



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
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-2019

01 апреля - 03 апреля

Сборник тезисов докладов
и содокладов

г. Москва

СОДЕРЖАНИЕ

		стр.
Содержание		2, 3
Химия элементоорганических соединений (ХЭОС)		4
Докладчик	Содокладчик	
1. АКАТЬЕВ Николай Владимирович	ГОНЧАРОВА Ирина Константиновна	5, 6
2. АКМАЛОВ Тимур Рикзаевич	БЕЛОВА Анастасия Станиславовна	7, 8
3. АНДРЕЕВ Максим Владимирович	ДЕНИСОВ Глеб Леонидович	9, 10
4. ГОНЧАРОВА Ирина Константиновна	ВОЛОДИН Александр Дмитриевич	11, 12
5. ДЛИН Егор Алексеевич	ЗАХАРОВА Дарья Всеволодовна	13, 14
6. МОИСЕЕВА Александра Андреевна	ЦЫГАНКОВ Алексей Анатольевич	15, 16
7. НИКОВСКИЙ Игорь Алексеевич	МОИСЕЕВА Александра Андреевна	17, 18
8. ПОТОЦКИЙ Роман Александрович	ПОДЪЯЧЕВА Евгения Сергеевна	19, 20
9. СТОЛЕТОВА Надежда Владимировна	ПОТОЦКИЙ Роман Александрович	21, 22
10. ФИЛИППОВА Анна Николаевна	ПЕТРОВ Артём Олегович	23, 24
Высокомолекулярные соединения (ВМС)		25
Докладчик	Содокладчик	
1. ВОРОЖЕЙКИНА Алеся Витальевна	АКМАЛОВ Тимур Рикзаевич	26, 27
2. МИЧУРОВ Дмитрий Алексеевич	ПИМИНОВА Ксения Сергеевна	28, 29
3. ПЕТРОВ Артём Олегович	ГОЛОВЕШКИН Александр Сергеевич	30, 31
4. ПИМИНОВА Ксения Сергеевна	УСТИМОВА Мария Алексеевна	32, 33
5. ПЛОТНИКОВ Данила Данилович	ФИЛИППОВА Анна Николаевна	34, 35

Органическая и биоорганическая химия (ОБОХ) 36

Докладчик

Содокладчик

1. БЕЛОВА Анастасия Станиславовна	МИЧУРОВ Дмитрий Алексеевич	37, 38
2. ЗАХАРОВА Дарья Всеволодовна	ПЛОТНИКОВ Данила Данилович	39, 40
3. ЗОРИН Роман Андреевич	ДЛИН Егор Алексеевич	41, 42
4. ПОДЪЯЧЕВА Евгения Сергеевна	ЗОРИН Роман Андреевич	43, 44
5. РУБИНА Маргарита Сергеевна	отсутствует	45
6. СИДОРСКИЙ Егор Владимирович	ВОРОЖЕЙКИНА Алеся Витальевна	47, 48
7. УСТИМОВА Мария Алексеевна	СИДОРСКИЙ Егор Владимирович	49, 50
8. ЦЫГАНКОВ Алексей Анатольевич	АНДРЕЕВ Максим Владимирович	51, 52

Физическая химия (ФХ) 53

Докладчик

Содокладчик

1. ВОЛОДИН Александр Дмитриевич	АКАТЪЕВ Николай Владимирович	54, 55
2. ГОЛОВЕШКИН Александр Сергеевич	СТОЛЕТОВА Надежда Владимировна	56, 57
3. ДЕНИСОВ Глеб Леонидович	НИКОВСКИЙ Игорь Алексеевич	58, 59

Секция
«Химия элементоорганических
соединений»

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ С-С-, С-О- И С-N-СВЯЗЕЙ В РЕАКЦИИ ЧАНА-ЭВАНСА-ЛЭМА

АКАТЬЕВ Николай Владимирович

аспирант 3-го года

лаборатория Асимметрического катализа

Реакции, катализируемые комплексами меди(II) давно известны для широкого круга субстратов. Пионерские работы Д.Чана, Д.Эванса и П.Лэма в 1998 г. открыли научному миру новую дешевую альтернативу известным методам получения вторичных и третичных аминов (например, аминированием Бухвальда-Хартвига). В отличие от них, реакция Чана-Эванса-Лэма (рис.1) протекает в мягких условиях, не требует инертной атмосферы и катализируется соединениями доступной и распространенной меди, а не дорогого и редкого палладия.

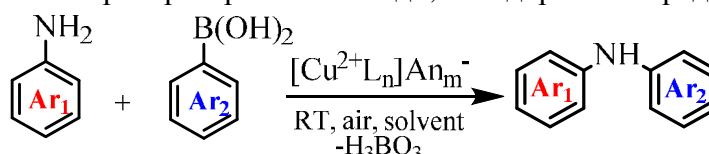


Рис.1 Реакция Чана-Эванса-Лэма

Кроме того, в качестве реагента используются удобные в работе, устойчивые и нетоксичные арилборные кислоты. Однако, наличие побочных процессов (рис.2) требует тщательной оптимизации условий реакции.

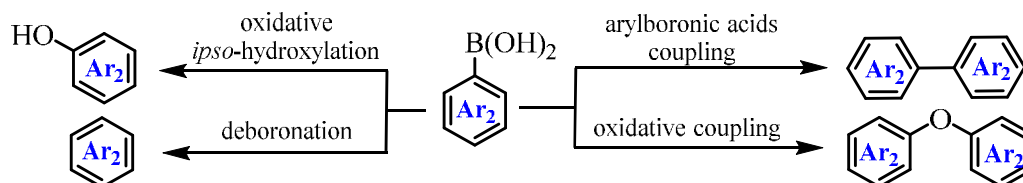


Рис.2 Побочные процессы в реакции Чана-Эванса-Лэма

Для реакции Чана-Эванса-Лэма практически не изучена роль лигандов и нет единого представления о механизме. Имеющиеся литературные данные часто противоречат друг другу, а многие эксперименты, описанные в литературе, полноценно не воспроизводятся.

В работе нами были синтезированы и испытаны в качестве катализаторов реакции Чана-Эванса-Лэма более 30 моно- и биядерных комплексов меди(II), отличающиеся широким спектром лигандного окружения.

Обнаруженные закономерности указывают на зависимость селективности образования С-С-, С-О- и С-N – связей от природы противоиона и растворителя, а скорости реакции, от количества атомов меди в структуре катализатора. Показано, что наличие двух атомов меди в молекуле катализатора значительно ускоряет реакцию, в сравнении с моноядерными комплексами. Наиболее каталитически эффективными оказались биядерные комплексы, представленные на рис. 3.

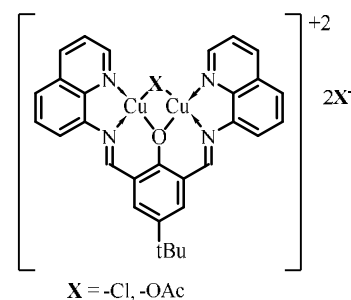


Рис.3 Наиболее эффективные катализаторы реакции Чана-Эванса-Лэма

Публикации:

Vladimir A. Larionov, Lidiya V. Yashkina, Alexander F. Smol'yakov, Yan V. Zubavichus, Kirill K. Babievsky, Nikolay V. Akat'yev, Aleksei A. Titov, Yuri N. Belokon, and Victor I. Maleev* Synthesis and Investigations of Chiral NNO Type Copper(II) Coordination Polymers *Chemistry Select* Vol. 3, Issue 2, 2018, 653–656.

Автор

Н.В.Акатьев

Руководитель

г.н.с., д.х.н., профессор Ю.Н.Белоконь
01.03.2019

ОБРАЗОВАНИЕ СВЯЗЕЙ С-С И С-ГЕТЕРОАТОМ (Het) С УЧАСТИЕМ АРИЛБОРНЫХ КИСЛОТ

ГОНЧАРОВА Ирина Константиновна

аспирант 1-го года

02.00.08 – Химия элементарорганических соединений

Содоклад к работе Акатьева Николая Владимировича

Арилборные кислоты в силу своих уникальных свойств представляют сегодня большой практический интерес и продолжают приобретать всё большую синтетическую ценность. Они дают возможность синтезировать широкий спектр органических соединений путем образования связей С-С- и С-Het (Het = O, N, S и пр.) (схема 1) [1]. Относительная несложность синтеза, коммерческая доступность, устойчивость и малотоксичность позволили арилборным кислотам прочно занять свою нишу в современном органическом синтезе.

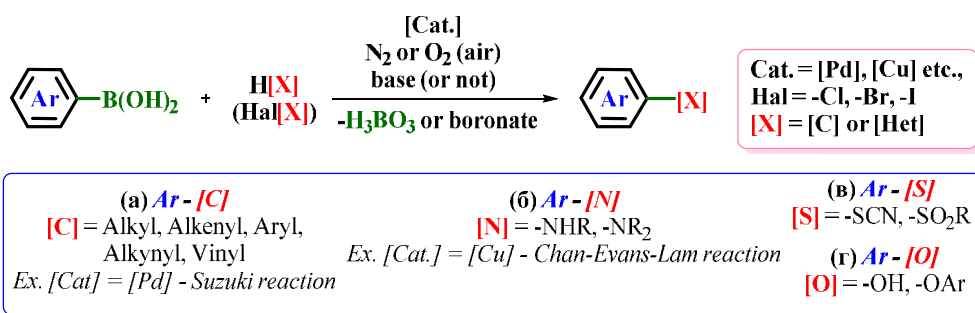


Схема 1. Арилборные кислоты в органическом синтезе

Интерес к арилборным кислотам резко возрос с момента публикаций Д.Чана, Д.Эванса и П.Лэма в 1998 г. Предложенная реакция С-N-сочетания (схема 1б), впоследствии названная в их честь, стала мягким, но мощным инструментом получения важных продуктов, применяющиеся в различных сферах науки, техники и медицины. За последнее время для реакции Чана-Эванса-Лэма существенно расширена область её синтетического применения. Однако, до сих пор полноценно не изучено влияния на ход реакции всех её параметров, практически не исследован механизм [3].

В недавних публикациях сообщается о применении арилборных кислот в качестве катализаторов. Так же имеются успешные попытки осуществления в мягких условиях, с хорошими выходами и энантиоселективностью асимметрических превращений с их участием.

Синтетическое применение так же находят и различные производные арилборных кислот. Например, пинаколиновые эфиры применяются для синтеза различных биологически активных веществ с радиоактивной меткой ¹⁸F для позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) – наиболее информативного метода медицинской визуализации [4].

Многие из указанных процессов катализируются соединениями дешевой и доступной меди, представляя выгодную альтернативу аналогичным палладий-катализируемым процессам, что придает химии арилборных кислот ещё большую практическую значимость.

Список литературы

- Hall D. G. (ed.). Boronic acids: preparation, applications in organic synthesis and medicine. – John Wiley & Sons, 2006.
- Blakemore D. C., Doyle P. M., Fobian Y. M. (ed.). Synthetic Methods in Drug Discovery. – Royal Society of Chemistry, 2016. – V. 1.
- Jennifer X. Qiao, Patrick Y. S. Lam *Synthesis* **2011**, 6, 829–856
- Tredwell M. *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7751-7755

Автор:

И.К. Гончарова

Основной докладчик:

Н.В. Акатьев

15.03.2019 г.

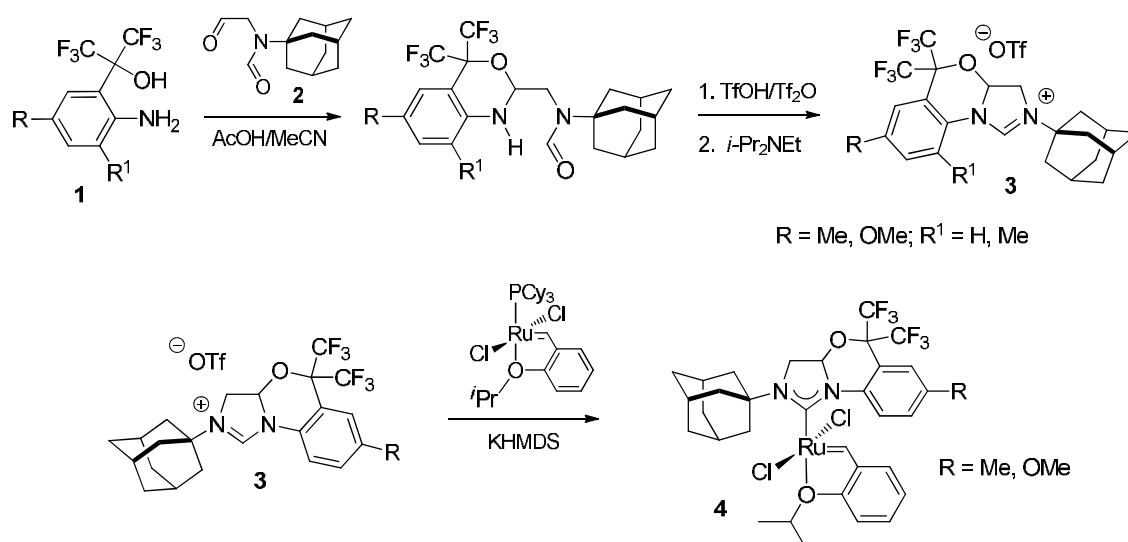
КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ С N-АДАМАНТИЛСОДЕРЖАЩИМИ ТРИЦИКЛИЧЕСКИМИ ННС-ЛИГАНДАМИ

АКМАЛОВ Тимур Рикзаевич
аспирант 3-го года
лаборатория Экологической химии

Метатезис олефинов является эффективным синтетическим методом в органическом синтезе, который находит широкое применение в фармацевтике, биотехнологии, получении полимерных материалов и т.д. Успех данной реакции обусловлен высокой стабильностью рутениевых карбеновых комплексов к влаге и кислороду воздуха, а так же устойчивостью по отношению ко многим функциональным группам. Еще больший интерес представляют собой комплексы рутения с несимметричными N-гетероциклическими лигандами, которые позволяют осуществить тонкую настройку каталитических свойств, повысить селективность и стабильность комплексов в реакциях метатезиса олефинов.

В течение последнего года нами осуществлен двухстадийный синтез N-адамантилсодержащей трициклической имидазолиниевой соли **3**. Метод включает конденсацию фторированного анилина **1** с диальдегидом **2** с последующей внутримолекулярной гетероциклизацией в условиях реакции Вильсмейера-Хаака (Схема 1). Соль **3** оказалась удобным предшественником в синтезе соответствующих карбеновых комплексов рутения **4**. Структура последних была полностью подтверждена современными физико-химическими методами анализа.

Схема 1



Каталитическую активность полученных комплексов тестировали на модельных реакциях внутримолекулярного и межмолекулярного метатезиса олефинов.

Кроме того, в результате исследования активности ранее синтезированных рутениевых комплексов с N-арилсодержащими трициклическими лигандами обнаружена высокая каталитическая активность и уникальная селективность в гомо-метатезисе аллилбензола по сравнению с коммерчески доступным комплексом Ховейда первого поколения.

Автор:
Руководитель:

Т. Р. Акмалов
зав. лабораторией, д.х.н. С. Н. Осипов
27.02.19

РУТЕНИЕВЫЕ КАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ В МЕТАТЕЗИСЕ ОЛЕФИНОВ

БЕЛОВА Анастасия Станиславовна

аспирант 1-го года

02.00.03 «Органическая химия», 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Акмалова Тимура Рикзаевича

В течение последнего десятилетия метатезис олефинов, как важный метод образования новых углерод-углеродных связей, стал одной из самых динамично развивающихся областей органической химии. Данный процесс, отмеченный тремя Нобелевскими премиями в 2005 году, уже внес неоценимый вклад в синтез физиологически активных природных соединений, лекарственных препаратов, разнообразных функциональных материалов и полимеров [1].

Успех реакции метатезиса во многом обусловлен появлением современных легкодоступных каталитических систем, которые проявляют высокую активность, селективность и устойчивость к функциональным группам [2].

Открытие эффективных рутениевых карбеновых комплексов, отличающихся высокой стабильностью по отношению к влаге и кислороду воздуха, а также к различным функциональным группам, привело к разработке целого ряда важных синтетических процессов, таких как метатезис с замыканием цикла (RCM), кросс-метатезис (CM), метатезис полимеризации с раскрытием цикла (ROMP), метатезис полимеризации линейных диенов (ADMET), а также олефин-ацетиленовый метатезис [3]. Особенно интересными являются рутениевые карбеновые комплексы с NHC-лигандами, в которых возможно осуществить тонкую настройку электронных и стерических свойств [4].

В последнее время ведутся разработки рутениевых катализаторов для Z-селективного метатезиса олефинов (Рис.1). Данный тип реакции метатезиса представляет собой одну из наиболее интересных трансформаций, которая может обеспечить легкий синтез сложных природных соединений и создать новые стереорегулярные полимеры с уникальными свойствами [5,6].

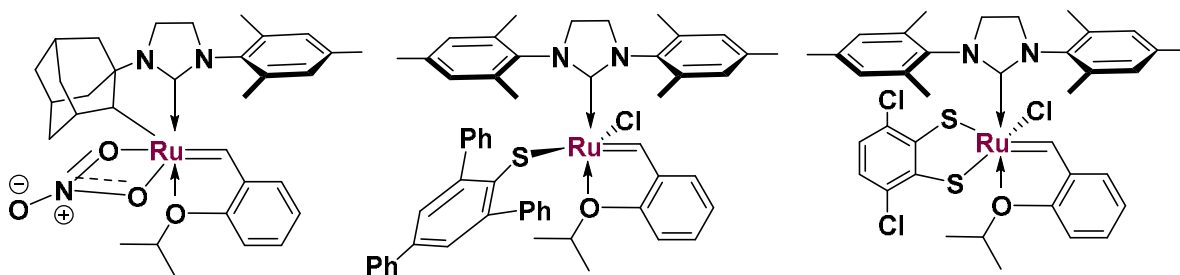


Рисунок 1. Рутениевые комплексы для Z-селективного метатезиса олефинов.

Список литературы:

1. Buchmeiser M. R., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1565.
2. Nicolaou K.C., Bulger P.G., Sarlah D., *Angew. Chem.*, **2005**, Vol. 44, № 29, 4490.
3. Hoveyda A. H., Zhugralin A. R., *Nature*, **2007**, 450, 243.
4. Vougioukalakis G. C., Grubbs R. H., *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 1746.
5. Nelson J.W., Grundy L.M., Dang Y., Wang Z.-Y., Wang X., *Organometallics*, **2014**, 33, 4290.
6. Occhipinti G., Koudriavtsev V., Törnroos K.W., Jensen V.R., *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 11106.

Автор:
Основной докладчик:

Белова А.С., 12.03.2019
Акмалов Т.Р., 12.03.2019

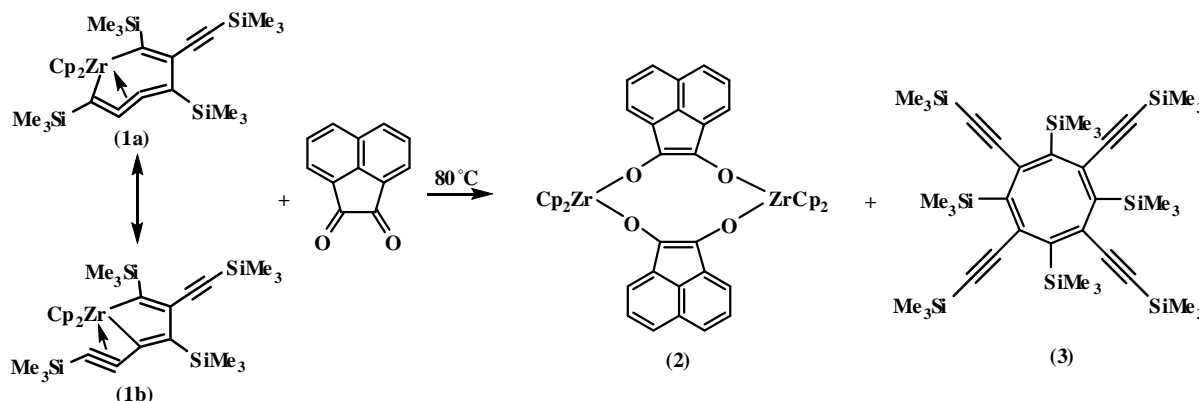
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИРКОНАЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ С АЦЕНАФТЕНХИНОНОМ

АНДРЕЕВ Максим Владимирович

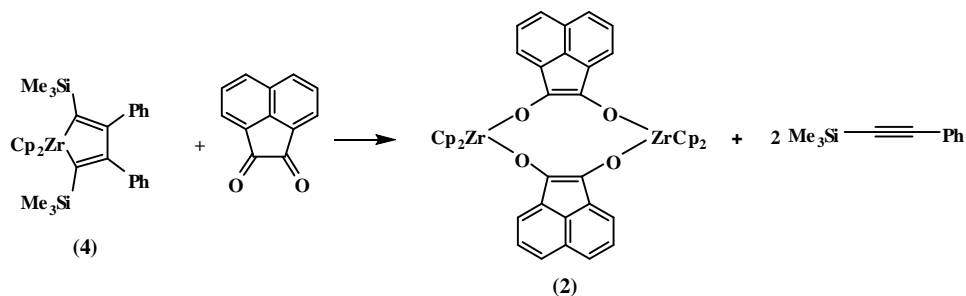
аспирант 3-го года

лаборатория **Металлокомплексной активации малых молекул**

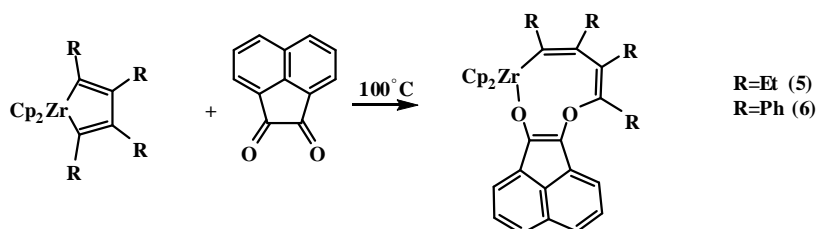
Ранее мы нашли, что при взаимодействии комплекса Бухвальда (1) с аценафтенхиноном при 80°C происходит образование димерного комплекса (2) и октазамещенного циклооктатетраена (3). Мы предположили, что реакция протекает через цирконациклопентадиеновую резонансную форму (1b).



Для того чтобы проверить это предположение и выяснить насколько общий характер имеет эта реакция, нами были синтезированы различные цирконациклопентадиеновые комплексы и изучено их взаимодействие с аценафтенхиноном. В случае 2,5-дитриметилсилил-3,4-дифенилцирконациклопентадиена (4) уже при комнатной температуре нами был получен димерный комплекс 2 и триметилсилилфенилацетилен.



Тогда как тетраэтил- и тетрафенилзамещенные цирконациклопентадиены реагировали путем внедрения аценафтенхинона по Zr–C связи с образованием девятичленных комплексов (5) и (6) только при нагревании до 100°C. Структура 5 и 6 установлено методом РСА.



Автор

Руководитель

М.В. Андреев

В.В. Бурлаков
28.02.2019

ЦИРКОНАЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИРКОНОЦЕНА: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

ДЕНИСОВ Глеб Леонидович

аспирант 2-го года

02.00.04 "Физическая химия"

Содоклад к работе Андреева Максима Владимировича

Активное использование *d*-металлов IV группы (Ti, Zr, Hf) в качестве гомогенных катализаторов началось с середины прошлого века группами химиков под руководством К. Циглера и Д. Натта. За выдающееся исследование полимеризации олефинов при низких давлениях, обеспечившим технологический рывок промышленности, в 1963 г. они были номинированы на Нобелевскую премию [1,2].

Данное открытие дало толчок к развитию области металлоорганических производных металлоценов IV группы, что привело к появлению различных типов металлациклов, содержащих металлоценовый фрагмент. Одним из интересных направлений в этой области являются металлациклопентадиеновые комплексы цирконоцена, широко применяемые в органическом и элементоорганическом синтезе. Для получения этих соединений необходимо взаимодействие ацетиленов с активной металлоценовой частицей «Cp₂Zr». Генерирование этой частицы возможно различными путями, например, применяя бутиллитий, этилмагнийбромид или восстановление цирконоцендихлорида магнием в присутствии ацетиленов.

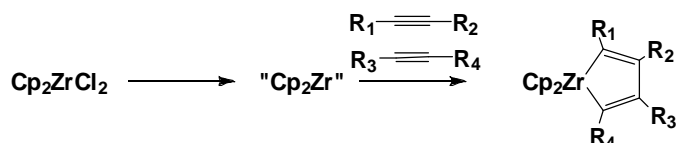


Рисунок 1. Методы получения цирконациклопентадиеновых производных.

Химические свойства цирконациклопентадиенов определяются следующими направлениями: разрыв Zr–C связи с образованием, например, замещенных бутадиенов, (Рис. 2, а, б), получение гетероциклических соединений по реакции замещения (Рис. 2, с); получение производных бензола и других сопряженных циклических систем (Рис. 2, d) [3].

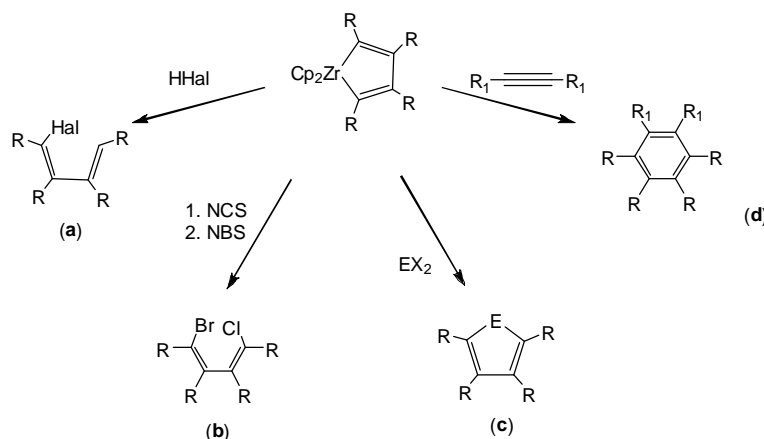


Рисунок 2. Применение цирконациклопентадиенов.

Список литературы:

1. K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin. // DBP 973626
2. Natta G. // Scientific American, 1961, V. 205, №1, p. 29.
3. Prof. Ilan Marek // «Titanium and Zirconium in Organic Synthesis», Wiley, 2002.

Автор:

Г.Л. Денисов

Основной докладчик:

М.В. Андреев

15.03.2019

АЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПАРА-ТОЛИЛСИЛОКСАНОВ ДО ПАРА-КАРБОКСИФЕНИЛСИЛОКСАНОВ – СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ ДЛЯ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ГОНЧАРОВА Ирина Константиновна

аспирант 1-го года

лаборатория Кремнийорганических соединений

Получение кремнийорганических продуктов с «полярной» ($-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ и др.) функциональной группой в органическом обрамлении является одной из наиболее фундаментально и практически важных проблем современной химии силиконов. Ее решение позволило бы решить одну из наиболее серьезных проблем силиконовых материалов – низкой механической прочности и «несовместимости» силиконов с органическими полимерами (полиэфирами, полиамидами и т.д.). Введение «полярной» функции в кремнийорганические соединения также откроет уникальные возможности для их применения в органическом синтезе, а также при получении новых гибридных материалов.

Для решения этой проблемы ранее нами был предложен метод аэробного окисления гидридсилоксанов ($\text{Si}-\text{H}$) различного строения для получения соответствующих силоксанолов ($\text{Si}-\text{OH}$), однако эти соединения имеют ряд ограничений ввиду их относительно низкой стабильности [1]. В рамках данной работы нами предложено усовершенствовать возможности метода с целью получения более перспективных субстратов – пара-карбокисфенилсилоксанов.

В результате работы был предложен новый высокоэффективный препаративный метод, основанный на аэробном $[\text{Co}] / \text{N}$ -гидроксисукцинимид (NHSI) катализируемом окислении пара-толилсилоксанов до пара-карбокисфенилсилоксанов (Рисунок 1) [2,3].

Данный подход базируется на "зеленых", коммерчески доступных, дешевых, простых реагентах и мягких реакционных условиях: $\text{Co}(\text{OAc})_2 / \text{NHSI}$ – каталитическая система, O_2 – окислитель, температура процесса – 40 – 60 °С, атмосферное давление. Реакция является общей

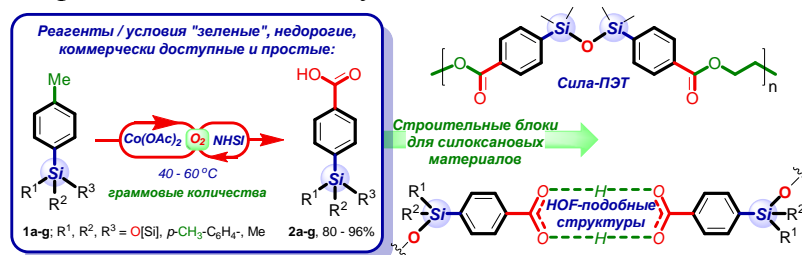


Рисунок 1

для получения как моно-, так и ди-, три- и поли(пара-карбокисфенил)силоксанов с пара-карбокисфенильными группами в 1,1-, 1,3- и 1,5-положениях. Все продукты получены и выделены в граммовых количествах (до 5 г) с высокими выходами 80 – 96%, охарактеризованы с использованием данных ЯМР и ИК спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI HRMS) и PCA: поли(пара-карбокисфенил)силоксаны в кристаллическом состоянии образуют «водородно»-связанные структуры (HOF-like structures).

Кроме того, показана применимость предложенного метода к окислению органических производных алкиларенов ($\text{Ar}-\text{CH}_3$, $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{R}$) до соответствующих кислот и кетонов ($\text{Ar}-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ и $\text{Ar}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$), а также и гидридсиланов ($[\text{Si}]-\text{H}$) до силанолов ($[\text{Si}]-\text{OH}$).

Исследована возможность получения мономерного (метилового) и полимерного (кремнийорганического полиэфира – сила-ПЭТ) сложного эфира на основе 1,3-бис(пара-карбокисфенил)дисилоксана. Данные процессы протекают с сохранением органосилоксанового остова и позволяют получать соответствующие продукты с выходами 90 и 99%.

Список публикаций

1. A. V. Arzumanyan, I. K. Goncharova, R. A. Novikov et.al. *Green Chem.*, **2018**, 20, 1467.
2. I. K. Goncharova, A. V. Arzumanyan, S. A. Milenin, A. M. Muzafarov, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 862, 28.
3. I. K. Goncharova, K. P. Silaeva, A. V. Arzumanyan et.al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141 (5), 2143.

Автор:
Руководитель:

Гончарова И.К., 1.03.18
Арзуманян А.В., 1.03.18

ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ВОЛОДИН Александр Дмитриевич

аспирант 2-го года обучения

02.00.04 "Физическая химия"

Содоклад к работе Гончаровой Ирины Константиновны

Кремнийорганические соединения и материалы на их основе – силиконы (силоксаны) – находят широкое применение в различных сферах науки, техники и медицины. Тем не менее, несмотря на широкие перспективы использования, а также широкий спектр уникальных свойств: широкий рабочий интервал температур, высокая гидрофобность, газопроницаемость, биосовместимость, радиационная устойчивость, низкая диэлектрическая проницаемость и др. – существует ряд нерешенных проблем: низкая механическая прочность материалов на основе полиорганосилоксанов; несовместимость полиорганосилоксанов с органическими полимерами; проблема получения амфифильных полиорганосилоксанов.

В настоящее время для получения кремнийорганических соединений с различными органическими заместителями – алкил, алкенил, алкинил и арил – применяются три основных метода: прямой синтез различных хлор- и алкоксисиланов; синтез с применением магний-, литий- и др. металлоорганических реагентов; [M]-катализируемое гидросилилирование непредельных соединений. Однако, для получения функционализированных кремнийорганических соединений эти методы либо не применимы, либо являются малоэффективными: времязатратные, многостадийные, неселективные и сопряжены с пр. трудностями.

Можно выделить два принципиальных подхода к синтезу функционализированных кремнийорганических соединений. Первый способ заключается во введении функциональной группы в органический заместитель кремнийорганического соединения, второй – во взаимодействии гидрид-, хлор- или алкокси-силанов с органическими соединениями в составе, которых уже есть функциональная группа, приводя к образованию функционализированного кремнийорганического соединения (Рисунок 1).

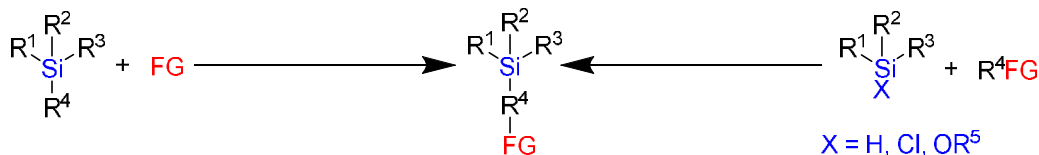


Рисунок 1

К настоящему времени число успешных примеров получения кремнийорганических соединений с «полярной» функциональной группой, с применением этих подходов, ограничивается несколькими работами, которые с одной стороны подтверждают такую возможность, а с другой указывают на ограниченность реальных синтетических методов, направленных на решение этой проблемы.

В данной работе будут представлены современные синтетические подходы к получению функционализированных кремнийорганических соединений, а также преимущества и недостатки данных методов.

Список литературы:

1. Abakumov G.A. et al. Organoelement chemistry: promising growth areas and challenges // Russian Chemical Reviews. - 2018. - Vol. 87, № 5. - P. 393–507.
2. Kinoshita S. et al. Selective Synthesis of *cis* – *trans* – *cis* Cyclic Tetrasiloxanes and the Formation of Their Two-Dimensional Layered Aggregates // J. Am. Chem.Soc. - 2015. - Vol. 137, № 15. - P. 5061–5065.
3. Delmas L.C. et al. Siloxane-based linkers in the construction of hydrogen bonded assemblies and porous 3D MOFs // Chem. Comm.. - 2017. - Vol. 53, № 93. - P. 12524–12527.

Автор:

Основной докладчик:

А. Д. Володин
И. К. Гончарова
27.03.2019

СИНТЕЗ ЦИКЛОБУТАДИЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

ДЛИН Егор Алексеевич

аспирант 1-го года

Лаборатория **Пи-комплексов переходных металлов**

На сегодняшний день комплексы переходных металлов с диенами активно используются в катализе, тогда как химия циклобутadiеновых комплексов остается существенно менее изученной. Целью данной работы является получение и изучение свойств циклобутadiеновых комплексов никеля.

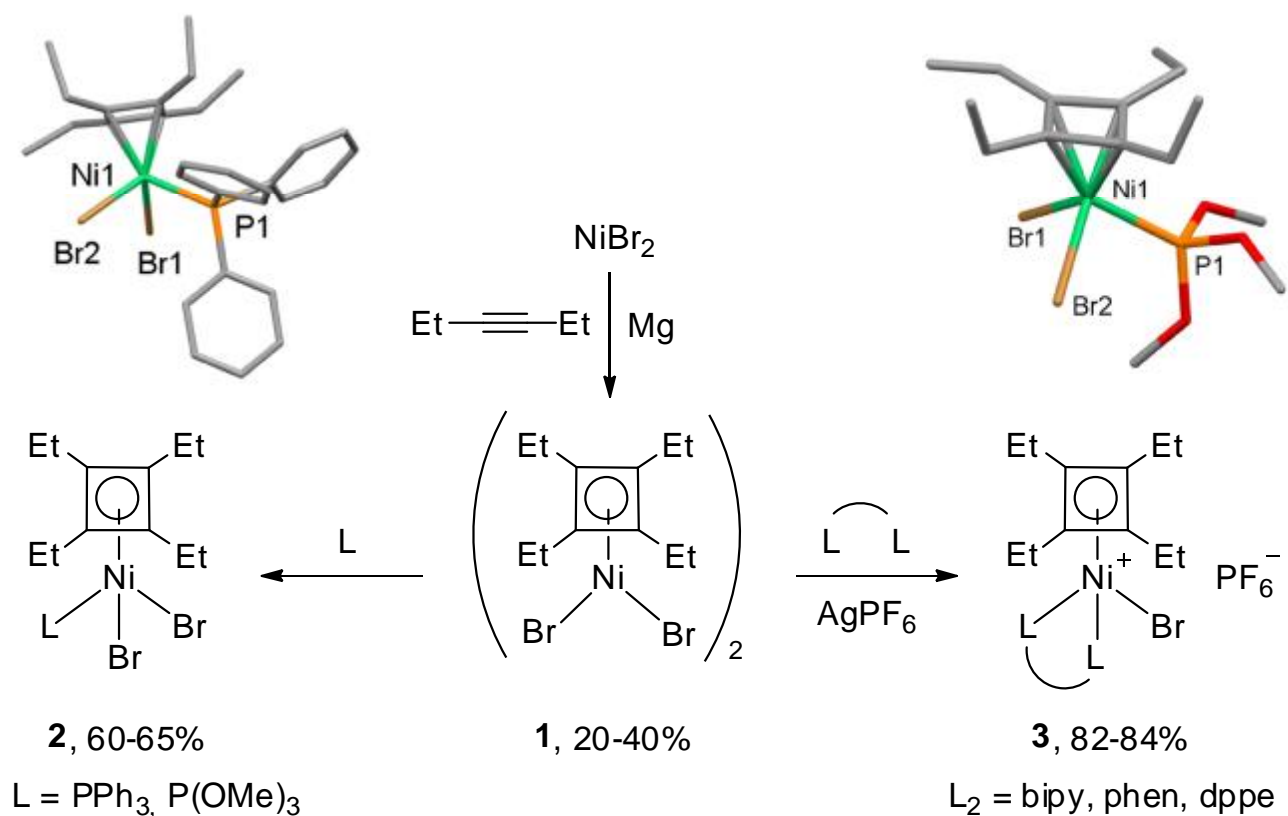


Схема 1

Было обнаружено, что NiBr₂ сам по себе не реагирует с диэтилацетиленом, однако в присутствии магния дает целевой циклобутadiеновый комплекс **1** с выходом 20-40% (схема 1). Показано, что это соединение реагирует с двухэлектронными лигандами давая аддукты **2** и **3** с выходами 60-84%. В дальнейшем планируется исследовать комплексы **1-3** в реакции Кумады и процессах СН-активации.

Автор:

Длин Е.А.

Руководитель:

с.н.с., д.х.н. Перекалин Д.С.

ЦИКЛОБУТАДИЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ

ЗАХАРОВА Дарья Всеволодовна

аспирант 1-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Дина Егора Алексеевича

Первые исследования в области циклобутатиеновых комплексов переходных металлов стали проводить, как только появилось представление о том, что нестабильную и чрезвычайно высокорекреационноспособную молекулу циклобутатиена можно стабилизировать посредством координации с металлическим центром. В 60-е годы прошлого века, в частности, были опубликованы работы о получении комплексов никеля с производными циклобутатиеновых лигандов. [1, 2] Однако, должного внимания научного сообщества эти работы не получили, и исследование циклобутатиеновых комплексов никеля прекратилось почти на полвека, вероятно, из-за отсутствия представлений о сфере применения подобных соединений.

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу комплексов металлов платиновой группы с циклическими π -лигандами, которые зарекомендовали себя чрезвычайно эффективными катализаторами во многих направлениях тонкого органического синтеза. [3] Предполагается, что циклобутатиеновые комплексы никеля также обладают необходимыми свойствами для применения в металлоорганическом катализе. При этом синтез и свойства циклобутатиеновых комплексов никеля все еще остаются мало изученными.

Таким образом, синтез и изучение новых соединений данного класса является актуальной задачей.

Список литературы:

- [1] Freedman H. H. Tetraphenylcyclobutadiene derivatives. Tetraphenylcyclobutadiene nickel bromide complex // Journal of the American Chemical Society. **1961**, 83, 2194-2195.
- [2] Kölle U. et al. Reduktion von (Cyclobutadien)(cyclopentadienyl) und (1, 5 Cyclooctadien) (cyclopentadienyl) nickel Kationen // Chemische Berichte. **1990**, 123, 227-237.
- [3] Shvydkiy N. V., Perekalin D. S. Cyclobutadiene complexes of platinum metals // Coordination Chemistry Reviews. **2017**, 349, 156-168.

Автор:

**Захарова Д.В.,
15.03.2019**

Основной докладчик:

**Длин Е.А.,
15.03.2019**

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ ФОСФОРИЛРОВАННЫХ ПО NH₂-ГРУППЕ ДАУНОРУБИЦИНОВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ТИПОВ КАНЦЕРОЛИТИКОВ

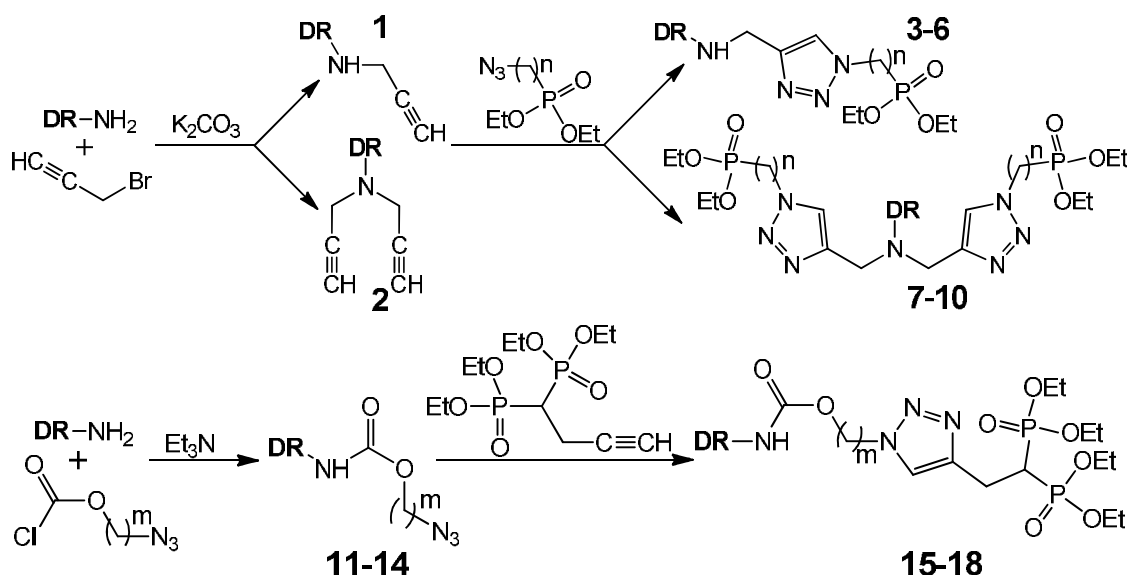
МОИСЕЕВА Александра Андреевна

аспирант 1-го года

лаборатория Фосфорорганических соединений

Введение фосфорсодержащих группировок в молекулу биологически активного вещества повышает его растворимость¹, увеличивает транспортную способность и биосовместимость², в некоторых случаях наблюдается рост избирательности действия и снижения токсичности соединений¹. Поэтому модификация молекулы антрациклиновых препаратов фосфорсодержащими остатками является весьма перспективным направлением, но сопряжённым с серьёзными синтетическими трудностями, что подтверждается лишь единичными известными литературными примерами^{3,4,5}.

За отчётный период были разработаны подходы к синтезу и были получены 3 типа производных даунорубина, согласно следующим схемам:



где DR – остаток даунорубина, за исключением NH₂-группы; n = 1÷4; m = 2÷5

Синтез исходных соединений **1-2** и **11-14** представлял самостоятельную задачу, и она была решена с использованием новых подходов, в частности, метода межфазного катализа и применения ионных жидкостей. Эти производные даунорубина затем вводились в реакции «клик»-присоединения с соответствующими фосфорсодержащими азидами и ацетиленом, давая моно- и дифосфонаты **3-6** и **7-10**, соответственно, а также бисфосфонаты **15-18**.

Все полученные фосфорилированные производные даунорубина **3-10** и **15-18** в настоящее время проходят первичный скрининг на противораковую активность в ИФВ РАН г. Черноголовка.

Список литературы

1. Sankala E. *et al.* *ARKIVOC*. **2012**, IV, 233-241.
2. Lukac M. *et al.* *J Fluor Chem*. **2014**, 164, 10-17.
3. Protsenko L.D. *et al.* *Khim-farm Zhurnal*. **1985**, 19 (10), 1199-1202.
4. Csorvasi A. *et al.* *Arch Pharm Pharm Med Chem*. **1998**, 331, 265-268.
5. Moiseeva A.A. *INEOS OPEN*. **2019**, 2 (1), 9-18.

Автор:

А.А. Моисеева

Руководители:

к. х. н., ст. н. с. О.И. Артюшин
д. х. н., проф. В.К. Брель
01.03.2019

ВЛИЯНИЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА СВОЙСТВА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ЦЫГАНКОВ Алексей Анатольевич

аспирант 1-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Моисеевой Александры Андреевны

Важность роли фосфорорганических соединений в процессах жизнедеятельности неоспорима. Широко известны фосфорная кислота и её производные, фосфаты, моно- и бисфосфонаты, нуклеозиды и нуклеиновые кислоты, фосфолипиды, фосфопротеиды, а также более экзотические рибозимы, аптамеры и пр. биосовместимые фосфорорганические соединения давно являются предметом изучения медицинской химии. Фосфорсодержащие лекарственные средства такие, как фосфабензид, золедронат, цидофовир, циклофосфамид, глицифон, мефопран и др. хорошо зарекомендовали себя при лечении широкого спектра заболеваний. Изучение влияния введения фосфорсодержащих функциональных групп на биологическую активность молекул является чрезвычайно актуальной задачей.

Представляют интерес противовирусные препараты, разработанные на основе нуклеозидфосфонатов. Как известно, фосфонатная группа является изоэлектронной и изостерической по отношению к фосфатной, но в отличие от Р-О-связи Р-С-связь не подвергается биodeградации фосфатазами в организме, что значительно увеличивает устойчивость таких лекарств. Нуклеотидные пролекарства на основе эфиров и амидов фосфонатов обладают большой биодоступностью в связи с улучшением их проникновения сквозь клеточные мембраны за счёт увеличения липофильности (Рис. 1) [1].

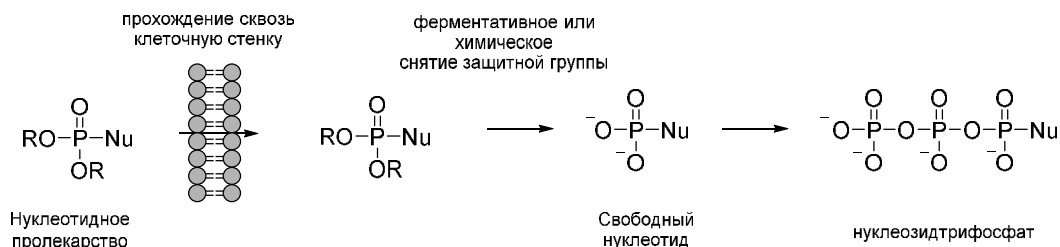


Рисунок 1. Механизм действия нуклеозидных пролекарств

На примере производных 3,5-бис(бензилиден)-4-оксо-1-пиперидинов было показано, что введение фосфорсодержащих групп увеличивает противораковую активность соединений [2] и облегчают их прохождение через клеточную стенку [3].

Ещё одним важным классом фосфорорганических соединений являются бисфосфонаты [4]. Являясь изоструктурными аналогами пирофосфатов, они имеют сродство к гидроксиапатиту, вследствие чего находят применение в лечении костных заболеваний, таких как остеопороз, болезнь Педжета и гиперкальциемия. Помимо этого, бисфосфонаты являются эффективными лигандами, их металл-хелатирующие свойства исследуются при разработке контрастных агентов.

Таким образом, разработка новых фосфорорганических соединений имеет важное значение для медицинской химии.

Список литературы:

1. U. Pradere *et al.* *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9154–9218.
2. M. V Makarov *et al.* *Med. Chem. Res.* **2017**, *26*, 140–152.
3. R. S. P. Singh *et al.* *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 5199–5202.
4. E. V Giger *et al.* *J. Control. Release* **2013**, *167*, 175–188.

Автор

А.А. Цыганков

Основной докладчик

А.А. Моисеева

НАПРАВЛЕННЫЙ ДИЗАЙН КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СПИНОВЫМ ПЕРЕХОДОМ НА ОСНОВЕ БИС(ПИРАЗОЛИЛ)ПИРИДИНОВ.

НИКОВСКИЙ Игорь Алексеевич

аспирант 1-го года

лаборатория **Центр исследования строения молекул**

Спиновым переходом называют переход вещества из одного спинового состояния в другое сопровождающееся изменением магнитного момента. Чаще всего такие переходы демонстрируют комплексы металлов с электронной конфигурацией $3d^4-3d^7$ в октаэдрическом координационном окружении. Одной из наиболее изученных спин-переходных систем являются комплексы Fe(II) с замещенными бис(пиразол-1-ил)пиридинами (1-bpp). Это позволило установить для них зависимость температуры спинового перехода от природы заместителей в лиганде. Тем не менее, уже при переходе к изомерному соединению бис(пиразол-3-ил)пиридину (3-bpp) такие закономерности отсутствуют ввиду того, что подобных лигандов получено мало. Синтез комплексов на основе данных лигандов с различными заместителями является важной задачей для практического применения явления спинового перехода.

Целью данного исследования является синтез и установление спинового состояния для таких систем с заместителями различной природы. Для этого нами были синтезированы лиганды с акцеторными (**2, 3, 5**) и донорными заместителями (**1,4**), с учетом (**1-3**) и без (**4-5**) влияния водородных связей:

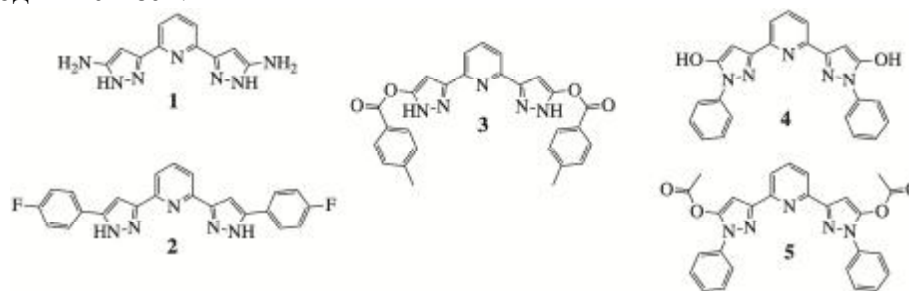


Схема 1.

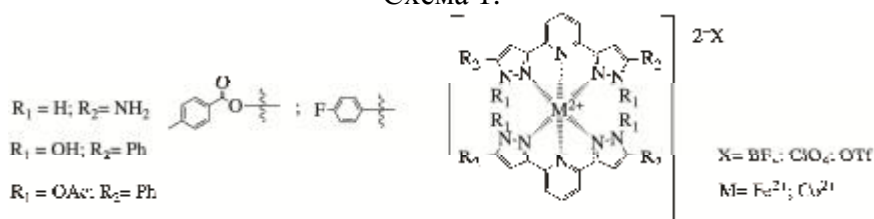


Схема 2.

Данные лиганды использовались для получения комплексов Fe(II) и Co(II) с различными противоионами (схема 2). Спиновое состояние изучалось методом Эванса позволяющий измерить магнитную восприимчивость соединения в растворе с помощью ЯМР-спектров. Спинкроссовер в твердой фазе изучался методами рентгеноструктурного анализа и магнетометрии.

Список публикаций

Павлов А.А., Никовский И.А., и др. *Координационная химия*, 2019. (в печати).

Автор:

И.А. Никовский

Руководитель:

с.н.с., к.х.н., А.В. Полежаев
01.03.2019

МОИСЕЕВА Александра Андреевна

аспирант 1-го года

02.00.08 "Химия элементоорганических соединений", 02.00.03 "Органическая химия"

Содоклад к работе Никовского Игоря Алексеевича

Согласно теории кристаллического поля, d -орбитали металла в октаэдрическом поле лигандов перестают быть вырожденными по энергии, и в результате их расщепления образуются 2 набора орбиталей. Это приводит к тому, что для металлов с электронной конфигурацией $3d^4-3d^7$ возможно существование высоко- и низкоспиновых состояний, которые отличаются числом неспаренных электронов на d -подуровне. Для таких систем возможен спин-кроссовер – переход из одного спинового состояния в другое с изменением магнитного момента, возникающий при наличии внешнего воздействия (магнитного поля, температуры, давления, облучении). Часто такой переход приводит к изменению цвета (рис. 1а), электрического сопротивления и других свойств¹.



Рисунок 1. а: фотография гибкой пленки из спин-переходного материала (А – низко-, В – высокоспиновое состояние)¹; б: комплекс железа(II) с 1-bpp².

К настоящему времени изучено большое количество комплексов различных d -металлов, которые обладают данной особенностью. Например, к одной из наиболее изученных систем относят комплексы железа(II) с 2,6-ди(пиразол-1-ил)пиридином (1-bpp) (рис. 1б). Для них установлена зависимость температуры спинового перехода от природы функциональных заместителей в лигандах².

Подобные комплексы представляют большой интерес как «молекулы-переключатели» из-за способности находиться в двух различных состояниях. Таким образом, основными потенциальными сферами применения этих соединений являются спинтроника, молекулярная электроника и нанопотонные устройства. В результате чего становится возможным конструирование дисплеев, датчиков, сенсоров, а также для устройств сверхплотного хранения информации на основе спин-переходных материалов³.

Для изучения спинового состояния применяют методы ЯМР и ЭПР спектроскопий, а также спектрофотометрии. Наиболее простым способом изучения спинового состояния в растворе является метод Эванса. Для анализа твердой фазы применяют методы магнитометрии и рентгеноструктурного анализа⁴.

Варьирование и дизайн лигандов позволяет создавать комплексы на основе переходных металлов с заданными параметрами спинового перехода¹. На данный момент, подобная «целевая настройка» электронного состояния комплексов d -металлов относится к одной из наиболее актуальных задач химии координационных соединений.

Список литературы:

1. L. Salmon, L. Catala. *C.R. Chimie.* **2018**, 21, 1230–1269.
2. M. A. Halcrow. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2493–2514.
3. G. Molnar *et al.* *J. Mater. Chem. C.* **2014**, 2, 1360–1366.
4. M. A. Halcrow. *SCO-materials: properties and applications* // UK: John Wiley & Sons Ltd. – **2013**.

Автор:

А.А. Моисеева

Основной докладчик:

И.А. Никовский

15.03.2019

СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ

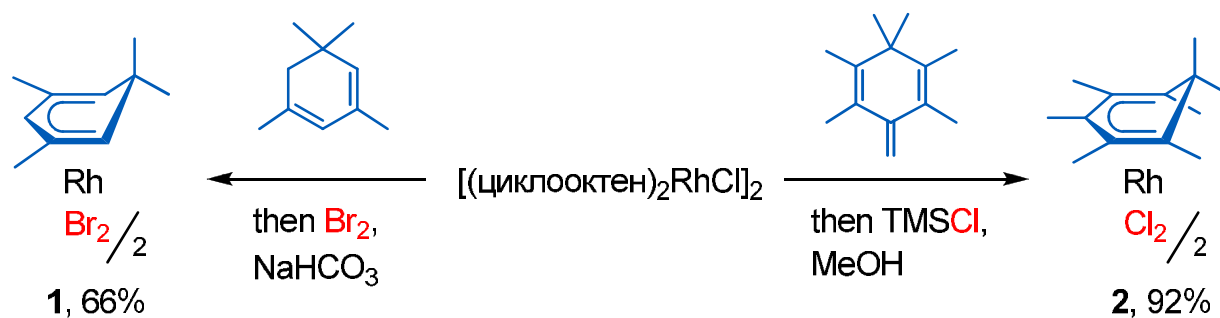
ПОТОЦКИЙ Роман Александрович

аспирант 2-ого года

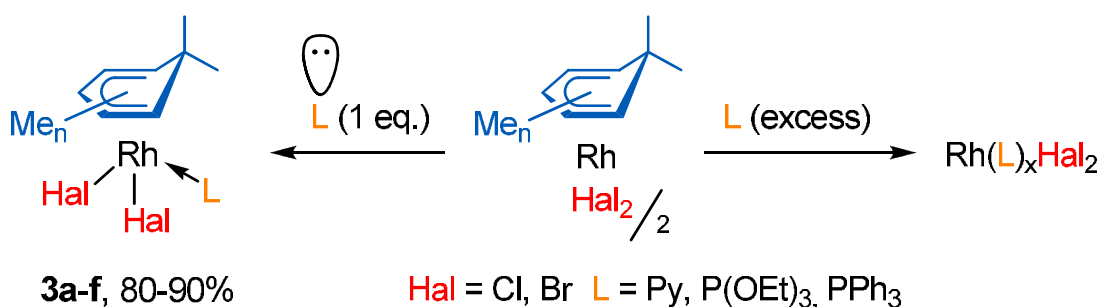
лаборатория π -Комплексов переходных металлов

Активация связей С-Н под действием комплексов родия(III), является мощным методом синтеза разнообразных гетероциклов. Классическим катализатором для таких реакций является циклопентадиенильный комплекс родия $[(C_5Me_5)RhCl_2]_2$. С целью поиска более активного и селективного катализатора мы решили исследовать аналогичные комплексы родия с циклогексадиенильным лигандом **1** и **2**.

Соединения такого типа не были описаны ранее, поэтому мы разработали первый метод их синтеза. Он основан на замещении лабильного циклооктена в коммерчески доступном комплексе $[(\text{циклооктен})_2RhCl]_2$ на циклогексадиен $Me_4C_6H_4$ или циклогексатриен $Me_6C_6CH_2$ и последующей реакции интермедиата типа $[LRhCl]_2$ с Br_2 или HCl (образующегося *in situ* из $TMSCl$ и $MeOH$).



Соединения **1** и **2** являются удобным общим предшественником для получения других циклогексадиенильных комплексов. Так, их стехиометрическая реакция с 2-электронными лигандами L дает аддукты **3a-f**. В то же время избыток L неожиданно приводит к вытеснению циклогексадиенильного лиганда. По-видимому, этот процесс блокирует каталитическую активность комплексов **1** и **2** в реакциях СН-активации.



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

2. R.A. Pototskiy, A.A. Lisov, Y.V. Nelyubina, D.S. Perekalin. *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 862, 71-75.

Автор: _____

Руководитель: _____

Потоцкий Р.А.

Перекалин Д.С.

18.02.2019 г.

СИСТЕМАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В $[\text{Cp}^x\text{RhCl}_2]_2$ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ С–Н АКТИВАЦИИ

ПОДЪЯЧЕВА Евгения Сергеевна

аспирант 2-го года

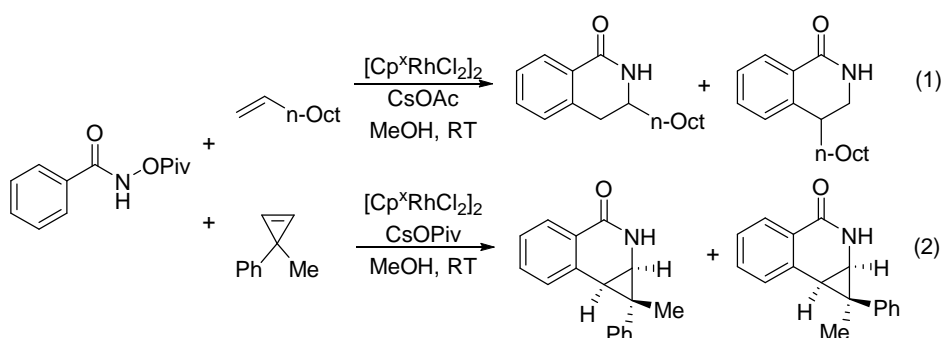
02.00.03 “Органическая химия”

Содоклад к работе Потоцкого Романа Александровича

Комплекс $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ является коммерчески доступным и широко используемым катализатором различных процессов, в частности реакций С–Н активации. Несмотря на то, что механизм С–Н активации, катализируемой $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ достоверно установлен, общая концепция, отражающая стерическое и электронное влияние заместителей в циклопентадиенильном кольце, отсутствует. Данная концепция важна для управления регио- и стереоселективностью процесса.

В научной группе Томислава Ровиса были выбраны 22 родиевых катализатора с разными заместителями в циклопентадиенильном кольце для анализа стерического и электронного влияния на процессы С–Н активации [1]. Для оценки электронного влияния были использованы экспериментальные методы, такие как ИК спектроскопия (электронный параметр Толмана), ^{31}P ЯМР, и определены окислительно-восстановительные потенциалы, а также были задействованы расчетные методы (DFT), с помощью которых были рассчитаны химические сдвиги и NBO заряды на атоме Rh в выбранных комплексах. На основе полученных данных была составлена шкала электроотрицательностей Rh(III) комплексов. Для количественной оценки стерического влияния с учетом анизотропии заместителей в $[\text{Cp}^x\text{RhCl}_2]_2$ были использованы стерические параметры молекул.

Корреляция между структурой $[\text{Cp}^x\text{RhCl}_2]_2$ и реакционной способностью на примере модельных реакций (1) и (2) была построена на основании многофакторного линейного регрессионного анализа [2]. Было продемонстрировано хорошее соответствие между предсказанными значениями региоселективности и экспериментальными значениями $\Delta\Delta G^\ddagger$.



Список литературы:

1. Piu T., Rovis T. // Acc. Chem. Res. – 2018. – Vol. 51. – P. 170.
2. Sigman M.S., Harper K.C., Bess E.N., Milo A. // Acc. Chem. Res. – 2016. – Vol. 49. – P. 1292.

Автор:

Основной докладчик:

Е.С.Подъячева

Р.А. Потоцкий

15.03.19

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НЕБЕЛКОВЫХ АМИНОКИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИРАЛЬНОГО Ni(II) КОМПЛЕКСА

СТОЛЕТОВА Надежда Владимировна

аспирант 2-го года

лаборатория Асимметрического катализа

α -Аминокислоты (AA), обладающие хиральностью, являются важным классом соединений и присутствуют во многих биологических системах, алкалоидах, антибиотиках и белках. Получение небелковых энантимерно чистых α -аминокислот необычного строения является одной из главных проблем с точки зрения синтетической химии. Для их получения используют, в основном, реакции с участием радикалов или дорогих переходных металлов.

Данная работа посвящена разработке новых подходов синтеза энантимерно чистых α -аминокислот с γ -третичными и четвертичными углеродными центрами и β -(1*H*-индол)-аланинов. В первом случае α -AA были получены радикальной реакцией сочетания олефинов и хирального дегидроаланинового комплекса Ni(II) ((*S*)-BPB-Ni- Δ -Ala) катализируемого Fe(III).¹ Во втором случае – с помощью *анти*-Марковниковского гидроаминирования C=C двойной связи комплекса Ni(II) различными индолами в присутствии гидрида натрия (рисунок 1).² Оба метода позволяют с высокой (>99%) энантиоселективностью получить целевые неприродные α -AA, которые были выделены после разложения в кислой среде полученных никелевых комплексов с выходами до 83%.

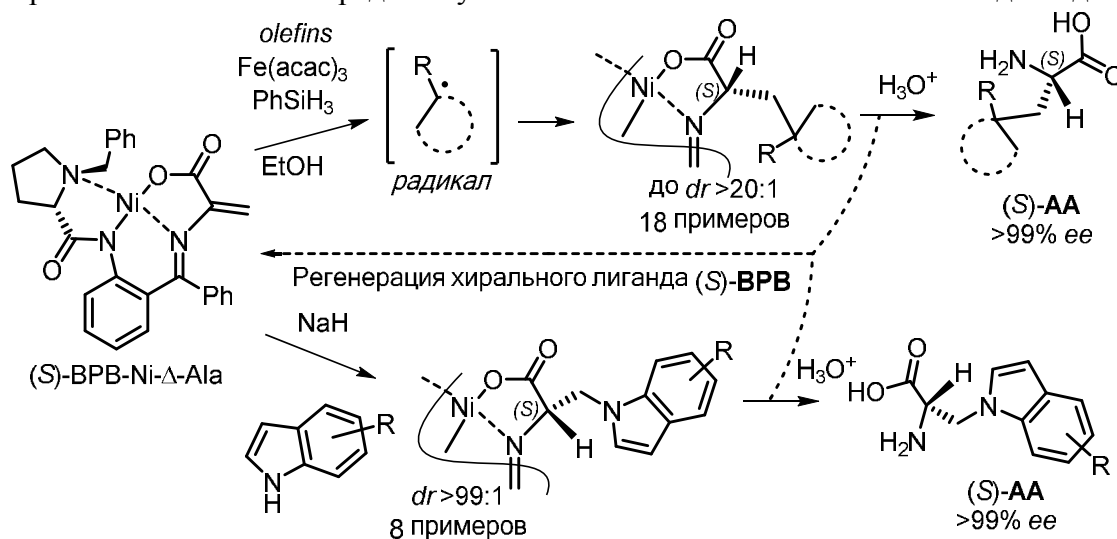


Рис. 1. Асимметричный синтез α -AA через хиральный комплекс Ni (II).

Список публикаций:

1. V. A. Larionov, N. V. Stoletova, V. I. Kovalev, A. F. Smol'yakov, T. F. Savel'yeva, V. I. Maleev // *Org. Chem. Front.* **2019**, DOI: 10.1039/C9QO00108E.
2. V. A. Larionov, T. F. Savel'yeva, M. G. Medvedev, N. V. Stoletova, A. F. Smol'yakov, Z. T. Gugkaeva, T. Cruchter, V. I. Maleev // *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, submitted.

Автор

Научные руководители:

асп. Столетова Н. В.
д.х.н. Малеев В. И.
к.х.н. Ларионов В. А.

01.03.2019

ПОТОЦКИЙ Роман Александрович

Аспирант 2-ого года

02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Столетовой Надежды Владимировны

Аминокислоты являются структурообразующими единицами белков. Важность аминокислот определяется обширной областью применения: синтез антибиотиков, пептидов и других биологически активных соединений. Поэтому представляет интерес синтез энантиомерно чистых аминокислот. Одним из химических методов является синтез с использованием хиральных комплексов никеля (Схема 1) [1, 2, 3].

В нём в качестве источника хиральности выступает фрагмент молекулы N-бензилпролина (выделен зелёным цветом), а дегидроаланин или глицин (выделен красным цветом) как фрагмент будущей аминокислоты. Использование того или иного комплекса определяется природой присоединяемой частицы: дегидроаланин в случае нуклеофилов и радикалов, глицин в случае электрофилов.

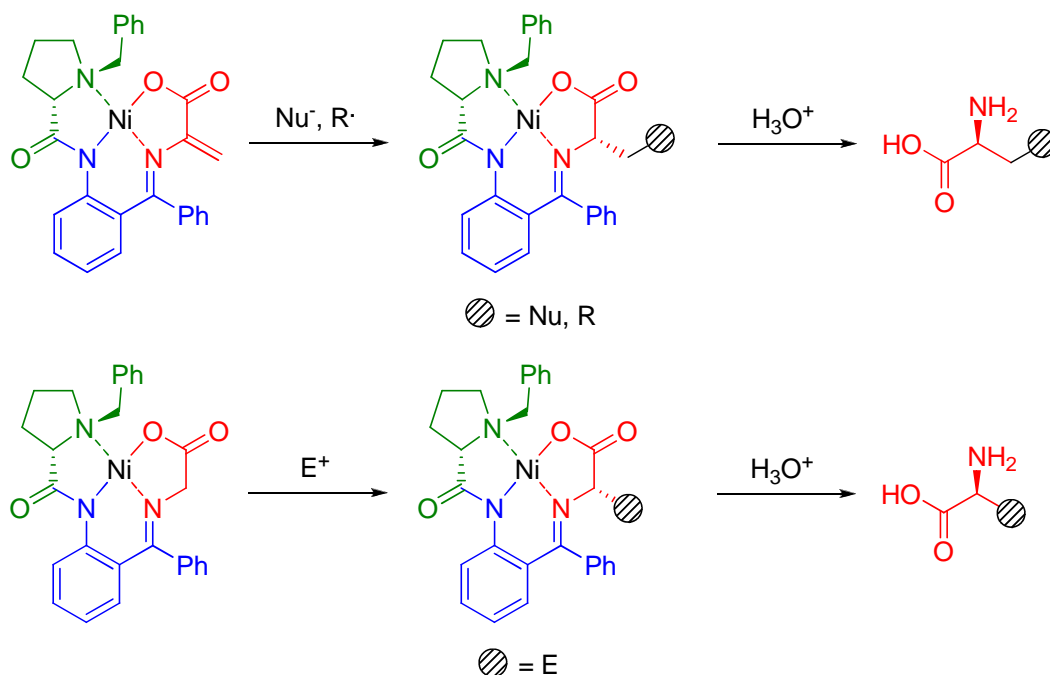


Схема 1. Синтез α -аминокислот с использованием комплексов никеля.

Достоинствами данного метода является возможность использования лиганда для повторного синтеза комплекса, простота, возможность масштабирования, поэтому он нашёл широкое применение в синтезе как природных, так и небелковых α -аминокислот и соединений на их основе [4].

Список литературы

1. J.L. Aceña, A.E. Sorochinsky, V. Soloshonok // *Amino Acids*, **2014**, 46, pp. 2047-2073.
2. Y. N. Belokon, A. G. Bulychev, S. V. Vitt, Y. T. Struchkov, A. S. Batsanov, T. V. Timofeeva, V. A. Tsyryapkin, M. C. Ryzhov, L. A. Lysova, V. I. Bakmutov and V. M. Belikov // *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, pp. 4252-4259.
3. V.A. Larionov, N.V. Stoletova, V.I. Kovalev, A.F. Smol'yakov, T.F. Savel'yeva, V.I. Maleev // *Org. Chem. Front.*, **2019**, submitted.
4. Y. Wang, X. Song, J. Wang, H. Moriwaki, V. Soloshonok, H. Liu // *Amino Acids*, **2017**, 49, pp. 1487-1520.

Автор:

Потоцкий Р.А.

Основной докладчик:

Столетова Н.В.

15.03.2019 г.

МЕТАЛЛОКАТАЛИЗИРУЕМЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ АЛЛЕНОВ В СИНТЕЗЕ ТРИФТОРМЕТИЛСОДЕРЖАЩИХ α -АМИНОКИСЛОТ И ИХ ФОСФОРНЫХ АНАЛОГОВ

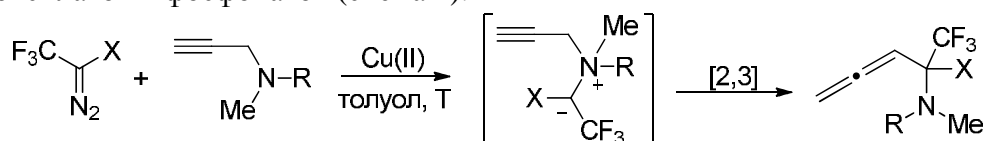
ФИЛИПОВА Анна Николаевна

аспирант 1-го года

лаборатория Экологической химии

За последние 20 лет химия алленов достигла значительных успехов во многих направлениях, от синтеза хиральных и ахиральных алленов до их применения в качестве универсальных строительных блоков в органической и металлоорганической химии для синтеза сложных молекул. С другой стороны, β -фторсодержащие α -аминокислоты и их фосфорные аналоги представляют огромный интерес в медицинской химии, биологическая активность которых связана с их способностью необратимо ингибировать ряд важных ферментов. Среди них особое внимание привлекают α -трифторметилпроизводные из-за уникальных свойств трифторметильной группы, таких как высокая электроотрицательность, липофильность, а также способность к образованию водородных связей.

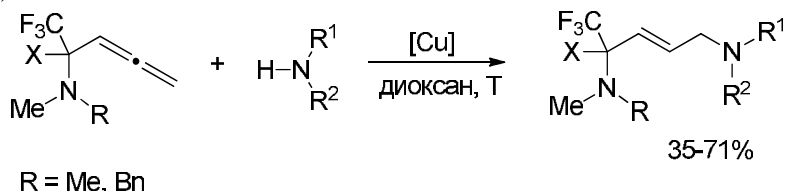
В нашей лаборатории недавно был разработан эффективный метод синтеза алленосодержащих α -CF₃- α -аминокислот и их фосфорных аналогов, основанный на [2,3]-сигматропной перегруппировке илидов азота, образующихся *in situ* из доступных CF₃-диазокарбоксилатов и фосфонатов (схема 1).



X = CO₂Me, P(O)(OEt)₂; R = Me, Bn

Схема 1

Нами систематически исследованы реакции с участием данных алленовых производных с различными первичными и вторичными аминами при катализе солями меди; в результате получена серия ненасыщенных CF₃-производных орнитина и его фосфорного аналога (схема 2).



R = Me, Bn

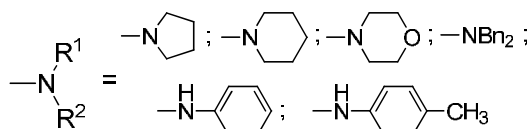


Схема 2

Автор:

А. Н. Филиппова

Руководитель:

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

1 марта 2019

АЛЛЕНЫ: СТРОЕНИЕ, ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ПЕТРОВ *Артем Олегович*

Выпускник МГУ им. М. В. Ломоносова
Содоклад к работе Филипповой Анне Николаевне

Аллены – это соединения, которые содержат в своей структуре две кумулированные С-С связи. Интерес к данным соединениям обусловлен их уникальной реакционной способностью, вследствие чего они широко используются в качестве универсальных строительных блоков в органическом синтезе для конструирования разнообразных биоактивных молекул, включая лекарственные препараты, а также для получения новых материалов.

Аллены чаще всего получают дегидрогалогенированием и дегалогенированием винил- или аллилгалогенидов, гомоаллилгалогенидов, а также дегидратацией спиртов и диолов. Кроме того, аллены получают с помощью различных перегруппировок пропаргильных систем, например, сигматропной перегруппировкой пропаргилсодержащих илидов серы, кислорода и азота.

Реакционная способность и селективность реакций с участием алленов легко регулируется выбором подходящих заместителей у атомов углеродной цепи. Для алленовых соединений характерны разнообразные реакции циклообразования с ненасыщенными субстратами, а также реакции электрофильного и нуклеофильного присоединения, в том числе и катализируемые комплексами различных металлов переходных групп (схема 1). Селективность реакции может зависеть от электронных и структурных особенностей нуклеофила или электрофила, а также от природы используемого металла.

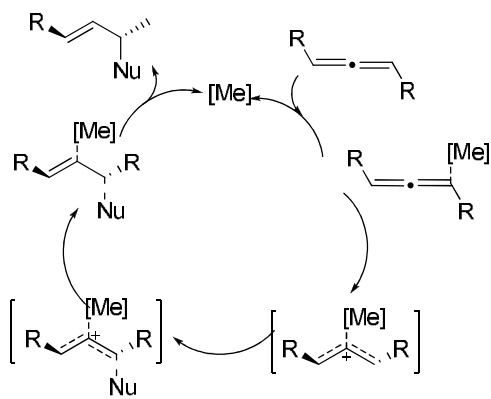


Схема 1

В данной работе рассмотрены основные способы получения алленов, в частности с помощью [2,3]-сигматропной перегруппировки пропаргилсодержащих илидов азота, и химические свойства образующихся алленовых соединений, включая металлокатализируемые реакции нуклеофильного присоединения.

Список литературы:

1. Soriano E., Fernandez I. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – Т. 43. – №. 9. – С. 3041-3105.
2. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. *Органическая химия: В 4-х т* // М.: Бинوم. – 2004.

Автор:

А. О. Петров

Основной докладчик:

А. Н. Филиппова

15 марта 2019

Секция
«Высокомолекулярные соединения»

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА И N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В МАССЕ

ВОРОЖЕЙКИНА *Алеся Витальевна*

Магистр 1-го курса

лаборатория **Физической химии полимеров**

Ферментативный катализ - катализ, протекающий с участием биокатализаторов (ферментов, энзимов), благодаря высокой селективности и активности, превышающей на несколько порядков активность неорганических катализаторов, вполне мог бы заменить последние в химической промышленности. Однако неустойчивость биокатализаторов при высоких температурах и в присутствии органических растворителей ограничивает их использование. Синтетические аналоги биокатализаторов лишены указанных недостатков и способны работать в более жестких условиях, поэтому их получение является актуальной задачей.

Цель настоящей работы состояла в синтезе сополимеров N-винилкапролактама (ВКЛ) и N-винилимидазола (ВИ) и в исследовании каталитической активности их комплексов с ионами меди Cu^{1+} в реакции [3+2] циклоприсоединения (Рисунок 1). Комплексы имидазолсодержащих полимеров с ионами меди являются синтетическими аналогами ферментов (например, оксидаз), содержащих медь в комплексе с имидазольными остатками гистидина.

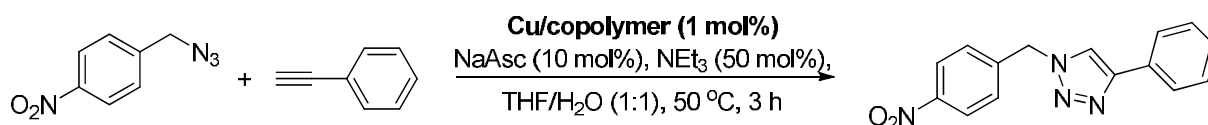


Рисунок 1. Схема реакции [3+2] циклоприсоединения пара-нитробензилазида и фенилацетилена в присутствии комплекса Cu/сополимер.

Сополимеры ВКЛ и ВИ с разным составом и молекулярно-массовыми характеристиками получены радикальной сополимеризацией в массе. Константы сополимеризации ($r_{\text{ВКЛ}} = 0.19 \pm 0.02$, $r_{\text{ВИ}} = 4.67 \pm 1.11$) и вероятности образования диад и триад звеньев ВКЛ и ВИ позволяют предположить блочную структуру сополимеров.

Исследовано влияние состава сополимеров ВКЛ и ВИ на каталитическую активность их комплексов с ионами меди. Найден оптимальный состав сополимера, который обеспечивает максимальный выход реакции (99%) при повторном использовании в течение не менее 5 циклов.

Методами ИК-спектроскопии и РФЭС доказано формирование комплексов. Состав комплексов определен элементным анализом.

Автор:

Ворожейкина А.В.

Руководитель:

Барабанова А.И.

01 марта 2019 г

**ПРИМЕНЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛИМИДАЗОЛОВ В
КАТАЛИЗЕ**

АКМАЛОВ Тимур Рикзаевич
аспирант 3-го года
02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Ворожейкиной Алеси Витальевны

Сополимеры N-винилимидазола (ВИ) и их комплексы с ионами металлов являются синтетическими аналогами энзимов (белков-ферментов) и часто используются в катализе различных органических реакций.

Применение сополимеров ВИ с N-винилкапролактамом (ВКЛ) и N-изопропилакриламидом (НИПА) в катализе сложных эфиров основано на их способности подобно белкам молекулярно растворяться при низких температурах и претерпевать конформационный переход клубок-глобула, не подвергаясь фазовому расслоению, в водных растворах выше нижней критической температуры растворения (величина НКТР для ПВКЛ - 32-45°C в зависимости от длины цепи). Глобулы (или агрегаты из глобул) сополимеров ВКЛ и ВИ, имеющие гидрофобное ядро и стабилизирующую гидрофильную оболочку, практически являются микрогетерогенными нанореакторами с высокой концентрацией каталитически активных ВИ-групп на поверхности. Гидрофобные реагенты концентрируются на границе раздела агрегат/водная среда, что приводит к увеличению скорости реакции на несколько порядков.

Комплексы (со)полимеров ВИ с палладием, рутением, медью и другими металлами являются синтетическими аналогами металлоферментов (тирозины, карбоангидразы и др.) и применяются в реакциях кросс-присоединения Сузуки-Миаура, Мирозоки-Хека, окисления первичных и вторичных спиртов, циклоприсоединения азидов к ацетиленам, изомеризации и др.

К основным достоинствам полимерных катализаторов можно отнести возможность их выделения из реакционной смеси после завершения реакции с целью повторного использования без потери каталитической активности в нескольких реакционных циклах (вплоть до 10), что облегчает их промышленное применение.

Список литературы :

1. Gupta, R. Jamatia, M. Mahato, A. K. Pal, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, 56, 2375-2382.
2. R. Jamatia, A. Gupta, M. Mahato, R. A. Patil, Y.-R. Ma, A. K. Pal, *Chemistry Select* **2016**, 1, 5929-5935.
3. T. Sato, A. Ohno, S. M. Sarkar, Y. Uozumi, Y. M. A. Yamada, *ChemCatChem* **2015**, 7, 2141-2148.
4. Y. M. A. Yamada, S. M. Sarkar, Y. Uozumi, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 3190-3198.
5. Y. M. A. Yamada, S. M. Sarkar, Y. Uozumi, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 9285-9290.

Автор: _____

Т. Р. Акмалов

Основной докладчик: _____

А.В. Ворожейкина

27.03.2019

КРИОГЕЛИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СФОРМИРОВАННЫЕ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ, В ПРИСУТСТВИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАОТРОПНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

МИЧУРОВ Дмитрий Алексеевич

Студент 5-го курса РХТУ им. Д.И. Менделеева

Лаборатория **Криохимии (био)полимеров**

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

Целью работы является изучение влияния, которое оказывают добавки низкомолекулярных органических веществ хаотропной природы на физико-химические характеристики и макропористую морфологию криогелей поливинилового спирта, сформированных в среде диметилсульфоксида (ДМСО).

В данной работе криогели ПВС были сформированы из ДМСО-растворов полимера как без добавок, так и в присутствии хаотропных агентов (мочевина, гуанидин гидрохлорид) различных концентраций. Для всех образцов криогелей были оценены реологические и теплофизические свойства. Показано, что с повышением исходных концентраций добавок значения модуля упругости и температуры плавления криогелей возрастают, а также заметно меняется морфология. После определения характеристик образцы были помещены в воду на неделю, затем повторно был измерен модуль Юнга.

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

Автор: _____ Мичуров Д.А.

Руководитель: _____ Колосова О.Ю.

ВМС

КРИОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

ПИМИНОВА Ксения Сергеевна

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

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Мичурова Дмитрия Алексеевича

Криотропное гелеобразование относится к одному из видов гелеобразования, которое протекает при неглубоком замораживании, выдерживании в замороженном состоянии и дальнейшем оттаивании исходной системы, содержащей мономерные или полимерные предшественники и растворитель, поликристаллы которого выполняют функцию порогена. При этом могут формироваться узлы сетки различной природы: как химически-сшитые и ионотропные системы, так и физические криогели [1].

Физико-химические свойства криогелей, их макро- и микроструктура зависят от характеристик самого полимера, состава растворителя, природы добавок и режима криогенной обработки, в связи с чем, изменяя данные параметры, можно регулировать морфологию и свойства формируемых криогелей. Значительный интерес с научной и практической точек зрения представляют криогели на основе поливинилового спирта (ПВС), обладающие высокими механическими, теплофизическими и диффузионными характеристиками [2]. В свою очередь, изучена зависимость свойств криогелей ПВС от природы и состава растворителя, в качестве которого могут быть использованы не только водные среды, но и диметилсульфоксид [3].

Сочетание высокой пористости и механической прочности позволяет использовать криогели ПВС в качестве материалов биомедицинского и биотехнологического назначения, например, в качестве носителей для иммобилизации биологических макромолекул и клеток. В настоящее время на основе криогелей ПВС создаются хроматографические материалы, материалы для офтальмологии и стоматологии, заменители хрящевой ткани и т.д. [4].

Список используемой литературы:

1. В.И. Лозинский. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // Успехи химии. – 2002. – №71 (6). – С.559-585.
2. В.И. Лозинский. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. – 1998. – №67 (7). – С.641-655.
3. S.-H. Hyun, W.-I. Cha, Y. Ikada. Preparation of transparent poly(vinyl alcohol) hydrogel // Polymer Bulletin. – 1989. – Vol. 22. – P.119–122.
4. R. Murakami, H. Nachisako, K. Yamada, Y. Motozato. Gel permeation chromatographic properties of poly(vinyl alcohol) gel particles prepared by freezing and thawing // Journal of Chromatography A. – 1994. – Vol. 678. – № 2. – P.180 -182.

Автор: Пиминова К.С. 15.03.2019

Основной докладчик: Мичуров Д.А. 15.03.2019

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ АЗИДО-АЦЕТИЛЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ ПРИ СИНТЕЗЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

ПЕТРОВ Артем Олегович
Выпускник МГУ им. М. В. Ломоносова

Лаборатория **Полимерных связующих ИПХФ РАН**

Лаборатория **Кремнийорганических соединений**

На сегодняшний день одной из основных задач химии является синтез новых функциональных материалов. В качестве таких материалов рассматриваются сверхразветвленные полимеры (СРП) с уникальными сорбционными и реологическими характеристиками, а также возможностью модифицирования внешней оболочки макромолекулы и получения core-shell структур для решения различных задач.

Для получения СРП благодаря высоким выходам и доступности реагентов представляют интерес реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов к алкинам с образованием 1,2,3-триазольных циклов. На этой реакции основано получение перспективного класса триазин-триазольных СРП реакцией полиприсоединения азидо-ацетиленовых мономеров АВ₂. Использование полифункционального мономера дает возможность получения СРП без процессов гелеобразования вплоть до глубоких конверсий.

Есть несколько способов проведения реакции 1,3-ДЦП и получения полимеров. Во-первых, можно использовать термоиндуцируемую реакцию и получать продукт в массе мономера. Достоинством метода является отсутствие других компонентов в реакционной смеси кроме мономера и очистки продукта. Большим недостатком этого является возможность деструкции продукта и системы из-за энергоемкости мономера. Кроме того, в этой реакции образуются смесь изомерных продуктов. Второй альтернативный метод – катализируемая реакция в растворе (CuAAC), которая позволяет получить единственный продукт при комнатных температурах, но требует очистку от катализатора и растворителя.

Цель работы заключается в разработке подходов к синтезу данного класса полимеров. Для разработки методики синтеза требуется понимание особенностей и механизмов протекания процесса. Поэтому для достижения этой цели были поставлены задачи по изучению кинетики полиприсоединения в массе и растворе.

Автор: _____ / Петров А.О.

Руководитель: _____ /к.х.н., зав. ОПиКМ ИПХФ РАН Малков Г.В. 01.03.2019

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

ГОЛОВЕШКИН Александр Сергеевич

аспирант 3-го года

02.00.04 «Физическая химия»

Содоклад к работе Петрова Артема Олеговича

Методы термического анализа широко применяются при изучении химических процессов. Среди них наиболее распространены методы термогравиметрии (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Метод ТГА основан на измерении массы образца, что делает его пригодным для изучения кинетики процессов, связанных с изменением массы в ходе реакции. Метод ДСК измеряет тепловой поток и применяется при изучении кинетики процессов, которые происходят без каких-либо изменений массы, но протекающие с тепловым эффектом, например, кристаллизация, гелеобразование и полимеризация [1].

Большинство термически инициируемых процессов описываются тремя параметрами: энергией активации E_a , предэкспоненциальным множителем A в уравнении Аррениуса и моделью реакции ($f(\alpha)$). Множество $f(\alpha)$, E_a и A во многих работах называется кинетическим триплетом.

$$\frac{dA}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad k(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad (1)$$

Традиционные методы изучения кинетики термических процессов предполагают проведение изотермических опытов и поиск кинетических параметров с первоначальным предположением возможной модели реакции. Также было показано, что однозначное определение кинетического триплета из экспериментальных данных зачастую невозможно: разные наборы кинетических триплетов могут одинаково хорошо описывать кинетические кривые [2]. Кроме того, для многих процессов, в том числе и реакций полимеризации, этот метод не позволяет достоверно описать эксперимент. Это обусловлено сложным сочетанием химических и физических процессов в ходе реакции, сильное влияние диффузионных затруднений и т.д.

Поэтому был разработан ряд методик, определяющих кинетические параметры в неизотермических условиях. Изоконверсионные (безаприорные) методы анализа, основанные на так называемом изоконверсионном принципе, позволяют найти энергию активации E_a (или зависимость E_a от конверсии α) без первоначального предположения о модели реакции $f(\alpha)$. В силу того, что изоконверсионные методы не позволяют определить все три кинетических параметра, на практике используют смешанные методы, включающие в себя различные изоконверсионные методы (Фридмана [3], Озава-Флинн-Уолла [4], Кисседжера-Акахира-Суонса, Вязовкина), вкупе с использованием других подходов, например: модель-априорных методов (Малека, Криадо) и др. [1].

В данной работе представлены современные изоконверсионные методы определения энергии активации, их достоинства и недостатки, а также методы определения модели реакции.

Список литературы:

1. S. Vyazovkin., Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes, *Springer*, **2015**
2. Criado J.M., Ortega A., Gotor F. // *Thermochim Acta*, **1990**, 157, 171–179
3. Friedman H.L. // *J. Polym. Sci. Part C*, **1964**, 6, 183–195
4. Flynn J.H., Wall L.A. // *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.*, **1966**, 4, 323–328

Автор:

А.С. Головешкин

Основной докладчик:

А. О. Петров

27.03.2019

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЭПОКСИУРЕТАНСОДЕРЖАЩИХ ИЗОЦИАНУРАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ, АРМИРОВАННЫХ ВОЛОКНИСТЫМИ И ДИСПЕРСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

ПИМИНОВА Ксения Сергеевна

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

Целью данной работы являлось получение композиционных материалов на основе полиэпоксидуретансодержащих изоциануратных связующих и наполнителей различного типа, в качестве которых использованы технический углерод, угле- и стекловолокнистые наполнители (ткани), и дальнейшее исследование влияния выбранных добавок на термические и механические свойства композитов.

В трехстадийном полициклотримеризационном процессе синтеза связующего для получения полиэпоксидуретансодержащих изоциануратов (ПЭУИ) использована сложная смесь исходных веществ: 2.4-толуилنديизоцианат, политетраметиленоксид ($M = 1000$), эпоксидиановая смола (ЭД-20); реакция протекает в присутствии катализатора диметилбензиламина. Ход реакции и образование ПЭУИ подтверждается ИК-спектроскопическим методом. Процесс получения композиционных материалов в случае использования технического углерода заключается в совмещении наполнителя со связующим путем механического смешения, пропитка армирующих тканых наполнителей осуществляется методом окунания. В общем случае дальнейшее отверждение препрегов проходит при формовании материалов методом прямого прессования.

Дальнейшие исследования показывают, что свойства формирующихся композитов зависят не только от экспериментальных условий процесса, но и от типа выбранного наполнителя. Зависимости экспериментальных значений деформации от температуры (термомеханические кривые) демонстрируют увеличение температуры начала термической деструкции при армировании связующего угле- и стекловолокнистыми наполнителями более чем на 50°C . В свою очередь, влияние дисперсного наполнителя на свойства связующего, в особенности при варьировании его количества в полимерной системе, проявляется слабо и не оказывает влияние на конечные свойства композитов. По данным термомеханического анализа деструктивные процессы для всех образцов композитов протекают выше 340°C , что также подтверждается термогравиметрическим анализом. По результатам этого анализа характер термогравиметрических кривых аналогичен для всех исследуемых образцов; термические превращения, сопровождающиеся потерей массы на воздухе, связанные с термоокислительной деструкцией, протекают в интервале от 340 до 750°C . Однако для образца на основе углеволокнистого наполнителя этот интервал увеличивается до 900°C , где и происходит полное разложение материала.

Отметим, что увеличение механических свойств связующего более чем в 1,2 раза установлено при армировании угле- и стекловолокнистыми материалами. Значительного влияния на свойства связующего при использовании технического углерода в количестве 0.5 и 5 мас.% не выявлено.

Автор:

Пиминова К.С.

Научные руководители:

Аскадский А.А.

Петунова М.Д.

01.03.2019

ПОЛИМЕРНЫЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИЗОЦИАНУРАТНЫХ И ПОЛИУРЕТАНИЗОЦИАНУРАТНЫХ СЕТОК

УСТИМОВА Мария Алексеевна

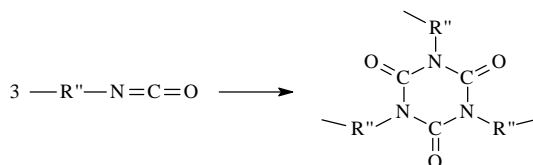
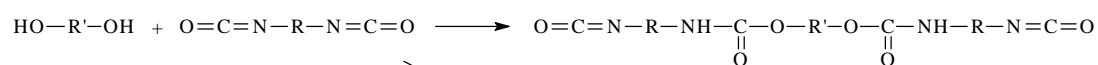
аспирант 1-го года

02.00.03 «Органическая химия»

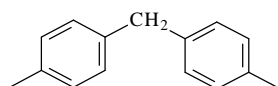
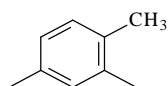
Содоклад к работе Пиминовой Ксении Сергеевны

Процесс синтеза полимеров с необходимыми свойствами реализуется с учетом их применения, что позволяет получать разнообразные типы полимерных и композиционных материалов. Исследования, проводимые в полимерной химии, показывают, что многофункциональность конструкционных материалов может быть также значительно расширена за счет внедрения новых, перспективных полимеров, синтезируемых на основе полиизоциануратных и полиуретанизоциануратных сеток [1]. В условиях синтеза таких полимеров химическая модификация сетки приводит к значительным изменениям физико-механических свойств конечных материалов, что позволяет причислить их как к эластомерам, так и к пластмассам. Такие изменения свойств напрямую связаны с образующейся химической структурой сетки, которая, в одном случае, имеет достаточно высокую концентрацию изоциануратных циклов, что приводит к образованию достаточно плотной сетки, в другом, снижение концентрации циклов, способствует получению редкой сетки.

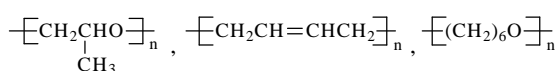
В общем виде полиизоцианураты и полиуретанизоцианураты получают реакцией полициклотримеризации:



где R:



где R':



Дальнейшие исследования в этой области позволили получить полимерные и композиционные материалы градиентного типа, свойства которых изменяются в широких пределах от мягкой резины до жесткого пластика. Показано, что механическое поведение таких полимерных материалов, в том числе композиционных, является упругим, что значительно влияет на их физико-механические свойства [2]. За счет уникальных свойств градиентные материалы можно отнести к новым, перспективным, которые могут применяться в медицине (в качестве имплантатов), для изготовления частей (к примеру, стелек) ортопедической обуви, а также вибропоглощающих конструкций (опоры для различных видов техники) и пр.

Список используемой литературы

1. Аскадский А. А. и др. //Обзорный журнал по химии. – 2012. – Т. 2. – №. 2. – С. 1 - 50.
2. Аскадский А. А. и др. //Обзорный журнал по химии. – 2012. – Т. 2. – №. 3. – С. 1-56.

Автор: _____

Устимова М.А. 15.03.2019

Основной докладчик: _____

Пиминова К.С. 15.03.2019

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТИЛФЕНИЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СМОЛ

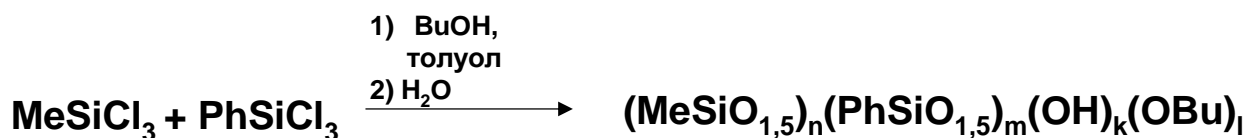
ПЛОТНИКОВ Данила Данилович

аспирант 1-го года

лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Кремнийорганические связующие являются одним из представителей кремнийорганических полимеров, нашедших широкое применение в различных областях промышленности благодаря высокой термостойкости, гидрофобности, олеофобности: в производстве антикоррозионных лаков и эмалей, слоистых материалов, термостойких, антиадгезионных и гидрофобных покрытий, электроизоляционных материалов и т.д. Основным способом получения кремнийорганических связующих является гидролитическая поликонденсация органотрихлорсиланов. Образующиеся в результате полимеры представляют собой плавкие и растворимые олигоорганосилоксаны разветвленной, циклолинейной и полиэдрической структур. Основной проблемой существующих подходов является сложность контроля за ходом процесса, необходимость использования растворителей, наличие солянокислых отходов, отсутствие воспроизводимости химических и физико-механических свойств образующихся продуктов, особенно в случае сополимерных связующих. В настоящее время в литературе известны бесхлорные подходы к синтезу полиорганосилоксанов из алкоксисиланов с использованием уксусной кислоты в качестве активной среды, характеризующиеся простотой проведения процесса и образованием однородных продуктов даже в случае сополимерных составов. Однако детального сравнительного анализа структуры образующихся продуктов как в случае традиционных методов, так и новых подходов проведено не было. В тоже время такое исследование позволит определить наиболее эффективный и управляемый метод синтеза кремнийорганических связующих, что позволит получать продукт заданной структуры и необходимыми свойствами.

В связи с этим, целью данной работы является синтез метилфенильных смол традиционным методом и исследование структуры и свойств образующихся продуктов. Схема реакции представлена ниже:



В докладе будут представлены результаты исследования молекулярно-массовых характеристик и структуры образующихся продуктов совокупностью физико-химических методов анализа: гель-проникающей хроматографии, ЯМР и ИК спектроскопии, вискозиметрии.

Автор:

Руководитель:

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СМОЛЫ И ЛАКИ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

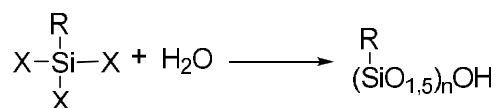
ФИЛИППОВА Анна Николаевна

аспирантка 1-го года

Содоклад к работе Плотникова Данила Даниловича

Кремнийорганические смолы и лаки представляют собой класс полимерных материалов, которые широко применяются в электротехнике (изготовление электро- и теплоизоляционных материалов), в авиакосмической технике, транспортном машиностроении, в строительстве, а также в современном быту.

Основным методом получения кремнийорганических смол и лаков является метод гидролитической поликонденсации органохлорсиланов (схема 1). В качестве органохлорсиланов часто используют метилтрихлорсиланы, диметилдихлорсиланы, фенилтрихлорсиланы, метилфенилдихлорсиланы. На первой стадии в результате гидролиза функциональных групп, имеющих в молекуле мономера, образуются соответствующие гидроксилсодержащие производные, а на второй – конденсация продуктов гидролиза друг с другом или с исходным мономером с образованием полимерных молекул.



где X = Cl, OAlk, OAc, R = Me и/или Ph

Схема 1

Полученные данным способом кремнийорганические лаки и смолы характеризуются относительно широким молекулярно-массовым распределением и, как правило, являются достаточно хрупкими. Поэтому для достижения необходимых физико-химических характеристик, требуется дополнительная модификация. С химической точки зрения, данным способом достаточно сложно получать кремнийорганические полимеры с композиционно однородным составом, от которого можно ожидать воспроизводимые свойства. Для простоты усредняют состав путем смешения в необходимых соотношениях нескольких компонентов с различающимися свойствами.

Список литературы:

1. Чернышев, Е. А. Химия элементоорганических мономеров и полимеров: учебники и учеб. пособия / Е.А. Чернышев, В. Н. Таланов. – М.: КолосС, 2011. – 439 с.
2. Хананашвили, Л. М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров: учебник для вузов, 1998. – 528 с.

Автор:

А. Н. Филиппова

Основной докладчик:

Д. Д. Плотников

15 марта 2019 г.

*Секция
«Органическая и биоорганическая
химия»*

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ С МОНОМЕР-ЭКСИМЕРНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЕЙ НА ОСНОВЕ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТА ДИФТОРИДА БОРА И ЛИНЕЙНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ МАТРИЦ

БЕЛОВА Анастасия Станиславовна
аспирантка 1-го года
лаборатория **Кремнийорганических соединений**

Флуоресцентные красители на основе комплексов дифторида бора (DBMBF_2) являются перспективными объектами для создания флуоресцентных материалов на их основе. Интерес к изучению данных соединений связан с тем, что они обладают рядом ценных фотофизических и фотохимических свойств. Известно, что производные DBMBF_2 в растворах склонны к агрегации и образованию эксимеров в возбужденном состоянии. Такие эксимеры представляют особый интерес и могут быть использованы в различных областях науки и материаловедения в качестве хемосенсоров, биологических меток и органических светоизлучающих диодов (OLEDs).

Одним из подходов к получению эксимеров является фиксация флуорофоров в одной молекуле на близком расстоянии с возможностью внутримолекулярного межфлуорофорного π - π взаимодействия. Удобными матрицами для фиксации флуорофоров являются линейные силоксаны, позволяющие расположить несколько флуорофоров на близком расстоянии, способствуя межфлуорофорному π - π взаимодействию и образованию эксимеров в возбужденном состоянии.

В данной работе нами были получены функциональные производные DBMBF_2 , содержащие аллильную группу, и линейные силоксановые матрицы с метильными и фенильными заместителями в боковой цепи, на основе которых был синтезирован ряд новых бис-хромофорных соединений с мономер-эксимерной флуоресценцией (Схема 1).

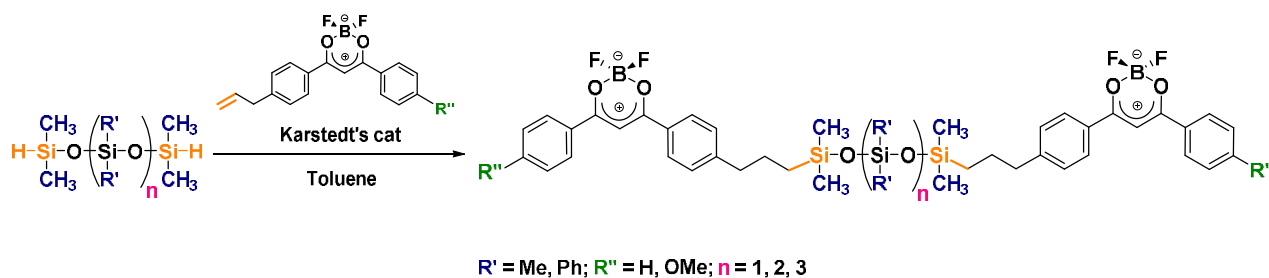


Схема 1. Синтез соединений на основе DBMBF_2 и линейных силоксановых матриц

Строение полученных соединений подтверждено данными ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI), а также были изучены их фотофизические свойства. Было установлено влияние полярности растворителя, а также длины и гибкости силоксанового спейсера на процесс внутримолекулярной эксимеризации в изучаемых системах.

Автор:
Руководители:

Белова. А.С.
к.фарм.н. Кононович Ю.Н.
акад. Музафаров А.М.
01.03.2019

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ДИФТОРИДА БОРА

МИЧУРОВ Дмитрий Алексеевич

Студент 5-ого курса РХТУ им. Д.И. Менделеева

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Беловой Анастасии Станиславовны

Процессы флуоресценции нашли широкое применение в различных прикладных биологических и биомедицинских исследованиях. Некоторые органические соединения обладают способностью флуоресцировать, то есть преобразовывать поглощенный свет в более длинноволновое излучение. В общем случае, по химическому строению флуоресцентные красители – это ароматические или гетероциклические соединения с электронодонорными и (или) электроноакцепторными заместителями. [1].

Одними из перспективных объектов среди флуоресцентных красителей являются соединения на основе комплексов дифторида бора. β -Дикетонаты дифторида бора представляют собой борные комплексы 1,3-дикетонатов, стабилизированные резонансными структурами (Рис.1) [2].

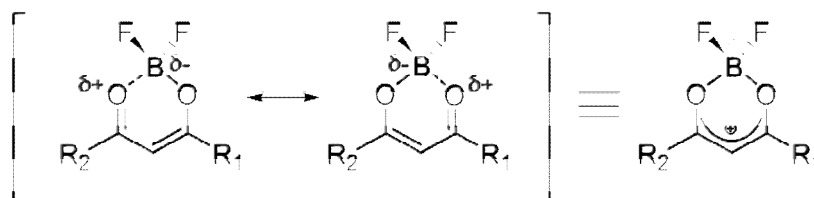


Рис. 1. Резонансные структуры β -дикетонатов дифторида бора.

Комплексы на основе β -дикетонатов дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией как в растворах, так и в кристаллическом состоянии. Флуоресцентные свойства кристаллов и растворов β -дикетонатов дифторида бора значительно различаются и существенно зависят от концентрации раствора, что представляет уникальную возможность для управления оптическими свойствами функциональных материалов на их основе. В насыщенных растворах и большинстве кристаллов этих соединений наблюдается эксимерная люминесценция, что позволяет использовать только один флуорофор для получения различных цветовых комбинаций. Например, раствор, содержащий мономерную и эксимерную формы дибензоилметаната дифторида бора, имеет белую люминесценцию [3].

Литература

1. Красовицкий Б.М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. – 2 изд. – М.: Химия, 1984. – с. 6 – 9.
2. Morgan G.T. Researches on residual affinity and coordination. Part XXI. Boron β -diketone difluorides // J. Chem. Soc. 1924. Vol. 125. P. 1963 – 1967.
3. Sakai A., Tanaka M., Ohta E., Yoshimoto Y., Mizuno K., Ikeda H. White light emission from a single component system: remarkable concentration effects on the fluorescence of 1,3-diaroylmethanato-boron difluoride // Tetrahedron Lett. – 2012. – Vol. 53. - P. 4138–4141.

Автор: _____ Мичуров Д.А.

Основной докладчик: _____ Белова А.С.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СВОЙСТВОМ САМОВОССТАНОВЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

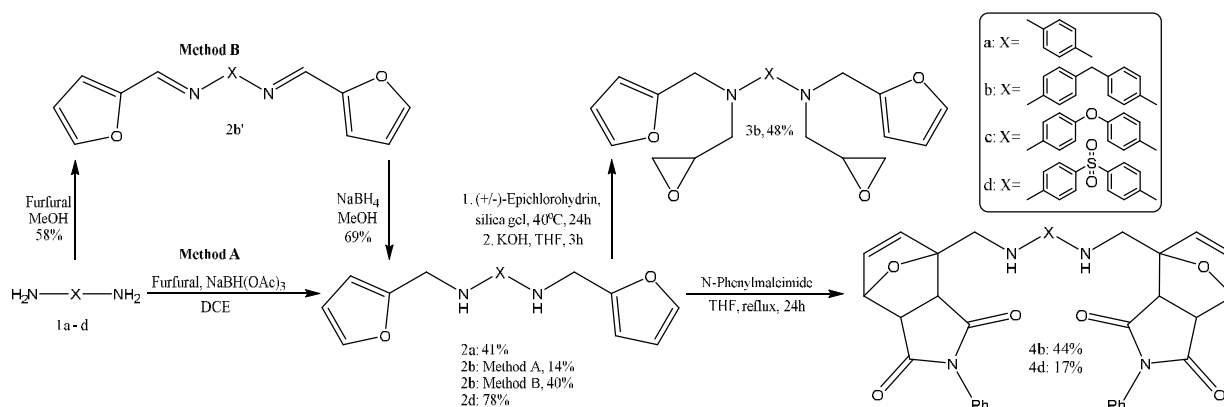
ЗАХАРОВА Дарья Всеволодовна

Аспирант 1-го года

лаборатория Центр исследования строения молекул

Композиционные материалы благодаря своей высокой прочности, разнообразию термомеханических свойств в сочетании с малым весом являются превосходной заменой металлам во многих отраслях. Однако, одной из проблем, препятствующих их широкому распространению, является сложность предсказания влияния микродефектов в полимерной матрице на разрушение материала под нагрузкой или в процессе эксплуатации. В связи с этим самовосстанавливающиеся материалы являются объектом повышенного научного интереса уже на протяжении нескольких десятилетий. Обратимая реакция Дильса-Альдера всё чаще используется для достижения свойства самовосстановления. Так, в литературе описаны эпоксидные связующие на основе фурансодержащих соединений и малеимидных сшивающих реагентов, которые обладают свойствами самовосстановления в результате термоциклирования. Однако, продемонстрированные циклы самовосстановления нетехнологичны, а термомеханические характеристики недостаточны для использования в ответственных деталях.

Таким образом, целью настоящей работы стала разработка синтетических подходов для создания новых эпоксидсодержащих предшественников, на основе которых могут быть созданы самовосстанавливающиеся связующие с улучшенными термомеханическими свойствами. Двухстадийная синтетическая схема включает в себя последовательные стадии восстановительного аминирования и эпоксидирования вторичного амина. Представлено два альтернативных подхода к синтезу соединений (2) на примере соединения (2b). Кроме того, были синтезированы модельные соединения (4) для исследования способности фурановых фрагментов изучаемых соединений вступать в обратимую реакцию Дильса-Альдера с производным малеимида.



Автор:

Захарова Д.В.

Руководитель:

к.х.н., ст.н.с. Полежаев А.В.

01.03.2019

ОБОХ

САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

ПЛОТНИКОВ Данила Данилович

аспирант 1-го года

02.00.06 Высокомолекулярные соединения

Содоклад к работе Захаровой Дарьи Всеволодовны

Эпоксидные связующие – ключевой компонент угле- и стеклопластиковых композитов, оказывающий решающее влияние на эксплуатационные свойства который связывает волокна друг с другом, выполняет защитные функции, предохраняя наполнитель от внешних воздействий, а также способствует перераспределению механических нагрузок. Полимерная матрица обладает меньшей физической прочностью, чем армирующий наполнитель. Дефекты в структуре полимерной матрицы, даже микротрещины, могут существенно снизить прочность всей конструкции.

Под нагрузкой или в процессе эксплуатации происходит нарушение целостности полимерной матрицы. Одной из проблем, препятствующих широкому распространению композиционных материалов, является сложность предсказания влияния микродефектов в полимерной матрице на разрушение материала. Для решения данной проблемы в настоящее время интенсивно исследуется возможность создания самовосстанавливающихся материалов. Разработки ведутся по двум основным направлениям: «примесное» и «беспримесное» самовосстановление материалов. В «примесном» подходе предполагается введение в полимерную матрицу микрокапсул, содержащих «залечивающий реагент», высвобождающийся при нарушении структуры полимерной матрицы, а также катализатор. К основным недостаткам такого подхода можно отнести: невозможность прогнозирования степени сшивки в области повреждения после проведения процесса «залечивания», ограниченный объем «залечивающего» реагента и необратимый характер реакции эпоксидирования. Это приводит к тому, что процесс «залечивания» возможно осуществить только один раз, кроме того с увеличением введенных микрокапсул в объем материала возрастает способность к самовосстановлению, однако вместе с этим наблюдается и падение прочности композита. Обсуждаемое в данной работе «беспримесное» самовосстановление основано на создании материалов, способных к самостоятельному внутреннему восстановлению, что является результатом физических или химических воздействий, при которых происходит восстановление химических связей благодаря наличию в составе синтезируемых соединений определенных функциональных групп. Обратимая реакция Дильса-Альдера между фрагментами фурана и малеимида является многообещающим методом для создания самовосстанавливающихся полимеров.

Список литературы:

1. Zhang W, Duchet J and Gérard J-F. Self-healable interfaces based on thermo-reversible Diels–Alder reactions in carbon fiber reinforced composites // Journal of colloid and interface science. **2014**, 430, 61-68
2. Tian Q, Yuan Y C, Rong M Z and Zhang M. Q. A thermally remendable epoxy resin. // Journal of Materials Chemistry. **2009**, 19, 1289-1296

Автор:

Плотников Д.Д.

Основной докладчик:

Захарова Д.В.

15 марта 2019

Синтез лигандов на основе амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты для получения комплексов с редкоземельными элементами

ЗОРИН Роман Андрееви

аспирант 1-го года

лаборатория **Физической химии полимеров**

Комплексы лантаноидов с гетероциклическими лигандами проявляют яркую люминесценцию, что позволяет использовать их во времяразрешенном иммунофлуоресцентном анализе. В данной работе были синтезированы двумя путями лиганды на основе замещенной 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (*рис. 1*), изучено комплексообразование полученных лигандов с солями европия, обнаружено образование комплексов состава LM и биядерных комплексов состава LM₂. Изучены спектры люминесценции полученных комплексов.

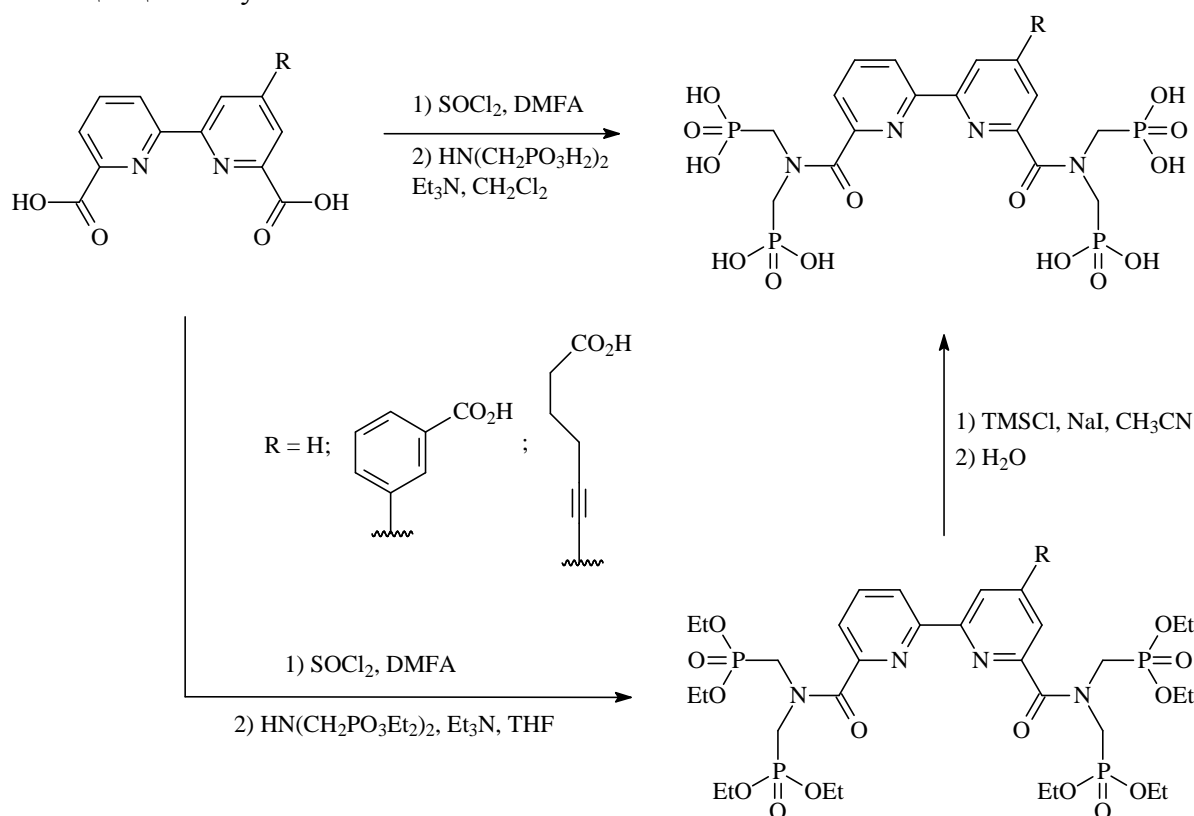


Рис. 1

Спектры люминесценции комплексов европия с полученными лигандами содержат характерные для иона европия максимумы, соответствующие переходам $^5D_0 - ^7F_1$ (592 нм) и $^5D_0 - ^7F_2$ (615 нм). Наблюдается пропорциональное уменьшение оптической плотности с уменьшением концентрации исследуемых растворов комплексов, что соответствует закону Бугера-Ламберта-Бера.

Автор:

Р.А. Зорин

Руководитель:

с.н.с., к.х.н., Н.Е. Борисова

01.03.2019

ОБОХ

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВО ВРЕМЯРАЗРЕШЕННОМ ИММУНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ

ДЛИН Егор Алексеевич

аспирант 1-го года

02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Зорина Романа Андреевича

На сегодняшний день, времяразрешённый анализ так называемой микросекундной флуоресценции комплексов лантанидов является перспективным и активно развивающимся аналитическим и биохимическим методом. Данный подход позволяет увеличить соотношение сигнал/шум (рис. 1) благодаря уменьшению вкладов автофлуоресценции образца, а также комбинационного рассеяния света [1]. Свободные ионы лантанидов обладают слабыми коэффициентами экстинкции, что делает их использование довольно затруднительным, особенно в случае исследования живых образцов. В связи с этим, более удачным способом является использование органических лигандов-сенситизаторов для возбуждения ионов редкоземельных элементов, а также для изоляции последних от кислородсодержащих компонентов биологической среды, которые сильно снижают люминесцентные свойства лантанидов [2].

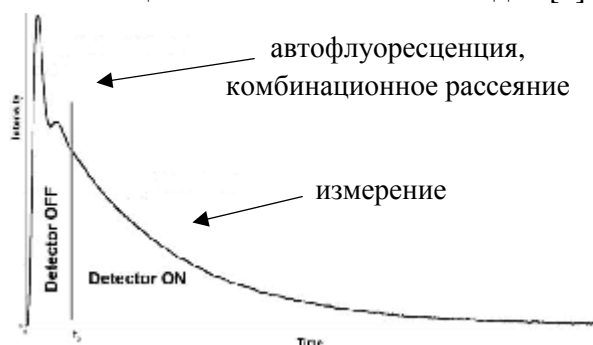


Рисунок 1. Схематичное изображение времяразрешенного иммунофлуоресцентного анализа

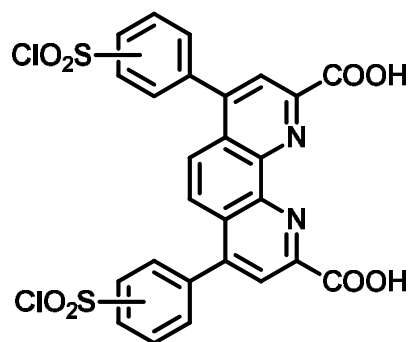


Рисунок 2. Структура ВСПДА

Одним из первых синтезированных сенситизаторов для ионов европия является 4,7-бис(хлоросульфанил)-1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислота (ВСПДА) (рис. 2). Данное соединение эффективно связывает ион лантанида, а также имеет сульфохлоридные группы, способные ковалентно связываться с биологическими макромолекулами, тем самым «помечая» их [3]. Таким образом, синтез лигандов-сенситизаторов, обладающих улучшенными свойствами возбуждения и изоляции ионов лантанидов, для дальнейшей люминесценции последних, может увеличить чувствительность и разрешение флуоресцентных методов анализа биологических образцов.

Список литературы:

1. G. Mariott, R.M. Clegg, D.J. Jovin, and T.M. Jovin. Time resolved imaging microscopy: phosphorescence and delayed fluorescence imaging. // *Biophys. J.* – 1991. – Vol. 61. – pp. 1374-1387.
2. P.R. Selvin. Principles and biophysical applications of lanthanide-based probes. // *Annu. Rev. Biophys. Biomembr.* – 2002 – V. 31. – pp. 275-302
3. A. Scorilas, A. Bjartell, H. Lilja. Streptavidin-polyvinylamine conjugates labeled with a europium chelate: applications in immunoassay, immunohistochemistry, and microarrays // *Clin. Chem.* – 2000. – Vol. 46. – pp. 1450-1455.

Автор:

Е.А. Длин

Основной докладчик:

Р.А. Зорин

13.03.2019

ОСОБЕННОСТИ ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЯ С РАЗНЫМИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ

ПОДЪЯЧЕВА Евгения Сергеевна

аспирант 2-го года

группа **Эффективного катализа**

Восстановительное аминирование формально является частным случаем восстановительного деоксигенирования, так как связь C=O в карбонильном соединении разрывается, и вместо нее образуется связь C-N. Доступными восстановительными агентами для этого процесса являются NaBH_4 , NaBH_3CN и $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$, H_2/Pd . CO/Rh является одной из перспективных восстановительных систем. В нашей работе, во-первых, мы проверили, возможно, ли создать универсальную методику для каждого из пяти восстановителей, и синтезировать с ее помощью репрезентативный ряд продуктов восстановительного аминирования. Во-вторых, изучили особенности совместимости функциональных групп, способных к восстановлению в разных условиях. И, в-третьих, оценили эффективность и экологичность описанных методов с точки зрения принципов «зеленой химии». Среди существующих экологических показателей мы выбрали параметр «Эффективность реакционной массы» (RME – Reaction Mass Efficiency), который учитывает атомную экономичность, выход химической реакции и стехиометрию. Молярные массы исходных веществ A, B, C умножаются на коэффициенты k_1 , k_2 , k_3 , которые показывают молярное соотношение реагентов, молярная масса продукта умножается на выход (%) (D), и параметр RME рассчитывается из следующего соотношения:

$$RME = \frac{D}{A \times k_1 + B \times k_2 + C \times k_3} (\%)$$

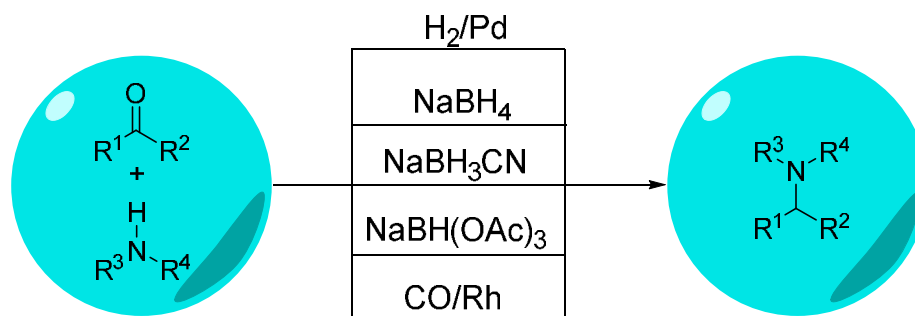


Схема 1. Восстановительное аминирование с использованием разных восстановительных агентов

Исследование возможности проведения тандемных процессов стало важной частью дальнейшей работы. Применение CO или $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в качестве восстановительных агентов открывает путь к синтезу важных предшественников биологически активных соединений из одних и тех же исходных веществ.

Автор
Руководитель

Е.С. Подъячева
с.н.с., к.х.н. Д.А. Чусов
1.03.2019

ОБОХ

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ПРИМЕНЕНИЕ В МЕДИЦИНЕ АЛКАЛОИДОВ НА ОСНОВЕ ХИНАЗОЛИНА

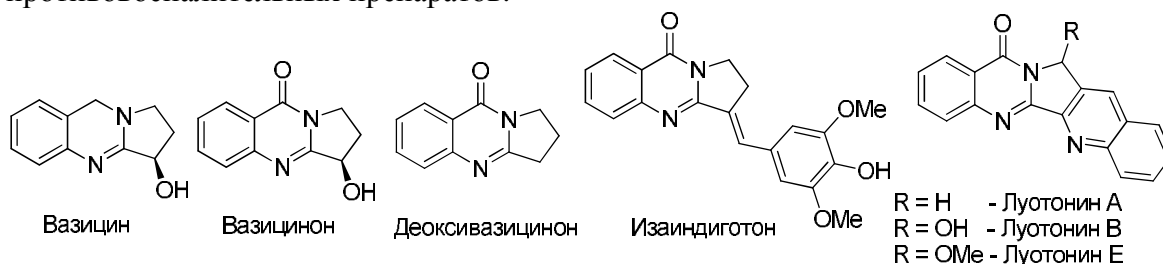
ЗОРИН Роман Андреевич

аспирант 1-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Подъячевой Евгении Сергеевны

Хиназолины и их производные имеют широкий спектр биологической активности, выраженной в обезболивающих, спазмолитических, антибактериальных и других эффектах [1]. Одни из первых выделенных хиназолиновых алкалоидов, вазидин и вазидинон, обладают бронхолитическим действием [2]. Деоксивазидинон, выделенный из растений вида *Peganum harmala*, обладает противомикробным, противовоспалительным и антидепрессивным действием [3]. Такое многообразие свойств привлекло внимание фармакологической индустрии к хиназолиновым алкалоидам и их производным. Было обнаружено, что изаиндиготон, выделенный из *Isatica indigotica*, и его производные выступают в качестве антиоксидантов в воспалительных процессах и ингибируют фермент 5-липоксигеназу и продуцирование медиатора воспаления лейкотриена В₄ [4], таким образом, изаиндиготон является хорошей основой для создания эффективных противовоспалительных препаратов.



Алкалоид Луотонин А, содержащийся в *Peganum nigellastrum*, является стабилизатором комплекса ДНК и фермента топоизомеразы I [5], что подавляет процессы репликации и транскрипции в клетке, и тем самым ведёт к её гибели. Это свойство позволяет разрабатывать на основе Луотонина А противоопухолевые препараты, в частности, его модификации Луотонин В и Е.

Список литературы:

1. S.B. Mshaske, N.P. Argade. The chemistry of recently isolated naturally occurring quinazolinone alkaloids // *Tetrahedron*. — 2006. — vol. 62. — pp. 9787-9826
2. D.R. Mehta, J.S. Naravane, R.M. Desai. Vasicinone. A Bronchodilator Principle from *Adhatoda Vasic Nees* (N. *O.* Acanthaceae) // *J. Org. Chem.* — 1963. — vol. 28 (2). — pp. 445-448
3. A. Al-Shamma, S. Drake, D.L. Flynn. Antimicrobial agents from higher plants. Antimicrobial agents from *Peganum harmala* seeds // *J. Nat. Prod.* — 1981. — vol. 44. — pp. 745-747
4. P. Molina, A. Tárraga, A. Gonzalez-Tejero. Inhibition of Leukocyte Functions by the Alkaloid Isaindigotone from *Isatis indigotica* and Some New Synthetic Derivatives // *J. Nat. Prod.* — 2001. — vol. 64. — pp. 1297-1300
5. A. Cagir, S.H. Jones, R. Gao. Luotonin A. A Naturally Occurring Human DNA Topoisomerase I Poison // *J. Am. Chem. Soc.* — 2003. — vol. 125. — pp. 13628-13629

Автор:

Р.А. Зорин

Основной докладчик:

Е.С. Подъячева
15.03.2019

МЕТАЛЛОСодержащие КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ЦЕЛЛЮЛОЗЫ: НОВЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРУКТУРА И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

РУБИНА *Маргарита Сергеевна*
соискатель

Группа металлосодержащих гибридных материалов

Включение наночастиц (НЧ) биоактивных металлов (Cu, Ag, Au) в биополимерную матрицу придает новые функциональные свойства полученным материалам, а в сочетании с природным происхождением полимеров и биологической активностью делает их востребованными для широкого круга применений.

Целью данной работы являлась разработка нового синтетического подхода для получения металлосодержащих нанокомпозитов на основе хитозана и целлюлозы, исследование структуры полученных материалов и возможности их применения.

Эффективным методом получения металлических наночастиц переходных металлов и создания композитных материалов их содержащих является метод металлопарового синтеза



Рис. 1. Схема установки металлопарового синтеза

(МПС). Метод основан на взаимодействии чрезвычайно реакционноспособных «атомарных металлов», получаемых испарением в высоком вакууме (10^{-4} - 10^{-6} мм.рт.ст.), с органическими реагентами в процессе их совместной конденсации на охлаждаемых жидким азотом стенках реактора (рис.1). При пропитке продуктами криосинтеза подложек различной природы возможно получение металлокомпозитных функциональных материалов. Общая схема получения металлосодержащих композитов изображена на рис. 2 и состоит из двух основных этапов: получение органозоля металла методом МПС, нанесение полученного органозоля на биополимерную подложку (пропитка) и удаление растворителя. При варьировании в

широком диапазоне мольного соотношения металл/органический растворитель (1:500 – 1:3000), типа металла (Cu, Ag, Au) и органического реагента (изопропанол, ацетон, триэтиламин, толуол), а также природы подложки впервые были получены металлосодержащие композиты на основе хитозана, целлюлозы и коллаген-хитозанового материала с весовым содержанием металла 0,23–5,20 %.

Структура полученных композитов и состояние металла в них изучены методами порошковой рентгеновской дифракции, рентгеноабсорбционного анализа (XANES/EXAFS), фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии (РФЭС) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Показано, что модифицирование биополимерных подложек органозолями металлов не приводит к значительному изменению их структуры. Продемонстрировано, что такие параметры МПС как природа органического растворителя, а также мольное соотношение металл/растворитель оказывают существенное влияние на состав и структуру металлических НЧ. Изучено влияние природы подложки, площади ее поверхности и концентрации металла на стабилизацию НЧ в полимерной матрице. Средний размер кристаллитов, определенный из широкоугольных рефлексов 111/331/420 согласно формуле Селякова-Шерера, в полученных композитах составил 7–12 нм (для НЧ Au) и 10–25 нм (для НЧ Ag). Размер НЧ Cu в композитах на основе хитозана согласно ПЭМ составляет 2–3 нм. Согласно спектральным данным РФЭС в случае Ag- и Au-содержащих композитов регистрируются пики с энергиями связи близкими к таковым в металлической фольге, что указывает на присутствие в поверхностном слое нульвалентного металла.

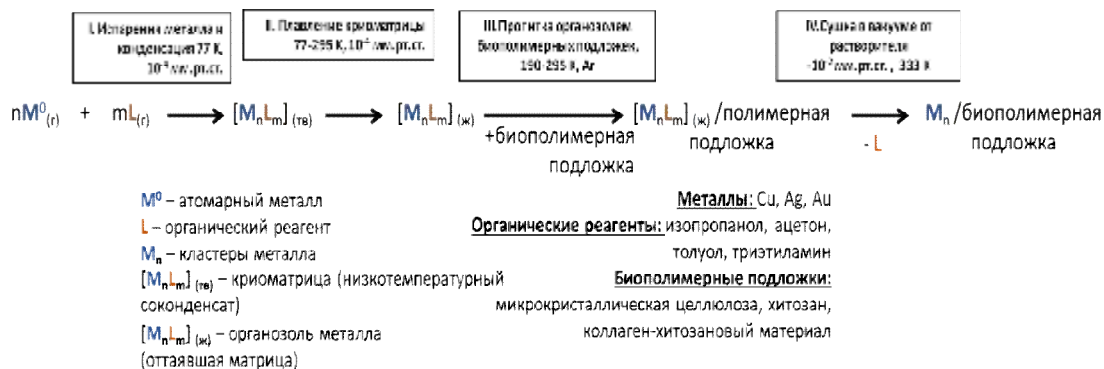


Рис. 2. Схема получения металлсодержащих композитов

В то время как для Cu-содержащих композитов на основе хитозана зарегистрированы сателитные пики с энергиями связи около 943 и 963 эВ, указывающие на окисленное состояние меди. Концентрации окисленного состояния меди на поверхности, определенные из величин относительной интенсивности пиков, составляют для Cu^{2+} 4,8–10,7 %, для Cu^{+1} 3,6–5,5%. Одинаковая форма и энергетическое положение спектров тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей вблизи Ag-K и Au-L₃ краев указывает на состояние атомов серебра и золота в композитах, подобное таковым в объемной металлической фазе, то есть процент поверхностных атомов, который сильно взаимодействуют с матрицей, очень низкий.

Большое внимание в работе уделяется возможностям применения полученных материалов. В частности, продемонстрирована перспективность использования металлсодержащих композитов, полученных с помощью МПС, в сельском хозяйстве, на примере исследования фунгицидной активности Cu-содержащих композитов хитозана. Подтверждена *in vitro* высокая активность против патогенных грибов растений двух видов *Rhizoctonia Solani* и *Sclerotium Rolfsii*.

Из Ag- и Au-содержащих порошков целлюлозы получены высокопористые композитные материалы с удельной поверхностью 40–220 м²/г. Изучена динамика изменения размера НЧ на стадиях формирования пористой структуры и их влияние на морфологию композита. Показано, что наличие металлических НЧ не оказывает существенного влияния на морфологию материалов. Установлено, что в процессе обработки целлюлозы металл не окисляется и находится в пористом композите в металлическом состоянии как в объеме материала, так и на поверхности.

Комбинацией метода МПС и импрегнацией в среде сверхкритического диоксида углерода получен коллаген-хитозановый материал, содержащий НЧ Ag и ибупрофен. Изучена кинетика процесса высвобождения лекарственного препарата в фосфатный буфер. Показано, что присутствие НЧ Ag не меняет механизма диффузии ибупрофена.

Публикации:

1. Vasil'kov A.Yu, **Rubina M.S.**, Gallyamova A.A., Naumkin A.V., Buzin M.I., Murav'eva G.P. Mesoporic material from microcrystalline cellulose with gold nanoparticles: a new approach to metal-carrying polysaccharides // Mend. Commun. – 2015. – V. 25. – P. 358-360.
2. **Margarita S. Rubina**, Alexander Yu. Vasil'kov, Alexander V. Naumkin, Eleonora V. Shtykova, Sergey S. Abramchuk, Mousa A. Alghuthaymi, Kamel A. Abd-Elsalam. Synthesis and characterization of chitosan-cooper nanocomposites and their fungicidal activity against two sclerotia-forming plant pathogenic fungi // J. Nanostruct. Chem. – 2017. – V. 7. – P. 249-258.
3. **Rubina M.S.**, Kamitov E.E., Zubavichus Y.V., Peters G.S., Naumkin A.V., Suzer S., Vasil'kov A.Yu. Collagen-chitosan scaffold modifying with Au and Ag nanoparticles: synthesis, structure and properties // Appl. Surf. Sci. – 2016. – V. 366. – P. 365-371.
4. Васильков А.Ю., **Рубина М.С.**, Наумкин А.В., Зубавичус Я.В., Белякова О. А., Максимов Ю.В., Имшенник В.К. Металлсодержащие системы на основе хитозана и коллаген-хитозанового композита // Изв. Ак. Н. Сер. Хим. – 2015. – № 7.– P. 1663-1670.

Руководитель: _____

к.х.н. Васильков А.Ю.

Автор: _____

Рубина М.С.

01.03.2019

ИЗУЧЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ОРГАНИЗАЦИИ И ШАПЕРОННОЙ АКТИВНОСТИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

СИДОРСКИЙ Егор Владимирович
аспирант 2-го года
лаборатория Гетероцепных полимеров

Поиск агентов, предотвращающих агрегацию белков, является одной из важных задач современной биохимии. Изучение потенциальных шаперонных агентов важно для установления механизма подавления агрегации белковых молекул. Исследована пептидно-белковая компонента супрамолекулярной структуры (АСК-53), полученной из межклеточного пространства ткани склеры. Методом КД-спектроскопии и динамического светорассеяния изучено влияние величины рН среды на пространственную организацию АСК-53 на уровне третичной и вторичной структуры. Установлено, что АСК-53 проявляет свойства шаперона – ингибитора ДТТ-индуцированной агрегации альбумина (**рис. 1**) и лизоцима (**рис. 2**) с IC_{50} (концентрацией полумаксимального ингибирования) 3.48 нМ и 22.72 нМ, соответственно. Установлено, что добавление АСК-53 в присутствии ДТТ предотвращает разворачивание α -спиралей молекул альбумина и лизоцима и трансформации их в β -структурированное состояние, что является предвестником агрегации белков.

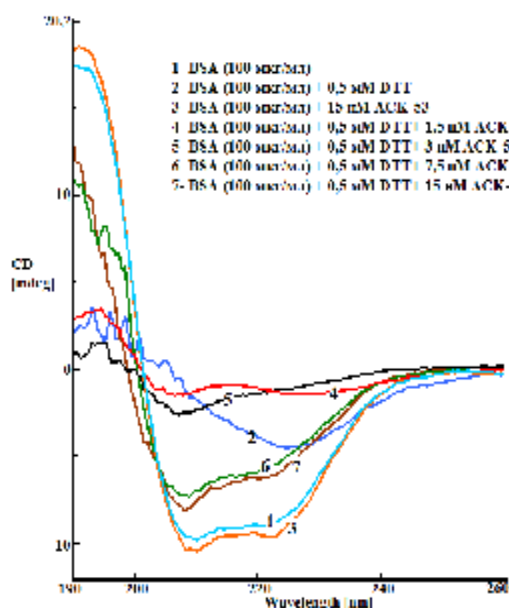


Рис. 1. Влияние АСК-53 на вторичную структуру БСА (100 мкг/мл)

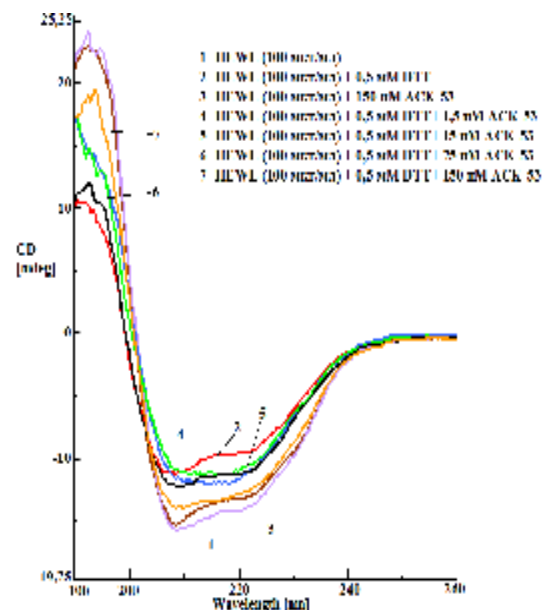


Рис. 2. Влияние АСК-53 на вторичную структуру лизоцима. (100 мкг/мл)

Список публикаций:

- [1] Сидорский Е.В., Ильина А.П., Краснов М.С., Ямскова В.П., Буряк А.К., Ямсков И.А. *Прикладная биохимия и микробиология*, **2018**, Т. 54, № 1, С. 82–88.
- [2] Ильина А.П., Сидорский Е.В., Елистратов П.А., Чекова В.М., Ямскова В.П., Ямсков И.А. *Прикладная биохимия и микробиология*, **2019**, (в печати).

Автор: _____

Е. В. Сидорский

Руководитель: _____

к.х.н. А. П. Ильина

01.03.2019

ОБОХ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРУГОВОГО ДИХРОИЗМА В ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИИ БИОПОЛИМЕРОВ БЕЛКОВОЙ ПРИРОДЫ

ВОРОЖЕЙКИНА *Алеся Витальевна*

студент 1-го курса магистратуры РТУ МИРЭА

02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»

Содоклад к работе Сидорского Егора Владимировича

Метод КД-спектроскопии основан на анизотропии оптически активных молекул, при пропускании света, поляризованного по правому или левому кругу. Данный эффект открыт Э. Коттоном в 1911 году. Количественной мерой кругового дихроизма служит разность величин поглощения право- и лево-поляризованного по кругу света (или коэффициентов поглощения) на единицу длины среды и на единицу концентрации оптически активной компоненты [1].

КД-спектроскопия используется в основном для конформационного анализа оптически активных соединений. С помощью данного метода можно дифференцировать вклады полос поглощения различных изомеров в суммарную оптическую активность исследуемого образца. Этот метод может использоваться для анализа смесей оптических изомеров биологически активных веществ, для контроля качества лекарственных средств. КД-спектроскопия высокочувствительный метод (вплоть до анализа десятков микрограммов образца) [2].

Из КД-спектров можно получить дополнительную информацию о структуре белка, благодаря наличию хромофорных групп. В дальней УФ-области (180-240 нм), которая соответствует поглощению пептидной связи, анализируя спектр КД можно определить процентное содержание α -спиралей и β -листов. КД-спектр в ближней УФ-области (260-320 нм) отражает ориентацию и положение боковых цепей ароматических аминокислот и, таким образом, дает информацию о третичной структуре белка (Рис. 1) [3].

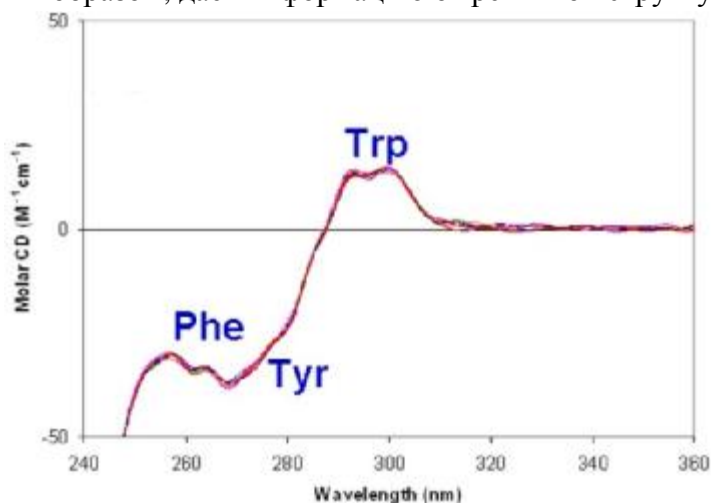


Рис. 1

Кроме того, методом КД-спектроскопией исследуют конформацию белковых молекул и изменение их вторичной структуры под воздействием различных внешних воздействий (рН среды, температуры, денатурирующих агентов) и при взаимодействии с различными лигандами.

Список литературы:

- [1] Berova N., Nakanishi K., Woody R.W. // *Circular Dichroism: Principles and Applications*, 2nd edR, Wiley: New York. – 2000. – 877 pp.
- [2] Kelly S.M., Price N.C. // *Current Protein and Peptide Science*. – 2000. – Vol. 1. – P. 349-384.
- [3] Kelly S.M., Jess T.J., Price N.C. // *Biochimica et Biophysica Acta*. – 2005. – Vol. 1751. – P. 119-139.

Автор: _____

А.В. Ворожейкина 15.03.19

Основной докладчик: _____

Е. В. Сидорский 15.03.19

СИНТЕЗ БИССТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ (FRET) В КОМПЛЕКСНЫХ СИСТЕМАХ НА ИХ ОСНОВЕ

УСТИМОВА Мария Алексеевна

аспирант 1-го года

лаборатория **Фотоактивных супрамолекулярных систем**

Стириловые красители один из наиболее широко используемых классов красителей. Благодаря своей способности взаимодействовать с ДНК они являются перспективным классом для разработки терапевтических средств и флуоресцентных маркеров. Поэтому целью настоящего диссертационного исследования является синтез бисстириловых красителей и изучение их взаимодействия с ДНК.

В последнее время всё чаще при объяснении механизмов, протекающих в биологических объектах, используется флуоресцентный резонансный перенос энергии (FRET). Наличие FRET в органических красителях помогает избежать ошибок в спектрах флуоресценции, связанных с эффектами самотушения и обратного рассеяния. Таким образом, задачей 1-го года исследований являлся синтез бисстириловых красителей, в которых протекает FRET, и изучение процесса переноса энергии.

С этой целью были предложены пути синтеза двух типов несимметричных бисстириловых красителей, содержащих в своей структуре два различных хромофорных фрагмента, один из которых является донором энергии, а второй – акцептором. (Схема 1). Первый тип содержит в структуре два краун-эфира различной селективности, который может использоваться для детекции биогенных катионов металлов. Во втором типе краун-эфирные фрагменты отсутствуют, такие структуры могут использоваться для исследований взаимодействия с ДНК.

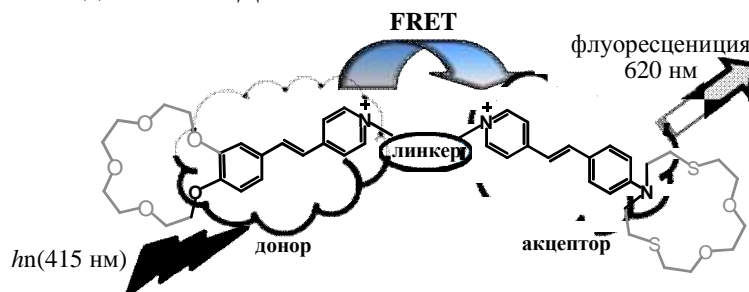


Схема 1

Методами оптической спектроскопии исследовалось комплексообразование краунсодержащего бисстирилового красителя с различными катионами металлов, а также влияние данного процесса на протекание фотоиндуцированного переноса энергии в красителе. Были рассчитаны константы устойчивости и квантовые выходы флуоресценции комплексов. Таким образом, было показано, что с помощью бисстирилового красителя такой структуры возможно распознавание катионов металлов различной природы.

В будущем также планируется исследование взаимодействия бисстириловых красителей второго типа с ДНК и изучение влияния комплексообразования на процесс переноса энергии.

Список публикаций

1. Устимова М. А., Лебедева А. Ю., Федорова О. А. Синтез новых бисстириловых красителей // *Успехи в химии и химической технологии*. — 2017. — Т. 31. — С. 72–74.
2. Ustimova M. A., Lebedeva A. Y., Fedorov Y. V. et al. FRET-based metal ion sensing by crown-containing bisstyryl dye // *New Journal of Chemistry*. — 2018. — Vol. 42. — P. 7908–7913.

Автор:

Руководители:

Устимова М.А.
проф., д.х.н. Федорова О.А.
д.х.н. Федоров Ю.В.
01.03.2019

ОБОХ

ПРОЦЕСС ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В МОЛЕКУЛАХ КРАСИТЕЛЕЙ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Сидорский Егор Владимирович

Аспирант 2-го года обучения

02.00.06 Высокомолекулярные соединения

Содоклад к работе Устимовой Марии Алексеевны

Одним из основных механизмов процесса переноса энергии является резонансный перенос энергии по Фёрстеру (FRET – Förster Resonance Energy Transfer). При возбуждении донора энергии в результате кулоновского взаимодействия между диполями происходит безызлучательный перенос энергии на акцептор (Схема 1). Для реализации резонансного переноса энергии по Фёрстеру требуется выполнение ряда условий: расстояние между донором и акцептором должно находиться в диапазоне 10-100 Å; наличие перекрытия спектра флуоресценции донора энергии со спектром поглощения акцептора энергии, а также необходимо взаимное соответствие их электронно-колебательных уровней. Вместе с тем, очень важную роль играет взаимная ориентация хромофоров, а именно, двугранный угол между молекулами донора и акцептора энергии. Таким образом, при неблагоприятной пространственной ориентации взаимодействующих хромофоров перенос энергии не может быть реализован, даже при соблюдении остальных условий. Зависимость флуоресцентного переноса энергии от всех перечисленных факторов обеспечивает значительные возможности использования метода для биохимических исследований [1].

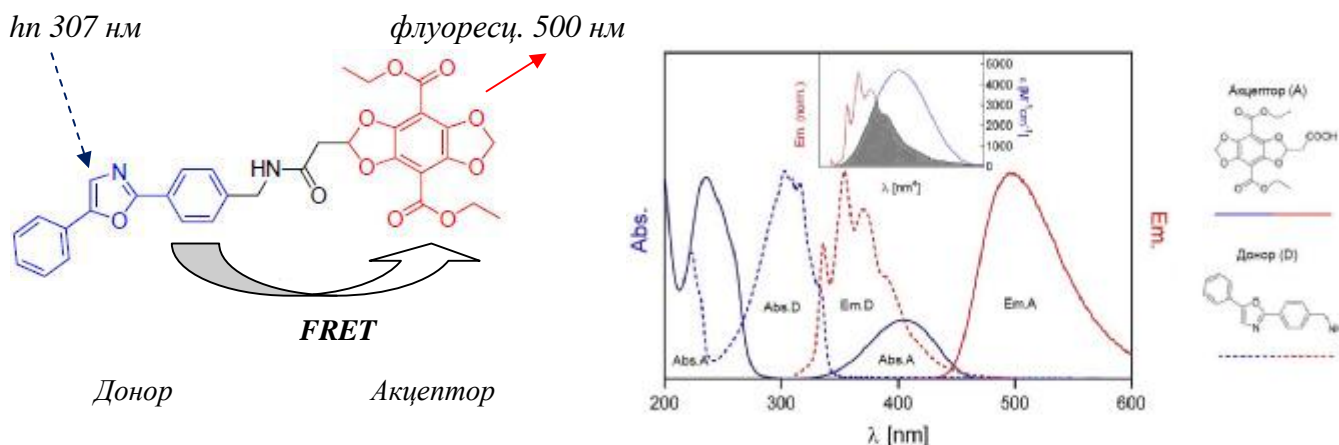


Схема 1

Эффективный перенос энергии обладает огромным значением в биологии. С помощью данного метода изучаются различные биологические процессы [2]. Соединения, в которых протекает FRET, используются в качестве флуоресцентных индикаторов в изучении механизма и кинетики

потенциала белков и гнк [3].

Список литературы:

1. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир. – 1986. – С. 306.
2. Zhuang, X., Bartley, L. E., Babcock, H. P., Russel, R., Ha, T., Herschlag, D., Chu, S. // *Science*. – 2000. – Vol. 288. – P. 2048.
3. Klostermeier D., Sears P., Wong C. H., Millar D. P., Williamson J. R. // *Nucleic Acids Res.* - 2004. – Vol. 32. - P. 2707.

Автор: _____

Сидорский Е. В. 15.03.2019

Основной докладчик: _____

Устимова М.А. 15.03.2019

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИДИРОВАНИЕ БЕЗ ВНЕШНЕГО ИСТОЧНИКА ВОДОРОДА

ЦЫГАНКОВ Алексей Анатольевич
аспирант 1-го года
группа **Эффективного катализа**

Разработка новых селективных и эффективных методов является важной задачей в современной органической химии. В нашей группе разрабатываются новые подходы к восстановительным присоединениям различных нуклеофилов к карбонильной группе с использованием монооксида углерода или его эквивалентов в качестве восстановителя (Схема 1).



Схема 1

Преимуществом данного подхода является отсутствие внешнего источника водорода, что обеспечивает уникальную селективность для данных процессов, поскольку различные функциональные группы чувствительные к гидрированию сохраняются в данных условиях. Другими преимуществами подхода являются: во-первых, образование минимального количества отходов по сравнению с многими другими селективными восстановителями, такими как NaBH_3CN , $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$, эфир Ганча и пр., а во-вторых, низкая себестоимость монооксида углерода, так как он является крупнотоннажным побочным продуктом в производстве стали.

Разработка новых методов создания амидной связи имеет важное значение ввиду растущего интереса в биокатализе и биологических свойств псевдопептидов. Поэтому целью данного исследования стала разработка метода восстановительного присоединения амидов к карбонильной группе (Схема 2).

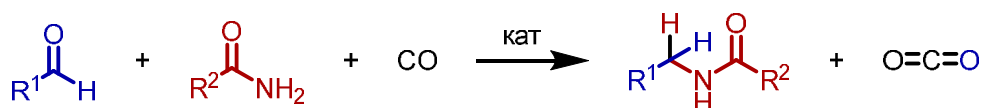


Схема 2

В промышленности гетерогенные катализаторы более предпочтительны по сравнению с гомогенными, ввиду сравнительной легкости отделения этих катализаторов от реакционной массы и повторного их использования. Поэтому в отчетный период было решено изучить активность различных гетерогенных катализаторов на основе родия и рутения в реакции восстановительного амидирования.

В результате был выявлен наиболее активный катализатор, проведена оптимизация условий и изучена субстратная специфичность для данной реакции.

Автор

А.А. Цыганков

Руководитель

с.н.с., к.х.н. Д.А. Чусов

01.03.2019

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОБРАЗОВАНИЯ АМИДОВ

АНДРЕЕВ Максим Владимирович

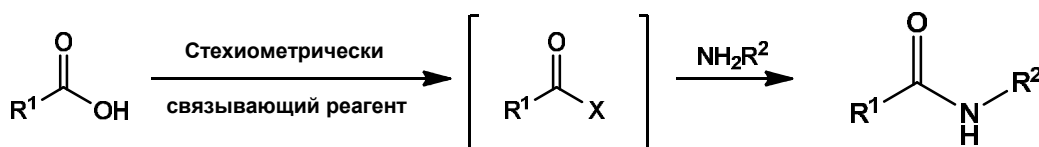
аспирант 3-го года

02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Цыганкова Алексея Анатольевича

Амидные связи как основа белков не только играют решающую роль в жизни, но также присутствуют в большом количестве фармакологически активных соединений и материалов (таких как нейлон, гидрогели, искусственный шелк, нанесенные катализаторы и матрицы для роста клеток). Согласно опросу 2006 года, амидная связь была обнаружена у 2/3 кандидатов в лекарственные средства[1] и присутствует в 25% всех препаратов, имеющихся в настоящее время на рынке[2]. Кроме того, реакции ацилирования аминов представляют собой 16% встречаемости, наиболее часто используемая реакция при синтезе фармацевтических препаратов[3].

Наиболее простой способ получения амидов – прямая конденсация карбоновых кислот и аминов, требует достаточно жестких условий проведения реакции ($T > 100^\circ\text{C}$), а следовательно, имеет ограниченное применение. Удобным способом синтеза амидов является пред- или *in situ* -активация ОН группы в хорошую уходящую группу в присутствии стехиометрически связывающих реагентов. Однако, несмотря на доказанную эффективность данного подхода в синтезе пептидов, данный метод приводит к образованию стехиометрического количества отходов, что не соответствует концепции «эффективной экономии атомов».



На круглом столе 2007 года посвященном ключевым направлениям зеленой химии в качестве приоритетной области для органической химии было выбрано[4] «образование амидов, избегая реагентов с плохой атомной экономией».

Одним из альтернативных способов синтеза амидов является окислительное амидирование карбонильных соединений и спиртов, ставшее за последние десять лет удобным методом синтеза амидов[5]. Единственным побочным продуктом данной реакции является водород, что делает данный метод значительно более эффективным по сравнению с классическим. Помимо этого, с точки зрения синтеза производных амидов представляет собой интерес *N*-алкилирование амидов[6].

Таким образом, поиск новых «неклассических» путей синтеза амидов поспособствует появлению экономически более выгодных промышленных процессов с меньшим ущербом для окружающей среды.

Список литературы:

1. Carey, J. S.; Laffan, D.; Thomson, C.; Williams, M. T. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2337–2347.
2. Ghose, A. K.; Viswanadhan, V. N.; Wendoloski, J. J. *J. Comb. Chem.* **1999**, *1*, 55–68.
3. Roughley, S. D.; Jordan, A. M. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 3451–3479.
4. Constable, D. J. C.; Dunn, P. J.; Hayler, J. D.; Humphrey, G. R.; Leazer, J. L., Jr.; Linderman, R. J.; Lorenz, K.; Manley, J.; Pearlman, B. A.; Wells, A.; Zaks, A.; Zhang, T. Y. *Green Chem.* **2007**, *9*, 411–420.
5. Chen, C; Hong, S.-H. *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, *9*, 20–26.
6. Dai, X.; Shi, F. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, *17*, 2044–2054

Автор:

М.В.Андреев

Основной докладчик:

А.А.Цыганков

15.03.19

Секция
«Физическая химия»

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ЖИДКИХ ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ВОЛОДИН Александр Дмитриевич

Аспирант 2-го года обучения

Лаборатория рентгеноструктурных исследований №201

Установление структуры соединения с помощью монокристаллической рентгеновской дифракции является одним из наиболее достоверных и часто используемых методов установления строения вещества. Данный метод имеет ряд ограничений, которые не позволяют использовать его повсеместно, в частности, метод требует наличия качественного монокристалла. Это ограничение удается обойти, если проводить кристаллизацию/перекристаллизацию образца прямо в дифрактометре (*in situ*). Это становится особенно полезно, если необходимо установить строение вещества, которое является жидкостью при комнатной температуре.

Для этих целей ранее нами уже была собрана установка для кристаллизации *in situ*. С ее помощью уже было установлено строение кристаллических фаз (от 100К до $T_{пл}$) ряда органосиланов, силоксанов и одного германийорганического соединения. Соединения представлены на рисунке 1.

За отчетный период было установлено строение и изучен характер межмолекулярных взаимодействий двух кремнийорганических соединений. Первое соединение (Me_3SiCF_2Br , рисунок 2а), производное реактива Руперта-Пракаша, является «строительным блоком» в органическом синтезе, синтетическим аналогом дифторкарбена, которое можно использовать в синтезе биологически-активных соединений. Длины связей в данном соединении были сравнены с соответствующими связями в соединениях, содержащих группу $Si-CF_2X$ ($X = Halogen$) или группу CF_2Br . Второе соединение ($[Si(OMe)_3]_2$, рисунок 2б) является удобным реагентом для получения соединений, чаще силоксанов, со связью $Si-Si$, а также для проведения фотолитографии. Кристаллических аналогов с подобной дисилоксановой группой (Si_2O_6) в литературе нашлось всего два, поэтому было проведено сравнение со всеми кристаллизованными соединениями, содержащим связь $Si-Si$.

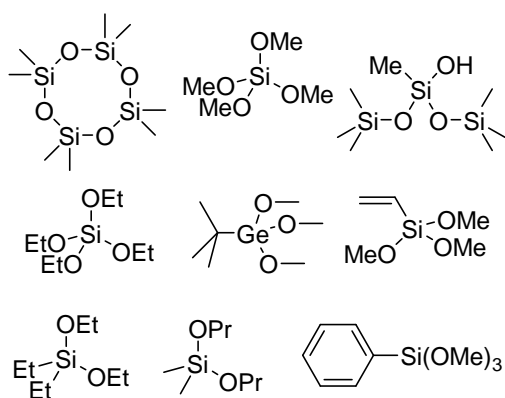


Рисунок 1

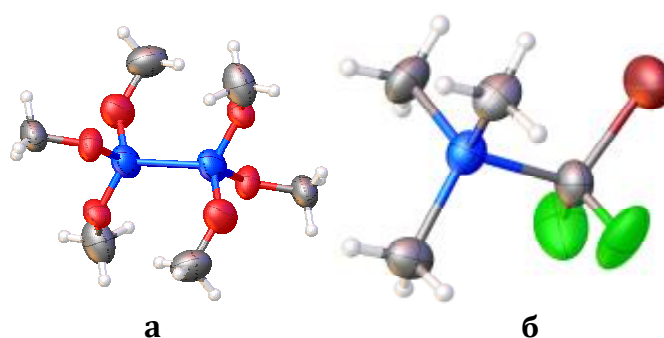


Рисунок 2

Автор

А.Д. Володин

Руководитель

А.А. Корлюков

01.03.2019

ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВ ИЛИ, КАК И ПОЧЕМУ РАСТУТ КРИСТАЛЛЫ

АКАТЬЕВ Николай Владимирович

аспирант 3-го года

02.00.03 «Органическая химия»

Содоклад к работе Володина Александра Дмитриевича

Кристаллизация любого вещества состоит из двух одновременно протекающих процессов: зарождения центров кристаллизации и роста из них кристаллитов. Это может происходить при переходе из жидкой фазы в твердую (из раствора или расплава), из газообразной фазы в твердую (возгонка) или при переходе из одной твердой фазы в другую[1].

Одной из движущих сил любого типа кристаллизации является разный характер изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) двух состояний в зависимости от внешних условий. Наиболее устойчивым в данных условиях будет состояние с наименьшей величиной ΔG . Для твердого и жидкого состояния (рис.1), при температурах выше равновесной температуры плавления (T_0) меньшей свободной энергией обладает жидкая фаза, а ниже этой температуры - твердая фаза. При температуре T_0 обе фазы могут существовать одновременно. Но, для начала кристаллизации необходимо, чтобы этот процесс был не только термодинамически, но и кинетически выгоден, что возможно только при охлаждении жидкости ниже T_0 , т.к. необходимо затратить энергию на создание зародыша кристаллической фазы[2].

Поскольку расплав обладает большей внутренней энергией (нет дальнего порядка), чем кристалл со структурой дальнего порядка, при кристаллизации выделяется теплота (т.н. теплота кристаллизации), которая отводится через границу раздела твердой и жидкой фаз в более холодное твердое тело[3].

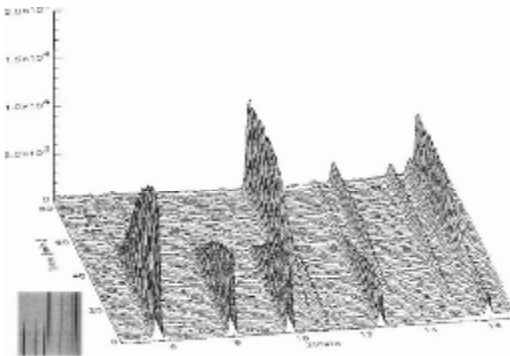


Рис. 2 Изменение рентгеновской дифракции во времени при конверсии цеолита Li/Na-LTA в цеолит Li-A(BW) при 200°C

выделены для анализа *ex situ*.

Список литературы:

1. Багдасаров Х. С. Современная кристаллография. (в 4-х томах). «Наука», 1980 г.
2. Ю.В. Ворошилов, В.И. Павлишин Основы кристаллографии и кристаллохимии. - К. КНТ, 2011. - 568 с.
3. Ferreira S. Advanced Topics on Crystal Growth (ISBN: 978-953-51-1010-1), 2013
4. Boese R. Z.Kristallogr. **2014**, 229(9), 595-601.

Автор:

Н.В.Акатьев

Основной докладчик:

А.Д.Володин
15.03.2019

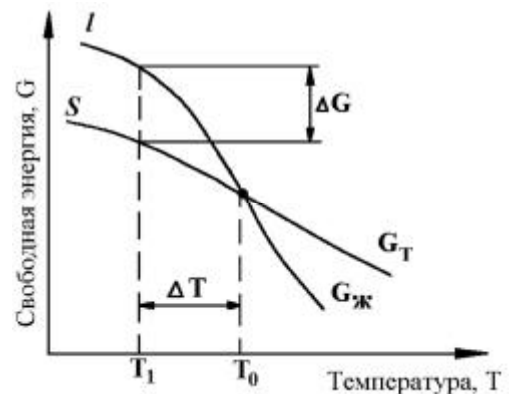


Рис. 1 Зависимость свободной энергии ΔG от температуры для твердой – S и жидкой – L фаз

Кристаллизация *in situ*, осуществляемая непосредственно в дифрактометре, представляет собой кристаллизацию вещества из расплава. Основное назначение этих методов - установление структур веществ с низкими температурами плавления. Так в разное время были определены структуры циклогексана, фторанилинов, хлорбензола, уксусного ангидрида и ряда сокристаллов ацетилена и широким спектром органических веществ[4]. Так же методы *in situ* позволяют наблюдать твердые формы как функцию времени при полиморфных переходах (рис.2), непосредственно в условиях, в которых происходит преобразование, что позволяет установить наличие промежуточных фаз, нестабильных в стандартных условиях, которые никогда не могут быть

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СЛОИСТОГО СОЕДИНЕНИЯ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА С КАТИОНАМИ ЭТИЛЕНДИАММОНИЯ

ГОЛОВЕШКИН Александр Сергеевич

Аспирант 3-го года

Лаборатория рентгеноструктурных исследований

Гетерослоистые соединения, состоящие из чередующихся отрицательно заряженных монослоев дисульфида молибдена $(\text{MoS}_2)^{x-}$ и гостевых слоев органических катионов, проявляют уникальные заряд-транспортные и каталитические свойства, что обусловлено присутствием метастабильной в обычных условиях структурной модификации 1Т- MoS_2 , которая стабилизируется в этих соединениях. Ранее нами были изучены соединения MoS_2 с катионами, содержащими алкильные фрагменты или комбинацию алкильных и ароматических фрагментов (например, R_4N^+ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) [1], Me_3PhN^+ [2], 1-бутил-3-метилимидазолий [3]) и рассмотрен вклад соответствующих взаимодействий в общую энергию взаимодействия катионов с сульфидными слоями. На примере серии соединений с аминафталинами мы также продемонстрировали подход к определению энергии когезии слоев в подобных системах с использованием расчетов энергетических характеристик соединений и их «расслоенных» моделей [4].

На данном этапе представляло интерес рассмотреть влияние на структуру и стабилизацию слоистых соединений MoS_2 водородных связей между этими слоями и внедренными катионами, а также использовать структурное моделирование как для определения энергии когезии, так и для прогнозирования устойчивости таких систем в различных условиях. Для достижения этих целей было определено атомное строение и рассчитаны энергии невалентных взаимодействий в новом гетерослоистом соединении MoS_2 с протонированными молекулами этилендиамина (EDA). Согласно полученным результатам, значительный вклад (80%) в общую энергию специфических взаимодействий катион- MoS_2 вносят водородные $\text{NH}\dots\text{S}$ связи катиона EDAH^{2+} с сульфидными слоями. С помощью расчетов энергетических характеристик «депротонированных» моделей соединения была также проведена оценка возможности изменения зарядового состояния слоев MoS_2 и катиона в результате реакции депротонирования катиона с участием и без участия кислорода в следующей последовательности превращений:



Показано, что в отсутствие кислорода все стадии данного процесса энергетически невыгодны, тогда как в реакции с его участием возможно частичное снятие заряда с сульфидного макроаниона с образованием $(\text{EDAH}^+)_{1/6}(\text{MoS}_2)^{1/6-}$ [5].

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] Головешкин А.С., Бушмаринов И.С., Корлюков А.А., Лененко Н.Д., Голубь А.С., Еременко И.Л. // *Журн. Неорг. Хим.*, **2017**, 62(6), 743-750
- [3] 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.
- [4] 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
- [5] Ushakov I.E., Goloveshkin A.S., Lenenko N.D., Ezernitskaya M.G., Korlyukov A.A., Zaikovskii V.I., Golub A.S. // *Cryst. Growth Des.*, **2018**, 18, 5116-5123

Автор

А.С. Головешкин

Руководитель

А.С. Голубь
28.02.2019

СПОСОБЫ СТАБИЛИЗАЦИИ 1Т-МОДИФИКАЦИИ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

СТОЛЕТОВА Надежда Владимировна

аспирант 2-го года

02.00.03 "Органическая химия", 02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Содоклад к работе Головешкина Александра Сергеевича

Дисульфид молибдена MoS_2 - материал, обладающий слоистой структурой и существующий в природе. Стабильная модификация 2H-MoS_2 имеет тригонально-призматический полиэдр молибдена и проявляет полупроводниковые свойства. Другая модификация 1T-MoS_2 обладает проводящими свойствами, полиэдр молибдена в ней октаэдр. Помимо высокой проводимости, эта модификация более активна в электрокатализе восстановления водорода из воды, так как имеет активные центры как на краях слоя, так и на базальной плоскости [1].

Однако проводящая фаза 1T-MoS_2 является метастабильной, она имеет тенденцию к фазовому переходу в стабильную 2H- структуру при нагреве или длительном хранении. Показано, что фазовый переход обусловлен окислительными процессами, поэтому в инертной атмосфере 1T-MoS_2 значительно стабильнее, чем при хранении на воздухе [2].

Стоит отметить, что структура 1T-MoS_2 нестабильна в отсутствие отрицательного заряда на слоях, поэтому для ее стабилизации применяют донирование отрицательного заряда на слои. Для переноса и стабилизации отрицательного заряда на сульфидных слоях используют несколько методов.

Воздействие щелочных металлов M на 2H-MoS_2 приводит к образованию M_xMoS_2 ($x \leq 1$), с переходом структуры слоя в 1T-MoS_2 . Стоит отметить, что данные соединения пирофорны [1]. Для стабилизации 1T-MoS_2 эффективно введение переходных металлов. Так, введение Co значительно улучшало термическую стабильность 1T-MoS_2 , а также проводимость материала [3]. Ионы Co^{2+} на поверхности монослоя $\text{S} - \text{Mo} - \text{S}$ образуют связи Co-S .

Другим методом стабилизации является ковалентная функционализация поверхности слоя MoS_2 . Расчетными методами было показано, что связывание с атомами серы функциональных групп (H , CH_3 , CF_3 , OCH_3 , SCH_3 , и NH_2) повышает стабильность проводящей модификации [4].

Отрицательно заряженные слои 1T-MoS_2 образуют стабильные гетерослоистые соединения при взаимодействии с органическими катионами в растворе, например, с производными аминафталина [5].

Еще одним методом стабилизации является выращивание на подложке. Композит MoS_2 с TiO_2 был стабилен около года [6]. MoS_2 был выращен на нанотрубках TiO_2 гидротермальным методом. Высокую стабильность гетероструктуры можно объяснить в том числе эффектом изгиба слоев.

Таким образом, в настоящее время продемонстрирован ряд подходов для стабилизации 1T-MoS_2 . Стоит отметить, что помимо повышения стабильности проводящей модификации, применение этих подходов может оказать влияние на свойства 1T-MoS_2 .

Список литературы:

- 1) S. Shi, Z. Sun and Y.H. Hu // J. Mater. Chem. A, 2018, 6, 23932–23977
- 2) X. Geng, W. Sun, Y. Wu, B. Chen et al. // Nat. Commun., 2016, 7, 10672.
- 3) X. Li, T. Qian, J. Zai, K. He, Z. Feng and X. Qian // Mater. Today Energy, 2018, 7, 10–17.
- 4) Q. Tang and D. Jiang // Chem. Mater., 2015, 27, 3743–3748.
- 5) Bushmarinov I.S., Goloveshkin A.S., Lenenko N.D et al. // J. Phys. Chem. Lett., 2016, 7 (24), 5162–5167
- 6) L.L. Wang, X. Liu, J.M. Luo et al. // Angew. Chem., Int. Ed., 2017, 56, 7610–7614.

Автор
Основной докладчик

Столетова Н.В., 15.03.2019
Головешкин А.С., 15.03.2019

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ КОМБИНАТОРНОЙ ХИМИИ

ДЕНИСОВ Глеб Леонидович

аспирант 2-го года

Центр исследования строения молекул

Автоматизация лабораторных исследований, заключающееся в разработке и внедрении высокоточного оборудования, долгое время была инженерной задачей, доступной исключительно для крупных производств. Повышенный барьер вхождения в разработку персонализированного оборудования заключался в высокой стоимости компонентов и технической сложности объединения с готовыми аппаратами.

С недавних пор на рынок электроники вышла свободная платформа Arduino на базе микроконтроллеров семейства AVR, позволившая всем заинтересованным по всему миру разрабатывать свои устройства. К числу важнейших относятся 3D-принтеры, создающие изделия из различных материалов по принципам аддитивной послойной технологии.

Перед научным химическим сообществом всегда стояла сложная задача получения новых кристаллических материалов и дальнейшее изучение их свойств. Известно, что на характеристики образования кристаллических структур влияет множество параметров, таких как температура, растворитель, концентрация вещества и его природа и многие другие. Следовательно, проблема поиска новых кристаллических материалов проводится в мультипараметрическом химическом пространстве, причем с ростом числа переменных возможность слепого угадывания оптимальных условий сводится к нулю.

Поэтому в рамках данной работы была усовершенствована платформа для автоматизированного поиска условий получения кристаллических материалов. Эта методика позволяет варьировать ряд параметров в процессе подбора условий.

Особый интерес представляет синтез высокопористых координационных полимеров (MOF). В ходе гидротермального синтеза MOF были изготовлены методом 3D печати автоклавы из химически инертного пластика (полипропилен), в которые вводили раствор лиганда-линкера и соли металла для последующего запекания в программируемой печи.

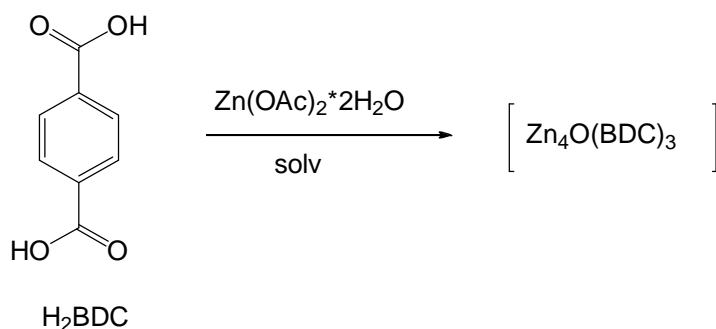


Рис. 1. Синтез MOF-5 (слева) и фотография изготовления автоклава (справа).

Автор

Г.Л. Денисов

Руководитель

д.х.н. В.В. Новиков
01 марта 2019 года

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

НИКОВСКИЙ Игорь Алексеевич

аспирант 1-го года

02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

лаборатория Центр исследования строения молекул

Содоклад к работе Денисова Глеба Леонидовича

Среди всех классов высокопористых материалов металлорганические координационные полимеры (MOF) не имеют себе равных по возможности химического дизайна и структурному разнообразию. MOF представляют собой кристаллические структуры, в которых катионы металлов или кластеры катионов связаны органическими линкерами. Разнообразие ионов металлов, органических линкеров и условий проведения реакции дает практически бесконечное количество возможных комбинаций. Данный обширный класс материалов со сверхвысокой пористостью (до 90% свободного объема) (рис. 1 (а)) и огромной внутренней площадью поверхности, достигающей 6 000 м²/г [1]. Благодаря этим свойствам MOF перспективны для хранения таких газов, как водород, углекислый газ и метан, и в качестве адсорбентов высокой емкости [2]. Кроме того данный класс соединений применяется в мембранах, тонкопленочных устройствах, катализе, медицине, оптике и электронике [2].

В настоящее время данный тип материалов только появляется на коммерческих рынках и их стоимость весьма высока. Это обусловлено тем, что технологии производства MOF на данный момент еще находятся на стадии разработки. Главной проблемой для внедрения в производство является тот факт, что свойства полученного материала сильно зависят от способа его получения. На данный момент имеется большое количество методов получения подобных материалов: электрохимический, сольвотермальный (рис. 1 (б)) (в том числе различные его вариации с использованием микроволнового излучения), механохимический и другие [1]. Особо стоит отметить сольвотермальный метод, предлагающий следующие преимущества: получение кристаллического продукта, подходящего для рентгеноструктурного анализа, возможность варьирования множества технологических параметров, а также создание схем непрерывных процессов, что весьма важно для развития технологии производства MOF.

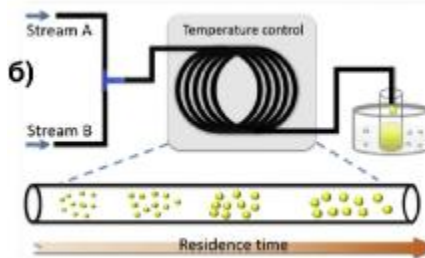
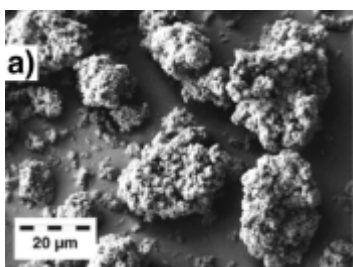


Рисунок 1. а) Внешний вид MOF; б) Одна из реализаций сольвотермального синтеза.

Для контроля качества продукта и его кристалличности наиболее часто применяется метод рентгенофазового анализа, определение параметров адсорбции проводят на БЭТ анализаторе. Кроме того, с помощью ряда методов можно определить пористость, термические свойства, форму и размер кристаллов [1,2].

Список литературы:

1. Ren J. et al. Review on the current practices and efforts towards pilot-scale production of metal-organic frameworks (MOFs) // Coordination Chemistry Reviews. – 2017. – V. 352. – P. 187-219.
2. Zhou H. C., Long J. R., Yaghi O. M. Introduction to metal-organic frameworks. – 2012.

Автор

И.А. Никовский

Основной докладчик

Г.Л. Денисов

15.03.2019