в качестве катализаторов эндотермических реакций, таких как дегидрирование алкильных и родственных связей. Структура пинцетного лиганда, представленная на Рисунке 1, включает в себя центральный атом X, координированный к металлу и соединенные через мостик Y и две нейтральные группы ER_n , донирующие два электрона на металл [1]. Модульный характер пинцетных лигандов обеспечивает высокий уровень контроля над электронными и стерическими свойствами комплекса без значительного возмущения координационной геометрии, что позволяет влиять на реакционную способность катализатора.

Пинцетные иридиевые комплексы проявляют высокую каталитическую активность в реакциях метатезиса и дегидрирования алканов (Рис. 2а), связей гетероатом-водород в амин-боранах, спиртах и аминах (Рис. 2б) [2, 3].

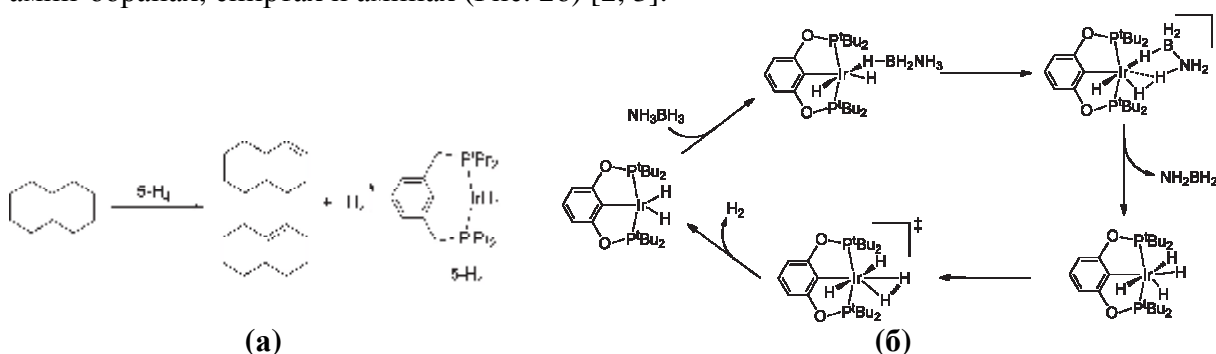


Рис. 2. Примеры реакций катализируемых пинцетными комплексами иридия

Представленные реакции имеют особое значение при производстве олефинов, альдегидов, кетонов и других классов органических соединений, которые являются важными для органического синтеза.

Список литературы:

- Gerard van Koten, David Milstein // Top. in Organometallic Chemistry – 2013 – V. 40 – P. 1-356
- Jongwook Choi, Amy H. Roy MacArthur, Maurice Brookhart // Chem. Rev. – 2011 – 111 – P. 1761-1779
- M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg // J. Am. Chem. Soc. – 2006 – 128 – P. 12048.

Автор: _____

Основной докладчик: _____

А.А. Пестрикова

Е.С. Осипова

23.03.2017

СИНТЕЗ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ АЛЬДЕГИДОВ В ПРИСУТСТВИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

ПОТОЦКИЙ Роман Александрович

выпускник РХТУ

лаборатория пи-Комплексов переходных металлов

Целью данной работы является синтез циклопентадиеноновых комплексов родия (I) и исследование их каталитической активности. Нами был получен карбонильный комплекс **2** из легкодоступных диена **1** и $[(cod)RhCl]_2$ в присутствии монооксида углерода (схема 1). Дальнейшее взаимодействие **2** с ДМСО и пиридином приводит к декарбонилированию и образованию нейтральных комплексов **3** и **4**. Также был получен катионный комплекс **5**. Соединение **6** было получено замещением *n*-ксилола в комплексе **5** трет-бутилизонитрилом.

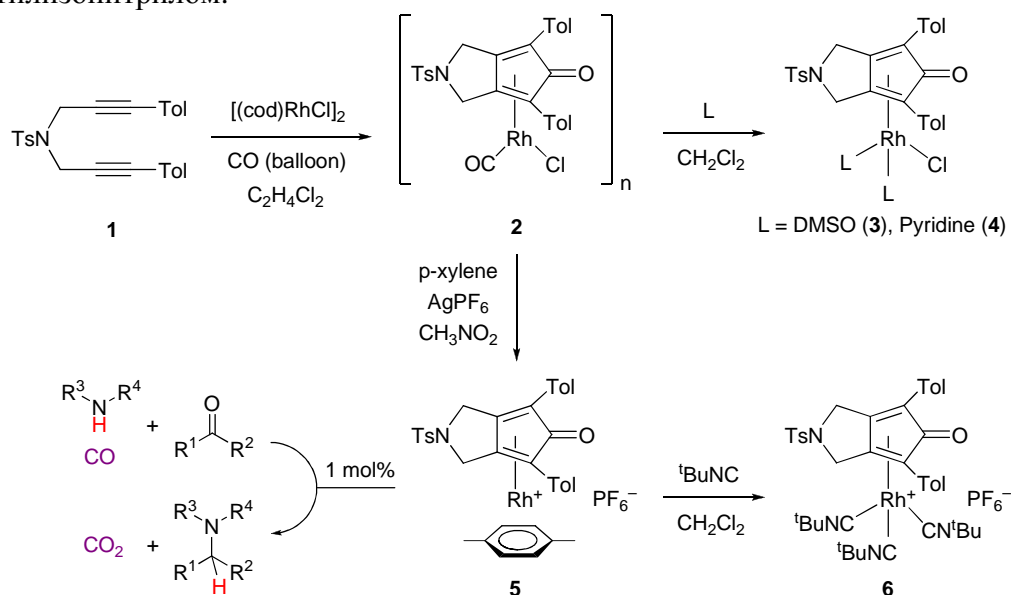


Схема. 1. Получение циклопентадиеноновых комплексов родия (I).

Исследование каталитических свойств показало, что в реакции восстановительного аминирования альдегидов в присутствии монооксида углерода наибольшей активностью обладает катионный комплекс **5** (выход аминов достигал 75-85 %).

Список публикаций

- [1] Pototskiy R.A., Afanasyev O.I., Nelyubina Y.V., Chusov D.A., Kudinov A.R., Perekalin D.S. *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 835, 6–11.

Автор

Р.А. Потоцкий

Руководитель

Д.С. Перекалин
03.03.2017

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ

ГОЛОВЕШКИН Александр Сергеевич

аспирант 1-го года

02.00.04 «физическая химия»

Содоклад к работе Потоцкого Романа Александровича

Применение родиевого металлокомплексного катализа в органической химии изменило многие традиционные способы получения органических соединений [1]. Широко используются катализаторы на основе комплексов одновалентного родия с алкенами или диенами различного строения. Исходя из этого, представляет интерес синтез и изучение каталитической активности новых соединений данного класса.

Циклопентадиеноновые комплексы родия можно считать диеновыми, так как карбонильная группа в них практически не сопряжена с диеновым фрагментом. Однако ее акцепторные свойства могут оказывать заметное влияние на каталитическую активность соединения. Кроме того, возможна дальнейшая модификация этой группы, например, с образованием замещенных циклопентадиенильных комплексов [2].

Комплексы родия с циклопентадиеноновыми лигандами могут быть получены взаимодействием соединений родия с лигандом (Схема 1), однако такой подход позволяет получать только соединения, имеющие объемные ароматические заместители в кольце [3].

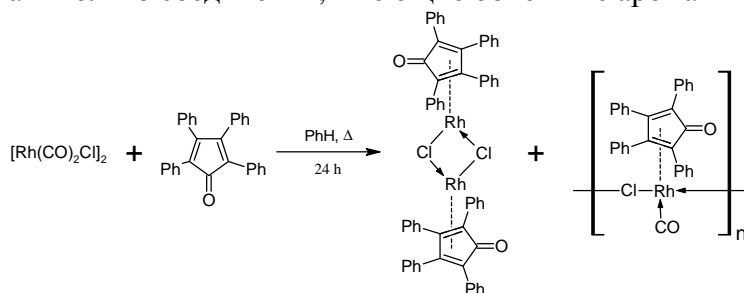


Схема 1

Другой путь синтеза циклопентадиеноновых комплексов родия основан на тандемной [2+2+1]-циклоконденсации диенов и монооксида углерода в координационной сфере металла (Схема 2). Таким способом могут быть получены 2,3,4,5-тетразамещённые циклопентадиеноновые комплексы родия с различными заместителями в кольце, которые можно варьировать на этапе получения исходного диена [4].

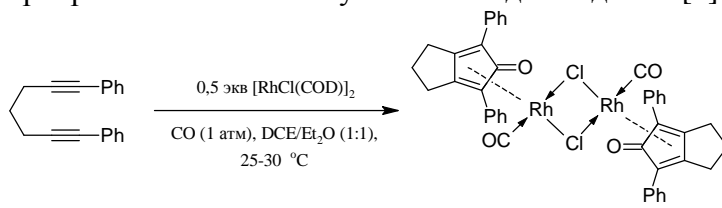


Схема 2

Список литературы:

1. Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions // P. Andrew Evans. - WILEY-VCH, 2005.- 495 с.
2. N. A. Bailey, V. S. Jassal, R. Vefghi, C. White // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1987. – P. 2815 – 2822.
3. S.I. Lee, Y. Fukumoto N. Chatani // Chem. Commun. – 2010. Vol. 46. – P. 3345-3347.
4. S. McVey, P. M. Maitlis // Canadian Journal of Chemistry. – 1966. – Vol. 44. – P. 2429 – 2433.

Автор: _____

А.С. Головешкин

Основной докладчик: _____

Р.А. Потоцкий

29.03.2017

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ПРЕДОРГАНИЗОВАННЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ТРИС(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ФОСФИНОКСИДА

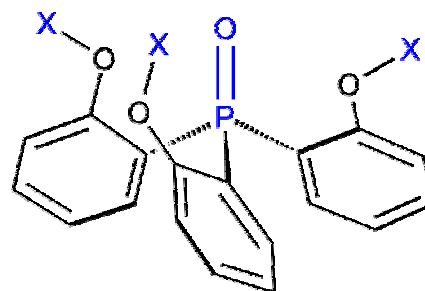
СУКАТ Георгий Янович

аспирант 1-го года

лаборатория Фосфорорганических соединений

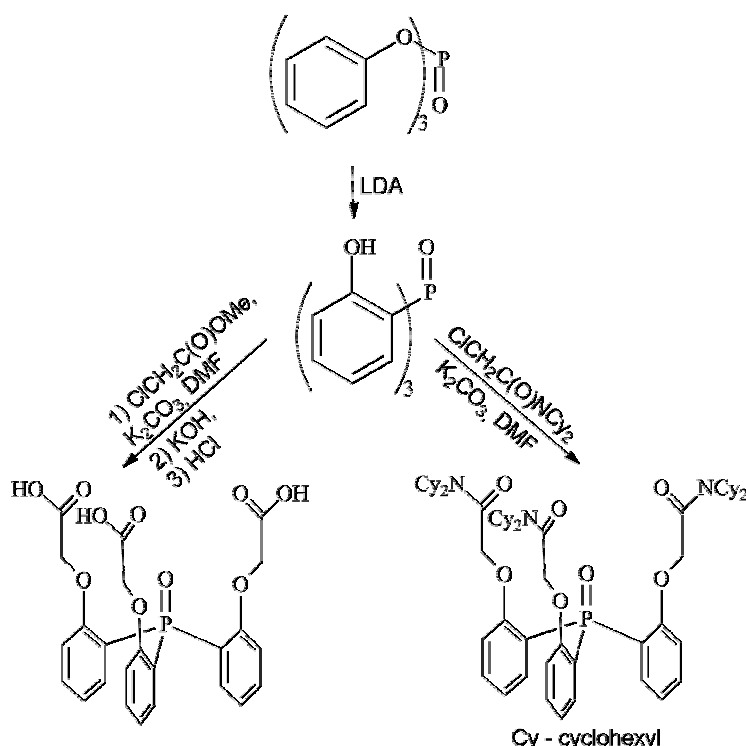
В последние годы триподальные лиганды различного строения привлекают к себе особый интерес. Соединения такого типа состоят из платформы и трех прикрепленных к ней гибких цепочек, содержащих донорные группы. Такие ионофоры могут использоваться в качестве экстрагентов в процессе экстракционного разделения катионов металлов, в качестве рецепторов при определении катионов, а их комплексы имеют перспективы применения в медицинской диагностике и в противоопухолевой терапии.

С точки зрения эффективности и селективности комплексообразования, наиболее привлекательными представляются предорганизованные триподальные лиганды, построенные на конформационно жестких платформах, геометрия которых обеспечивает возможность координации по всем донорным группам, содержащимся в молекуле ионофора. В этой связи особое внимание привлекают комплексообразователи на основе *орто*-замещенных триарилфосфиноксидов. Строение соединений такого типа позволяет предполагать



возможность участия в комплексообразовании как центрального фосфирила платформы, так и донорных групп в составе гибких боковых цепочек в *орто*-положениях арильных фрагментов.

В ходе работы были получены производные трис(2-гидроксифенил)фосфиноксида. Карбамоильный лиганд **2** (Cy - циклогексил) был получен путем четырехстадийного синтеза из доступной хлоруксусной кислоты. Координационные свойства лиганда **2** были изучены на ряде солей *f*-элементов и сравнены со свойствами ранее полученных аналогов. Трикарбоновая кислота **3** была получена в три стадии через соответствующий сложный эфир.



Автор

Г.Я. Сукат

Руководитель

В.К. Брель
03.03.2017

ТРИПОДАЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ *ОРТО*-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИАРИЛМЕТАНА

ПАРШИНА Мария Сергеевна

экстерн (соискатель)

02.00.06

Содоклад к работе Сукач Г.Я.

К важному типу комплексов относятся циклические соединения, иначе хелатные, или клешневидные они образуются в результате координации ионом металла лигандов с координационной емкостью два и выше. Такие лиганды называются полидентатными.

В последние годы возрос интерес к особому типу полидентатных ионофоров - триподальным лигандам, молекулы которых состоят из платформы и соединенных с ней трех гибких цепочек, содержащих донорные группы. Соединения такого типа могут найти применение в гидрометаллургии, аналитической химии и в экстракционных процессах при переработке отработанного ядерного топлива, а их комплексы могут использоваться в медицине в диагностических и терапевтических целях.

Среди разных вариантов платформ преимущество имеют те, которые способны обеспечить предорганизованность лиганда, его способность заранее приобретать конформацию, необходимую для согласованной координации по всем донорным группам в составе молекулы. Кроме того, платформа должна быть достаточно конформационно жесткой, это может обеспечить большую избирательность при комплексообразовании.

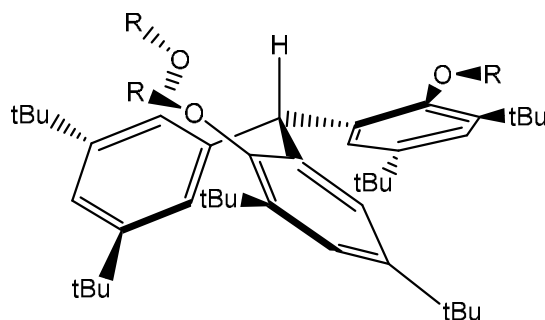


Рисунок 1. Строение молекулы на трис(2-гидроксифенил)метановой платформе в конформации “all up”

Этим критериям соответствует триарилметановая платформа. В случае, когда донорные группы вводятся в состав цепочек в *орто*-положениях ароматических колец платформы, а все *мета*-положения заняты объемными группами, стерически затрудняющими вращение колец относительно центрального метинового фрагмента, молекула лиганда принимает наиболее устойчивую конформацию “all up” [1-3].

Лиганды на такой платформе демонстрируют себя в качестве эффективных экстрагентов [1-4]. Эти соединения способны с достаточно высоким коэффициентом распределения разделять катионы лантанидов и актинидов в экстракционных процессах, что чрезвычайно важно для использования в цикле переработки ядерного топлива [2-4].

Список литературы:

1. Kornelia Matloka, et. al., Dalton Trans., **2005**, 3719-3721
2. Henk H. Dam, David N. Reinhoudt, Willem Verboom, New J. Chem., **2007**, 31, 1620–1632
3. Matthew W. Peters, Eric J. Werner, Michael J. Scott, Inorganic Chemistry, **2002**, 41(7), 1707-1716
4. Kornelia Matloka, et. al., Inorganic Chemistry, **2007**, 46(25), 10549-10563

Автор: _____

М.С.Паршина

Основной докладчик: _____

Г.Я.Сукач

29.03.2017

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРРОЦЕНИЛФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

ЧАМКИН Александр Андреевич

аспирант 2-го года

лаборатория Металлоорганических соединений

В настоящее время известно множество примеров электрофильного замещения в циклопентадиенильном кольце ферроцена, в то время как нуклеофильные реакции для ферроцена не характерны. Ферроцений-катион, напротив, способен подвергаться нуклеофильной атаке, однако, данный класс реакций остается практически неизученным, несмотря на возможные синтетические приложения. Целью данной работы является изучение подобных реакций с третичными фосфинами в роли нуклеофильного реагента.

В настоящей работе мы предлагаем метод синтеза ферроценилфосфониевых солей (**2a-f**) путем взаимодействия ферроцениевой соли **1** с различными третичными фосфинами (схема 1, PR_3 обозначает в т.ч. несимметричные фосфины). Были проведены реакции с PMe_3 (**2a**, 94%), PEt_3 (**2b**, 88%), P^nBu_3 (**2c**, 90%), PMe_2Ph (**2d**, 86%), $PMePh_2$ (**2e**, 42%), PPh_3 (**2f**, следовой выход) и P^tBu_3 (реакция не идет). На выходы и скорости протекания данных реакций сильно влияет стерический фактор и основность используемого фосфина.

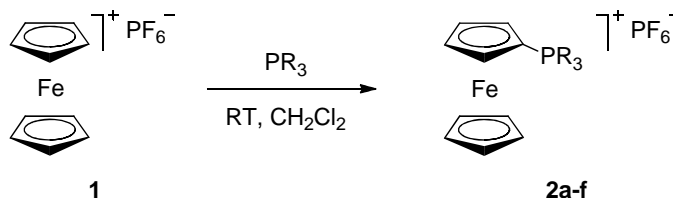


Схема 1.

Полученные соединения **2a-e** выделены и охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и масс-спектрометрии. Для полученного аналогичным путем комплекса **3d** (соединения **3** эквивалентны **2**, но с противоионом BF_4 вместо PF_6) проведено рентгеноструктурное исследование. Соединения **2a,c,d,e** исследованы методом ЦВА, определены их потенциалы окисления.

Кроме того, комплексы **2a,c,d,e** были получены путем электрохимической генерации ферроцений-катиона из ферроцена в трехэлектродной ячейке и его взаимодействия *in situ* с соответствующим третичным фосфином. В данном случае для анализа состава реакционной смеси использовалась ЦВА.

Был проведен мониторинг реакции **1** с PEt_3 посредством ЯМР-спектроскопии. Теоретический анализ реакции борфторида ферроцена с PMe_2Ph был выполнен методом функционала плотности от энергии на уровне теории B3LYP/6-31G*. На основании совокупности полученных данных предложен механизм взаимодействия третичных фосфинов с солями ферроцена.

Представленная работа отражает результаты за первый календарный год исследований в данной области. В дальнейшем планируется изучение реакции ферроцений-катиона с другими фосфорными нуклеофилами, содержащими связи P-H, P-O, P-N и P-S.

Автор

А.А. Чамкин

Руководители

проф., д.х.н. Н.А. Устынюк
д.х.н. В.В. Кривых
03.03.2017

ПРИМЕНЕНИЕ ФЕРРОЦЕНИЕВЫХ СОЛЕЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

ЧЕКУРОВ Кирилл Евгеньевич

аспирант 2-го года

02.00.06

Содоклад к работе Чамкина Александра Андреевича

Весьма важным классом веществ в элементоорганической химии являются ферроцениевые соли. Низкая цена, легкая доступность, стабильность и нетоксичность солей ферроцена делают их перспективными реагентами для проведения различных органических реакций, которые основаны на окислительно-восстановительных превращениях.

Так, например, ион ферроцена предпочитают использовать в качестве мягкого одноэлектронного окислителя для различных карбанионов или енолятных ионов [1]. Соответствующие радикалы, которые образуются таким образом, вступают в различные радикальные реакции. Помимо этого, существуют реакции, в которых ион ферроцена образуется *in situ* путем передачи электрона с ферроцена на субстрат и затем вступает в дальнейшие окислительно-восстановительные превращения [2].

Также, несмотря на довольно слабую кислотность Льюиса иона ферроцена, существует несколько примеров, когда ион ферроцена используется в качестве кислотного катализатора Льюиса [3].

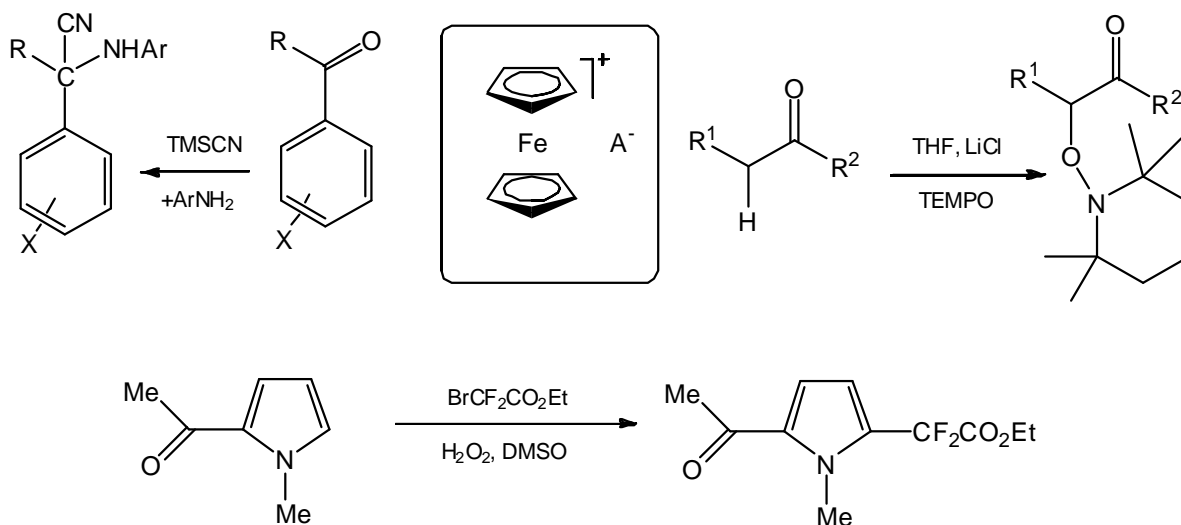


Схема. Примеры использования ферроцениевых солей.

Список литературы:

1. Ohtsuka, Y.; Yamakawa, T. *Tetrahedron* **2011**, 67, 2323.
2. Jahn, U.; Kafka, F.; Pohl, R.; Jones, P. G. *Tetrahedron* **2009**, 65, 10917.
3. Khan, N.-u. H.; Agrawal, S.; Kureshy, R. I.; Abdi, S. H. R.; Singh, S.; Suresh, E.; Jasra, R. V. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 640.

Автор: _____

К.Е.Чекуров

Основной докладчик: _____

А.А.Чамкин
23.03.2017

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ (α -ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛ)КАРБОНАТОВ

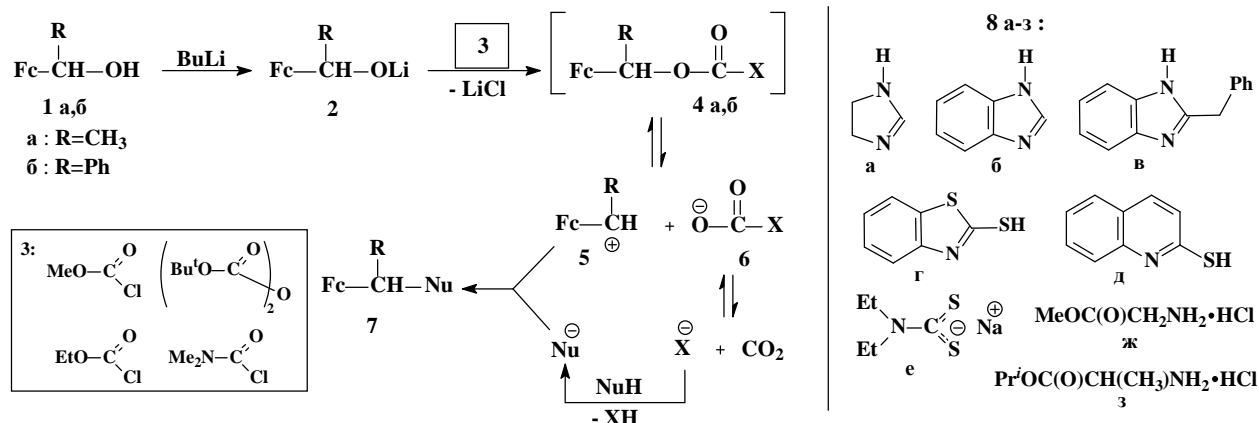
ШЕВАЛДИНА Екатерина Вадимовна

аспирантка 3-го года

лаборатория Тонкого органического синтеза

Поскольку производные ферроцена используются в различных областях науки, техники и медицины, получение разнообразных по строению соединений этого класса продолжает оставаться практически важной задачей. Одним из распространенных методов получения ферроценовых производных являются реакции ферроценилалкилирования нуклеофилов спиртами **1**, проводимые чаще всего в присутствии кислот Бренстеда.

Целью данной работы является изучение возможности применения в реакциях ферроценилалкилирования (α -ферроценилалкил)карбонатов. Ранее нами был предложен способ генерации *in situ* (α -ферроценилалкил)карбонатов (схема; X = OEt, Fc = ферроценил) и показано, что при их разложении в *нейтральных* условиях образуются карбокатион **5** и анион OEt⁻, что, как было показано на ряде примеров, может быть использовано для получения ферроценовых производных **7** (Nu = нуклеофил) [1].



В отчетный период мы изучали влияние природы уходящей группы X в соединениях **4** на выход продуктов **7** с учетом возможного конкурентного протекания побочных процессов, а также исследовали возможности, открываемые данным методом, для получения продуктов *N*- и *S*-алкилирования.

На примере реакций **4** с ацетилацетоном показано, что при увеличении силы основания X⁻ в ряду X = OMe - OEt - OBu^t - NMe₂ выход продукта **7** снижается из-за увеличения числа продуктов побочных реакций, вызванных способностью X⁻ атаковать карбонильный атом углерода в соединениях **4** и прямого взаимодействия аниона X⁻ с карбокатионом **5**.

Реакции разложения карбонатов **4** (X = OEt) в присутствии нуклеофильных реагентов **8 a-z** приводят к образованию соответствующих продуктов замещения с выходами от умеренных до почти количественных.

Список публикаций

- [1] Shevaldina E.V., Shagina A.D., Kalinin V.N., Ponomaryov A.B., Smol'yakov A.F., Moiseev S.K. *J. Organometal. Chem.*, **2017**, DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.02.044

Автор

Е.В. Шевалдина

Руководитель

С.К. Моисеев
03.03.2017

ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛИРУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ

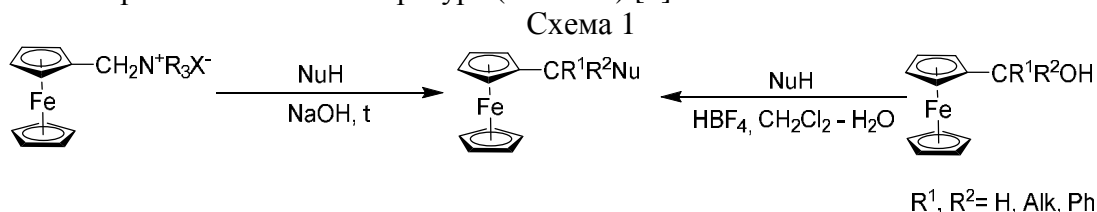
РУНИХИНА София Александровна

аспирант 2-го года

02.00.03 «Органическая химия»

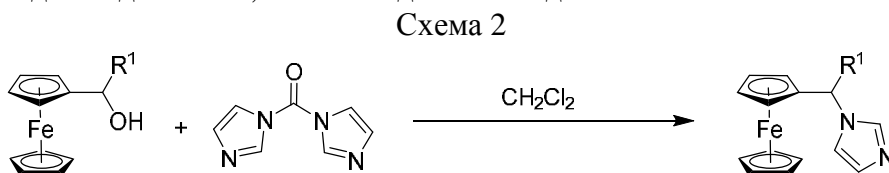
Содоклад к работе Шевалдиной Екатерины Вадимовны

Ферроценилалкилирующие реагенты позволяют синтезировать широкий круг производных ферроцена, которые представляют интерес для фармацевтической индустрии. Хорошо известен ряд методов α -ферроценилалкилирования (например, с использованием солей триалкил(ферроценилметил)аммония), позволяющих вводить только ферроценилметильную группу. α -Гидроксиалкилферроцены являются наиболее общими и удобными алкилирующими реагентами ввиду их синтетической доступности и стабильности при комнатной температуре (Схема 1) [1].



Ферроценилкарбинолы используются в реакциях ферроценилалкилирования, которые проводят в присутствии солей металлов (церий-аммоний нитрата, нитрата висмута), или же в кислой среде. Кислотный катализ имеет некоторые ограничения. Например, при введении в реакцию азолов, значение pK_a их сопряженных кислот должно быть ниже 5,5, иначе основания будут давать соли, которые не вступают в целевую реакцию [2].

Поэтому ряд современных исследований направлен на разработку новых подходов ферроценилалкилирования. Так в работе [3] был предложен общий метод синтеза сильноосновных азолов. Для этого использовали N,N-карбонилдиимидазол (Схема 2), а также N,N-тионилдиимидазол и N,N-тионилдибензимидазол.



Отдельно стоит отметить работу [4], где авторам удалось провести реакцию ферроценилалкилирования «на воде» без дополнительного введения солей металлов или кислот. А также работу [5], в которой представлен ранее не изученный тип ферроценилметилирующего агента – винилоксиметилферроцен и рассмотрен возможный механизм реакции.

Список литературы:

- 1 В.И. Боев и др. // Успехи химии. – 1997. – Том 66. Стр. – 677.
- 2 Snegur L.V. et al. // J. Organomet. Chem. – 1999. – Vol. 580. – P. 26.
- 3 Simenel A.A. et al. // J. Organomet. Chem. – 2003. – Vol. 688. – P. 138.
- 4 Cozzi P. G. et al. // Angew. Chem. – 2008. – Vol. 120. – P. 4230.
- 5 Oparina L. A. et al. // Tetrahedron. – 2016. – Vol. 72. – P. 4414.

Автор:

С.А. Рунихина

Основной докладчик:

Е. В. Шевалдина

29.03.2017

*Секция
«Органическая и биоорганическая
химия»*

КАТАЛИЗАТОРЫ МЕТАТЕЗИСА ОЛЕФИНОВ С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ННС-ЛИГАНДАМИ НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ

АКМАЛОВ Тимур Рикзаевич

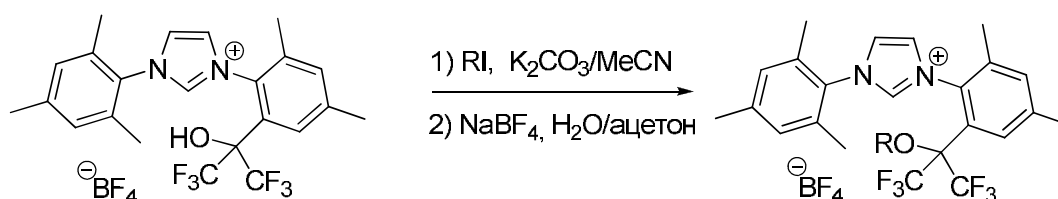
аспирант 1-го года

лаборатория Экологической химии

В настоящее время N-гетероциклические карбены (ННС) широко используются в качестве лигандов в металлокомплексном катализе. Среди них особенно интересны катализаторы, которые содержат несимметричные ННС-лиганды, позволяющие быстро осуществить тонкую настройку каталитических свойств. Так, например, введение экранирующей группы большого объема, хиральной группы или дополнительного анионного центра на один из атомов азота имидазолиевого лиганда способно повысить стабильность металлокомплекса, а также существенно улучшить селективность и каталитическую активность.

Нами был успешно осуществлен синтез ряда новых несимметричных имидазолиевых солей, содержащих в одном бензольном кольце гексафторизопропоксильную группу (схема 1), которая способна к дальнейшей модификации путем функционализации гидроксильной группы.

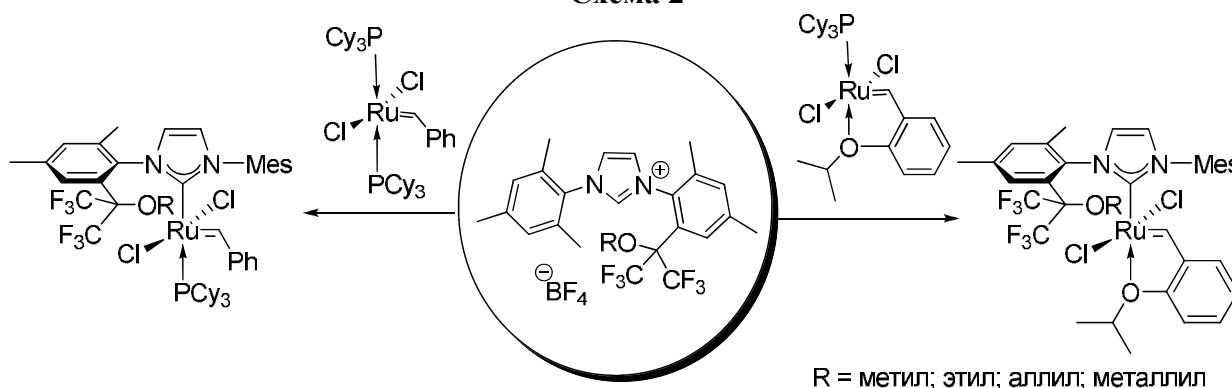
Схема 1



R = метил; этил; аллил; металлил; пропаргил

Далее был синтезирован ряд новых катализаторов Граббса и Ховейда второго поколения (схема 2) и протестирован в метатезисе с замыканием цикла. Катализаторы показали сравнимую активность по сравнению с коммерческими доступными аналогами.

Схема 2



R = метил; этил; аллил; металлил

Руководитель:

зав. лабораторией, д.х.н. С. Н. Осипов

Автор:

Т. Р. Акмалов
03.03.17

КАТАЛИЗАТОРЫ МЕТАТЕЗИСА ОЛЕФИНОВ

МУЗЫЧЕНКО Александр Михайлович

аспирант 1-го года

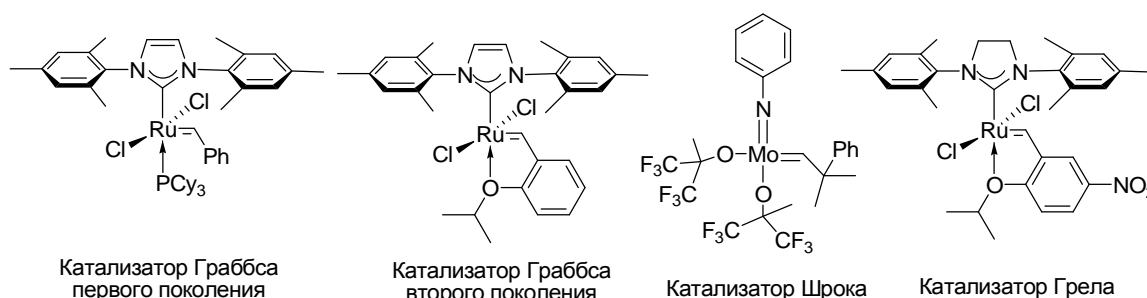
02.00.06 “Высокомолекулярные соединения”

Содоклад к работе Акмалова Тимура Рикзаевича

Металлокомплексный катализ на основе соединений переходных металлов – быстро развивающаяся область науки о катализе, развитие которой тесно связано с достижениями современной химии. Появление новых катализаторов становится основой разработки энерго- и ресурсосберегающих технологий, а также «экологически чистых» химических технологий. Говоря о развитии химических технологий и науки о катализе, является интересным открытие и изучение реакций метатезиса, имеющих важнейшее значение для различных промышленных отраслей, в том числе синтеза лекарственных препаратов.

Метатезис-это обмен заместителями у двойной связи в присутствии катализатора. Механизм протекания реакции через образование Ме-циклобутана предложен И.Шовеном. Роль катализатора выполняют комплексы переходных металлов. Наиболее широко распространены комплексы рутения (катализаторы Граббса, Грелы) и молибдена (катализаторы Шрока) (рис.1).

Рисунок 1. Катализаторы метатезиса олефинов



В последнее время появилось множество устойчивых при хранении и удобных в обращении кристаллических комплексов, и всё же в реакции метатезиса и сейчас чаще используют катализаторы Граббса и Ховейды. В большинстве своём они включают в себя в качестве лигандов N-гетероциклические карбены (NHC), которые являются сильными нуклеофилами. Появление в последнее десятилетие «необычных карбеновых комплексов» и карбенов с удалённой стабилизацией может способствовать появлению новых катализаторов.

Использованная литература:

- 1.В.А.Глушков.// Вестник Пермского научного центра УРО РАН.- выпуск №3-4.-2012.-с.21-32.
- 2.В.И.Кашковский,А.А.Григорьев.// Катализ и нефтехимия.-2006.-№14.-с.1-139.
- 3.Alois Furstner.// Angew.Chem.Int.Ed.-2000.-39.-pp.3012 – 3043.
- 4.R.H.Grubbs.// Tetrahedron.- 60.- 2004.-pp. 7117-7140.
- 5.S.M.Masoud et all.// Organometallics.-2015.-34(11).-pp. 2305-2313.

Автор: _____

А. М. Музыченко

Основной докладчик: _____

Т. Р. Акмалов

23.03.17

ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ЦИКЛОПРОПАНОВОГО КОЛЬЦА

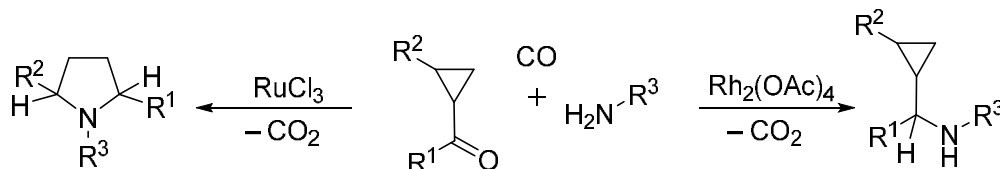
АФАНАСЬЕВ Олег Ильич

аспирант 3го года

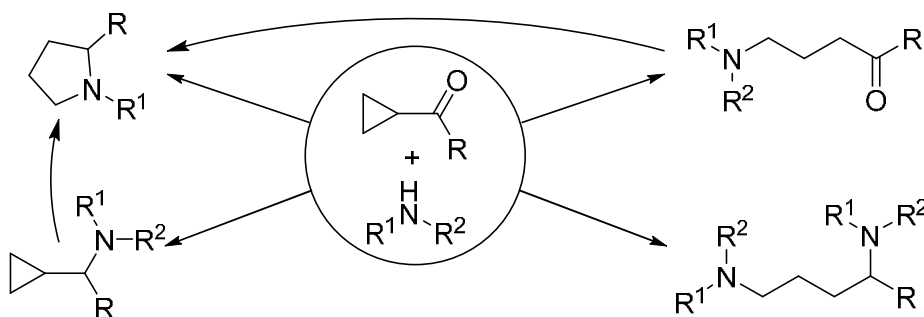
группа Эффективного катализа

Восстановительное аминирование – удобный синтетический метод, позволяющий получать сложные азот-содержащие соединения из доступных исходных веществ. Недавние подсчеты показали, что таким способом получают значительную часть аминов в фармацевтике. Таким образом, важной задачей является разработка новых простых и эффективных подходов к проведению реакции восстановительного аминирования [1].

Мы обнаружили интересную дихотомию направления протекания реакции восстановительного аминирования без внешнего источника водорода при использовании циклопропилкетонов в качестве субстратов [2]. В зависимости от выбора катализатора ($\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ или RuCl_3) может быть получен классический продукт или может происходить образование пирролидинового кольца.



В эту реакцию вступают не только высоко активные донорно-акцепторные циклопропаны, но и обычный циклопропилметилкетон, поэтому данный процесс является очень перспективным и многообещающим способом синтеза пирролидинов. Мы провели всестороннее изучение данной реакции, и выяснили, что она имеет общий характер. Было показано, что при использовании хиральных аминов в качестве исходных наблюдается преимущественное образование одного диастереомера продукта. Поведение вторичных аминов в данной реакции имеет ряд особенностей: в зависимости от условий возможно образование классического продукта восстановительного аминирования, раскрытие циклопропанового кольца, а также образование пирролидина с элиминированием одного из заместителей.



Список публикаций

- [1] Afanasyev O.I., Tsygankov A.A., Usanov D.L., Perekalin D.S., Shvydkiy N.V., Maleev V.I., Kudinov A.R., Chusov D. *ACS Catal.*, **2016**, 6, 2043-2046.
 [2] Afanasyev O.I., Tsygankov A.A., Usanov D.L., Chusov D. *Org. Lett.*, **2016**, 18, 5968-5970.

Автор

О.И. Афанасьев

Руководитель

Д.А. Чусов
03.03.2017

СПОСОБЫ СИНТЕЗА ПИРРОЛИДИНОВ

ИМЕЛЬБАЕВА Кристина Михайловна

аспирант 3-го года

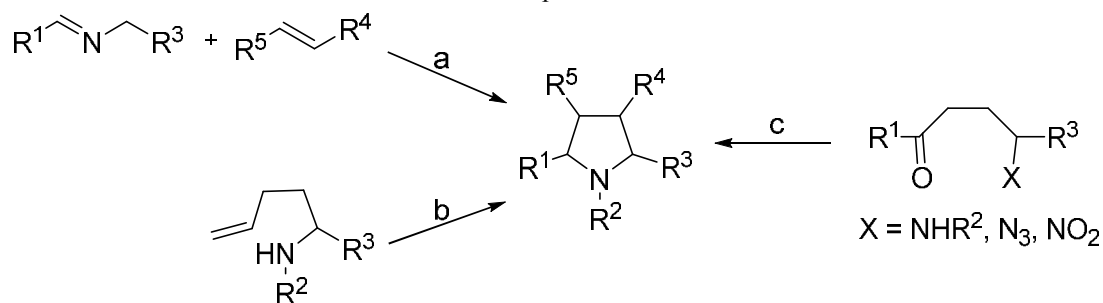
02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Афанасьева Олега Ильича

Пирролидины - органические соединения класса гетероциклов. Пирролидиновый фрагмент входит в состав многих природных соединений, а также некоторых лекарств. Таким образом, синтез замещенных пирролидинов является важной задачей органической химии, решение которой открывает путь к созданию новых биологически активных веществ, а также синтетических аналогов многих природных соединений [1].

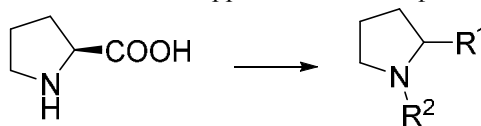
Способы синтеза пирролидинов можно разделить на два типа: первый заключается в сборке пирролидинового кольца из ациклических исходных соединений, а второй – в модификации уже готового пирролидина [1,2]. Существует несколько подходов к созданию пирролидинового кольца, которые представлены на схеме 1.

Схема 1. а. [3+2] циклоприсоединение; б. Электрофильная циклизация; с. Восстановительное аминирование.



Другой способ получения замещенных пирролидинов заключается в модификации пролина. Пролин – гетероциклическая аминокислота, которая входит в состав белков всех организмов, является коммерчески доступным прекурсором с одним хиральным центром. Подавляющее большинство описанных в литературе примеров заключается в модификации заместителей при атоме азота или во втором положении пирролидинового кольца (схема 2) [3].

Схема 2. Синтез замещенных пирролидинов модификацией *L*-пролина.



Список литературы:

1. Pichon M., Figadere Br. // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 1996. – Vol. 7 (4). – P. 927.
2. Kim M., Chang. S. // *Org. Lett.* – 2010. – Vol. 12 (7), P. 1640.
3. Bhat Ch., Tilve S.G. // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – P. 5405.

Автор:

К.М. Имельбаева

Основной докладчик:

О.И. Афанасьев

29.03.2017

ПРОИЗВОДНЫЕ ПОРФИРИНОВ, РАСТВОРИМЫЕ ВО ФТОРУГЛЕРОДАХ, КАК ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ФДТ

БЕЛЯЕВА *Елизавета Викторовна*

аспирант 4-го года

лаборатория Физиологически активных фторорганических соединений

Эффективность фотодинамической терапии (ФДТ) зависит как от характеристик фотосенсибилизаторов (ФС), так и от содержания кислорода в опухоли, поскольку именно активные формы кислорода (АФК) являются основными цитотоксическими агентами в процессе ФДТ. Экспериментально доказано, что повышение общего содержания кислорода в организме увеличивает эффективность, а в случае гипоксических опухолей может создать принципиальную возможность применения такого метода лечения.

Использование фторуглеродных эмульсий, как одного из способов оксигенации, может применяться дополнительно к основной терапии, а также в составе единой лекарственной композиции. Последнее представляется нам более действенным, поскольку эмульсионная частица, выполняющая функцию «кислородного депо», находится в непосредственном контакте с ФС, тем самым увеличивая эффективность генерации АФК. Достоинствами фторуглеродных эмульсий также является возможность их использования в качестве контрастных агентов при диагностике опухолей методом МРТ ^{19}F , способность селективно накапливаться в очагах воспаления, а также проникать через сосудистые дефекты опухоли и задерживаться там благодаря подходящему размеру частиц. Из известных на настоящее время фторуглеродных эмульсий мы выбрали коммерчески доступный препарат «Перфторан», обладающий подходящим комплексом характеристик и разрешенный для применения на человеке.

Целью нашей работы являлось создание композиции для фотодинамической терапии рака, представляющей из себя эмульсию с помещенным внутрь фторуглеродной фазы фотосенсибилизатором.

Среди используемых в настоящее время ФС наиболее распространены соединения порфиринового ряда. Они обладают узким максимумом поглощения в "красной области" видимого спектра и достаточно высокими коэффициентами экстинкции, эффективно генерируют АФК, а также обладают низкой темновой токсичностью. Возможности химической модификации порфиринов и их производных весьма разнообразны, что позволяет синтезировать соединения с необходимыми заместителями.

Стоит отметить, что особенностью перфторуглеродов (ПФУ) является не только ярко выраженная гидрофобность, требующая использования ПАВ для стабилизации эмульсий, но также и липофобность, за счет которой большинство органических веществ оказываются нерастворимыми в ПФУ. Это значительно затрудняло использование известных ФС порфиринового ряда в разрабатываемой композиции и потребовало их модификации для придания растворимости в ПФУ.

Работа по созданию предлагаемой композиции состояла из следующих этапов:

- 1) дизайн и разработка методов синтеза порфириновых производных, растворимых в ПФУ. Необходимая растворимость достигалась путем введения в молекулу порфирина четырёх перфторалифатических заместителей, непосредственно присоединенных к мезо-положению порфиринового ядра или связанных через арильный спейсер

- 2) проверка соответствия полученных фторсодержащих порфиринов требованиям, предъявляемым к потенциальным ФС и выбор наиболее подходящих соединений для дальнейших испытаний. Критериями отбора служили величины растворимости порфиринов во фторуглеродных компонентах эмульсии, эффективности генерации АФК, темновой и световой токсичности по отношению к опухолевым клеткам
- 3) подготовка образцов эмульсий с наиболее активными соединениями и испытание на опухолевых клетках в нормальных условиях (нормоксия) и при недостатке кислорода (гипоксия)

В докладе будут подробно показаны различные пути синтеза фторсодержащих порфириновых производных, исследование их оптических свойств и способности к генерации АФК при облучении, а также результаты биологических испытаний порфиринов и образцов эмульсий на опухолевых клетках человека.

Список публикаций

- [1] Belyaeva E.V., Sigan A.L., Druzhinina I.E., Ikonnikov N.S., Chkanikov N.D. *Fluorine Notes*, **2015**, 5 (102).
- [2] Беляева Е.В., Маркова А.А., Сиган А.Л., Гервиц Л.Л., Букалов С.С., Штиль А.А., Чкаников Н.Д. *Заявка на патент РФ № 2016124200*, **2016**
- [3] Belyaeva E.V., Markova A.A., Sigan A.L., Gervitz L.L., Ataeva A.N., Chkanikov N.D., Shtil A.A., *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, **2017** – в печати.

Автор:

Е.В.Беляева

Руководитель:

д.х.н. Н.Д.Чкаников

03.03.2017

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ РЯДА 1,8-НАФТАЛИМИДА ДЛЯ БИОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ЗАХАРКО Марина Александровна

аспирант 2-го года

лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

Люминофоры на основе производных имида нафталевой кислоты находят широкое применение в качестве компонентов молекулярных оптических устройств. Одним из практически важных направлений является создание на их основе флуоресцентных сенсоров на анионы, качественное и количественное определение которых является важной задачей для промышленности, экологии, медицинских и биохимических исследований.

В рамках данной работы была синтезирована серия флуоресцентных PET-сенсоров на основе 1,8-нафталимида, содержащих салицилидениминовый рецепторный фрагмент **1-3** (схема 1). Методом спектрофлуориметрического титрования было исследовано комплексообразование лигандов **1-3** с различными анионами.

Вторым направлением работы является разработка бисхромофорных систем на основе нафталимида и бактериохлорина **4** для применения в качестве тераностиков для фотодинамической терапии рака (схема 2). Изучение эффективности генерации

Схема 1

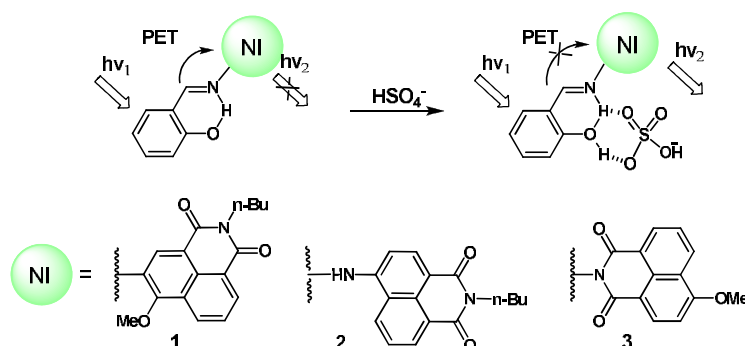
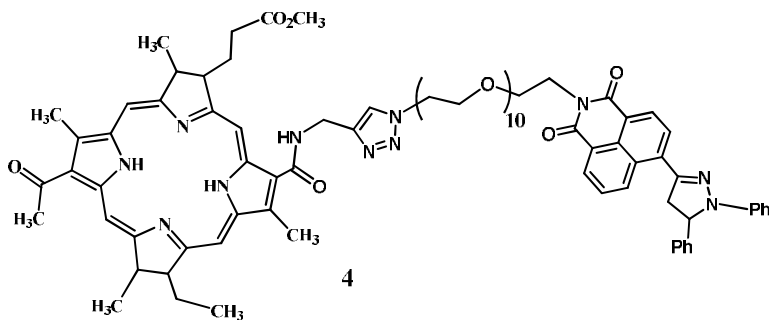


Схема 2



синглетного кислорода для ранее синтезированных конъюгатов, а также клеточные испытания показали, что конъюгаты на основе бактериохлорина и нафталимида являются перспективными тераностиками для ФДТ. С целью минимизации процесса переноса энергии на фотосенсибилизатор, ухудшающего флуоресцентные характеристики флуорофора, был синтезирован конъюгат **4**, содержащий полигликолевый спейсер, обеспечивающий разделение двух хромофоров в пространстве. Дальнейшим направлением работы станет изучение спектральных характеристик и противоопухолевой эффективности полученного конъюгата.

Список публикаций

- [1] P.A. Panchenko, A.N. Arkhipova, O.A. Fedorova, Yu.V. Fedorov, M.A. Zakharko, D.E. Arkhipov, G. Jonusauskas, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 1244-1256.
- [2] Панченко П. А., Архипова А. Н., Захарко М. А., Йонушаускас Г., Федоров Ю. В., Федорова О. А., *Изв. А. Н. Сер. хим.*, **2016**, 10, 2444-2450.

Автор

М. А. Захарко

Руководители

Ю. В. Фёдоров

П. А. Панченко

03.03.2017

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ДИЗАЙНА ОПТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА АНИОНЫ

ВОЛОДИН Александр Дмитриевич

выпускник ВХК РАН

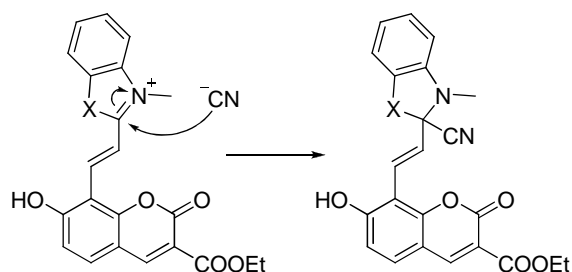
02.00.04 "Физическая химия"

Содоклад к работе Захарко Марины Александровны

Анионные сенсоры находят все большее практическое применение в биохимии, медицине и экологии. Особое место среди многочисленных методов анализа физических свойств субстратов благодаря высокой чувствительности занимают методы оптической спектроскопии, поэтому разработка флуоресцентных и колориметрических анионных сенсоров является важной задачей современной химии. В отличие от катионных сенсоров, дизайн анионных сенсоров более сложен, необходимо учитывать распределение электронной плотности и геометрию целевых анионов.

Существует два основных механизма генерации оптического отклика ионных сенсоров: Internal Charge Transfer (ICT) и Photoinduced Electron Transfer (PET).

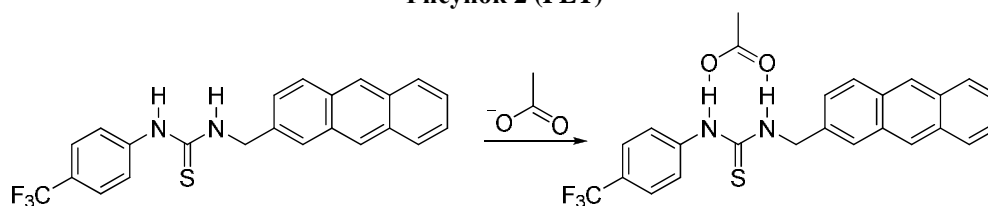
Рисунок 1 (ICT)



первого типа флуорофорная и рецепторная части составляют единую π -систему (Рис 1). Связывание рецептора с анионом вызывает изменение эффективности процесса переноса заряда внутри молекулы, а значит изменение длины волны поглощаемого излучения [1]. В молекулах PET-сенсоров флуорофор и рецептор разобщены посредством спейсера и не взаимодействуют в основном состоянии. На

рис.2 приведен пример PET-сенсора, в котором рецепторный фрагмент тиомочевины является донором электронов, флуорофорный (антрацен) – акцептором. При этом граничные орбитали двух фотоактивных компонентов расположены таким образом, что перенос электрона между ними не реализуется. Связывание с анионом приводит к изменению взаимного расположения граничных орбиталей двух фотоактивных компонентов, в результате чего процесс переноса электрона становится возможным и наблюдается тушение флуоресценции [2].

Рисунок 2 (PET)



В предлагаемом литературном исследовании продемонстрированы механизмы работы анионных сенсоров, их преимущества и недостатки. Также рассмотрены области применения сенсоров и приведены примеры [3,4].

Список литературы:

1. Peng M.-J. et al. // RSC Advances. — 2014. — Vol. 4, № 37. — P. 19077.
2. Gunnlaugsson T. et al. // Org. Biomol. Chem. — 2004. — Vol. 2, № 13. — P. 1856 — 1863.
3. Callan J.F., de Silva A.P., Magri D.C. // Tetrahedron. — 2005. — Vol. 61, № 36. — P. 8551 — 8588.
4. Zhang L.-J. et al. // Sens. Actuators B Chem. — 2016. — Vol. 236. — P. 741 — 748.

Автор:

Основной докладчик:

А.Д.Володин

М.А.Захарко

29.03.2017

РАЗРАБОТКА НОВЫХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОНОВ НА ОСНОВЕ АЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И РАДИОНУКЛИДОВ

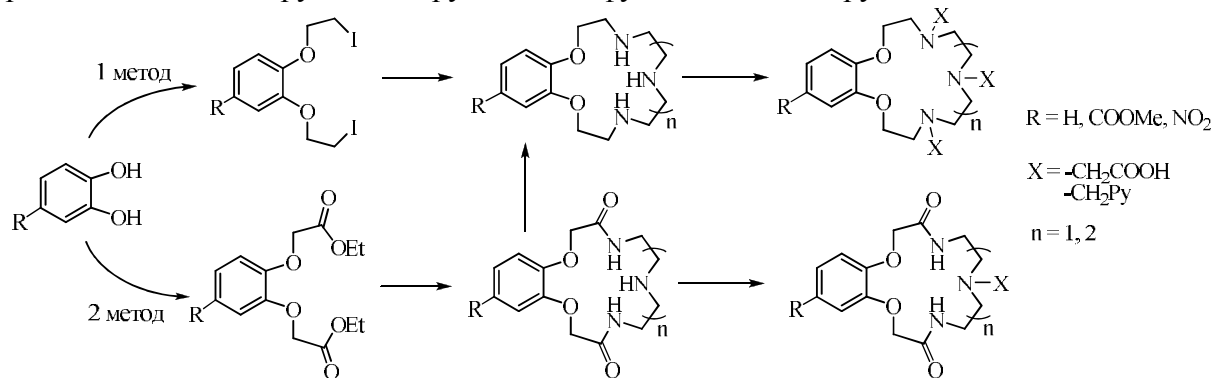
ЗУБЕНКО Анастасия Дмитриевна

аспирант 2-го года

лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

Бифункциональные комплексоны благодаря возможности образовывать устойчивые комплексы с катионами тяжелых металлов и радионуклидов и наличию реакционного центра для ковалентного связывания с биомолекулами используются для создания конъюгатов, применяемых в биологии и медицине. Существующие в настоящее время производные азакраун-эфира ДОТА (тетраазамакротетрауксусная кислота) и ациклического лиганда ДТПА (диэтилентриаминпентауксусная кислота) имеют ряд недостатков. Поэтому поиск новых комплексонов, прочно связывающих катионы металлов в водных растворах и *in vivo*, является крайне актуальной задачей.

В связи с этим целью нашей работы является разработка комплексонов на основе арилсодержащих азакраун-соединений. Предлагаемая структура благодаря наличию ароматического фрагмента имеет ряд преимуществ, поскольку он ограничивает конформационную подвижность макроцикла, что приводит к увеличению скорости комплексообразования, и дает возможность введения функциональной группы для сшивания с биомолекулой. Ранее нами был проведен синтез и исследование серии пиридинсодержащих азакраун-эфиров. В результате выявлено наиболее перспективное соединение для его практического применения в качестве компонента радиофармпрепаратов. В рамках настоящего исследования с целью расширения круга комплексонов были поставлены следующие задачи: получение различных по структуре бензоазакраун-соединений и их производных с хелатирующими группами и с функциональной группой в бензольном кольце.



Синтез макроциклов проводился с использованием двух методов, представленных на схеме. Для улучшения комплексообразующих свойств в структуру макроцикла были введены карбоксильные и метиленипиридиновые группы. Кроме того, были синтезированы производные, содержащие нитро- или сложноэфирную группы в бензольном кольце. Их дальнейшая модификация позволит ковалентно связать комплексон с биомолекулой.

Список публикаций

- [1] Fedorov Yu., Fedorova O., Peregudov A., Kalmykov S., Egorova B., Arkhipov D., Zubenko A., Oshchepkov M. *J. Phys. Org. Chem.*, **2016**, 29, 244-250.
- [2] Fedorov Yu.V., Fedorova O.A., Kalmykov S.N., Oshchepkov M.S., Nelubina Yu.V., Arkhipov D.E., Egorova B.V., Zubenko A.D. *Polyhedron*, **2017**, 124, 229-236.

Автор

А.Д. Зубенко

Руководитель

О.А. Федорова
03.03.2017

СОВРЕМЕННЫЕ КОМПЛЕКСОНЫ ДЛЯ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ

ЛАВРОВ Герман Викторович

аспирант 2-го года

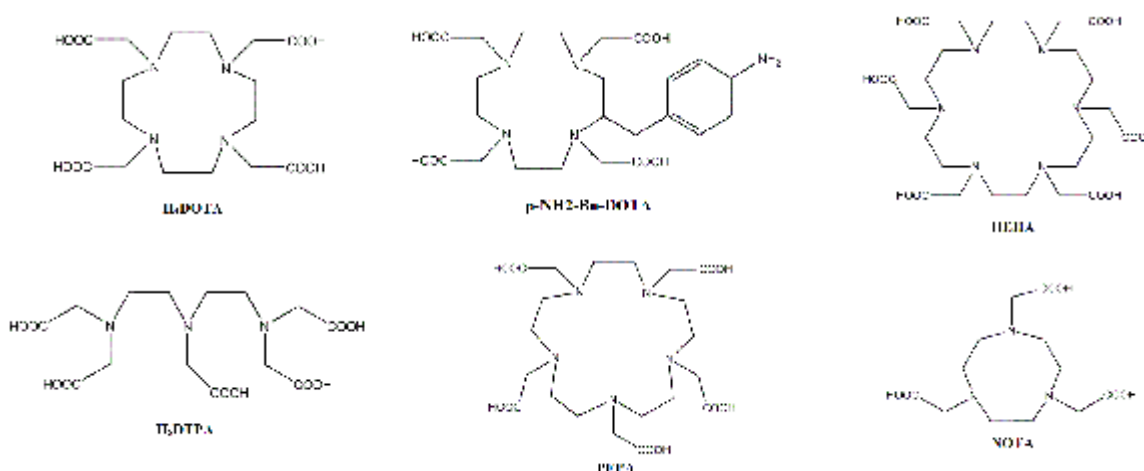
02.00.08. “Химия элементоорганических соединений”

Содоклад к работе Зубенко Анастасии Дмитриевны

Среди современных методов борьбы со злокачественными опухолями значимое место занимает радионуклидная терапия, которая заключается в селективной доставке цитотоксичного радионуклида в опухолевую ткань. В отличие от методов визуализации пораженной ткани (однофотонная компьютерная эмиссионная томография и позитронно-эмиссионная томография), в данном случае используется не фотонное излучение, а корпускулярное (альфа- и бета-частицы, электроны конверсии и Оже), характеризующееся большей величиной передачи энергии. Такое воздействие на клетку приводит к множественным нерепарируемым разрывам в ДНК, что приводит к гибели опухолевой ткани.

Перспективные препараты для радионуклидной терапии должны быть селективно доставлены к пораженной ткани, в противном случае неизбежно накопление радиоактивных веществ в здоровых клетках организма. Селективность достигается благодаря конъюгированию комплексона, связывающего радионуклид, с биологическим вектором - пептидом, антителом, модульным нанотранспортером и пр., имеющим сродство к тканям опухоли.

Свойства комплексона играют решающую роль. Поиск таких молекул обусловлен координационными свойствами катионов, степенью окисления и Пирсоновской жёсткостью, а также наличием донорных атомов кислорода, азота и др. в структуре лиганда. В настоящее время нашли применение H_4 ДОТА и H_3 ДТРА, однако поиски более эффективных хелаторов продолжаются. Данное литературное исследование посвящено обзору современных перспективных лигандов для РФП.



Список литературы:

1. S. Liu, D.S. Edwards // Bioconjugate Chem. - 2001. - V.12. - №1. - P.7-34.
2. E.W. Price, C. Orvig // Chem.Soc.Rev. - 2014. - V.43. - №1. - P.260-290.

Автор: _____

Г.В. Лавров

Основной докладчик: _____

А.Д. Зубенко

29.03.2017

СИНТЕЗ МОНО- И БИССТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ДНК

ЛЕБЕДЕВА Анна Юрьевна

аспирант 3-го года

лаборатория Фотоактивных супрамолекулярных систем

Изучение закономерностей взаимодействия органических молекул с биологическими объектами (нуклеиновыми кислотами, белками) представляет значительный интерес с точки зрения медицинской химии. Подобные исследования помогают понять механизм действия лекарственных препаратов, а также способствуют созданию широкого круга флуоресцентных маркеров для визуализации биологических молекул в методах флуоресцентной микроскопии, гель-электрофореза, цитометрии и др. На сегодняшний день стироловые красители являются наиболее чувствительными флуоресцентными метками. Благодаря тому, что при взаимодействии с ДНК флуоресценция данных красителей может разгораться в сотни раз, а так же благодаря способности стироловых красителей проникать в клетку такие красители успешно применяются для визуализации внутриклеточной ДНК.

Целью данного исследования является получение стироловых красителей, а так же изучение их взаимодействия с ДНК. В ходе исследования были получены и охарактеризованы моно- и бисстириловые красители, содержащие в своей структуре краун-эфирный фрагмент (Схема 1).

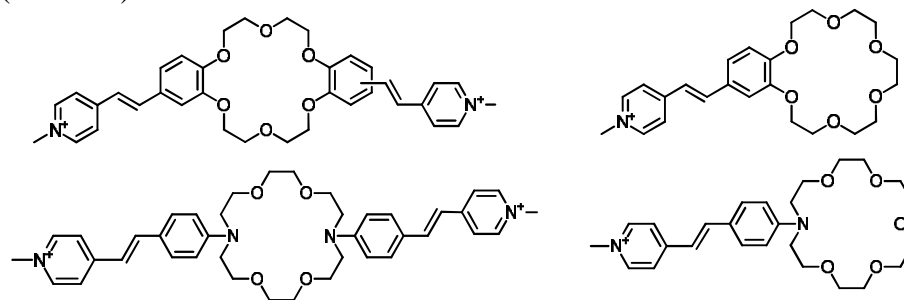


Схема 1

Для оценки связывания красителей с двухцепочечной ДНК лосося нами были проведены исследования с помощью методов высокочувствительной сканирующей калориметрии, кругового дихроизма, а так же оптической спектроскопии.

Нами также были получены бисстириловые красители, в которых стироловые фрагменты связаны между собой алкильным линкером и располагаются относительно друг друга как «голова-к-голове», «голова-к-хвосту» и «хвост-к-хвосту» (Схема 2). Дальнейшие исследования взаимодействия трех типов таких соединений с ДНК позволят предложить оптимальную структуру.

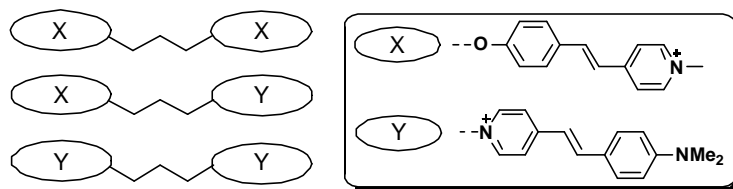


Схема 2

Список публикаций

- [1] Лебедева А.Ю., Леонтьев Т.Н., Федоров Ю.В., Федорова О.А. *Изв. АН, Сер. хим.*, **2016**, *10*, 2381–2387.
 [2] Ощепков М.С., Цветкова О.И., Лебедева А.Ю., *Бутлеровские сообщения*, **2014**, *39 (10)*, 1–22.

Автор
Руководители

А.Ю. Лебедева
проф., д.х.н. О.А. Федорова
д.х.н. Ю.В. Федоров
03.03.17

СВЯЗЫВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ С МОЛЕКУЛОЙ ДНК

СУКАТ Георгий Янович

аспирант 1-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Лебедевой Анны Юрьевны

Изучение структур, потенциально способных к связыванию с молекулой ДНК, а также механизмов такого рода взаимодействий является перспективной областью исследований с точки зрения обнаружения новых биологически активных веществ, а также создания систем для визуализации, качественного и количественного определения ДНК. В этой связи особый интерес представляют небольшие органические молекулы, ассоциирующиеся с двойной спиралью нуклеиновой кислоты посредством слабых взаимодействий между участками молекул ДНК и лиганда.

В зависимости от химической природы связывающего агента, он может локализоваться на поверхности молекулы ДНК за счет электростатических взаимодействий, залегать в ее малой или большой бороздках, либо интеркалировать между парами азотистых оснований внутрь спирали, изменяя ее геометрию [1-3]. В случае интеркаляции получаемый комплекс с молекулой ДНК стабилизируется за счет π - π -стэкинг взаимодействия, а залегание в бороздку происходит за счет электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий, а также с помощью водородных связей [1].



Рисунок 1. Варианты локализации лиганда в комплексе с молекулой ДНК.

ДНК-связывающие реагенты обладают высоким потенциалом использования в качестве химиотерапевтических лекарственных средств, которые могут подавлять репликацию гена или транскрипцию в опухолевых клетках [2,3]. В случае если лиганд является красителем, то при связывании с ДНК существенно изменяется спектр люминесценции такого соединения [4]. Это свойство используют для визуализации и изучения ДНК *in vivo*. В настоящее время большинство флуоресцентных красителей принадлежат цианиновому семейству, поскольку данные молекулы проявляют высокое сродство к двойной спирали нуклеиновой кислоты, обеспечивают сильное поглощение в видимом диапазоне и резкое увеличение флуоресценции при взаимодействии с ДНК [4].

Список литературы:

1. G. Michael Blackburn, Michael J. Gait, David Loakes, David M. Williams, "Nucleic acids in chemistry and biology", 3rd edition, RSC Publishing, **2006**
2. Rupesh Nanjunda, W. David Wilson, Current Protocols in Nucleic Acid Chemistry, **2012**, 8.8, 1-20
3. Arnab Mukherjee, Wilbee D. Sasikala, Advances in Protein Chemistry and Structural Biology, **2013**, 92, 1-52
4. N. Akbay, M. Yu. Losytskyy, V. B. Kovalska, A. O. Balanda, S. M. Yarmoluk, J. Fluoresc., **2008**, 18, 139-147

Автор:

Г. Я. Сукат

Основной докладчик:

А. Ю. Лебедева

29.03.2017

ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ В МЕЖКЛЕТОЧНОМ ПРОСТРАНСТВЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

МУЗЫЧЕНКО Александр Михайлович
аспирант 1-го года
лаборатория Физиологически активных биополимеров

Поиск и изучение биологически активных веществ остаётся и в наше время актуальной задачей биоорганической химии. Значительный интерес представляют вещества, отнесённые к группе мембранотропных гомеостатических тканеспецифических биорегуляторов, которые были выделены ранее из тканей млекопитающих, беспозвоночных животных и растений. Данные биорегуляторы представляют собой внеклеточно локализованный комплекс, основу которого составляют пептиды и белки, но кроме того имеются также углеводы и липиды. Биологическая активность соответствует пептидной компоненте с молекулярной массой до 6 кДа, более массивные белки модулируют их биологическое действие. В поддержании нативной структуры участвуют ионы кальция. Биорегуляторы оказывают влияние на ход всех основных биологических процессов, протекающих в организме, и стимулируют регенерацию в повреждённых и охваченных воспалительным процессом тканях. Таким образом, биорегуляторы данной группы представляют собой супрамолекулярную структуру тканей как животных, так и растений, обладающую нужной тканям организма физиологической активностью. Применяв подход, ранее разработанный в экспериментах по выделению и исследованию биорегуляторных комплексов данного типа, удалось обнаружить вещества, проявляющие мембранотропную биологическую активность, в экстрактах одуванчика лекарственного (*Taraxacum officinalis*), подорожника большого (*Plantago major*) и крапивы двудомной (*Urtica dioica*).

Автор

А.М. Музыченко

Руководитель

И.А. Ямсков

03.03.2017

КОМПОНЕНТЫ ВНЕКЛЕТОЧНОГО МАТРИКСА И ОБЕСПЕЧЕНИЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ

АКАТЬЕВ Николай Владимирович

аспирант 1-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Музыченко Александра Михайловича

Около одной шестой части общего объема тела человека составляет пространство между клетками, или межклеточное (интерстициальное) пространство (внеклеточный матрикс, ВКМ). Межклеточное вещество выполняет ряд функций и имеет большое значение в жизнедеятельности клетки, ткани и организма в целом. В межклеточном пространстве сходятся



сигналы всех основных регуляторных систем организма - нервной, эндокринной и иммунной. Его тонкая трехмерная структура выполняет коммуникационную роль между регуляторными системами и клетками организма, объединяя клетки, ткани, органы и системы в одно целое.

В ВКМ найдены уникальные, критически важные, молекулы которых нет в других частях живых организмов: реелин, тенасцин, специфические хондроитинсульфатные протеогликаны (CSPG), гиалурон, ламинин и главный внеклеточный матричный рецептор, интегрин. Компоненты внеклеточного матрикса секретируются клетками, образующими данное межклеточное пространство, и поскольку в формировании ВКМ участвуют клетки разных тканей, эта надмолекулярная структура играет исключительно важную роль в регуляции органно-тканевого гомеостаза и имеет тканевую специфичность.

Надмолекулярную структуру ВКМ отличает поразительно высокая упорядоченность строения. Четкая иерархия взаимодействия компонентов матрикса между собой обусловлена наличием в их составе определенных доменов связывания. Вариабельность ВКМ в разных тканях определяется сочетанием различных компонентов матрикса - структурных и углеводсодержащих белков, а также их полиморфизмом.

Интерес к ВКМ обусловлен основной функцией этой надмолекулярной структуры, которая определяет возможность протекания и направленность таких важнейших биологических процессов, как клеточная миграция, пролиферация, дифференцировка, морфогенез, клеточная адгезия.

Сейчас, помимо разработки фармпрепаратов на основе компонентов ВКМ, ведется разработка искусственного ВКМ для реализации задач современной биоинженерии, реконструктивной медицины, а также с целью полноценного понимания механизмов регенерации тканей.

Список литературы:

1. Cell biology of extracellular matrix. Ed. E.D. Hay. N.-Y.-L: Plenum press, 1982, 417 p.
2. Thomas N. Wight and S. Potter-Perigo Am J Physiol Gastrointest Liver Physiol 301: G950-G955, 2011.
3. И. А. Ямсков, В. П. Ямскова // Российский химический журнал . – 15/05/1998 . – Vol. 42, N 3 . – 85-90
4. Guidebook to the Extracellular Matrix and Adhesion Proteins. Ed. T. Kreis, R.Vale, O.-Y.-T., Oxford University Press, 1993, 176 p.

Автор: _____

Н.В.Акатьев

Основной докладчик: _____

А.М.Музыченко
23.03.2017

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ГРИБОВ

НОВИКОВ Виктор Игоревич

аспирант 2-го года обучения

лаборатория Физиологически активных биополимеров

В настоящее время особое внимание уделяется веществам природного происхождения, а среди них - получаемых из растений и грибов. Например из грибов были выделены полисахариды (лентинан, гетерогалактан и др.), на основе которых созданы эффективные лекарственные препараты. Отмечено, что экстракты грибов проявляют широкий спектр биологической активности, в том числе оказывают гепатопротекторное действие.

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 микромицеллия *fusarium s.* 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 такое свойство МГТБ обусловлено их способностью дополнительно активировать клеточные источники регенерации в тканях. МГТБ имеют сложное строение. Показано, что биологическая активность соответствует пептидно-белковой компоненте биорегуляторов. Таким образом, целью моего исследования была идентификация в межклеточном пространстве плодового тела высших грибов супрамолекулярных структур, а именно белковых и пептидных веществ, а также изучение их состава, физико-химических свойств и биологической активности.

После применения экспериментального подхода, ранее разработанного для выделения МГТБ, были получены фракции супернатантов и осадков из экстрактов грибов шиитакэ (*lentinula edodes*), весёлка (*phallus impudicus*), агарик бразильский (*agaricus brasiliensis*), эноки (*flamulina velutipes*), лисичка (*cantharellus cibarius*) и мухомор (*amanita muscaria*).

В работе было показано, что МГТБ присутствуют в растворах в виде крупных наноразмерных частиц (более 100 нм). Методом MALDI-TOF масс-спектрометрии было показано присутствие в биологически активных супернатантах низкомолекулярных пептидов. Также был проведен SDS-электрофорез в полиакриламидном геле, с помощью которого были обнаружены белки с различными значениями молекулярных масс. Для разделения МГТБ на отдельные компоненты был применен метод обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для поиска и идентификации высокомолекулярных белков-модуляторов был применен метод гель-фильтрационной хроматографии.

Также проводилось исследование специфической биологической активности, заключающееся в оценке мембранотропной активности. Изучение гепатопротекторного действия проводилось на модели роллерного органотипического культивирования печени тритона *in vitro*. Было показано увеличение площади пигментированных клеток макрофагов по отношению к контролю.

Автор

В.И. Новиков

Руководитель

И.А. Ямсков
03.03.2017

АКТУАЛЬНОСТЬ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ БИОРЕГУЛЯТОРОВ

МЕДВЕДЕВ Михаил Геннадьевич

аспирант 1 года

02.00.04 “физическая химия”

Содоклад к работе Новикова Виктора Игоревича

Взаимодействие между клетками организма происходит по трём различным механизмам [1,2], представленным на рисунке 1. Изучение этих процессов остаётся одной из наиболее актуальных задач современной биохимии. Это связано с тем, что при развитии практически любой патологии наблюдаются значительные изменения в целостности контактных межклеточных взаимодействий. В настоящее время установлено, что в межклеточном пространстве тканей находятся белки, часто, гликопротеины, а также полисахариды, которые активно участвуют в передаче межклеточных взаимодействий. Эти молекулы, в свою очередь, взаимодействуют друг с другом, образуя определённые надмолекулярные структуры, которые определяют их функционирование.

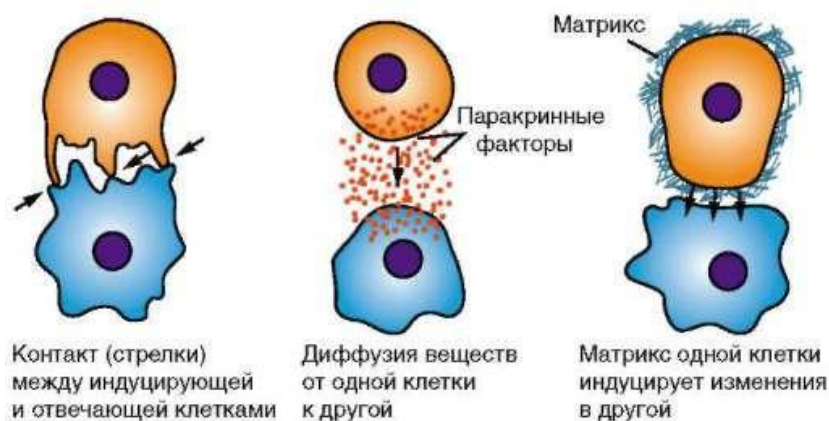


Рисунок 1.
Механизмы межклеточного взаимодействия.

Показано также, что некоторые медиаторные пептиды и их комплексы с белками, выделяемые из растений и грибов, могут обладать способностью поддерживать надмолекулярные структуры межклеточного пространства тканей в нормальном состоянии (гомеостатический эффект). К таким веществам относят, например, полисахариды, обнаруженные в грибах (лентинан) и других природных источниках. В этом аспекте интерес вызывают мембранотропные гомеостатические тканеспецифические биорегуляторы [3], которые были обнаружены российскими учёными в тканях животных и растений. Эти биорегуляторы влияют на основные биологические процессы, происходящие в клетках. Они представляют собой наноразмерные структуры, локализованные внеклеточно в тканях, их основу составляют пептидно-белковые комплексы, включающие липиды и углеводы. В своей работе, В.И. Новиков изучает состав, структуру, физико-химические свойства и биологическое действие биорегуляторов данной группы.

Список литературы:

1. Farquhar M.G., Palade G.E. *J. Cell Biol.*, **1963**, v. 17, p. 375-412.
2. Boyer B., Thiery J.P. *J. Membrane Biol.*, **1989**, v. 112, p. 97-108.
3. Krasnov M. S. et al. *Bull. Exp. Biol. Med.*, **2014**, v. 157, p. 172-175.

Автор: _____

М.Г.Медведев

Основной докладчик: _____

В.И.Новиков

29.03.2017

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРАЗОЛИДИНОВ

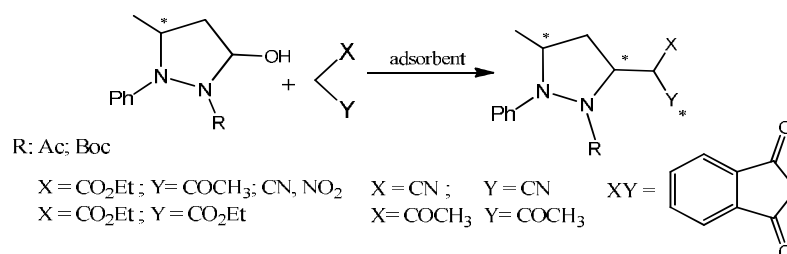
ПРОТОПОПОВА Полина Сергеевна

аспирант 2-го года

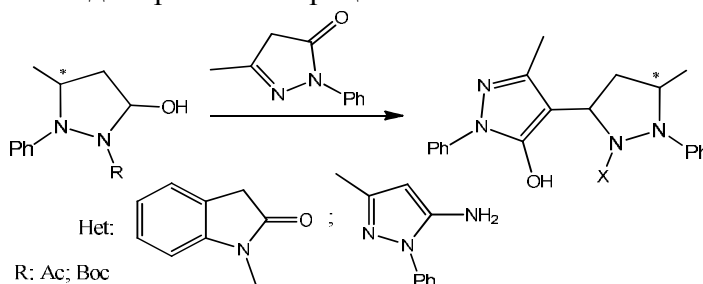
лаборатория Гомолитических реакций элементоорганических соединений

Производные пиразолидинов обладают широким спектром биологической активности. Пиразолидиновое кольцо является составной частью многих антибактериальных средств, используемых против ряда клинически значимых патогенов. Классические методы получения пиразолидинов основаны на восстановлении соответствующих производных пиразолинов и пиразолидонов, а также на взаимодействии гидразина с 1,3-дибромидами или фенилгидразонов с электроннодефицитными алкенами.

Однако, описанные методы имеют ряд серьезных ограничений и, поэтому, затруднительно получить пиразолидины с различными функциональными заместителями в боковой цепи. В связи с этим, поиск новых методов синтеза таких соединений является актуальной задачей. В настоящей работе реакцией 5-гидроксипиразолидина с СН-кислотами на поверхности адсорбента получены различные производные пиразолидинов, изучено их строение и свойства.



Перспективным является и получение труднодоступных бисгетероциклических молекул в которых пиразолидиновый цикл связан С–С связью со стабильным гетероароматическим ядром. В настоящей работе разработан метод прямого замещения гидроксильной группы π-донорными гетероциклами:



Полученные функциональные производные пиразолидинов интересны в синтетическом, стереохимическом и фармакологическом аспекте.

Список публикаций

- [1] Свиридова Л.А., Тавторкин А.Н., Шалынина Н.А., Ворожцов Н.И., Протопопова П.С., Урмамбетова Ж.С., Кочетков К.А. *Изв. АН., Сер. Хим.*, **2015**, 5, 1078 - 1082.
- [2] Галкина М.А., Бодрин Г.В., Горюнов Е.И., Горюнова И.Б., Амбарцумян А.А., Протопопова П.С., Сайфутярова А.Э., Урюпин А.Б., Брель В.К., Кочетков К.А. *Изв. АН., Сер. Хим.*, **2016**, 7, 4855.
- [3] Протопопова П.С., Урмамбетова Ж.С., Воробьев М.М., Калистратова А.В., Ощепков М.С., Кочетков К.А. *Успехи в химии и хим. техн.*, **2015**, 29 (10), 120 – 122.
- [4] Kochetkov K.A., Abbasov V.M., Sviridova L.A., Protopyopova P.S., Talybov G M., Mamedbeyli E.G. *Processes of Petrochemistry and Oil-refining*, **2016**, 17(3), 182–193.

Автор

П.С. Протопопова

Руководитель

К.А. Кочетков
3.03.2017

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛИНОВ

ВОРОНОВА Евгения Дмитриевна

аспирант 2-го года

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

Содоклад к работе Протопоповой Полины Сергеевны

В последнее время возрос интерес к получению различных производных пиразолинов, что обусловлено их широким диапазоном фармакологической активности: антимикробные [1], в частности противотуберкулезные, противораковые, противовоспалительные [2] и антиоксидантные [3] свойства. Такой широкий диапазон фармакологической активности показывает важность этого семейства гетероциклических соединений в современной медицинской химии. Следовательно, использование известных методов синтеза и характеристики данного класса соединений имеют принципиальное значение в синтетической органической химии [1].

В данной работе будут рассмотрены различные методы получения производных пиразолинов. Самым простым и распространенным методом синтеза данного класса соединений является конденсация α , β -ненасыщенных карбонильных соединений с производными гидразина [4]. Однако данным методом невозможно получить пиразолиновое кольцо с функциональными заместителями, т.к. он ограничен строением исходных субстратов. Для получения функциональных замещенных пиразолинов может быть использована реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения (Схема 1).

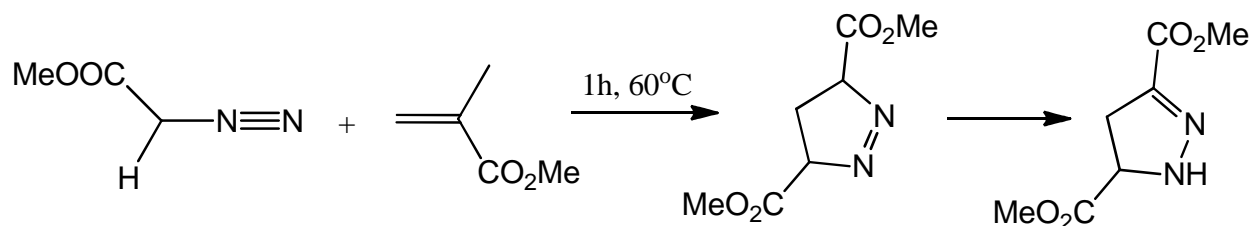


Схема 1. Синтез пиразолинов посредством 1,3-диполярного циклоприсоединения диазосоединений к метакрилату [5].

Тем не менее, этим методом невозможно получить пиразолиновые производные, содержащие функциональную группу в боковой цепи. Таким образом, поиск подходов к получению пиразолинов содержащих различные заместители в боковой цепи все еще является актуальной задачей.

Список литературы:

1. Hawaiz F.E. et. al. // J. Chem. – 2012. – Vol. 3 – P. 1613.
2. Alam M.S. et. al. // Eur. J. Med. Chem. – 2011. – Vol. 46 – P. 5763.
3. Braz J. et. al. // Chem. Soc. – 2010. – Vol. 21 – P. 1477.
4. Miguel F. B. et. al. // Spectrochim. Acta A – 2016. – Vol. 152 – P. 318.
5. Khursan S.L. et. al. // J. Mol. Struc. - THEOCHEM – 2010 – Vol. 959 – P. 35.

Автор: _____

Е.Д.Воронова

Основной докладчик: _____

П.С.Протопопова

29.03.2017

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

РУНИХИНА София Александровна

аспирант 2-го года

группа Эффективного катализа

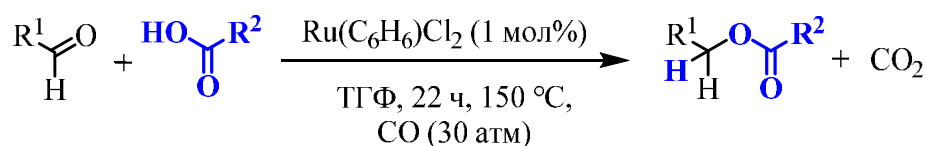
Сложноэфирная группа является важной составной частью многих природных и биологически активных соединений, ароматизаторов, полимеров. Основной подход к синтезу сложных эфиров базируется на взаимодействии карбоновых кислот (или их производных) со спиртами.

Поскольку спирты (в основном) получают из соответствующих альдегидов, разработка нового подхода к получению сложных эфиров из карбонильных соединений представляется существенной для развития полимерной, парфюмерно-косметической и пищевой промышленности.

Цель данной работы – предложить новый способ получения сложных эфиров из альдегидов и карбоновых кислот.

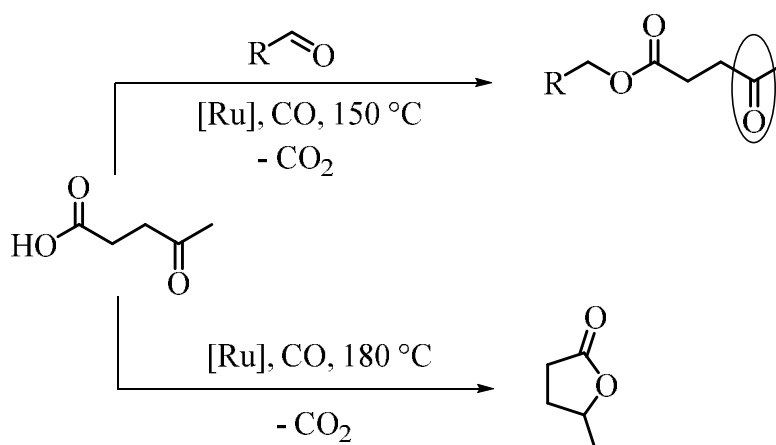
Поставленную цель удалось достигнуть, используя в качестве катализатора соединения рутения, а в качестве восстановительного агента – монооксид углерода. В результате исследования были подобраны оптимальные условия для проведения целевой реакции (Схема 1).

Схема 1



Также была изучена общность метода на примере различных альдегидов и карбоновых кислот, продемонстрирована устойчивость ряда функциональных групп в условиях реакций. Например, кето группа, в зависимости от условий, может сохраняться или вступать в реакцию (Схема 2).

Схема 2



Автор

С.А. Рунихина

Руководитель

Д.А. Чусов
03.03.2017

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ИЗ АЛЬДЕГИДОВ

ПОПОВ Александр Юриевич

аспирант 2-го года

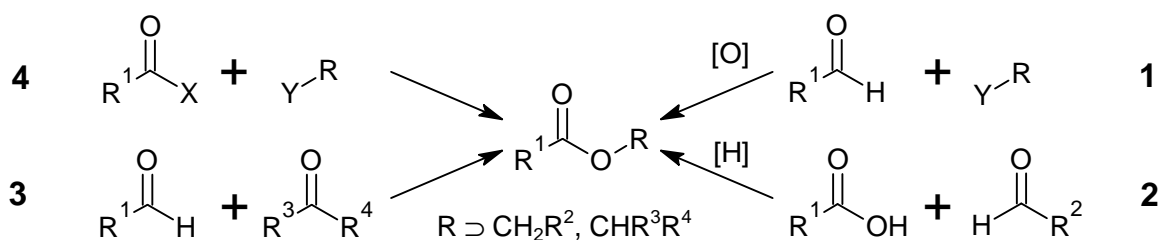
02.00.06 “Высокомолекулярные соединения”

Содоклад к работе Рунихиной Софии Александровны

Сложные эфиры карбоновых кислот (СЭ) являются не только одними из самых важных и распространенных функциональных групп в природе, но и эффективно служат в качестве универсальных строительных блоков полимерных материалов и в тонком органическом синтезе. Традиционные процессы этерификации заключаются в прямой реакции карбоновой кислоты и спирта либо их синтетических эквивалентов (4).

Но эти способы нельзя назвать оптимальными для некоторых классов СЭ. Например, для синтеза бензиловых эфиров используют бензиловые спирты, которые в промышленности получают из соответствующих альдегидов. Также некоторые другие ценные вещества, используемые в органическом синтезе и выделяемые из растительного сырья, представляют собой альдегиды. Поэтому, хотелось бы иметь методы одностадийного синтеза СЭ из альдегидов, минуя отдельный шаг восстановления.

Таким образом, целью данного литературного исследования является поиск способов получения СЭ из альдегидов в одну стадию. В зависимости от изменения степени окисления атомов углерода при переходе от реагентов к СЭ, можно выделить 4 разных пути синтеза, (1,2,3) – из альдегида, (4) – классический путь.



Первый путь (1) - окислительная “этерификация”, самый разработанный, к нему относятся реакции, где в качестве окислителя может выступать трет-бутилгидропероксид, газообразный кислород или различные хиноны, а катализатором служат соли меди или тяжелых металлов, суперпероксид титана, наночастицы золота, родия и т.п. Отдельно стоит выделить реакции катализируемые стойкими N-гетероциклическими карбенами [1].

Реализация восстановительной “этерификации” (2), в отличие от первого пути, практически не встречается в литературе. Так, при попытке восстановления бензальдегида цинком в уксусной кислоте, исследователи обнаружили [2], что с высоким выходом образуется соответствующий СЭ, но развития с другими кислотами и альдегидами эта тема не получила. Стоит отметить, что в связи с разработкой биотоплива, появились работы, в которых предприняты попытки восстановительной этерификации катализируемой платиной и палладием с использованием газообразного водорода.

Третий путь (3), называемый реакцией Тищенко, применяется в основном для гомо-“этерификации” т.к. при использовании двух разных альдегидов зачастую получается смесь продуктов реакции гомо- и кросс- “этерификации”.

Список литературы:

1. R. Sudarshan Reddy, Joao N. Rosa, Luirs F. Veiros // *J. Org. Biomol. Chem.*, **2011**, 9, pp. 3126
2. B. Radha Rani, Makato Ubukata, Hiroyuki Osada. // *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1995**, 68, pp. 282

Автор:

А.Ю.Попов

Основной докладчик:

С.А.Рунихина

29.03.2017

СИНТЕЗ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ГОМОАЛЛИЛАМИНОВ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИЕЙ: АЛЬДЕГИД, АММИАК И ТРИАЛЛИЛБОРАН В РАСТВОРЕ МЕТИЛОВОГО СПИРТА

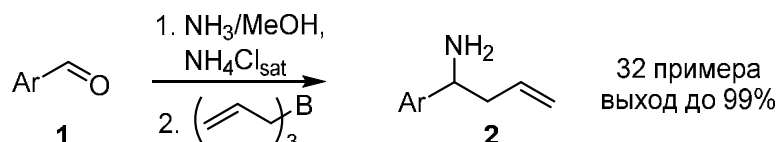
ТИХОВ Рабдан Магомедович

аспирант 3-го года обучения

лаборатория Стереохимии металлоорганических соединений

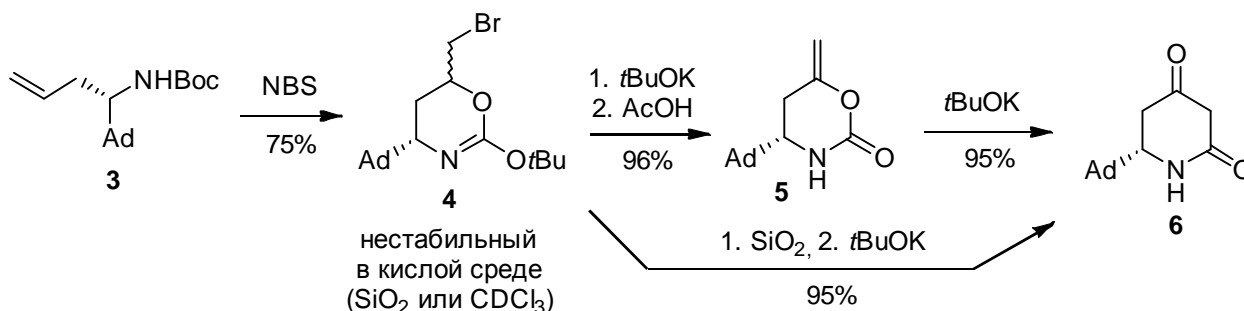
Гомоаллиламины важные предшественники в синтезе природных и гетероциклических соединений [1,2]. Аллилборирование кратных связей C-N триаллилбораном удобный и эффективный метод их получения. Эти реакции из-за высокой чувствительности триаллилборана проводят в безводных условиях в среде инертного газа. В нашей работе получен комплекс триаллилборан:аммиак устойчивый в метанольном растворе, и на его основе разработан метод синтеза арилзамещенных гомоаллиламинов трехкомпонентной реакцией аллилирования *in situ* генерированных иминов из ароматических альдегидов в метанольном растворе аммиака (Схема 1).

Схема 1. Общая схема трехкомпонентного аллилирования



Кроме того, нами был проведен стереоселективный синтез обоих энантиомеров гетероциклических производных адамантана **4-6** (Схема 2). В ходе синтеза мы обнаружили чувствительный к кислой среде *t*Bu-эфир **4**, который в зависимости от условий реакции может превращаться либо в олефин **5**, либо в дион **6**. Соединения **5, 6** и восстановленные производные диона **6** обладают активностью в отношении римантадин-устойчивых штаммов вируса гриппа А [3].

Схема 2. Схема синтеза новых производных адамантана



Список публикаций

- [1] Kuznetsov N. Yu., Tikhov R. M., Godovikov I. A., Khrustalev V. N., Bubnov Yu. N. *Org. Biomol. Chem.*, **2016**, *14*, 4283-4298.
- [2] Kuznetsov N. Yu., Tikhov R. M., Strelkova T. V., Bubnov Yu. N., Lyssenko K. A. *Tetrahedron Lett.*, **2016**, *57*, 4525-4528.
- [3] Kuznetsov N. Yu., Tikhov R. M., Godovikov I. A., Medvedev M. G., Lyssenko K. A., Burtseva E. I., Kirillova E. S., Bubnov Yu. N. *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, Accepted Manuscript.

Автор

Р.М. Тихов

Руководитель

к.х.н. Н.Ю. Кузнецов
03.03.2017

АЛЛИЛИРОВАНИЕ ИМИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛЛИЛБОРНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

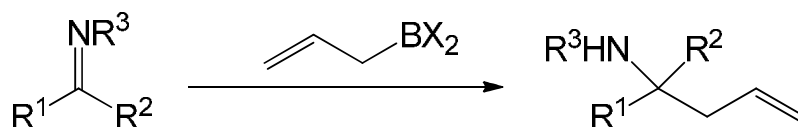
СТАРОЖИЦКИЙ Михаил Владиславович

аспирант 2-го года

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Тихова Рабдана Магомедовича

Реакция аллилборирования представляет собой присоединение аллильного нуклеофила к имиnam, нитрилам, амидам и пр. (Схема 1). Получаемые в результате этой реакции гомоаллиламины являются важными прекурсорами в синтезе алкалоидов и гетероциклов, а также для получения природных соединений и лекарственных препаратов [1].



$R^3 = \text{Alk, Ts, Bn}$

$X = \text{H, Alk, OH, OAlk}$

Схема 1. Реакция аллилборирования иминов в общем виде

В качестве аллилборных реагентов могут использоваться такие соединения как аллилбораны, аллилборонаты, аллилборные кислоты.

Для стереоселективного проведения реакции аллилборирования применяются катализаторы на основе хиральных комплексов переходных металлов, таких как Cu, In, Ir, Pd, Zn [2], а также оптически активные аллилборные реагенты. На рисунке 1 представлены примеры реагентов для энантиоселективного синтеза.

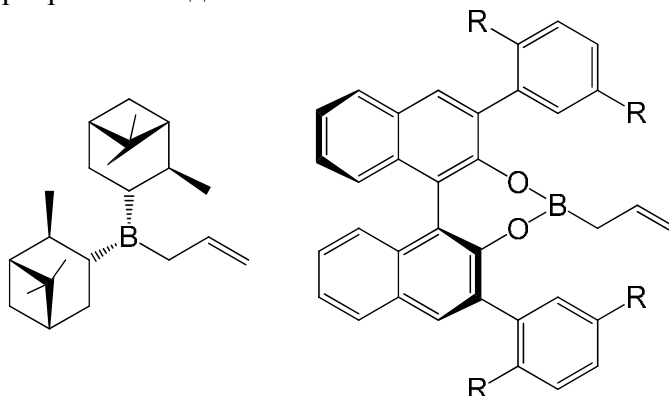


Рисунок 1. Аллилборные реагенты для энантиоселективного синтеза

В данном литературном обзоре будут представлены основные борные реагенты, используемые в настоящее время, субстраты с которыми способны вступать в реакцию аллилирования, а так же способы проведения энантиоселективного синтеза. Также будет представлена методика "one-pot", позволяющая получать гомоаллиламины в одну стадию из альдегидов, без выделения соответствующих иминов.

Список литературы:

1. T.R. Ramadhar, R.A. Batey // *Synthesis*, №9, pp. 1321-1346 (2011).
2. H.-X. Huo, J. R. Duvall, M.-Y. Huang, R. Hong // *Org. Chem. Front.*, №1, pp. 303-320 (2014).

Автор: _____

М.В. Старожицкий

Основной докладчик: _____

Р.М. Тихов

29.03.2017

Секция
«Высокомолекулярные соединения»

СИНТЕЗ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИИМИДОВ И ПОЛИАМИДОВ И ПОКРЫТИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВЕТОВОДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

БАЙМИНОВ Бато Александрович

аспирант 3-го года

лаборатория Высокомолекулярных соединений

Для датчиков на основе оптических световодов, используемых в условиях агрессивных сред и высоких температур (нефте-, газодобывающие скважины) необходимы полимерные покрытия, сочетающие повышенные тепло- и термостойкость с оптической прозрачностью. Кардовые полиимиды и полиамиды, соответствующие этим требованиям, являются перспективными полимерами для такого рода покрытий. Известно, что введение атомов фтора и хлора в цепь полиимидов (ПИ) и полиамидов (ПА) способствует снижению окраски пленок, формируемых из указанных полимеров.

Используя относительно недорогие отечественные хлорзамещенные диамины осуществлен синтез (со)полиимидов и (со)полиамидов (рисунок 1), изучены свойства полученных полимеров и изготовлены покрытия световодов на их основе.

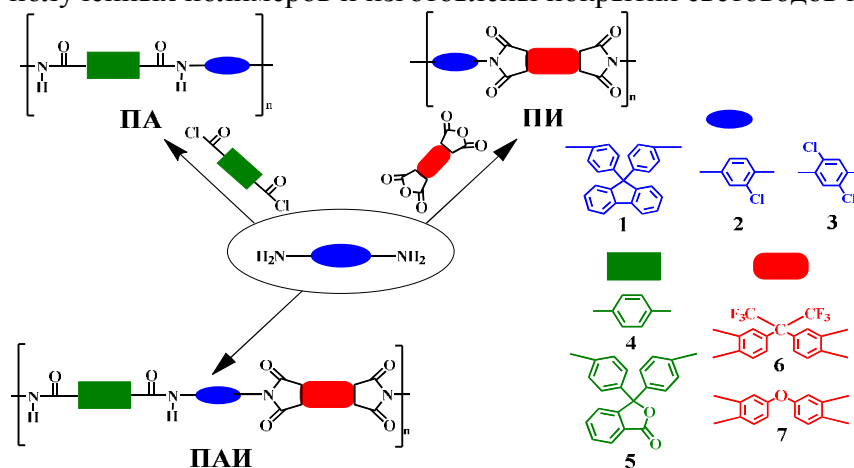


Рисунок 1

Полученные полимеры имеют широкий диапазон молекулярных масс ($\eta_{\text{лог}}=0,3\div 1,8$ дл/г) и термических характеристик: $285\text{ }^\circ\text{C} < T_{\text{ст}} < 390\text{ }^\circ\text{C}$; $420\text{ }^\circ\text{C} < T_{10\%} < 565\text{ }^\circ\text{C}$ (на воздухе). Выявлена склонность ПА на основе 1, 2 и 4 к ориентированию.

Пленки из полученных

ПИ и ПА имеют высокие разрывную прочность ($85\div 140$ МПа) и модуль упругости при растяжении ($1100\div 2800$ МПа). Величина оптического пропускания некоторых пленок превышает 70 % при $\lambda = 400\text{--}450$ нм, что делает данные полимеры перспективными в роли покрытий оптических датчиков.

Из лаков синтезированных полимеров в N-МП были изготовлены покрытия оптических световодов. Разработанные световоды отличаются высокой термостойкостью: их прочность на изгиб после выдержки при 300°C (72 ч) и 350°C (1 ч) сохраняется на уровне более, чем 90 %.

Список публикаций

- [1] Патент РФ № 2015145094, 21.10.2015. Полиимидное покрытие волоконных световодов и способ его изготовления // Опубликовано 13.02.2017. Бюлл. № 5. / Выгодский Я.С., Семенов С.Л., Сапожников Д.А., Попова Н.А., Байминов Б.А.
- [2] Sapozhnikov D.A., Bayminov B.A., Zabegaeva O.N., Alekseeva D.D., Semjonov S.L., Kosolapov A.F., Plastinin E.A., Buzin M.I., Vygodskii Y.S. *High Perform. Polym.*, **2017**, в печати.
- [3] Sapozhnikov D.A., Bayminov B.A., Popova N.A., Zabegaeva O.N., Alekseeva D.D., Semjonov S.L., Kosolapov A.F., Plastinin E.A., Vygodskii Y.S. *Macromol. Symp.*, **2017**, в печати.
- [4] Сапожников Д.А., Арутюнова А.О., Байминов Б.А., Забегаева О.Н., Выгодский Я.С. *Высокомол. соед.*, **2017**, № 5, в печати

Автор
Руководитель

Б.А. Байминов
Д.А. Сапожников
03.03.2017

ДАТЧИКИ ДАВЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОПТИЧЕСКИХ СВЕТОВОДОВ В МЕДИЦИНЕ

ОСИПОВА Елена Сергеевна

аспирант 3-го года

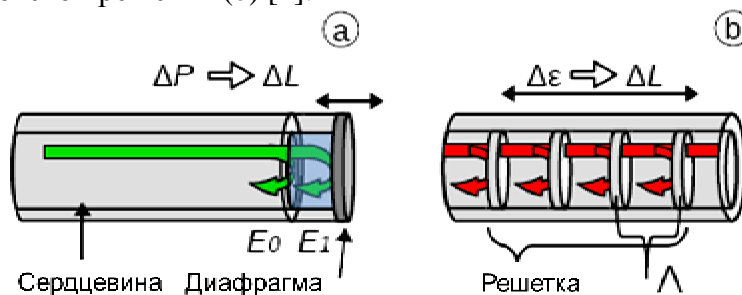
02.00.04, 02.00.08

Содоклад к работе Байминова Бато Александровича

Благодаря своим малым размерам и способности проникать через катетер в труднодоступные части человеческого тела, волоконная оптика успешно используется в различных областях медицины, таких как: общая хирургия, урология, кардиология, эндоскопия, стоматология и другие. Поэтому в настоящее время хорошей альтернативой электронным датчикам в медицине становятся датчики (сенсоры) на основе волоконных световодов. Они могут одновременно сообщать об изменениях артериального давления, температуры, пульса и других жизненно важных параметров. Важным преимуществом перед традиционными электронными также является отсутствие электричества в точке измерения.

Световод представляет собой тонкую нить (100÷250 мкм) из оптически прозрачного материала с показателями преломления $n_1(\text{сердцевина}) > n_2(\text{оболочка})$. Световод изготавливают из полимерных материалов (модифицированный полиметилметакрилат) или кварцевого стекла. Последние нашли широкое применение, так как они обладают высокими показателями термо-, теплостойкости, прочности (до 7,5 ГПа) и долговечности [1, 2]. Однако вытянутое при изготовлении кварцевое оптоволокно быстро теряет прочность под воздействием окружающей среды, поэтому необходимо защитное покрытие, представляющее собой тонкий слой полимерного материала (2÷15 мкм). Интерес представляют световоды с биосовместимыми полиимидными покрытиями, поскольку могут успешно эксплуатироваться в условиях агрессивных сред, обладают высокой прочностью, гибкостью и термической стабильностью, необходимой при стерилизации [3].

Данное литературное исследование посвящено современным датчикам давления на основе оптических световодов. В докладе будут рассмотрены два основных принципа работы датчиков, основанные на технологиях интерферометра Фабри-Перо (а) и волоконной брэгговской решетки (б) [4].



Список литературы:

1. Peterson J.I., Vurek G.G. // *Science*. – 1984 – Vol. 224. – P. 123.
2. Lawson K., Cutler O.R. // *J.Rad.Curing*. – 1982. – Vol. 9. – P. 6.
3. Stolov A.A., Slyman B.E., Simoff D.A., Hokansson A.S., Allen R.S., Earnhardt J.P., Proc. SPIE 8215, *Design & Qual. Biomed. Technol.* – 2012. – 82150B.
4. Poeggel S., Tosi D., Duraibabu D., Leen G., McGrath D. and Lewis E. // *Sensors*. – 2015. – Vol. 15. – P. 17115.

Автор:

Основной докладчик:

Е.С. Осипова

Б.А. Байминов

29.03.2017

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТА «УМНЫХ» ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ К ДАВЛЕНИЮ АДГЕЗИВОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

БОВАЛЬДИНОВА Кермен Александровна
аспирант 4-го года
лаборатория Физической химии полимеров

На данный момент в мире выпускается огромное количество гидрофобных адгезивов. Во многих отраслях востребованы чувствительные к давлению адгезивы (АЧД), обладающие гидрофильными свойствами. Создание новых материалов с заранее заданными функциональными свойствами является одной из главных проблем современной полимерной науки.

Целью настоящей работы является разработка получения нового класса АЧД, а именно термопереключаемых гидрофильных адгезионных материалов, а также изучение их структуры, фазовых и механических свойств.

Ранее нами были получены термопереключаемые АЧД на основе Н-связанных стехиометрических комплексов гидрофильных полимеров, обладающих Нижней Критической Температурой Смешения (НКТС) с водой, и олигомерами полиэтиленгликоля (ПЭГ). В качестве полимеров в работе были использованы: поли(N-винилкапролактam) (ПВКЛ) и поли(N-изопропилакриламид) (ПНИПАМ). Полученные АЧД сравнивали с хорошо изученными комплексами поли(N-винилпироллидон)а (ПВП) с ПЭГ. Показано, что при комнатной температуре подобные адгезивы обладают необычно высокой липкостью к гидрофильным субстратам (стекло, металлы, кожа человека), но не прилипают к гидрофобным субстратам (каучуки, резина, пластики). При повышении температуры выше точки НКТС ситуация обращается: адгезивы прилипают к гидрофобным субстратам, но адгезия к гидрофильным – падает. В основе этого, впервые обнаруженного явления, лежит изменение молекулярной структуры комплекса в точке НКТС. Как показывают данные измерения краевого угла смачивания комплексов, полимерные клубки выворачиваются гидрофобными группами наружу, и изначально гидрофильный материал перестает смачиваться водой. Переход из нелипкого состояния в липкое полностью обратим. Он контролируется температурой и количеством абсорбированной влаги [1-2].

На рисунке 1 схематично изображены молекулярные структуры и стехиометрия комплексов, а также надмолекулярная структура пленок после испытания адгезии на отслаивание на макроскопическом уровне. Ориентация морщин зависит от направления приложенного напряжения. В комплексах ПВП – ПЭГ такие морщины наблюдаются во время испытания и релаксируют сразу же после снятия прижимающего усилия. В отличие от этого, для АЧД на основе комплексов ПЭГ с ПНИПАМ и ПВКЛ подобное образование морщин на поверхности адгезива является очень стабильным и, вероятно, имеет постоянный характер [2]. Для комплексов ПВКЛ – ПЭГ морщины ориентированы в направлении, перпендикулярном к приложенной силе, в то время как для АЧД ПЭГ с ПНИПАМ и ПВП они расположены в направлении отслаивания. Это вызвано чрезвычайно высокой стехиометрией комплексов ПВКЛ - ПЭГ и плотностью нековалентных сшивок между цепями [2].

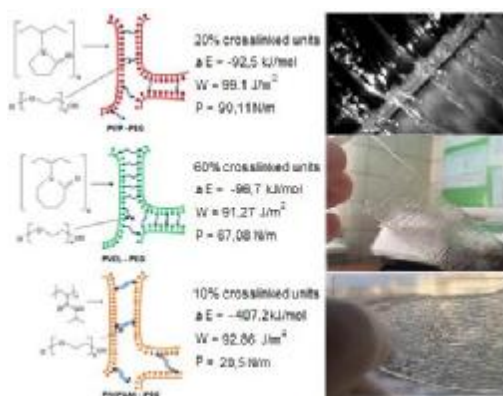


Рисунок 1. Связь между молекулярной структурой и макроскопическими свойствами H-связанных стехиометрических комплексов ПЭГ-400 с N-замещенными полиамидами.

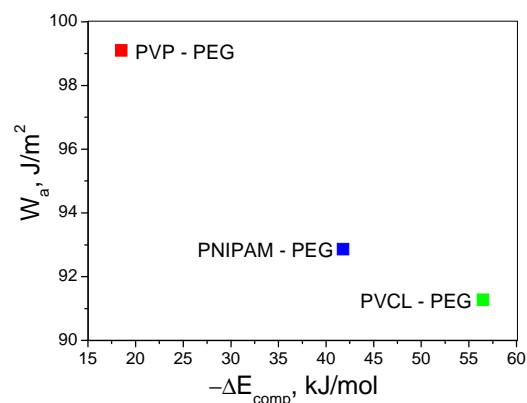


Рисунок 2. Зависимость практической работы адгезии от энергии образования комплексов N-замещенных полиамидов с ПЭГ-400.

Таким образом, молекулярная структура полимеров диктует механизм их комплексообразования, а надмолекулярная структура комплексов, в свою очередь, определяет физические свойства полимерных материалов на их основе.

Рис. 2 показывает зависимость практической работы адгезии комплексов при зондировании липкости от энергии комплексообразования, рассчитанной из данных по стехиометрии и энергии водородного связывания между концевыми ОН-группами ПЭГ и комплементарными группами в повторяющихся группах цепи изученных полиамидов. Из рис. 2 следует, что адгезией обладают все комплексы изученных полимеров с ПЭГ, однако высокую липкость демонстрируют относительно слабосвязанные комплексы ПВП - ПЭГ. Когезионно-прочные комплексы ПНИПАМ и ПВКЛ с ПЭГ обладают недостаточной текучестью, и, вследствие этого, меньшей липкостью [2]. Таким образом, продемонстрирована прямая зависимость между макроскопическими адгезионными свойствами комплексов и их молекулярной структурой.

Список публикаций:

1. М.М. Feldstein, К.А. Bovaldinova, E.V. Bermesheva, A.P. Moscalets, E.E. Dormidontova, V.Y. Grinberg, A.R. Khokhlov, *Macromolecules* 47(16), **2014**, 5759-5767
2. Feldstein M. M., Bovaldinova K. A., Sherstneva N. E., Moscalets A. P., *Supramolecular Adhesive Complexes of Stimuli-Responsive Polymers*, in: *Advances in Materials Science Research*, vol. 25. M.C. Wythers (Ed.), Nova Science Publishers, **2016**, 135 p.

Автор: _____

К.А. Бовальдинова

Руководитель: _____

академик РАН, д.ф.-м.н. А.Р. Хохлов

03.03.2017

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПАЭК НА ОСНОВЕ ДИАНА НА ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ФОРМОВАНИИ И ТРЕНИИ

ГОРОШКОВ Михаил Владимирович

аспирант 2 года

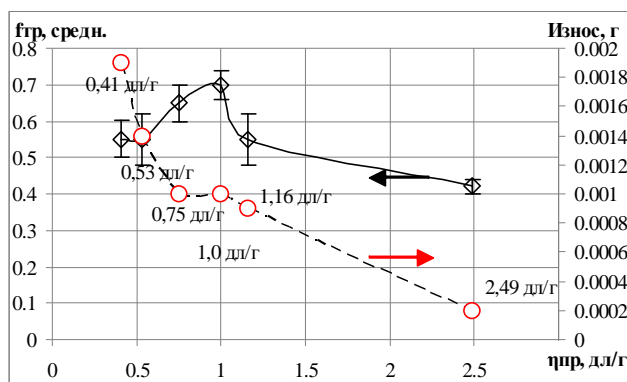
лаборатория Полиариленов

Проблема влияния молекулярной массы на трибологические свойства сложна и не может однозначно определяться механическими показателями и структурой полимера.

Это определило цель нашей работы, заключающейся в изучении особенностей поведения ПАЭК в условиях сухого трения в зависимости от молекулярной массы, а также в исследовании физико-химических процессов, происходящих при высокотемпературной переработке и трении полимера.

Предварительно, расчетным методом было показано, что энергия межмолекулярного взаимодействия аморфных ПАЭК характеризуется подавляющим преобладанием энергии дисперсионного взаимодействия. Это создает благоприятные возможности для получения на их основе материалов со стабильным характером изменения коэффициента трения и износа.

Для исследования трибологических свойств ПАЭК был создан специальный узел трения, где удается предотвратить развитие фрикционной температуры. Полученные экспериментальные данные влияния молекулярной массы на трибологические свойства ПАЭК свидетельствуют о трех зонах изменения коэффициента трения и износа (рис.).



При исследовании термомеханических свойств на плоскостном пластометре было показано, что при температуре выше 200°C в ПАЭК независимо от молекулярной массы происходит резкое изменение скорости деформации.

Методом ДСК показано заметное снижение T_c при повторном определении и большая стабильность при проведении прессования в атмосфере аргона.

Метод РФЭС позволил установить, что в результате прессования при 260°C и последующего трения на поверхности происходит заметное снижение связей C-O-C по сравнению с изменением кетонной группы.

Исследование ММР и процесса изнашивания показало значительное, 100-кратное снижение интенсивности трибодеструкции высокомолекулярного образца ПАЭК по сравнению с низкомолекулярным, причем деструкция носит избирательный характер, направленный на снижение наиболее высокомолекулярной фракции.

Проведены сравнительные трибологические испытания ПАЭК, где показано его превосходство над другими тепло-, термостойкими полимерами, такими как полисульфон (ПСФ), полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) и полифениленсульфид (ПФС).

Список публикаций

- [1] Горошков М.В., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донсков Е.А., Панова М.О., Краснов А.П. (секционный доклад), *Трибология – машиностроению: Труды XI международной научно-технической конференции*. - М.: Институт компьютерных исследований, 2016, 46-47.

Автор _____

М.В. Горошков

Руководитель _____

проф., д.х.н. А.П. Краснов

03.03.2017

ПОЛИЭФИРКЕТОНЫ И ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНЫ

ПОТОЦКИЙ Роман Александрович

выпускник РХТУ

02.00.08 "Химия элементоорганических соединений"

Содоклад к работе Горошкова Михаила Владимировича

Начало развития химии полиариленэфиркетонов (ПАЭК) относится к 1962 году, когда Боннер [1] впервые синтезировал ПАЭК реакцией электрофильного замещения – ацилированием по методу Фриделя-Крафтса (схема 1).

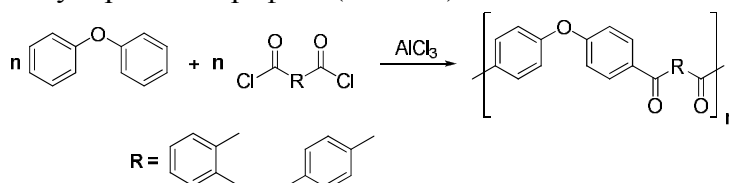


Схема 1. Синтез ПАЭК реакцией электрофильного замещения.

Другой подход к синтезу ПАЭК, основанный на реакции нуклеофильного замещения в активированном арилгалогениде, был показан в 1967 году [2] (схема 2).

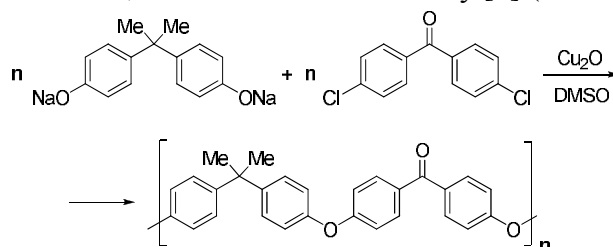


Схема 2. Синтез ПАЭК реакцией нуклеофильного замещения.

Используя мономеры различной структуры можно получать полимеры нескольких групп: полиэфиркетоны (ПЭК) с разным соотношением эфирной и кетоновой группы, полиариленэфиркетоны с различными функциональными группами при алифатическом атоме бисфенола, а изменяя соотношение мономеров – сополимеры.

Термомеханические свойства данных полимеров варьируются в широком диапазоне. Так температура стеклования и плавления ПАЭК составляет от 154 до 223 °С и от 230 до 400 °С, соответственно, для ПЭК - от 129 до 165 °С и от 324 до 391 °С, соответственно [3, 4]. Для данных полимеров также характерна высокая химическая стойкость к различным агрессивным средам (этиленгликоль, трихлорэтилен, машинное масло и др.) [4].

Поэтому ПАЭК и ПЭК вызывают большой интерес как образцы для научных исследований, так и как промышленно производимые. Многие из них находят широкое применение в различных областях промышленности: медицинская, авиакосмическая, автомобильная, электронная и другие.

Список литературы:

1. Aromatic polyketones and preparation thereof: пат. 3065205 US; заявл. 1961; опубл. 1962.
2. Jennings B.E., Jones M.E.B., Rose J.B. // J. Polym. Sci. Part C. - 1967. - V.16, № 2. - P.715 - 724.
3. V. V. Shaposhnikova and S. N. Salazkin. Synthesis and properties of poly(arylene ether ketones). // Rus. Chem. Bul., International Edition. - 2014. - Vol. 63. - No. 10. - pp. 2213—2223.
4. Ю.А. Михайлин. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. // СПб: Профессия. - 2006. - с.624.

Содокладчик: _____
 Основной докладчик: _____

Р.А. Потоцкий
 М.В. Горошков

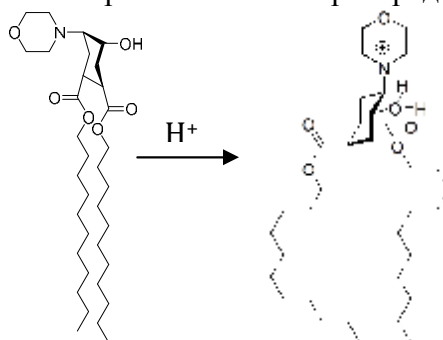
23.03.2017

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ЛИПОСОМ, СОДЕРЖАЩИХ рН-ЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ ЛИПИДОПОДОБНОЕ ВЕЩЕСТВО, И ПОЛИКАТИОННЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

ИМЕЛЬБАЕВА Кристина Михайловна
аспирант 3-го года
лаборатория Кремнийорганических соединений

Липосомы – полые частицы, водное содержимое которых ограничено липидной мембраной. Одно из применений таких частиц – наноконтейнеры для доставки лекарственных средств. Современные исследования в этой области направлены на увеличение эффективности липосомальной формы препаратов, например, создание мультифункциональных систем и контролируемое высвобождение содержимого в месте возникновения патологии.

Для контроля за высвобождением инкапсулированного вещества липосомы модифицировали рН-чувствительным липидоподобным веществом (2*t*,4*t*,5*t*)-4,5-бис(додецилоксикарбонил)-2-морфолиноциклогексанол (МЦГ). МЦГ встраивали в липидную мембрану в количестве 10 - 30 мольных %. МЦГ претерпевает конформационный переход при понижении рН (рис. 1), если модифицированные липосомы переместить из рН 7 в рН 5, то в результате конформационного перехода МЦГ в мембране образуются дефекты, через которые вытекает содержимое внутреннего объема липосом. Количество предельного высвобожденного инкапсулированного вещества зависит от количества МЦГ в мембране и значения рН среды.



*Рис. 1. Конформационный переход (2*t*,4*t*,5*t*)-4,5-бис(додецилоксикарбонил)-2-морфолиноциклогексанола при понижении рН раствора.*

Для создания мультилипосомальной системы получили липосомы с 10 мольн. % отрицательно заряженного липида фосфатидилсерина, которые адсорбировали на поликатионный звездообразный полимер поли-триметиламиноэтил метакрилат йодид. При электростатическом взаимодействии получались комплексы, состоящие из одной молекулы полимера и нескольких липосом, которые устойчивы в физиологическом растворе.

При исследовании кинетики высвобождения содержимого из свободных липосом и из липосом в составе комплекса получили, что комплексообразование увеличивает количество высвобождаемого вещества и расширяет рабочий диапазон рН.

Список публикаций

[1] Sybachin A.V., Zaborova O.V., Imelbaeva K.M. *Mendeleev Commun.*, **2016**, 26, 276-278.

Автор (Подпись)

К.М. Имельбаева

Руководитель (Подпись)

А.М. Музафаров
03.03.2017

СТИМУЛ-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЛИПОСОМЫ

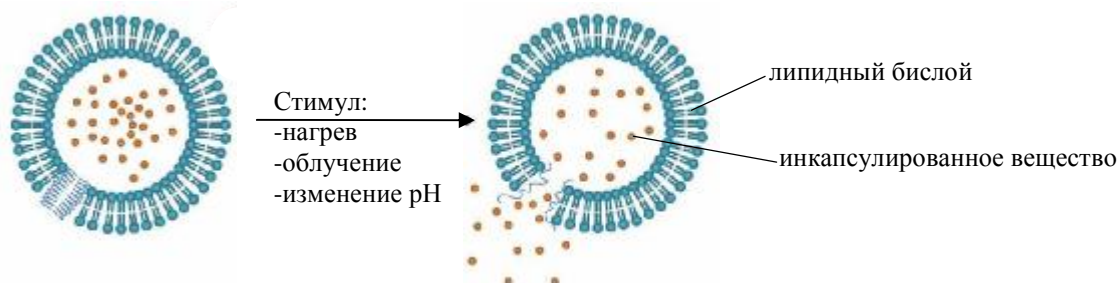
ЗУБЕНКО Анастасия Дмитриевна

аспирант 2-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Имельбаевой Кристины Михайловны

Липосомы представляют собой коллоидные образования, состоящие из небольшого объема водной фазы, отделённой от объема раствора замкнутым липидным бислоем. Такие свойства липосом, как биосовместимость, защита включенных веществ от метаболической деградации, возможность доставки гидрофобных и гидрофильных соединений к различным органам и тканям организма делают их привлекательными для использования в медицине и фармации [1]. Для достижения необходимого терапевтического эффекта инкапсулированный в липосомы препарат должен высвобождаться в определенной ткани-мишени. Для решения этой проблемы разрабатываются стимул-чувствительные липосомы, в которых под действием внешних и внутренних воздействий (нагревание, облучение светом и изменение рН) происходит нарушение целостности липидной мембраны:



При локальном нагревании ткани до 39-42 °С термочувствительные липосомы переходят из гелеобразного в жидкокристаллическое состояние, образуя поры, позволяющие вытекать включенному лекарству. Контролировать терапевтическую температуру в ткани можно с помощью магнитно-резонансной визуализацией [2, 3].

Фоточувствительные липосомы высвобождают внутреннее содержимое при воздействии света в интервале длин волн от УФ до ближнего ИК. Принцип фоточувствительности основан на деформации мембраны под действием фотохимических реакций таких как изомеризация, расщепление и полимеризация [4].

Известно, что внеклеточное значение рН в опухолях и воспаленных тканях немного ниже, чем в нормальных тканях (5,4-7,1 по сравнению с 7,4). Поэтому модификация липосом молекулами, способными изменять свою конформацию при изменении рН среды, позволяет создавать рН-чувствительные липосомальные контейнеры, высвобождающие инкапсулируемое содержимое в результате формирования дефектов в мембране под воздействием конформационных перестроек молекул [5].

Липосомальные системы доставки лекарственных веществ постоянно развиваются. В настоящее время достигнут значительный прогресс в области разработки стимул-чувствительных липосом, а также способов нагрева и облучения пораженных тканей.

Список литературы:

1. Барсуков Л.И. *Сорововский образовательный журнал*, **1998**, 10, 2-9.
2. Dou Y., Hynynen K., Allen C. *Journal of Controlled Release*, **2017**, 249, 63-73.
3. Schroedera A., Kost J., Barenholz Y. *Chemistry and Physics of Lipids*, **2009**, 162, 1-16.
4. Leung S.J., Romanowski M. *Theranostics*, **2012**, 2(10), 1020-1036.
5. Liu X., Huang G. *Asian journal of pharmaceutical sciences*, **2013**, 8, 319-328.

Автор:

А.Д.Зубенко

Основной докладчик:

К.М.Имельбаева

29.03.2017

ИОННЫЕ КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

МОРОЗОВА Софья Михайловна

аспирант 4-го года

лаборатория высокомолекулярных соединений

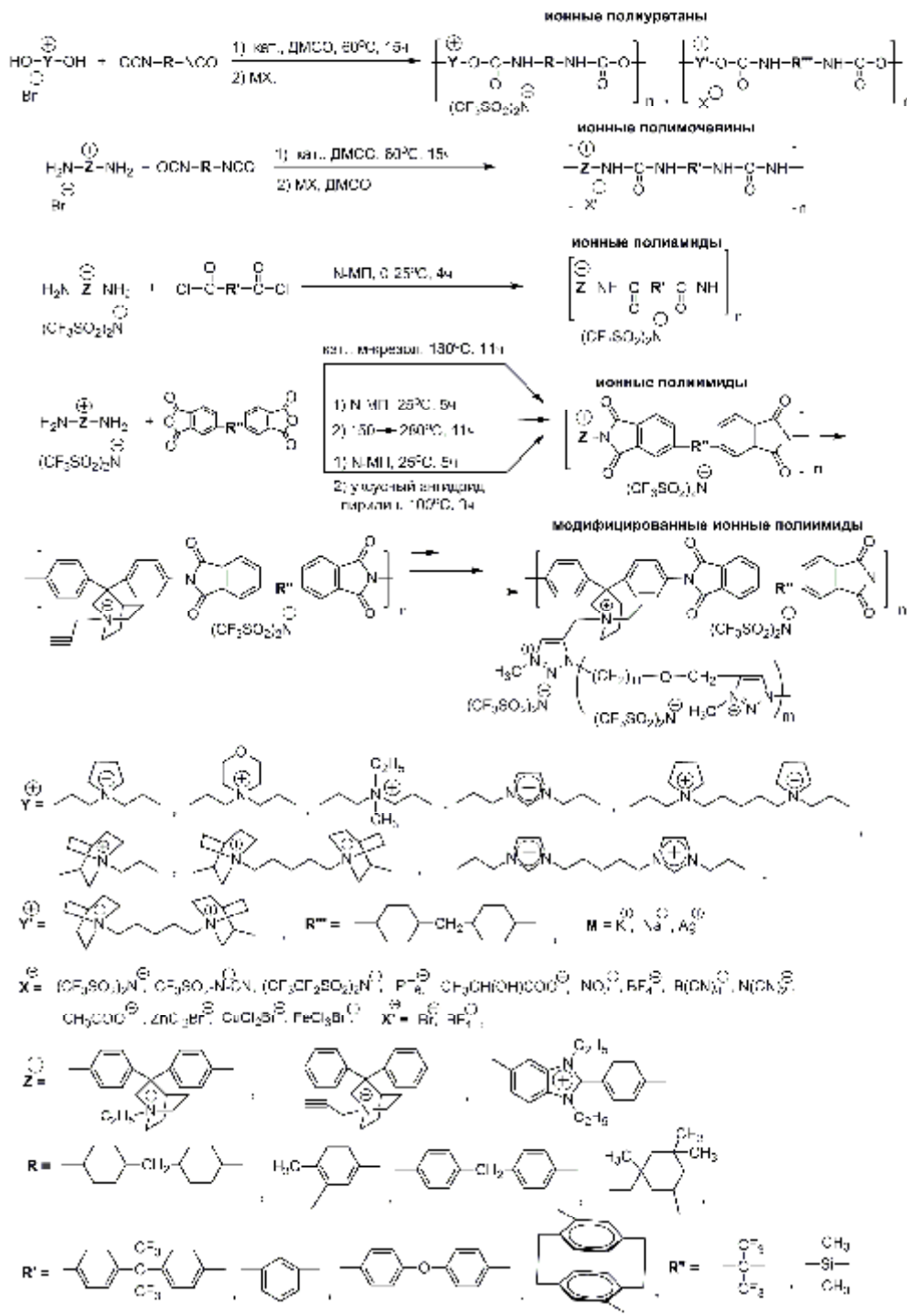
Полимерные аналоги ионных жидкостей (ПИЖ) представляют собой высокомолекулярные соединения, содержащие в мономерных звеньях фрагменты, схожие с ионами распространённых ионных жидкостей (ИЖ). Благодаря сочетанию в ПИЖ уникальных свойств ИЖ (высокая ионная проводимость, термо- и хемостойкость и др.) и способности образовывать покрытия и плёнки, они находят применение в таких областях науки и техники, как электрохимия, газоразделение, катализ, сорбция, био- и мембранные технологии. Существуют два способа получения ПИЖ: полимеризация и поликонденсация. Целью данной работы являлся синтез новых конденсационных ПИЖ с заданным комплексом свойств: повышенной термостойкостью, улучшенной механической прочностью и высокой газопроницаемостью.

Предложены методы получения новых ионных диолов и диаминов, отличающихся строением катиона (аммониевый, морфолиниевый, имидазолиевый, пирролидиниевый). Разработанные пути синтеза характеризуются высокой степенью чистоты продукта и высокими выходами (до 90%).

Поликонденсацией ионных мономеров с диизоцианатами, дихлорангидридами дикислот и диангидридами тетракислот получено 4 класса новых ионных полимеров (полиуретаны (ПУ), полимочевины (ПМ), полиамиды (ПА) и полиимиды (ПИ)). Изучены разные способы синтеза ионных ПИ: одностадийная высокотемпературная поликонденсация и два варианта двухстадийной поликонденсации с химической и термической циклизацией промежуточной полиамидокислоты. Показано, что среди синтезированных ПИ лучшими механическими свойствами пленок (σ_t до 81 МПа, ϵ до 12 %) и молекулярно-массовыми характеристиками (M_n до 110 000) обладают полимеры, полученные одностадийным методом. Синтезирован трифункциональный ионный мономер, на основе которого образованы ПИ, содержащие тройную $C\equiv C$ связь. Химическая модификация таких ПИ привела к получению полимеров, сочетающих в себе и высокую ионную проводимость (благодаря привитым ионным политриазолам) и пленкообразующие свойства (обусловленные основной полиимидной цепью).

В ходе работы:

- исследована CO_2 сорбция ионных ПУ и ПМ. Было обнаружено, что ПУ с хинуклидиниевым катионом и BF_4^- анионом обладает самой высокой CO_2 сорбцией среди известных линейных ПИЖ (24,8 мг/г, $0^\circ C$, 1 бар);
- показано, что ионные ПИ по сравнению с нейтральными аналогами обладают большей гидрофобностью (угол смачиваемости $94,3^\circ$);
- изучена газопроницаемость плёнок ионных ПИ, ПА и ПУ. Продемонстрировано, что ионные ПИ отличаются самой высокой проницаемостью по CO_2 среди ПИЖ с $(CF_3SO_2)_2N^-$ анионом (28,9 Баррер, $20^\circ C$, 1 бар) и хорошей селективностью ($\alpha_{CO_2/N_2} = 4$). Наполнение полимерных плёнок ИЖ (до 50% масс) позволяет увеличить проницаемость по CO_2 до 85,2 Баррер ($20^\circ C$, 1 бар) и селективность α_{CO_2/N_2} до 34;
- созданы твердотельные искусственные мышцы. Полимерный электролит в них был сформирован на основе модифицированных ионных ПИ, характеризующихся и способностью образовывать прочные плёнки ($\sigma_t=2260$ кПа, $\epsilon=220$ %) и высокой ионной проводимостью $3,0 \times 10^{-6}$ См/см при $25^\circ C$;
- продемонстрировано, что ионные ПИ в смеси с активированным углём могут успешно заменить дорогостоящие катодные материалы в Li-батареях. Полученные аккумуляторы с литиевым анодом демонстрировали среднюю удельную ёмкость 75 мА×ч/г в течение 100 циклов перезарядки при скорости заряд/разряда C/5.



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.
3. Morozova S.M., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Vlasov P.S., Sardon H., Mecerreyes D., Vygodskii.Ya.S, *High Perform. Polym.*, в печати.
4. Morozova S.M., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Mecerreyes D., Sardon H., Zulficar S., Suárez-García F., Vygodskii Ya.S., *Macromolecules*, отправлено в печать.

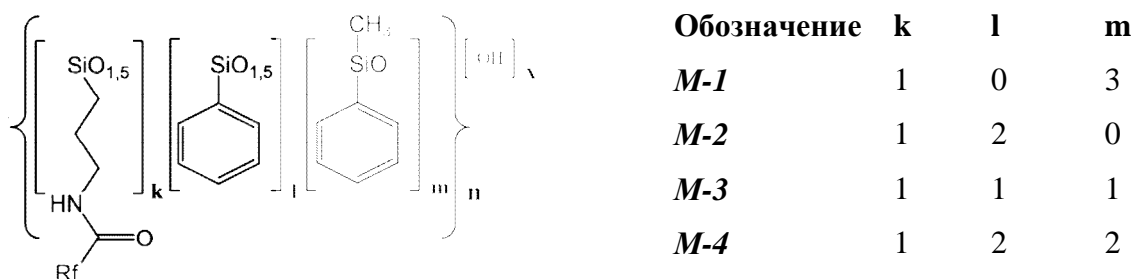
Автор: _____
 Руководитель: _____

С.М. Морозова
 в.н.с., д.х.н. А.С.Шаплов
 3.03.2017

ВЛАГОСТОЙКОСТЬ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОПОЛИМЕРАМИ

ПАРШИНА Мария Сергеевна
экстерн (соискатель)
лаборатория Полимерных материалов (№ 313)

Придание гидрофобных свойств различным материалам, изделиям и конструкциям является актуальной проблемой из-за повышения требований к уровню их антиадгезионных, водоотталкивающих свойств, влагопоглощению. Для повышения гидрофобности поверхности полимерных материалов в качестве модифицирующей добавки используются кремнийорганические или фторсодержащие соединения. Цель работы – исследование влагостойкости предварительно гидрофобизированной эпоксидной смолы. Использовали промышленно выпускаемую эпоксидную смолу марки Э-05К и ее зарубежный аналог DER-667. В качестве отвердителей применяли 3-аминопропилтриметоксисилан или полиэтиленполиамин (ПЭПА). Модификаторами служили статистические сополимеры с общей структурной формулой:



Образцы на основе отвержденной эпоксидной смолы выдерживали во влажной камере при комнатной температуре и периодически взвешивали.

На первом этапе работы определяли оптимальный температурно-временной режим отверждения эпоксидной смолы, а также влияние сополимеров на её температуру стеклования. Для получения гомофазной смеси смола-модификатор были проведены исследования совместимости используемых сополимеров с неотвержденной эпоксидной смолой методом оптической интерферометрии. Показано, что при комнатной температуре в смоле в зависимости от химической структуры сополимера растворяется не более 0.5 - 1 об. %. При этом полученные покрытия прозрачны, что на качественном уровне свидетельствует об отсутствии микроразмерных образований олигомера в матрице эпоксидного связующего.

Введение фторсодержащих кремнийорганических сополимеров в состав смолы приводит к повышению краевого угла смачивания от 67 до 109°, что указывает на гидрофобные свойства поверхности полученных образцов. Несмотря на гидрофобность образцов, их влагопоглощение в ряде случаев превышало влагопоглощение исходной отвержденной гидрофильной смолы. Более того, пленки с содержанием влаги 10-12% расслоились и помутнели. Полученный результат был довольно неожиданным и, вероятно, связан рядом процессов, среди которых можно выделить гидролиз модификаторов по концевым группам, дефектность поверхности образца, использование аминсодержащих отвердителей и т.д.

Автор

М.С. Паршина

Руководитель

проф., д.х.н. О.А. Серенко
03.03.2017

ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ: СПОСОБЫ ОТВЕРЖДЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

ГУСЕВА Екатерина Андреевна

студент химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова
02.00.04 “Физическая химия”, 02.00.08 “Химия элементарорганических соединений”

Содоклад к работе Паршиной Марии Сергеевны

Эпоксидная смола представляет собой олигомер, содержащий эпоксидные группы (рисунок 1) и способный под действием специальных веществ – отвердителей (полиамины, ангидриды дикарбоновых кислот, полифенолы, тиолы и др.) – образовывать сшитые полимеры [1].

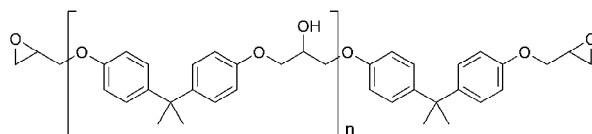


Рисунок 1: продукт конденсации эпихлоргидрина с бисфенолом А

Путем комбинирования различных смол с отвердителем и способа отверждения (холодное, горячее) получают совершенно непохожие материалы: твердые и жесткие и мягкие, наподобие резины; обладающие устойчивостью к воздействию кислот, галогенов, щелочей [2]. В сравнении с материалами, имеющими аналогичные характеристики, у эпоксидных составов есть ряд преимуществ:

- Высокая прочность клеевого соединения
- Отличная износостойчивость
- Устойчивость к абразивному воздействию
- Хорошие электроизоляционные свойства
- Контролируемое отверждение

Благодаря вышеперечисленным свойствам и доступности эти вещества широко используются как эпоксидные клеи, а также нашли применение в строительной, электротехнической, авиационной, химической, автомобилестроительной промышленности, для литья различных изделий, изготовления стеклопластика [3], [4].

Возможности применения эпоксидных смол постоянно расширяются за счет усовершенствования технологий и разработки новых составов с улучшенными характеристиками, что вызывает повышенный интерес к физикохимии эпоксидных смол, прежде всего к качественному и количественному описанию их структурной организации и ее связи со свойствами.

Список литературы:

1. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. АН УССР. Отд-ние физикохимии и технологии горючих ископаемых Ин-та физ. химии им. Л. В. Писаржевского ; Мин-во ким. пром-сти. Укр. НИИ пласт, масс.— Киев : Наук, думка, **1990**.— 200 с.
2. D. Maxwell, R.J. Young, A.J. Kinloch // J. Mater. Sci. Lett. **1984**. V. 3. № 1. P. 9-12.
3. Mittal, K. L., and A. Pizzi, “Handbook of Sealant Technology. eds.”, Boca Raton: CRC, **2009**.
4. Hakiki, Farizal et al. “Is Epoxy-Based Polymer Suitable for Water Shut-Off Application?” “SPE-176457-MS. SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, 20–22 October, Nusa Dua, Bali, Indonesia **2015**.”

Автор: _____

Е. А. Гусева

Основной докладчик: _____

М.С. Паршина

29.03.2017

СИНТЕЗ ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ С УПРАВЛЯЕМОЙ СМАЧИВАЕМОСТЬЮ

Пестрикова Анастасия Александровна
аспирантка 2-ого года обучения
лаборатория Физической химии полимеров

Сверхкритический диоксид углерода представляет особый интерес как среда для получения сополимеров различного состава, в частности релаксированных полимерных порошков. В сверхкритическом состоянии такие свойства среды как плотность, диэлектрическая проницаемость, вязкость и другие напрямую зависят от давления и температуры, что позволяет дополнительно влиять на процесс синтеза. Ещё одним преимуществом сверхкритического CO₂ как реакционной среды является тот факт, что по завершении процесса он полностью удаляется из зоны реакции. Это не только избавляет от необходимости выделять полученный полимер из среды, но и позволяет легко очищать его от непрореагировавших мономеров и других компонентов реакции.

Перед нами стояла задача реализации дисперсионного механизма радикальной полимеризации, для чего была исследована растворимость всех исходных мономеров в сверхкритическом диоксиде углерода. Также в оптической кювете был проведен ряд полноценных синтезов для определения оптимальных условий реакции и исследования влияния температуры и давления в ходе процесса на характеристики получаемого полимера.



Рис. 2 Микрофотография капли воды на поверхности модифицированной ткани

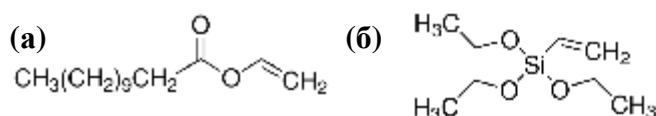


Рис. 1 Структурная формула виниллаурата (а) и винилтриэтоксисилана (б)

Ещё одной задачей было получение гидрофобизирующих релаксированных полимеров, для чего в их состав были введены вспомогательные сомомеры: виниллаурат (Рис. 1а) и винилтриэтоксисилан (Рис. 1б) в количестве от 5 до 20 масс. %. Гидрофобизация проводилась путем синтеза сополимера в присутствии ткани в сверхкритическом диоксиде углерода. В результате были получены образцы тканей с различной степенью гидрофобности: от нулевой – капля воды впитывалась сразу, до высокой – краевой угол смачивания α от 120° до 135° (Рис. 2).

Список публикаций

- [1] Тузова С. Ю., Пестрикова А. А., Никитин Л. Н., Николаев А. Ю., Горбунова И. Ю., Антипов Е. М., Кузьмина М. М. *Способ получения релаксированного в воде полимерного порошка*, 2016, патент РФ № 2594215.
- [2] Тузова С.Ю., Пестрикова А.А., Никитин Л.Н., Николаев А.Ю., *Порошковый состав релаксированной в воде краски с микросферами*, 2016, патент РФ № 2602122.
- [3] Тузова С.Ю., Пестрикова А.А., *Порошковый состав релаксированной водостойкой краски*, 2016, патент РФ, 2016, № 2602121.

Автор

А.А. Пестрикова

Руководитель

Л.Н. Никитин
03.03.2017

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ CO₂

ЛЕБЕДЕВА Анна Юрьевна

аспирант 3-го года

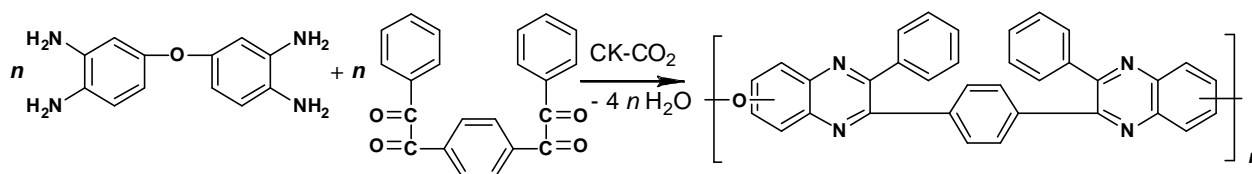
02.00.03 «Органическая химия», 02.00.04 «Физическая химия»

Содоклад к работе Пестриковой Анастасии Александровны

Сверхкритический флюид (СКФ) – форма агрегатного состояния, в которую способны переходить многие органические и неорганические вещества при достижении критических значений температуры и давления. Свойства вещества в сверхкритическом состоянии являются промежуточными между его свойствами в газовой и жидкой фазе. Так, СКФ обладает высокой плотностью, близкой к жидкости, и низкой вязкостью, коэффициент диффузии при этом имеет промежуточное между жидкостью и газом значение. В настоящее время благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам СКФ широко используют в процессах экстракции и хроматографического разделения веществ, в качестве растворителей в химических реакциях, в фармацевтической и пищевой промышленности, при обезвреживании токсичных и радиоактивных отходов [1-2].

Наибольший интерес и распространение получил сверхкритический диоксид углерода (СК-CO₂). Выбор CO₂ обусловлен тем, что в сверхкритическом состоянии он имеет относительно низкие критические параметры ($P_{кр} = 72,9$ атм, $T_{кр} = 31,3$ °C), кроме того, он инертен, обладает хорошей растворяющей способностью, легкодоступен, нетоксичен и негорюч.

В данном содокладе особое внимание будет уделено использованию СК-CO₂ в качестве реакционной среды и компонента для синтеза различных полимеров. Одним из достоинств такого подхода является простота удаления такого растворителя после окончания реакции. Кроме того, благодаря высокой скорости диффузии СК-CO₂, становится возможным получение высокочистых материалов путем дополнительной очистки продукта реакции от остатков мономеров и инициатора. На схеме представлен синтез полифенилхиноксалинов в СК-CO₂ [3].



В среде сверхкритического диоксида углерода также были получены полиимиды, полипропиленкарбонаты, различные полигетероарилены и многие другие классы полимеров [4].

Список литературы:

1. Поляков М., Баграташвили В.Н. Сверхкритические среды: растворители для экологически чистой химии // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. – 1999 – Т. 43 (2). – С. 93-99.
2. Галкин А.А., Лунин В.В. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях — универсальная среда для осуществления химических реакций // Успехи химии. – 2005. – Т. 74 (1). – С. 24-40.
3. Беломоина Н.М., Булычева Е.Г., Никитин Л.Н., Вгума М. Новый подход к синтезу полифенилхиноксалинов // Доклады Академии Наук. – 2012. – Т. 445 (6). – С. 1-3.
4. Kiran E. Supercritical fluids and polymers // J. of Supercritical Fluids. – 2016. – Vol.110. – P. 126–153.

Автор:

А.Ю. Лебедева

Основной докладчик:

А.А. Пестрикова

29.03.2017

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОРБЕТОВ ОГРАНИЧЕННОГО ДОСТУПА НА БАЗЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

ПОПОВ Александр Юриевич

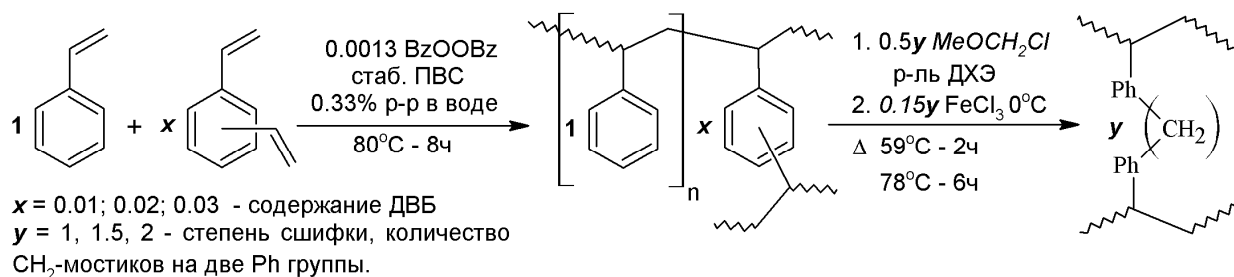
Аспирант 2-го года обучения

лаборатория Стереохимии сорбционных процессов

Целью диссертационной работы является разработка сорбентов ограниченного доступа на базе сверхсшитого полистирола для анализа лекарственных препаратов в физиологических жидкостях методом твёрдофазной экстракции (ТФЭ).

В первую очередь были синтезированы сополимеры стирола с дивинилбензолом (ДВБ) суспензионной сополимеризацией. Благодаря тщательно подобранным условиям реакции в т.ч. выбору особой формы колбы и мешалки, удаётся получить гранулы диаметром 30-60 мкм и достаточно узким распределением частиц по размеру. Такой тип частиц необходим для сокращения времени анализа и миниатюризации аппаратного оформления.

Затем необходимо было придать полученным сополимерам сверхсшитую структуру. Для этого нами была разработана методика получения сверхсшитого полистирола с помощью монохлордиметилового эфира в присутствии каталитических количеств FeCl_3 вместо стандартной процедуры с использованием эквимольных количеств SnCl_4 , которая дороже и менее удобна в технологическом плане.



По выше представленной схеме были получены девять сорбентов с содержанием ДВБ 1, 2 и 3%, каждый из которых сшит на 100, 150 и 200%. Все сорбенты сшитые на 150 и 200% имеют кажущуюся внутреннюю удельную поверхность 1000-1200 $\text{m}^2/\text{г}$, а сшитые на 100% имеют различную поверхность от 400 до 1000 $\text{m}^2/\text{г}$, в зависимости от содержания ДВБ в предшествующем сополимере.

Все полученные сополимеры одинаково хорошо набухают в толуоле и метаноле. Также они набухают в воде, при этом степень набухания в ней растёт с увеличением степени сверхсшивки, и падает с увеличением содержания ДВБ в предшественнике. Совокупность полученных данных, в т.ч. ИК спектров, говорит о том, что полученные материалы являются сверхсшитым полистиролом.

Для завершения данного этапа работ, необходимо было проверить, являются ли полученные нами материалы сорбентами ограниченного доступа. Для этого была проведена адсорбция альбумина, основного белка крови, из водного раствора в течении 3х часов. Полученные сорбенты практически не адсорбируют альбумин, поэтому, уже на данном этапе, мы можем отнести синтезированные материалы к сорбентам ограниченного доступа. Для полученных образцов планируется исследовать сорбцию меньшего, чем альбумин, белка цитохрома С и некоторых лекарственных препаратов.

Автор (Подпись)

А.Ю. Попов

Руководитель(и) (Подпись)

М.П. Цюрупа
03.03.2017

МАТЕРИАЛЫ ОГРАНИЧЕННОГО ДОСТУПА

ШЕВАЛДИНА Екатерина Вадимовна

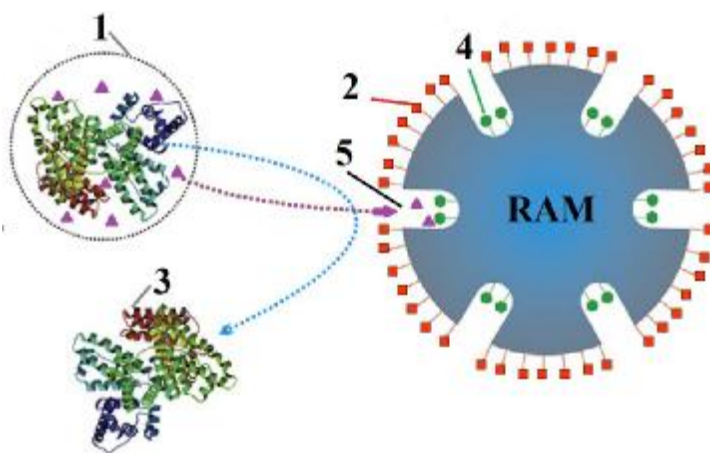
аспирант 3-го года

02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Попова Александра Юриевича

Извлечение химических соединений из биологических жидкостей и их количественное определение осложняется наличием в образцах макромолекул, несовместимых с хроматографическими методами анализа. Для решения этой проблемы традиционно используются продолжительные и трудоемкие методы пробоподготовки (различные виды экстракций, осаждение). С целью упрощения и ускорения стадии подготовки образца, разрабатываются новые стратегии, позволяющие осуществлять прямые и многократные инъекции биологических систем.

Материалы ограниченного доступа (Restricted Access Materials, RAMs) – это сорбенты, способные извлекать различные типы соединений непосредственно из необработанных биологических жидкостей (1). Наличие гидрофильных групп (2) на внешней поверхности позволяет избежать необратимого связывания белков (3), а за счет малого размера пор с гидрофобной поверхностью (4) происходит удерживание молекул лекарственного средства (5) [1].



Целью данного литературного исследования, стало изучение основных аспектов синтеза и применения RAM для извлечения органических молекул напрямую из биологических жидкостей.

RAM могут быть получены модификацией гидрофильными и/или гидрофобными группами поверхности силикагеля [1,2], молекулярно-импринтинговых полимеров [1,3]. Первые являются достаточно универсальными сорбентами с низкой селективностью, вторые обладают высокой селективностью только по отношению к одному веществу (шаблону) или его классу. Выбор сорбента зависит от поставленной задачи.

Особый интерес в качестве RAM-сорбента для ВЭЖХ или твердофазной экстракции представляет сверхсшитый полистирол (ССПС) [4]. Благодаря необычному строению и свойствам ССПС может применяться в качестве гемосорбента для экстракорпоральной детоксикации биологических жидкостей [5] и в качестве сорбента для твердофазной экстракции и концентрирования аналитов из различных сред [4,6].

Список литературы:

1. H.D de Faria et al. // *Anal. Chim. Acta.* – 2017. – Vol. 959. – P. 43-65.
2. J. Haginaka, et al. // *J. Chromatogr.* – 1990. – Vol. 535. – P. 163-112.
3. M.G. Santos et al. // *Analyst.* – 2015. Vol. 140. – P. 2696-2703.
4. V. Davankov et al. // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – Vol. 965. – P. 65–73.
5. Н.Ю. Анисимова и др. // *Российский биотерапевтический журнал.* – 2012. – Т. 11. – P. 23-27.
6. Н.А. Проскурина и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2009. – Т. 9. – С. 167-176.

Автор: _____

Е.В. Шевалдина

Основной докладчик: _____

А.Ю. Попов

23.03.2017

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНИЗОЦИАНУРАТНЫХ СЕТОК РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ОПТИМАЛЬНЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

СТАРОЖИЦКИЙ Михаил Владиславович
аспирант 2-го года аспирантуры
лаборатория Полимерных материалов

Градиентные полимерные материалы на основе полиуретанизоциануратов, разработанные в лаборатории полимерных материалов – конструкционные материалы, самоорганизующиеся на наноуровне, с размерами узлов до 10 нм. Получение образцов полимерных материалов на основе полиуретанизоциануратов постоянного химического состава с модулем упругости, соответствующим либо резинам, либо жестким пластикам и дальнейшее исследование их физико-механических, термических и релаксационных свойств позволяет в дальнейшем получать полимерные материалы градиентного типа с заданными свойствами.

Целью данной работы являлось изучение влияния условий синтеза и состава исходной смеси на формирование полиуретанизоциануратных сеток, отличающихся количеством изоциануратных циклов, а также в установлении режимов отверждения, обеспечивающих оптимальные физико-механические свойства полученных образцов полимерных материалов.

В качестве исходных реагентов использовались полиокситетраметиленгликоль, 2,4 – толуолдиизоцианат, эпоксидная смола технической марки ЭД-22, катализатор диметилбензиламин.

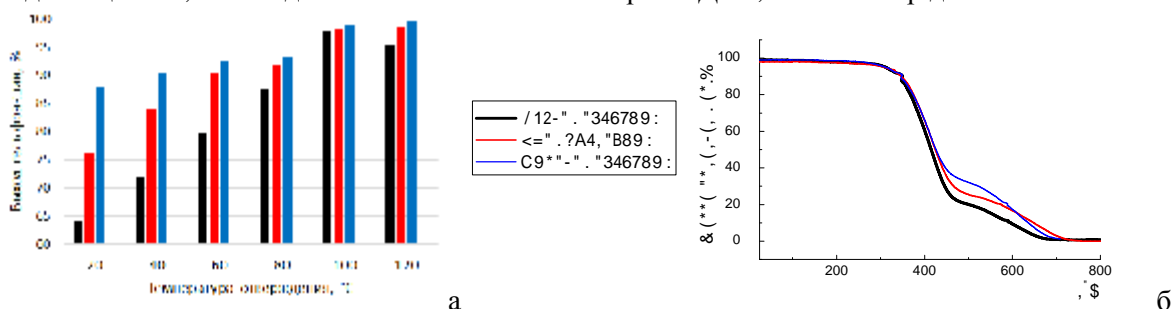


Рис 1. а – выход гель-фракции для различных режимов отверждения, б - кривые ТГА анализа для образцов различного химического состава.

Осуществлен контроль за степенью завершенности формирования сеток с помощью золь-гель анализа при использовании различных режимов отверждения от 20 до 120°C. Выход гель-фракции определяли экстрагированием в ацетоне на аппарате Сокслета. Установлено, что для низкомодульных образцов при 20°C степень сшивки составляет 63,8%, а при 100°C достигает уже 97,1%. В свою очередь у высокомодульных образцов выход гель-фракции достигает при 20°C практически 90 мас.%, и при 100°C – 99,2 мас.%, что говорит о практически полном структурировании полимерной сетки при невысоких температурах. (рис. 1, а). С помощью ИК-спектроскопии показано, что формирование полиуретанизоциануратной структуры для низко- и высокомодульных образцов при 100°C проходит за 8 и 16 ч соответственно. Изучены прочностные и деформационные свойства полученных образцов, такие как модуль упругости при сжатии, твердость по Шору (тип А и D). Для образцов отвержденных при 20°C значения модуля упругости составили 41 и 1358 МПа, а при 100°C – 36 и 1065 МПа. Значения твердости – 90А и 75Д (20°C), 95А и 80Д (100°C). Данные приведены для низко- и высокомодульных образцов соответственно. Термическая устойчивость была исследована методами ТГА и ДСК. Установлено, что температура начала интенсивной термодеструкции составляет 320-330°C для всех образцов (рис. 1,б).

Список публикаций

- [1] М.Д. Петунова, Е.С. Афанасьев, М.В. Старожицкий, О.В. Коврига, А.А. Аскадский, журнал Пластически массы, направлена в печать, 2016.

Автор (Подпись)

М.В. Старожицкий

Руководитель (Подпись)

А.А. Аскадский
03.03.17

ГРАДИЕНТНЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

НОВИКОВ Виктор Игоревич

аспирант 2-го года

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Содоклад к работе Старожицкого Михаила Владиславовича

Полиуретаны - гетероцепные полимеры, содержащие незамещенные и замещенные уретановые группы. Количество уретановых групп зависит от молекулярной массы полиуретана и соотношения исходных компонентов. В зависимости от природы последних в макромолекулах полиуретанов могут содержаться и другие функциональные группы, которые наряду с уретановой группой определяют комплекс свойств полимеров[1].

Наибольший практический интерес представляют полиуретановые эластомеры, которые характеризуются высокими значениями прочности и сопротивления раздиру. По некоторым физико-механическим параметрам полиуретаны превосходят не только все типы резин и каучуков, но и металлы.

К недостаткам полиуретанов можно отнести накопление остаточных деформаций под действием длительных нагрузок, резкую зависимость физико-механических свойств от перепадов температуры.

Новым направлением в полимерном материаловедении можно считать синтез конструкционных полимерных материалов на основе сетчатых полиуретанизоциануратов. Их особенность заключается в том, что модуль упругости можно регулировать во всем диапазоне от 3–4 до 3000 МПа в пределах одного и того же образца. При этом рабочий интервал температур, в котором сохраняются физико-механические свойства, составляет примерно от -60 до 140°C. Свойства градиентных полимерных материалов, как по толщине, так и по длине можно непрерывно менять от мягкой резины до жесткого пластика, задавая при этом требуемый закон распределения модуля в образце.

Уникальные свойства градиентных полиуретанов основаны на непрерывно меняющейся структуре. Модуль упругости и все другие физические характеристики плавно изменяются в пределах одного и того же образца, не содержащего никаких границ раздела, слоев. Происходит это за счет изменения размеров и количества узлов. Они были получены путем синтеза сетчатых полиуретанизоциануратов, где в качестве узла выступают трехфункциональные изоциануратные циклы с прилегающими к ним ароматическими ядрами. Этот синтез основан на реакции полициклотримеризации бифункциональных мономеров или олигомеров с концевыми изоцианатными группами, приводящая в присутствии селективных катализаторов к образованию 1,3,5-замещенного изоцианурата [2]. Данные конструкционные материалы могут быть использованы для изготовления валиков и шестерен, работающих бесшумно, в обувной промышленности для создания комфортной обуви. Градиентные полимерные материалы получают из реагентов, используемых для синтеза полиуретанов в промышленности, что делает возможным их внедрение в действующие производства.

Список литературы:

1. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры – . : !#\$% , 1973, &. 304;
2. А. А. Аскадский, Л. М. Голенева, Е. С. Афанасьев, М. Д. Петунова//Обзорный журнал по химии, 2012, том 2, № 2, с. 1–50.

Автор:

В.И.Новиков

Основной докладчик:

М.В.Старожицкий

29.3.2017

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ НА МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

ЧЕКУРОВ Кирилл Евгеньевич

Аспирант 2-го года

лаборатория Физической химии полимеров

Известно, что в растворах и расплавах блок-сополимеров происходит микрофазное расслоение, приводящее к образованию термодинамически равновесных наноструктур разнообразной морфологии (ламели, сферы, цилиндры и др.) с периодом, сравнимым с размером самих макромолекул. Это уникальное свойство, присущее расплавам и растворам блок-сополимеров, открывает широкие возможности для их применения в нанотехнологии.



Морфология любой из таких наноструктур, а также ее период, зависят от молекулярной архитектуры диблок-сополимеров, средних длин блоков и их полидисперсности. В настоящее время зависимости первых двух типов установлены как теоретически, так и экспериментально для многих диблок-сополимеров. Что касается изучения влияния фактора полидисперсности блоков на морфологию периодических структур в таких блок-сополимерах, то результаты систематического исследования этого фактора в литературе отсутствуют.

Цель данной работы состояла в исследовании влияния полидисперсности полимерных блоков на морфологию пленок из двух типов диблок-сополимеров: метилметакрилата и стирола (ПММА-блок-ПС) [1-2] и пентафторстирола с гидроксипропилметакрилатом (ППФС-блок-ППМА). Синтез сополимеров проводился методом двухстадийной псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединение-фрагментация.

При использовании как эффективных для данных пар мономеров, так и не эффективных агентов передачи цепи, были получены диблок-сополимеры различного состава, имеющие как узкое, так и широкое молекулярно-массовое распределение отдельных блоков. Морфологию пленок из расплавов синтезированных образцов, исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния.

Список публикаций

- [1] Чекуров К.Е., Барабанова А.И., Хохлов А.Р. Тезисы III Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики», Черногоровка, Россия 3-7 июля 2016, с 145, стендовый доклад
- [2] Чекуров К.Е., Барабанова А.И., Хохлов А.Р. Тезисы VI Бакеевской всероссийской с международным участием школы-конференции для молодых ученых «макромолекулярные нанообъекты и полимерные наноконпозиты». Химки, Россия 9-14 октября 2016, с 146, стендовый доклад.

Автор: _____

К.Е.Чекуров

Руководитель: _____

к.х.н. А.И.Барабанова

03.03.17

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

ПРОТОПОПОВА Полина Сергеевна

аспирант 2-го года

02.00.03 (Органическая химия)

Содоклад к работе Чекурова Кирилла Евгеньевича

В последнее время фторсодержащие полимеры находят все более широкое применение в различных отраслях науки и техники. В отличие от углеводородных полимеров они имеют более высокую термостабильность и менее склонны к деструкции, изменению цвета и т.п. Кроме того, фторсодержащие полимеры проявляют ряд уникальных свойств, таких как низкая поверхностная энергия, превосходная устойчивость к химическим воздействиям, липо- и гидрофобность в дополнение к низкому показателю преломления и небольшому значению диэлектрической проницаемости. Все это позволяет получать на их основе широкий спектр функциональных материалов, таких как смазки, изоляторы, ион проводящие материалы (для создания литий-ионных батарей и различных типов мембран), а также использовать для формирования устройств интегральной оптики и электроники [1].

Настоящее сообщение будет посвящено современным методам получения фторсодержащих полимеров с использованием методологии контролируемой радикальной полимеризации, а именно, процессам, протекающим по механизму обратимого присоединения-фрагментации или RAFT.

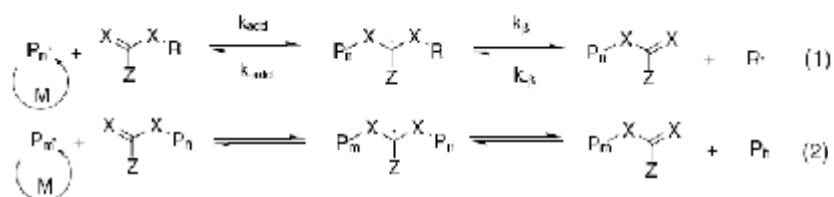


Схема 1. Полимеризация с передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации [2]

Достоинствами RAFT полимеризации являются возможность использования широкого спектра мономеров, а так же осуществление реакции в достаточно мягких условиях, что делает ее универсальным процессом для синтеза разнообразных, в том числе и фторированных, полимеров [1].

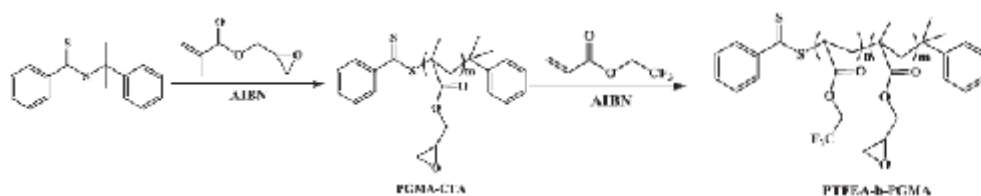


Схема 2. Синтез PTFEA-*b*-PGMA диблок-сополимера RAFT полимеризацией [3]

Особенно интересно применение RAFT полимеризации для создания блок-сополимеров, состоящих из гидрофильных и гидрофобных полимерных блоков, способных к самоорганизации с формированием различных типов морфологий [4].

Список литературы:

1. N.M.L. Hansen, K. Jankova, S. Hvilsted, Eur. Polymer J., **2007**, 43, 255-293.
2. Moad G, Mayadunne RTA, Rizzardo E, Skidmore M, Thang SH Macromol Symp, **2003**, 192.
3. Yi FP, Yu RT, Zheng SX, Li XH. Polymer **2011**, 52:5669-80.
4. Moad G, Rizzardo E, Thang SH.. Aust J Chem **2005**, 58(6), 379.

Автор:

П.С. Протопопова

Основной докладчик:

К.Е. Чекуров

29.03.2017

Секция
«Физическая химия»

ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРА АГРЕГАЦИИ ФЕРМЕНТОВ ДРОЖЖЕЙ *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

АРЗУМАНЯН Ирина Сергеевна

аспирант 4-го года

лаборатория Физической химии полимеров

Кислые фосфатазы дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* принадлежат к классу гликопротеинов, и их синтез регулируется концентрацией фосфата в среде. Поскольку свойства конститутивного и репрессибельного ферментов различны, мы предположили, что это различие должно проявляться и в механизмах агрегации ферментов, что может свидетельствовать об их различных функциях.

В настоящей работе выделены и с использованием атомно-силовой микроскопии подробно охарактеризованы кислые фосфатазы дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*.

Все препараты были выделены из культуральной среды по ранее описанной методике, лиофильно высушены и хранились при температуре -18°C .

Показано, что при самой высокой из исследуемых концентраций начинается образование плотных структурных тяжей длиной до ~ 800 нм, что не является характерным для большинства гликопротеинов. Для исключения влияния на агрегацию подложки (свежесколотая слюда) и высыхания образца было проведено исследование конститутивной кислой фосфатазы при всех исследуемых концентрациях, в раствор которой был добавлен 30% формальдегид, «сшивающий» имеющиеся в растворе структуры.

Для того, чтобы подтвердить, что подобный характер агрегации является индивидуальной особенностью конститутивной кислой фосфатазы, было проведено исследование репрессибельной кислой фосфатазы, которая, как и конститутивная является нативным ферментом клетки, и ее структурных составляющих – белков, кодируемых генами PHO5, PHO10 и PHO11, которые были получены генно-инженерным путем при трансформации клеток реципиентов, дилетированных по генам PHO5, PHO10 и PHO11. Были получены следующие ферменты – гомоолигомеры, содержащие только полипептид Pho5, только полипептиды Pho10 и Pho11. Полипептиды были исследованы при разной концентрации белка по аналогии с исследованиями кКф. Показано, что PHO10 образует структуры, похожие на филаментозные, так же, как кКф, в то время как гомоолигомерные ферменты, содержащие полипептиды Pho5p и Pho11p, образуют округлые глобулы размером от ~ 30 нм при низких концентрациях и до ~ 570 нм при концентрации более 15 мкг/мл. Репрессибельная кислая фосфатаза, содержащая все три исследованных полипептида, агрегирует при концентрации 15 мкг/мл в округлые глобулы, что подтверждено электронной микроскопией.

Таким образом, демонстрация конститутивной кислой фосфатазой агрегации в вытянутые тяжи, характерные для структурных белков, а также отличие характера ее агрегации от характера агрегации репрессибельной кислой фосфатазы позволяет сделать предположение о том, конститутивный фермент может обладать функцией структурного компонента клеточной стенки, в то время как репрессибельный фермент является истинным внеклеточным белком, не накапливающимся в клеточной стенке.

Список публикаций:

1. И.С Арзуманян, И.В.Яминский, С.А.Кузнецов, С.Н.Егоров, «Исследование агрегации конститутивной кислой фосфатазы, инвертазы и алкогольдегидрогеназы методом

атомно - силовой микроскопии», Медицина и высокие технологии, 2016, №2, стр. 35-39

2. И.С Арзуманян, И.В.Яминский, С.А.Кузнецов, С.Н.Егоров, «Исследование характера агрегации репрессибельной кислой фосфатазы и ее гомомерных форм», Медицина и высокие технологии, 2016, №2, стр. 29-34

Руководитель: _____ проф., д.ф.м.-н. И.В.Яминский
Автор: _____ И.С.Арзуманян
03.03.2017

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ОРГАНОСИЛАНОВ И СИЛОКСАНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ *IN SITU*.

ВОЛОДИН Александр Дмитриевич

Студент 5-го курса ВХК РАН

Лаборатория рентгеноструктурных исследований №201

В данной работе представляются результаты исследования структуры ряда органосиланов и силоксанов. Эти вещества имеют широкое применение в промышленности. К сожалению, при комнатной температуре они являются жидкостями, что не позволяет установить их структуру при помощи обычных рентгеноструктурных исследований. Нами была разработана методика кристаллизации жидкостей *in situ* и собрана установка зонной плавки кристалла в капилляре. Соединения, исследованные в рамках данной работы, представлены на рисунке 1.

Благодаря разработанной нами методике и установке, удалось получить ранее неизвестные структуры восьми соединений, являющихся жидкостями при комнатной температуре. При этом, для **A1** и **A2** выявлено наличие нескольких кристаллических фаз. Для всех изученных кристаллических структур проведены квантовохимические исследования, и на основе расчетного распределения электронной плотности выявлены структурообразующие межмолекулярные взаимодействия. Показано, что основной вклад в энергию кристаллической упаковки вносят взаимодействия типа Н...Н. Обнаружена корреляция между молекулярной массой вещества, энергией сублимации и площадью поверхности молекулы.

Среди результатов следует особо отметить установление характера фазового перехода в октаметилциклотетрасилоксане (**D4**). Переход из объемноцентрированной тетрагональной ячейки в примитивную связан с изменением конформации молекулы **D4**, («кресло» – «ванна»). Зависимость объема элементарной ячейки от температуры представлена на рисунке 2.

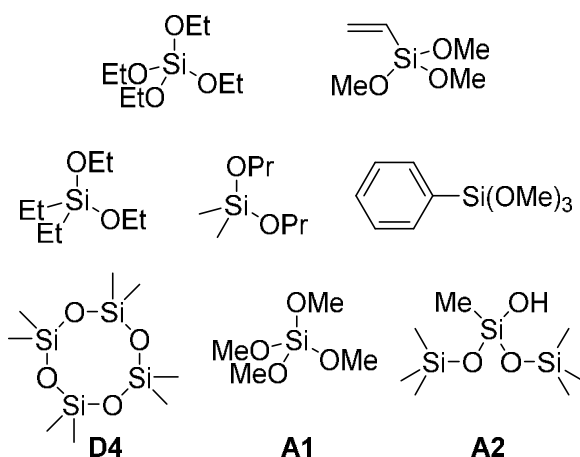


Рисунок 1

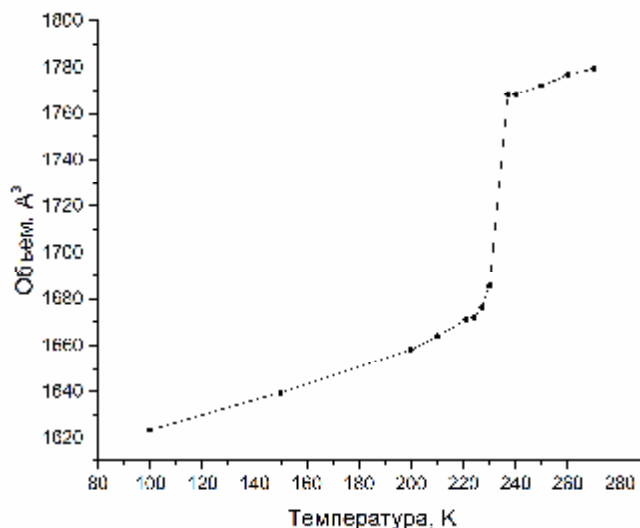


Рисунок 2

Автор

А.Д. Володин

Руководитель

А.А. Корлюков

03.03.2017

ИСКУССТВО КРИСТАЛЛИЗАЦИИ *IN SITU*

АНДРЕЕВ Максим Владимирович

аспирант 1-го года

02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Володина Александра Дмитриевича

Кристаллизация *in situ* – это метод экспериментального определения структуры соединений с низкой температурой плавления, где кристаллизацию проводят в установке смонтированной непосредственно на рентгеновском дифрактометре с последующим определением кристаллической структуры. Причины, по которым кристаллизацию проводят в дифрактометре, – невозможность перенести кристалл, выросший в другом месте, на гониометр без изменений или повреждений, дифракционные эксперименты, выполненные во время кристаллизации, могут представлять отдельный интерес.

Одной из первых работ, в которой была применена кристаллизация *in situ*, является работа по изучению структуры диборана [1, 2]. Диборан димеризуется даже в газовой фазе, и его симметрия D_{2h} может быть объяснена только трехцентровой двухэлектронной системой, стабилизирующей молекулу. Липскомб с коллегами разработали для этого эксперимента специальный дифрактометр с двукружным гониометром в 1950-х годах [3]. Методы низкотемпературной кристаллизации стремительно развивались, что вскоре привело к появлению первого прибора, применявшего сфокусированное ИК-излучение галогенной лампы к охлажденному капилляру [4].

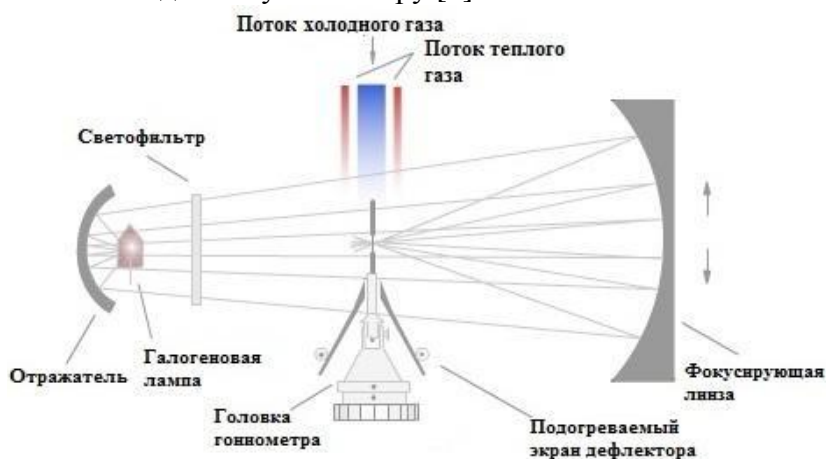


Рисунок 1

Таким образом, метод кристаллизации *in situ* довольно старый и внес существенный вклад в существующие модели химической связи. Кроме установления структуры соединений, метод также позволяет изучить стадию зародышеобразования при кристаллизации, полиморфизм, сокристаллизацию и многие другие особенности, которые до сих пор мало изучены.

Список литературы:

1. Smith H. W., Lipscomb W. N. Single Crystal X Ray Diffraction Study of β Diborane // J. Chem. Phys. – 1965. – Vol. 43. – P. 1060.
2. Atoji M., Lipscomb W. N., Wheatley P. I. Molecular Structure of Diborane Tetrachloride, B_2Cl_4 // J. Chem. Phys. – 1955. – Vol. 23 – P. 1176.
3. Abrahams S. C., Collin R. L., Lipscomb W. N., and Reed T. B. Further Techniques in Single-Crystal X-ray Diffraction Studies at Low Temperatures // Rev. Sci. Instr. – 1950. – Vol. 21. – P. 396.
4. Brodalla D., Mootz D., Boese R., and Oswald W. Programmed crystal growth on a diffractometer with focused heat radiation // J. Appl. Cryst. – 1985. – Vol. 18. – P. 316.

Автор: _____

М.В.Андреев

Основной докладчик: _____

А.Д.Володин

29.03.2017

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ С УЧАСТИЕМ ГИДРИДОВ КРЕМНИЯ

ВОРОНОВА Евгения Дмитриевна

Аспирант 2-го года

лаборатория Гидридов металлов

Исследования условий и закономерностей образования водородных связей представляют как фундаментальный, так и практический интерес. В лаборатории Гидридов металлов ИНЭОС РАН активно исследуются неклассические водородные связи, где в качестве акцепторов протона выступают гидриды переходных металлов и элементов главных групп – диводородные связи $E^1H \cdots HE^2$. Образование диводородно-связанных комплексов является мягким способом активации E–H связей и первой стадией реакций с выделением H_2 , приводящих к образованию новой связи элемент-элемент (Схема 1).

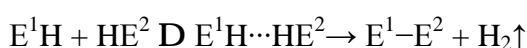


Схема 1.

Для гидридов кремния подобный тип взаимодействий так же известен, но экспериментальных данных по связям $Si-H \cdots HX$ крайне мало; большинство опубликованных работ посвящено квантово-химическим исследованиям. Нами исследовано взаимодействие фенилсиланов ($PhSiH_3$, Ph_2SiH_2 и Ph_3SiH) с фторированными спиртами ($(CF_3)_2CHOH$, $(CF_3)_3COH$) и фенолами ($PhOH$, $p-FC_6H_4OH$, $p-NO_2C_6H_4OH$) в малополярных средах (гексан, толуол). Исследование проведено методами ИК и ЯМР спектроскопии в широком диапазоне температур в сочетании с квантово-химическими расчётами. Полученные данные свидетельствуют об образовании диводородной связи и позволяют оценить прочность взаимодействия. Показано, что равновесие образования $Si-H \cdots HOR$ комплексов смещается вправо при понижении температуры (Рисунок 1) и уменьшении полярности растворителя.

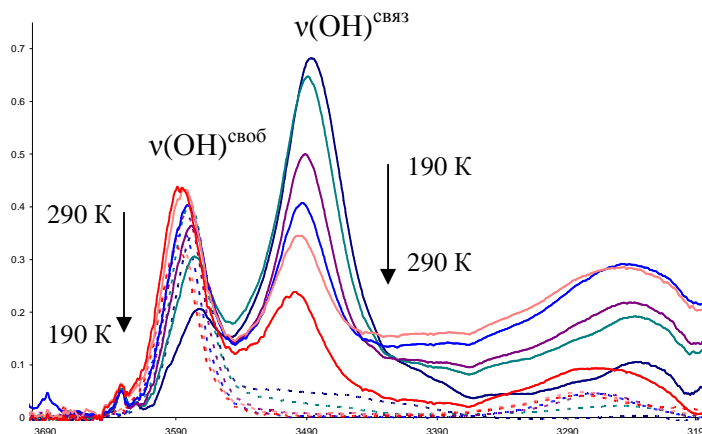


Рисунок 1. ИК спектры в области валентных колебаний $\nu(OH)$ $(CF_3)_3COH$ (0.05 М, пунктирные линии) в присутствии 10-кратного избытка Ph_2SiH_2 (сплошные линии). Гексан, 190-290 К.

Автор (Подпись)

Е.Д. Воронова

Руководитель (Подпись)

Н.В. Белкова
3.03.2017

ДИВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ С УЧАСТИЕМ ГИДРИДОВ ГЛАВНЫХ ГРУПП И ИХ РОЛЬ В РЕАКЦИЯХ С ВЫДЕЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

ЗЕЛИНСКИЙ Генрих Евгеньевич

аспирант 2-го года

02.00.08 "Химия элементоорганических соединений"

Содоклад к работе Вороновой Евгении Дмитриевны

Диводородные связи, образованные частично отрицательно заряженным атомом водорода гидридов переходных металлов или гидридов элементов главных групп (M-H) с имеющим частичный положительный заряд атомом водорода протонодоноров (HX кислот), возможно, являются наиболее интересным типом водородных связей. Данный тип взаимодействий был обнаружен в середине 1990-х годов [1, 2] и с тех пор продолжает активно исследоваться. Диводородные связи играют важную роль в кристаллической упаковке, материалах для хранения водорода и механизмах металлорганических реакций, являясь, тем самым, перспективной областью развития науки [3]. Исследование механизмов реакций, включающих перенос протона к гидридам переходных металлов (Схема 1) и элементов главных групп является основным направлением работы лаборатории Гидридов металлов ИНЭОС РАН [4].

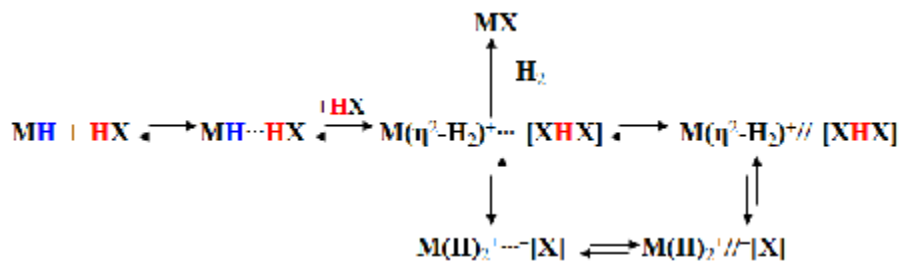


Схема 1.

Основным отличием гидридов элементов главных групп от комплексов переходных металлов является нестабильность комплексов с молекулярным водородом, $\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)$ (Схема 1). В данном случае образование диводородной связи приводит непосредственно к реакции выделения водорода и образованию связи элемент-элемент (Схема 2).

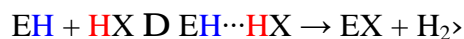


Схема 2.

На сегодняшний день подобный тип взаимодействий был экспериментально изучен для различных гидридов бора, а так же для некоторых соединений алюминия и галлия [5]. Гидриды других элементов главных групп исследованы в основном с помощью квантово-химических расчетов.

Список литературы:

1. Richardson T., de Gala S., Crabtree R. H., Siegbahn P. E. M. // J. Am. Chem. Soc. – 1995 – V. 117 – P. 12875.
2. E.S.Shubina, N.V.Belkova, A.N.Krylov, E.V.Vorontsov, L.M.Epstein, D.G.Gusev, M.Niedermann, H.Berke. // J. Am. Chem. Soc. – 1996 – 118 – P. 1105.
3. Chen X., Zhao J.-C., Shove S.G. // Acc. Chem. Res. – 2013 – V. 46 – P. 2666.
4. Belkova N. V., Epstein L. M., Filippov O. A., Shubina E. S. // Chem. Rev. – 2016 – V. 116 – P. 8545.
5. Filippov O.A, Belkova N.V., Epstein L.M., Shubina E.S. // J. Organomet. Chem. – 2013 – V. 747 – P. 30.

Автор: _____

Г.Е. Зелинский

Основной докладчик: _____

Е.Д. Воронова

29.03.2017

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ГЕТЕРОСЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА С АМИНОПРОИЗВОДНЫМИ НАФТАЛИНА

ГОЛОВЕШКИН Александр Сергеевич

Аспирант 1-го года

Лаборатория рентгеноструктурных исследований

Наноструктурированные гетерослоистые соединения на основе дисульфида молибдена образуются в результате совместной упаковки отрицательно заряженных монослоев MoS_2 и гостевых слоев органических катионов. Данные системы проявляют уникальные заряд-транспортные и каталитические свойства. В связи с этим несомненный интерес представляет как получение новых соединений этого типа, так и изучение их строения и его зависимости от условий, в которых происходит сборка частиц. Для установления атомной структуры данных слоистых систем, которые характеризуются турбостратной разупорядоченностью, ранее нами был разработан оригинальный подход, основанный на моделировании их порошковых дифрактограмм. Подход был апробирован на соединениях с алкиламмонийными катионами и далее был модифицирован для описания систем с катионами более сложного строения [1,2].

В данной работе с использованием указанного подхода были изучены новые соединения MoS_2 с протонированными формами 1,8-бисдиметиламинонафталина (BDMAN), 1-аминонафталина (AN) и 1-аминометилнафталина (AMN). Было показано, что во всех соединениях структура сульфидных слоев отвечает метастабильной в обычных условиях модификации MoS_2 , имеющей искаженно-октаэдрический полиэдр молибдена и гофрированную поверхность слоя.

На основе дифракционных данных и квантовохимических расчетов определено положение органических катионов. Для AN и AMN было выявлено, что в зависимости от условий их сборки с монослоями MoS_2 образуются слоистые кристаллы трех типов: с параллельным, наклонным однослойным и двухслойным расположением органических катионов относительно сульфидных слоев (Рис. 1). В случае BDMAN образуется только одно соединение с наклонным однослойным расположением органических катионов. Полученные структурные модели были использованы для расчета методами квантовой химии энергии когезии слоев, что позволило оценить факторы, определяющие стабилизацию указанных выше типов структур.

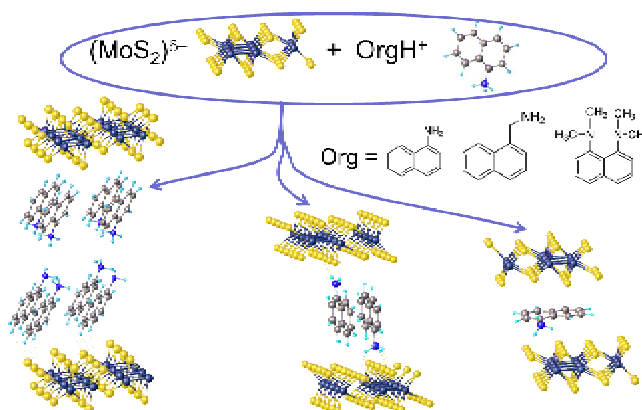


Рисунок 1. Структуры соединений MoS_2 с аминопроизводными нафталина

Список публикаций

- [1] Goloveshkin A.S., Lenenko N.D., Zaikovskii V.I., Golub A.S., Korlyukov A.A., Bushmarinov I.S. // *RSC Adv*, **2015**, 5, 19206–19212.
- [2] Goloveshkin A.S., Bushmarinov I.S., Korlyukov A.A., Buzin M.I., Zaikovskii V.I., Lenenko N.D., Golub A.S. // *Langmuir*, **2015**, 31, 8953–8960.
- [3] Bushmarinov I.S., Goloveshkin A.S., Lenenko N.D., Zaikovskii V.I., Korlyukov A.A., Golub A.S., Eremenko I.L. // *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7 (24), 5162–5167

Автор

А.С. Головешкин

Руководитель

А.С. Голубь
03.03.2017

СВОЙСТВА НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

АФАНАСЬЕВ Олег Ильич

аспирант 3-го года

02.00.03 «органическая химия»

Содоклад к работе Головешкина Александра Сергеевича

Дисульфид молибдена MoS_2 – это единственный существующий в природе дихалькогенид переходных металлов. Он обладает слоистой структурой и, за счет этого, находит много применений в различных областях науки и техники. Наиболее известно его использование в качестве смазывающего вещества. Также он широко применяется как катализатор обессеривания в нефтехимической промышленности [1].

Природная стабильная форма дисульфида молибдена является слоистой структурой с тригонально-призматическим окружением атома Mo. В литературе такая форма MoS_2 называется 2H-модификацией. В метастабильной модификации 1T- MoS_2 атомы молибдена имеют искаженно-октаэдрический полиэдр. Принципиальным отличием двух модификаций является то, что 2H- MoS_2 обладает полупроводниковыми свойствами, а 1T- MoS_2 является проводником [1].

Большой интерес представляют мало- и монослойные системы на основе дисульфида молибдена, являющиеся 2D-материалами, ставшими особенно популярными после открытия графена. В последние годы была показана перспективность применения данных материалов в нанoeлектронике и катализе [2].

В литературе описаны примеры, показывающие существенное влияние взаимодействия различных органических молекул со слоями дисульфида молибдена. Это дает возможность, например, варьировать электрофизические свойства материала за счет переноса заряда с органических молекул на слои MoS_2 в тонкослойных транзисторах, сенсорах в фото- и электрокатализаторах, катодных материалах для батарей, проводящих пленках и т.д. [3].

Таким образом, создание и изучение новых органо-неорганических систем на основе MoS_2 является перспективной и динамично развивающейся областью.

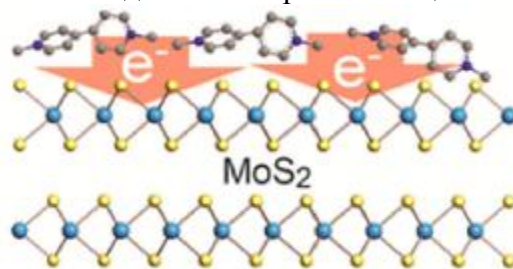


Рис. 1. Перенос заряда с органических молекул на слои MoS_2

Список литературы:

1. Голубь А.С., Зубавичус Я.В., Словохотов Ю.Л., Новиков Ю.Н. Монослойные дисперсии дихалькогенидов переходных металлов в синтезе интеркаляционных соединений // Успехи химии. - 2003. – т.72 №2. - с. 138-158.
2. Kiriya D., Tosun M., Zhao P., Kang J.S., Javey A. Air-Stable Surface Charge Transfer Doping of MoS_2 by Benzyl Viologen // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – Vol. 136, - p. 7853–7856
3. Eda G., Fujita T., Yamaguchi H., Voiry D., Chen M., Chhowalla M. Coherent Atomic and Electronic Heterostructures of Single-Layer MoS_2 // ACS Nano. – 2012. - Vol. 6, - p. 7311-7317.

Автор: _____

О.И. Афанасьев

Основной докладчик: _____

А.С. Головешкин

29.03.2017

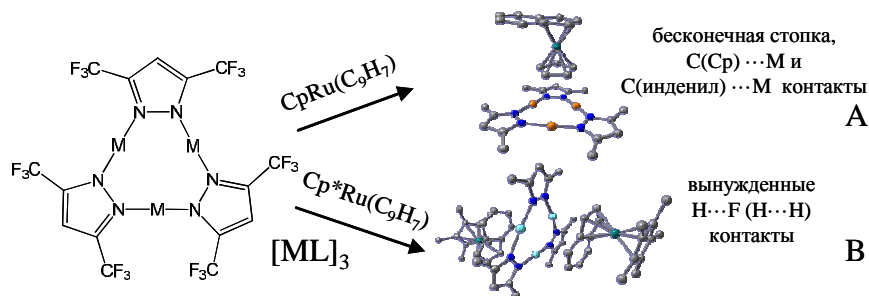
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПИРАЗОЛАТНЫХ МАКРОЦИКЛОВ СЕРЕБРА (I) И МЕДИ (I) С СЭНДВИЧЕВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

ГУСЕВА Екатерина Андреевна

Студент 6-го курса химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова
лаборатория Гидридов металлов

Важную роль в организации супрамолекулярных систем играют слабые нековалентные взаимодействия (водородные связи и металлофильные или кислотнo-основные взаимодействия), поэтому химия комплексов, образованных за их счет, активно изучается в настоящее время. Создание супрамолекулярных систем заданного строения – одна из фундаментальных проблем современной координационной химии. Макроциклические пиразолаты металлов 11 группы $[ML]_3$ в супрамолекулярном виде образуют бесконечные колонны за счет межмолекулярных металл...металл взаимодействий, проявляют уникальные фотофизические свойства и способны участвовать во взаимодействиях хозяин/гость.

В литературе представлены примеры, в которых макроциклы образуют стабильные комплексы с π -электронными системами аренов и ферроцена. В нашей лаборатории проводится систематическое изучение взаимодействия макроциклических пиразолатов меди (I) и серебра(I) с основаниями в растворе и твердом состоянии. В рамках данной работы для установления факторов, влияющих на супрамолекулярную организацию ансамблей с π -электронными системами, было изучено взаимодействие $[ML]_3$ с сэндвичевыми комплексами рутения ($CpRu(C_9H_7)$, $Cp^*Ru(C_9H_7)$). В случае стерически доступного циклопентадиенильного лиганда образуются бесконечные колонны (схема, А) с чередованием $[ML]_3$ и $CpRu(C_9H_7)$. Если ароматическое кольцо стерически нагружено, то оно не участвует в координации и образуется комплекс состава 2:1 (схема, В), а супрамолекулярная упаковка возникает благодаря $H \cdots F$ и $H \cdots H$ контактам.



Нами изучено взаимодействие медного макроцикла с гетероатомной ароматической системой - пентафосфорфенилферроценом и установлено образование индивидуального соединения. В данном комплексе представлена уникальная η^2 -координация атомов меди к P_5 лиганду, приводящая к изгибанию плоскости макроцикла на 89° [1].

Список публикаций

- [1] Filippov O. A., Titov A. A., Guseva E. A., Loginov D. A., Smol'yakov A. F., Dolgushin F. M., Belkova N. V., Epstein L. M., and Shubina E. S. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13176 – 13180

Автор

Е. А.Гусева

Руководители

А. А. ТИТОВ
О. А. ФИЛИППОВ
03.03.2017

ПИРАЗОЛАТНЫЕ МАКРОЦИКЛЫ d^{10} МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИЯХ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПО ТИПУ ХОЗЯИН/ГОСТЬ

ЗАХАРКО Марина Александровна

аспирантка 3-го года

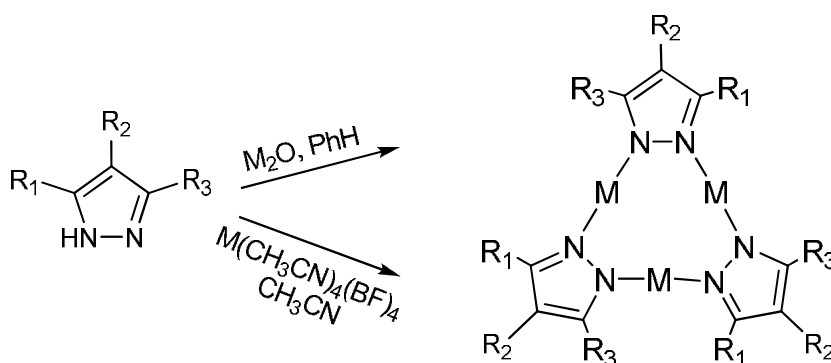
02.00.03 "Органическая химия", 02.00.04 "Физическая химия"

Содоклад к работе Гусевой Екатерины Андреевны

Изучение систем, способных в самосборке за счет слабых взаимодействий и образующих аддукты с заданной структурой и свойствами, является одним из важных направлений современной химии.

В этой области исследований особый интерес вызывают трехъядерные пиразолатные макроциклы металлов 11 группы, представляющие собой металлоциклы, в которых два атома азота пиразолатного лиганда соединены с атомом металла (одна связь ковалентная, вторая координационная), при этом угол связи N–M–N близок к 180°. На схеме 1 представлены методы синтеза данных соединений [1].

Схема 1



Варьируя природу заместителей в пиразоле, можно регулировать π -кислотность центрального девятичленного кольца. Так введение электроноакцепторных заместителей в пиразолатный лиганд повышает π -кислотные свойства макроцикла, что позволяет использовать такие пиразолаты в качестве хозяина в комплексах типа хозяин/гость [2].

Достаточно высокая π -кислотность трифторзамещенных пиразолатов открывает возможности для использования широкого круга алифатических и ароматических электронно-избыточных молекул для получения аддуктов разного строения. В данном литературном исследовании будут рассмотрено комплексообразование трехъядерных пиразолатов d^{10} металлов как с достаточно простыми π -электронными основаниями (бензолом, мезитиленом) [3], [4], так и с более сложными молекулами – фуллереном, ферроценом [5].

Список литературы:

1. Bovio, B.; Bonati, F.; Banditelli, G. // *Inorganica Chimica Acta*. – 1984. – Vol. 87. – 25.
2. Omary M. A. et al. // *Inorg. Chem.* – 2005. – Vol. 44. – P. 8200.
3. Rasika Dias H. V., Palehepitiya Gamage Ch.S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. – P. 2192.
4. Jayaratna N., Olmstead M., Kharisov B., Rasika Dias H. V. // *Inorg. Chem.* – 2016. – Vol. 55. – P. 8277.
5. A.A. Titov et al. // *Inorg. Chem.* – 2011. – 50. – 3325.

Содокладчик: _____

Основной докладчик: _____

М. А. Захарко

Е. А. Гусева

21.03.2017

ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ТЕРПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ d-МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

ДЕНИСОВ Глеб Леонидович

студент 5 курса ВХК РАН

лаборатория Ядерного Магнитного резонанса

Молекулярные устройства, такие как спиновые переключатели и молекулярные магниты, привлекают внимание учёных как потенциальные устройства хранения информации за счёт эффекта бистабильности. Одними из наиболее перспективных соединений в этом отношении являются координационные комплексы d-металлов.

В рамках данной работы был выбран ряд комплексов кобальта(II), железа(II) и никеля(II) на основе терпиридиновых лигандов. Исследованные комплексы Fe^{2+} являются диамагнитными, поэтому соотнесение сигналов 1H и ^{13}C спектров являлось тривиальной задачей; полученные данные использовались в качестве диамагнитной составляющей при рассмотрении парамагнитных комплексов.

Для соотнесения сигналов ЯМР парамагнитных комплексов Co^{2+} и Ni^{2+} были проведены квантовохимические расчёты в программном комплексе ORCA с использованием теории функционала плотности (DFT) в базе V3LYP с учётом влияния растворителя (COSMO). Значения контактного сдвига (КС) были получены из рассчитанной спиновой плотности на ядрах 1H и ^{13}C . Значения псевдоконтактного вклада (ПКС) были вычислены исходя из оптимизированной структуры, полученной с монокристалла методом РСА. Объединённые значения КС, ПКС и диамагнитной составляющей химического сдвига на ядрах 1H и ^{13}C показали хорошую сходимость с экспериментальными данными (Рис. 1).

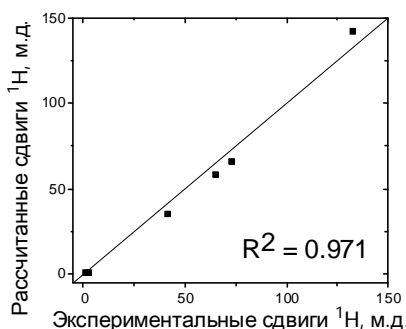
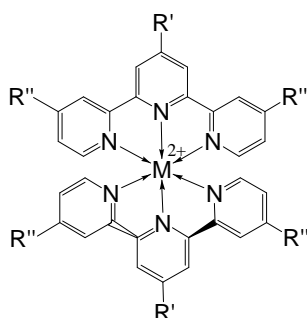


Рис. 1. Структура комплексов и сходимость экспериментальных и рассчитанных химических сдвигов в спектре 1H комплекса $Ni(t-Bu-terpy)_2$

Стоит отметить, что для комплексов Ni^{2+} значение КС является доминирующим, в то время как для комплексов Co^{2+} помимо КС имеется значительный вклад ПКС, что позволяет точнее охарактеризовать геометрию комплекса в растворе методом спектроскопии ЯМР.

Кроме того, для определения спинового состояния был применён метод Эванса для ряда комплексов Co^{2+} , позволивший путём сравнения химических сдвигов ядер растворителя в присутствии и в отсутствии парамагнитного комплекса определить значение магнитной восприимчивости $\Delta\chi$ исследуемого соединения. Полученные данные указывают на нахождение терпиридиновых комплексов Co^{2+} преимущественно в высокоспиновом состоянии с небольшой долей низкоспинового.

Автор

Г.Л. Денисов

Руководители

к.х.н. А.А. Павлов
к.х.н. В.В. Новиков
03 марта 2017 года

МЕТОД МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В ИССЛЕДОВАНИИ ПАРАМАГНИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

АКМАЛОВ Тимур Рикзаевич
аспирант 1-го года
02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Денисова Глеба Леонидовича

В 1944 году в Казанском университете под руководством Е. К. Завойского был открыт новый метод, в котором при переменной и перпендикулярной ориентации магнитных полей было обнаружено резонансное поглощение при определенных отношениях напряженности постоянного магнитного поля к частоте. В последствии открытое физическое явление назвали *электронным парамагнитным резонансом*. [1]

Спектроскопия ЯМР парамагнитных соединений — отдельная активно развивающаяся область науки. Долгое время интерпретация спектров парамагнитных соединений представляла проблему из-за значительного уширения линий в спектре и изменения химических сдвигов ядер по сравнению с их диамагнитными аналогами (до нескольких сотен м. д.). По этим причинам анализ спектров парамагнитных соединений связан с затруднениями и часто требует привлечения квантовохимических расчетов. [2]

В то же время был достигнут значительный прогресс в этой области, выраженный в появлении множества практических приложений, наиболее важным из которых является ее применение в структурной биологии. [3]

Кроме того особое внимание уделяется молекулам, которые могут быть бистабильными для хранения и обработки информации за счет спинового перехода между низкоспиновым (LS) и высокоспиновым (HS) состояниями (рис.1).

Рисунок 1. Пример спинового перехода для иона кобальта (II)

Список литературы:

1. J. Letard., P. Guionneau., L. Goux-Capes., Towards Spin Crossover Applications // Top. Curr. Chem. – 2004. – Т. 235. – С. 221-249.
2. L. Cambi., L. Szego., Uber Die Magnetische Susceptibilitiit Der Komplexen Verbindungen // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. – 1931. – Т. 10. – С. 2591-2598.
3. J. Iwahara, G. M. Clore // Nature – 2006- Т. 440 - С. 1227-1230

Автор:

Т.Р. Акмалов

Основной докладчик:

Г.Л. Денисов
29.03.2017

ДОСТОВЕРНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ МЕТОДАМИ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

МЕДВЕДЕВ Михаил Геннадьевич

аспирант 1-ого года

лаборатория Рентгеноструктурных исследований

Теория функционала плотности (ТФП) широко применяется для моделирования молекул в изолированном состоянии, растворах и твердых телах, а также химических реакций между ними. Основой ТФП является теорема Хоэнберга-Кона, согласно которой существует такой функционал (он называется точным), который (1) возвращает точную энергию системы по её точной электронной плотности (ЭП) и (2) имеет минимум возвращаемой энергии в точной ЭП. Точный функционал известен, но слишком ресурсоёмок для практического применения, поэтому современная теория функционала плотности использует его аппроксимации. Энергетические тесты показывают, что по мере развития ТФП, аппроксимации всё лучше и лучше справляются с задачей вычисления относительных энергий систем. Однако, улучшение воспроизведения энергий молекул еще не говорит о том, что функционалы приближаются к точному. На самом деле, близость функционала к точному требует одновременного воспроизведения точной ЭП и, на основании неё, точной энергии.

В данной работе нами была изучена способность большого числа популярных функционалов (128 штук) к воспроизведению практически точной (CCSD-full/aug-cc-pwCV5Z) электронной плотности (RHO), ее градиента (GRD) и Лапласиана (LR). Было обнаружено, что в первые десятилетия развития ТФП воспроизведение энергий и ЭП синхронно улучшалось, но после 2005 года наметился перелом: среднее отклонение ЭП стало постепенно возрастать при сохранении тенденции к улучшению энергий (Рис. 1).

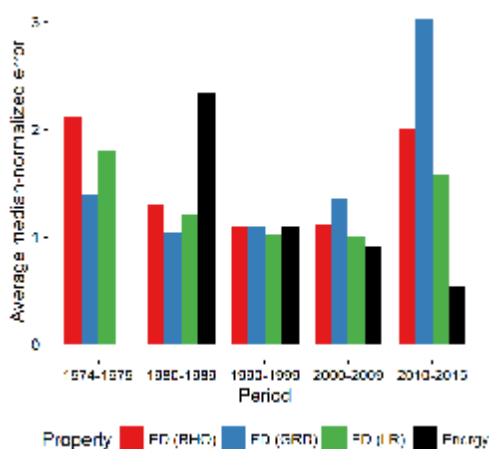


Рисунок 1. Усреднённые по десятилетиям нормированные по медианам отклонения (НМО) для ЭП (ED, данная работа) и энергий (Energy, работа Трулара).

Более детальное изучение полученных данных привело к выводу, что этот перелом обусловлен значительным возрастанием количества эмпирических функционалов с «мягкой» формой начиная с 2005 года. Эти функционалы продуцируют очень искажённую электронную плотность, однако заслужили широкую известность в органической химии благодаря их хорошим результатам для соединений, близким к включённым в их тренировочную выборку. Однако, наше исследование показывает, что эти функционалы ненадёжны, так как полагаются на компенсацию ошибок: они возвращают правильную энергию основываясь на сильно неправильной плотности. Эти функционалы не должны использоваться для квантовохимических расчетов нестандартных систем, в которых их компенсация ошибок может дать сбой. Функционалы, хорошо воспроизводящие и энергию и ЭП, могут считаться надёжными, они включают в себя: PBE0, B3PW91, B98, TPSS и др.

Список публикаций

- [1] Медведев М.Г., Бушмаринов И.С., Сан Ж., Пердью Дж.П., Лысенко К.А. *Science*, **2017**, 355, 49-52.
- [2] Медведев М.Г., Зейфман А.А., Новиков Ф.Н., Бушмаринов И.С., Строганов О.В., Титов И.Ю., Чилов Г.Г., Свитанько И.В. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, doi: 10.1021/jacs.6b13243.

Автор (Подпись)
Руководитель (Подпись)

М.Г. Медведев
К.А. Лысенко
3.03.2017

ОСНОВЫ МЕТОДА ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

ЧАМКИН Александр Андреевич

аспирант 2-го года

02.00.08; 02.00.03

Содоклад к работе Медведева Михаила Геннадьевича

В квантовой механике для полного описания состояния стационарной (не зависящей от времени) системы нескольких частиц используется т.н. волновая функция (ВФ) $\Psi(\{x\})$ координат частиц $\{x\}$, удовлетворяющая стационарному нерелятивистскому уравнению Шрёдингера $H\Psi=E\Psi$, где H - оператор полной энергии (гамильтониан) и E - полная энергия системы.

Хронологически первым предложенным методом решения стационарного уравнения Шрёдингера был метод Хартри-Фока (ХФ), использовавший, помимо прочих, приближение независимых частиц (допущение, что на каждый электрон действует среднее поле, создаваемое ядрами и другими электронами). Игнорирование этим методом электронной корреляции приводит к существенным ошибкам расчёта, в связи с чем возникли т.н. пост-Хартри-Фоковские методы (CI, CC, MP2 и др.), более или менее явно её учитывающие.

Тем не менее, данные методы имеют весьма значимый недостаток, а именно высокую вычислительную сложность (время расчётов пропорционально N^4 для ХФ и $N^{x>4}$ для пост-ХФ, где N - кол-во используемых для аппроксимации МО базисных функций). Этот факт дал толчок к развитию несколько другого подхода, названного впоследствии методом теории функционала плотности (ТФП). В ТФП вместо ВФ рассматривается электронная плотность (ЭП) $\rho(r) = \langle \Psi | \rho'(r) | \Psi \rangle$ (в обозначениях Дирака), где $\rho'(r)$ - оператор локальной плотности электрона в точке r . ЭП, в отличие от ВФ, является функцией всего трёх координат и является наблюдаемой (может быть измерена РСА). Приближение Борна-Оппенгеймера и аппроксимация ВФ детерминантом Слейтера приводит в итоге к расчётной процедуре, называемой методом Кона-Шэма [1]. Теоретическое обоснование метода ТФП основано на теореме Хоэнберга-Кона, которая утверждает, что существует единственный одинаковый для всех систем функционал ЭП, равный энергии системы, причем минимум энергии достигается тогда и только тогда, когда ЭП является ЭП основного состояния [2].

К сожалению, теорема Хоэнберга-Кона не дает процедуры построения такого функционала, и на практике применяются разнообразные аппроксимации. Также, как и в методе ХФ, наибольшая проблема возникает при учете электронной корреляции. Существует представление о лестнице аппроксимаций (Jacob's ladder) [3], сводящееся к предположению, что чем больше информации об ЭП использует функционал, тем лучше он может быть. Функционалы, использующие только значение ЭП в заданной точке (LDA), использующие также градиент ЭП (GGA), лапласиан ЭП (mGGA), оператор точной обменной энергии занятых (hGGA) и вакантных (fifth rung) орбиталей располагаются поочередно на ступенях лестницы аппроксимаций, начиная с первой.

Метод ТФП нашел широкое применение в расчетной химии, а Вальтер Кон получил в 1998 году Нобелевскую премию по химии «За развитие теории функционала плотности».

Список литературы:

1. Cramer C.J. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models, 2nd Edition – Wiley – 2004. – 618.
2. Hohenberg P., Kohn W. // Physical Review – 1964. – Vol. 136. – P. B864-B871.
3. Perdew J.P., Schmidt K. // AIP Conference Proceedings – 2001. – Vol. 577. – P. 1-20.

Автор:

А.А.Чамкин

Основной докладчик:

М.Г.Медведев

23.03.2017