

Первая всероссийская конференция
по химии элементоорганических
соединений и полимеров

ИНЭОС
OPEN 2015

17 – 18 ноября 2015 г.

Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова

Москва

Спонсоры конференции



Состав программного комитета:

академик, д.х.н. Бубнов Ю.Н. (ИНЭОС РАН) - председатель

чл.-корр. РАН, д.х.н. Пономаренко С.А. (ИСПМ РАН)

д.х.н. Аскадский А.А. (ИНЭОС РАН)

д.х.н. Брель В.К. (ИНЭОС РАН)

д.х.н. Вацадзе С.З. (МГУ им. М.В. Ломоносова)

д.х.н. Кискин М.А. (ИОНХ РАН)

д.х.н. Лысенко К.А. (ИНЭОС РАН)

д.х.н. Мельников М.Я. (МГУ им. М.В. Ломоносова)

д.х.н. Трифионов А.А. (ИМХ РАН)

д.х.н. Федорова О.А. (ИНЭОС РАН)

д.х.н. Чижевский И.Т. (ИНЭОС РАН)

Состав организационного комитета:

академик, д.х.н. Музафаров А.М.

д.х.н. Малеев В.И.

д.х.н. Серенко О.А.

к.х.н. Воробьева Д.В.

к.х.н. Кучкина Н.В.

к.х.н. Новиков В.В.

к.х.н. Тютюнов А.А.

Мероприятие проведено при финансовой поддержке Российского фонда
фундаментальных исследований, Проект №.15-03-20970.

17 ноября 2015 г.

10.00 – 10.20	<u>ОТКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ</u>
10.20 – 11.00	Пленарная лекция: Фторсодержащие алкены в направленном синтезе карбо- и гетероциклических соединений В.Г. Ненайденко <i>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва</i>
11.00 – 11.30	Дизайн, синтез и свойства новых донорно-акцепторных олигомеров для органической фотовольтаики Ю.Н. Лупоносков <i>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва</i>
11.30 – 12.00	<i>Кофе-брейк</i>
12.00 – 12.30	Новые перспективные фотосенсибилизаторы на основе мезо-тетра(3-пиридил)бактериохлорина С.В. Дудкин <i>Институт природных ресурсов, ФГАОУВО "Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет", Томск</i>
12.30 – 13.00	Реакция Михаэля в ряду третичных фосфинов и активированных алкенов: кинетика, механизм и синтетические аспекты А.В. Салин <i>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань</i>
13.00 – 13.30	Поли(гет)арилзамещенные пиримидины и пиразины: синтез, биологическая активность и фотофизические свойства Е.В. Вербицкий <i>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург</i>
13.30 – 14.30	<i>Перерыв на обед</i>

14.30 – 15.00	<p>Селективное введение рутениевой метки в аминокислоты и пептиды Д.С. Перекалин <i>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва</i></p>
15.00 – 15.30	<p>Бензазины, их фторсодержащие производные и хелатные соединения: биологическая активность и люминесцентные свойства Э.В. Носова <i>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург</i></p>
15.30 – 16.00	<p>Полиядерные галогенидные комплексы Vi(III): синтез и физико-химические свойства С.А. Адонин <i>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск</i></p>
16.00 – 16.30	<i>Кофе-брейк</i>
16.30 – 17.00	<p>Металлокомплексные соединения в радикально-координационной полимеризации. Квантово-химическое исследование А.К. Фризен <i>Уфимский институт химии РАН, Уфа</i></p>
17.00 – 17.30	<p>Функциональные нанокompозиты на основе полиолефинов и кремнийорганических прекурсоров Е.С. Трофимчук, И.Б. Мешков <i>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва</i></p>
17.30 – 18.00	<p>Синтез и свойства новولاков, содержащих фталидные и фталимидиновые группы, и шитых сополимеров на их основе Л.Н. Мачуленко <i>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва</i></p>

18 ноября 2015 г.

10.00 – 10.40	Пленарная лекция: Комплексы лантаноидов в катализе реакций гидрофункционализации олефинов и полимеризации диенов А.А. Трифонов <i>Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород</i>
10.40 – 11.10	Синтез новых функциональных производных бис(1,2-дикарболлид)кобальта/железа И.Д. Косенко <i>Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва</i>
11.10 – 11.40	Дизайн комплексов пиразолатных макроциклов серебра(I) и меди(I) с органическими и металлоорганическими основаниями А.А. Титов <i>Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва</i>
11.40 – 12.00	<i>Кофе-брейк</i>
12.00 – 12.30	Новый подход к анализу межмолекулярных взаимодействий в кристаллах на основе рентгенодифракционных данных Ю.В. Нелюбина <i>Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва</i>
12.30 – 13.00	Бордипиррометены – новые агенты оптической сенсорики кислорода Е.Г. Мартянова <i>Томский государственный университет, Томск</i>
13.00 – 13.30	Банки структурных данных: «неправильная» статистика достоверных значений Ю.Л. Словохотов <i>Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва</i> <i>Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва</i>
13.30 – 14.30	<i>Перерыв на обед</i>

14.30 – 15.00	Использование PBr_3 как промотора ацилирования А.Н. Чулин <i>Филиал Института биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Пущино</i>
15.00 – 15.30	Реакции аминометилирования халькогенсодержащих производных пиридина Е.А. Чигорина <i>ФГУП «ИРЕА», Москва</i>
15.30 – 16.00	Трансформации фурана в синтезе азаетероциклов М.Г. Учускин <i>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь</i>
16.00 – 16.15	Проблемы Российской науки в разрезе поставок материалов и оборудования для исследования П.М. Соколов <i>ЗАО «Акрус»</i>
16.15 – 18.00	<i>Постерная сессия и кофе-брейк</i>
18.00 – 18.30	<u>ЗАКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ</u>
18.30	ФУРШЕТ

Полиядерные галогенидные комплексы Bi(III) : синтез и физико-химические свойства

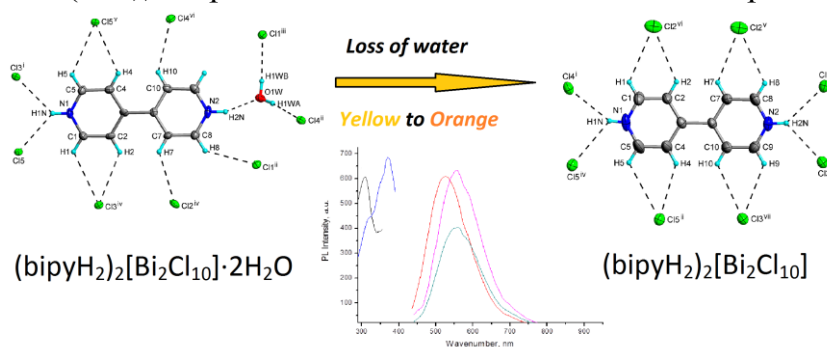
С. А. Адонин, И. Д. Горох

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

E-mail: adonin@niic.nsc.ru

Несмотря на то, что полиядерные галогенидные комплексы постпереходных металлов, в частности, Bi(III) , известны уже более полувека, они продолжают привлекать внимание исследователей. Данный интерес обусловлен рядом привлекательных физико-химических свойств, в частности, фотолюминесценция, фотохромизм, термохромизм и др.¹⁻² Однако, несмотря на значительный объем данных о методах синтеза и молекулярных структурах соединений этого класса, они во многом остаются несистематизированными, а многие свойства изучены недостаточно.

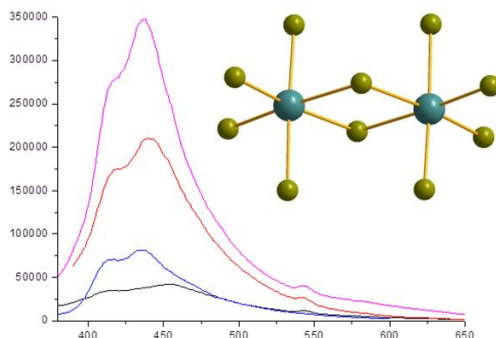
За последние годы нами был получен ряд результатов, представляющих интерес с точки зрения развития химии ПГВ. С использованием общей схемы “ $\text{NN} + \text{BiX}_3 + 2\text{M NHX}$ ”, где NN – двухосновные азотсодержащие гетероциклические соединения, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, был получен ряд комплексов и изучены их люминесцентные свойства. В случае $\text{N,N} = 4,4\text{-bipy}$, $\text{X} = \text{Cl}$ образуется биядерный комплекс $(\text{H}_2\text{bipy})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), на воздухе постепенно теряющий сольватные молекулы воды с образованием $(\text{H}_2\text{bipy})_2[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]$ (**1an**). При этом происходит изменение люминесцентных свойств (максимум эмиссии 530 нм (**1**) и 560 нм (**1an**)).³ Процесс десольватации является необратимым.



В случае $\text{X} = \text{Br}$ в аналогичных условиях образуется безводный $(\text{H}_2\text{bipy})[\text{Bi}_2\text{Br}_{10}]$ (**2**), не проявляющий люминесцентных свойств при комнатной температуре; при охлаждении до 77К наблюдается

люминесценция с максимумом эмиссии 580 нм. Аналогичным образом при 77К увеличивается (до 5х) интенсивность для **1an**.⁴

Для N,N = 1,2-бис(пиридил)этан (bpe) получены комплексы $(H_2bpe)_2[Bi_2X_{10}] \cdot 2H_2O$ (X = Cl, Br) (**3,4**). Оба соединения могут быть обратимо де/ресольватированы (выдерживание на воздухе или в парах H_2O) с образованием $(H_2bpe)_2[Bi_2X_{10}]$ (**3an, 4an**); при этом происходит резкий рост/падение интенсивности люминесценции.⁵



Для N,N = 1,2-бис(пиридил)этилен т получены биядерные комплексы $(H_2bpen)_2[Bi_2X_{10}]$ (**5, 6**), но в данном случае сольваты не образуются изначально. Интенсивность люминесценции бромидного комплекса значительно ниже, чем хлоридного.⁶

Реакцией раствора бромистого N-метилпиридиния (N-MePy) и $BiBr_3$ в 2М HBr получен полимер $(N-MePy)_n\{[BiBr_4]\}_n$ (**7**). При выдерживании **7** в маточном растворе на свету происходит частичное окисление HBr до Br_2 ; в течение нескольких недель **7** превращается в $(N-MePy)_3[Bi_2Br_9] \cdot Br_2$ (**8**), содержащий в структуре связанные молекулы Br_2 . Комплекс устойчив на воздухе до $100^\circ C$; при реакции с алкенами происходит высвобождение Br_2 .⁶

Данная работа поддержана грантом РНФ14-23-00013.

1. L.-M. Wu, X.-T., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2787.
2. N. Mercier, N. Louvain, W. Bi, *CrystEngComm* **2009**, 11, 720.
3. S.A. Adonin et al., *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, 54, 89.
4. S.A. Adonin et al., *New J. Chem.* **2015**, 39, 5529.
5. S.A. Adonin et al., *Polyhedron* **2015**, 98, 1.
6. S.A. Adonin et al., рукопись направлена в *Chem. Commun.*

Поли(гет)арилзамещенные пиримидины и пиазины: синтез, биологическая активность и фотофизические свойства.

Е. В. Вербицкий, Е. М. Чепракова, Г. Л. Русинов, О. Н. Чупахин,
В. Н. Чарушин

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

E-mail: Verbitsky@ios.uran.ru

Пиримидины¹ (1,3-диазины) и пиазины² (1,4-диазины) принадлежат к одному из важных классов гетероароматических соединений, которые находят широкое применение в качестве эффективных фармацевтических, агрохимических и органических материалов.

1. Синтез и модификация пиримидинов.

Показано, что комбинация реакций *in situ*-замещения галогена, а также промотируемого микроволновым излучением кросс-сочетания по Сузуки с (гет)арил- или арилвинил-борными кислотами и нуклеофильного ароматического замещения водорода (S_N^H) является удобным методом модификации, позволяющим получать не только 4,5-ди- (Схема 1), но и 2,4,5-тризамещенные (Схема 2) производные пиримидинов с различными пятичленными гетероциклами (фураном, тиофеном, пирролом, индолом и т.п.)³⁻⁷.

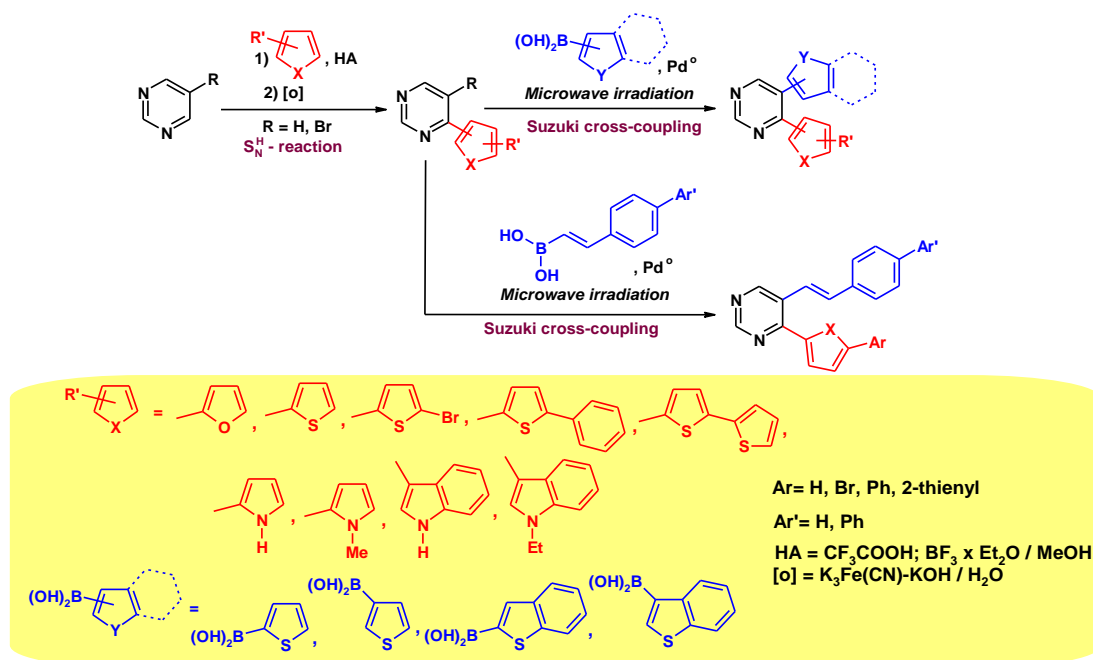


Схема 1

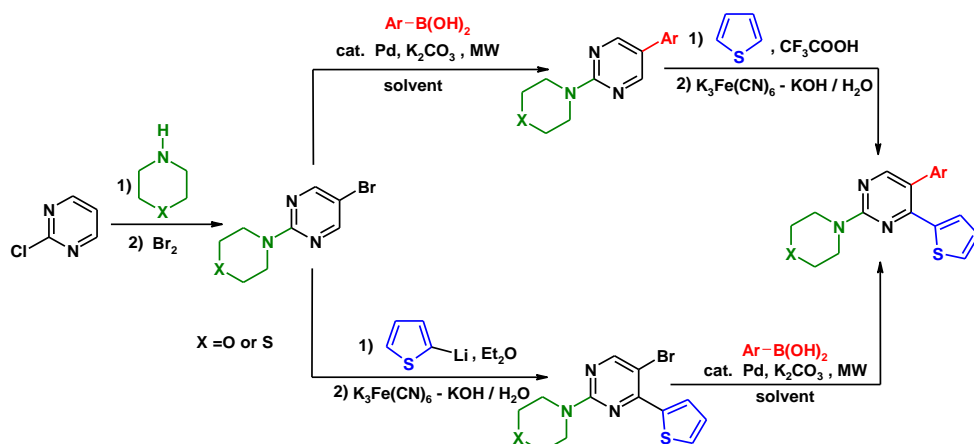


Схема 2

Орто-расположение тиенильных заместителей в 4,5-ди(тиенил)замещенных пиримидинах создает предпосылки для их внутримолекулярных циклизаций. И действительно, подобные окислительные фотоциклизации были нами исследованы, в результате чего были получены соответствующие производные дитиено[2,3-*f*:3',2'-*h*]хиназолина **I** и дитиено[3,2-*f*:3',2'-*h*]хиназолина **II** с умеренными выходами 60-70%. (Схема 3).

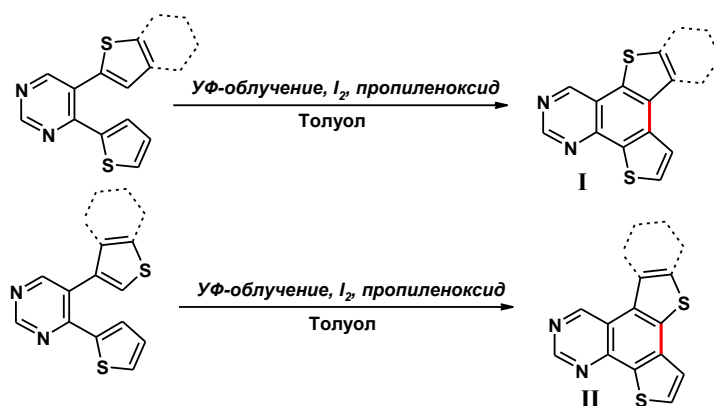


Схема 3

Исследована перегруппировка, подобная перегруппировке Коста-Сагитуллина, для солей 4-(гет)арил-1-метилпиримидиния (Схема 4).

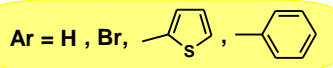
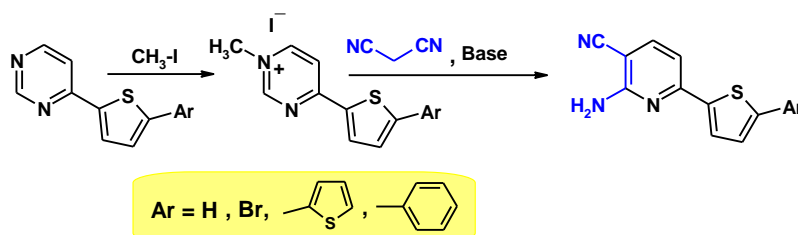


Схема 4

Реакция протекает через первичное образование σ^H -аддукта, за счет атаки по С(6) положению *N*-метилпириимидиниевой соли с последующей рециклизацией. В частности, при взаимодействии с диметилловым эфиром малоновой кислоты получен ряд новых 2-амино-6-(гет)арил-3-цианопиридинов.

2. Синтез и модификация пиразинов.

Изучены трансформации алкокси-аддуктов солей 2,3-дициано-1-этилпиразиния в условиях реакции Петасиса с (гет)арилборными кислотами, а также разработаны эффективные методы получения энантиомерно чистых 5-(гет)арил-6-гетарил-2,3-дициано-1-этил-1,6-дигидропиразинов (Схема 5).

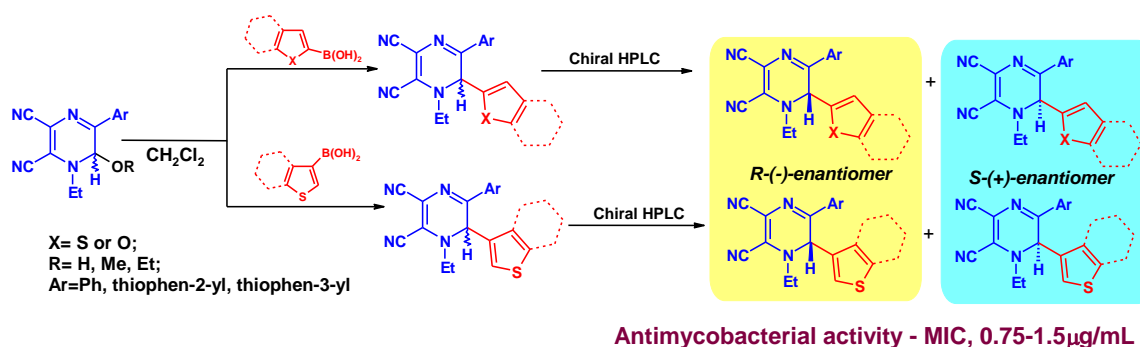


Схема 5

Аналогичным образом реакции гидрокси-аддуктов солей 5-(гет)арил-2,3-дициано-1-этилпиразиния с *транс*-арилвинилборными кислотами привели к аналогичным продуктам – 5-(гет)арил-6-стирил-замещенным 1,6-дигидропиразинам (Схема 6). Также было установлено, что пиразиниевые соли могут быть легко восстановлены в мягких условиях до соответствующих 1-этил-1,6-дигидро- и 1-этил-1,4,5,6-тетрогидропиразин-2,3-дикарбонитрилов с высокими выходами (60-85%) (Схема 6).

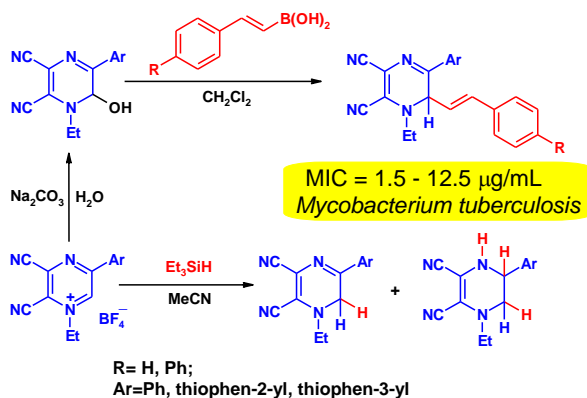


Схема 6

3. Исследование противотуберкулезной и противогрибковой активности.

Для всех полученных производных пиримидина и пиразина в сотрудничестве с Уральским НИИ Фтизеопульмонологии (г. Екатеринбург) исследована антибактериальная активность *in vitro* в отношении штаммов микобактерий туберкулеза *H₃₇Rv*, *avium*, *terrae* и с множественной лекарственной устойчивостью. Активности для всех новых соединений были сравнены с лекарственным препаратом Изониазид (минимальная ингибирующая концентрация, МИК = 0.1 мкг/мл) в одинаковых экспериментальных условиях. Для ряда наиболее активных соединений с МИК ≤ 3.1 мкг/мл показана низкая острая токсичность на белых мышах. Изучены зависимости «(гет)арильный заместитель – противотуберкулезная активность» в ряду производных пиримидина и пиразина.

Кроме того, в Уральском НИИ Дерматовенерологии и иммунопатологии (г. Екатеринбург) была исследована противогрибковая активность для 5-(гет)арил-6-стирил-замещенных 1,6-дигидропиразинов, а также 1-этил-1,6-дигидро- и 1-этил-1,4,5,6-тетрогидропиразин-2,3-дикарбонитрилов (против семи видов патогенных грибов: *Trichophyton rubrum*, *Trichophyton mentagrophytes* var. *gypseum*, *Trichophyton violaceum*, *Trichophyton mentagrophytes* var. *interdigitale*, *Epidermophyton floccosum*, *Microsporum canis*, *Candida albicans*). К сожалению, данные соединения проявили весьма умеренную противогрибковую активность.

4. Фотофизические свойства.

Осуществлен целевой синтез прототипов красителей-сенситизаторов для цветосенсибилизированных солнечных батарей (ЦССБ)⁸ с пиримидиновыми заместителям в качестве «якорных групп».

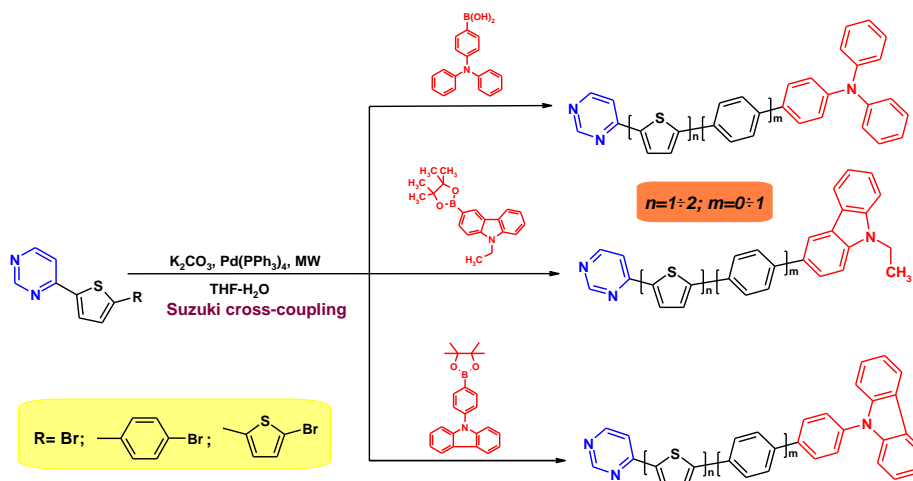


Схема 7

Для этого с использованием S_N^H -методологии были синтезированы 4-(олиго)тиенилзамещенные пиридинны и проведено их сочетание с трифениламиноном или карбазольным фрагментами по реакции Сузуки (Схема 7).

Кроме того, был разработан удобный метод синтеза новых органических красителей на основе пиридиновых "якорных" групп с карбазольным и трифениламиноном заместителем из доступного 4-(2-тиенил)пиридина с использованием перегруппировки Коста-Сагитуллина и прототируемого микроволновым излучением кросс-сочетания Сузуки (Схема 8).

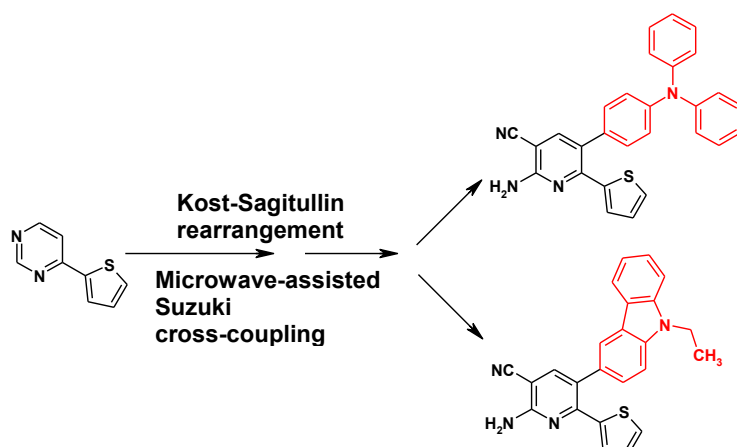


Схема 8

Для всех красителей (как на основе пиридина, так и на основе пириимидина) изучены оптические (УФ и люминесценция) и электрохимические свойства, а также показана возможность их прочной координации с поверхностью оксида титана (IV). На основе квантово-

химических расчетов предсказана возможность использования данных соединений в качестве сенсбилизаторов в ячейках Гретцеля.

Работа выполнена программы УрО РАН 13-3-019-УМА, грантов РФФИ № 13-03-96049-р_урал_а и 14-03-31040-мол_а, гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-3939.2014.3).

1. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Eds. A.R. Katritzky, A.J. Boulton, Elsevier, **2005**, Vol. 6, Chapters 6.02.
2. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Eds. A.R. Katritzky, A.J. Boulton, Elsevier, **2005**, Vol. 6, Chapters 6.03.
3. E. V. Verbitskiy, E. M. Cheprakova, P. A. Slepukhin, M. I. Kodess, M. A. Ezhikova, M. G. Pervova, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, *Tetrahedron* **2012**, 68, 5445.
4. E. V. Verbitskiy, G. L. Rusinov, V. N. Charushin, O. N. Chupakhin, E. M. Cheprakova, P. A. Slepukhin, M. G. Pervova, M. A. Ezhikova, M. I. Kodess, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 33, 6612.
5. E. V. Verbitskiy, E. M. Cheprakova, E. F. Zhilina, M. I. Kodess, M. A. Ezhikova, M. G. Pervova, P. A. Slepukhin, J. O. Subbotina, A. V. Schepochkin, G. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, *Tetrahedron* **2013**, 69, 5164.
6. M. A. Kravchenko, E. V. Verbitskiy, I. D. Medvinskiy, G. L. Rusinov, V. N. Charushin. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, 24, 3118.
7. E. M. Чепракова, E. В. Вербицкий, M. A. Ежикова, M. И. Кодесс, M. Г. Первова, П. А. Слепухин, M. С. Топорова, M. А. Кравченко, И. Д. Медвинский, Г. Л. Русинов, В. Н. Чарушин, *Известия Академии наук. Серия химическая*, **2014**, 6, 1350.
8. B. O'Regan, M. Grätzel. *Nature* **1991**, 353, 737.
9. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595.

Новые перспективные фотосенсибилизаторы на основе мезо-тетра(3-пиридил)бактериохлорина

С. В. Дудкин

Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов,
Институт природных ресурсов, ФГАОУВО "Национальный
исследовательский Томский Политехнический Университет".

E-mail: semdudkin@gmail.com

Бактериохлорины (BC) или тетрагидропорфирины – 22 π -электронные тетрапиррольные макрогетероциклические соединения с двумя гидрированными C_{β} - C_{β} связями в противоположных пиррольных фрагментах макроцикла. Благодаря интенсивному поглощению в т.н. «терапевтическом окне» (650 – 900 нм), BC являются прекрасными кандидатами для использования в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) для фотодинамической и антибактериальной терапии социально значимых заболеваний человека.

мезо-Тетра(3-пиридил)-BC (**2**) был получен восстановлением мезо-тетра(3-пиридил)порфирина (**1**) диимидом, образующимся *in situ* из *n*-толуолсульфонилгидразида (схема 1).¹

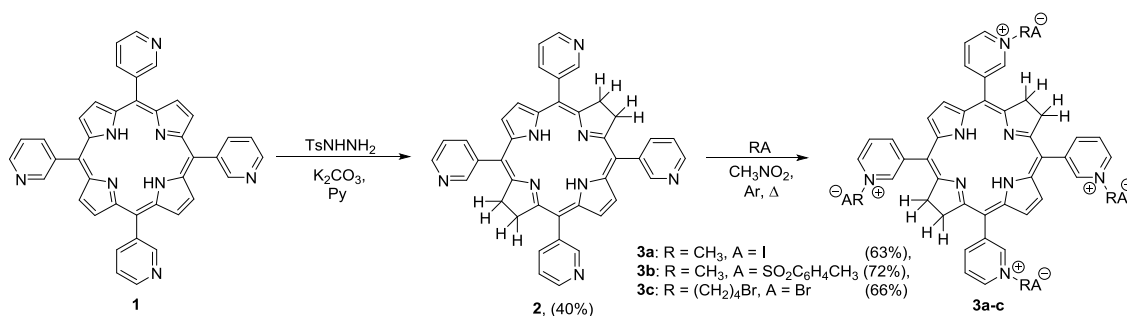


Схема 1

Алкилированием BC **2** избытком иодистого метила, метил-*n*-толуолсульфоната или 1,4-дибромбутана в инертной атмосфере были получены соответствующие тетракаationные водорастворимые четвертичные соли (**3a-c**) (схема 1). При взаимодействии BC **3c** с избытком сухого пиридина или *N,N*-диметиламиноэтанола (DMAE) впервые в ряду BC получены октакаationные четвертичные соли (**4a,b**) (схема 2).^{1,3,4}

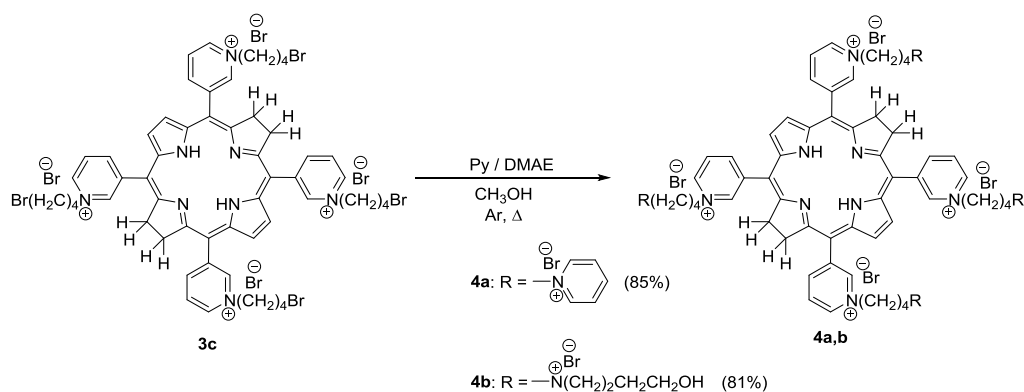


Схема 2

Для оценки фотодинамических характеристик синтезированные водорастворимые соли **3a-c**, и **4a,b** были протестированы *in vitro* и *in vivo*.²⁻⁴ В опытах *in vitro* установлено, что ВС **3a-c**, и **4a,b** обладают фотоиндуцированной активностью в отношении клеток эпидермоидной карциномы гортаноглотки (HEp-2). Темновая токсичность у всех исследованных соединений отсутствовала.²⁻⁴ В опытах *in vivo* на мышях с привитой карциномой легкого Льюис (LLC) была выявлена высокая дозозависимая противоопухолевая эффективность для ВС **3a-c**. Также для ВС **2**, **3a-c**, **4a** были определены квантовые выходы генерации синглетного кислорода (Φ_{Δ}).¹

1. S. V. Dudkin, E. A. Makarova, E. A. Lukyanets, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2014**, *18*, 107. doi: 10.1142/S1088424613501162
2. R. I. Yakubovskaya, E. A. Plotnikova, A. D. Plutinskaya, N. B. Morozova, V. I. Chissov, E. A. Makarova, S. V. Dudkin, E. A. Lukyanets, G. N. Vorozhtsov, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, **2014**, *130*, 109. doi:10.1016/j.jphotobiol.2013.10.017
3. С. В. Дудкин и др. Патент РФ 2479585 С1 *Chem. Abstr.*, **2013**, *158*, 585515
4. С. В. Дудкин и др. Патент РФ 2476218 С1 *Chem. Abstr.* **2013**, *158*, 352537.

Спин-орбитальное взаимодействие и квантовая проводимость в карбинах, одноатомных нанопроводах и нанотрубках

П. Н. Дьячков

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

E-mail: p_dyachkov@rambler.ru

Тенденции миниатюризации электронных устройств вызвали заметный интерес к стабильности, зонной структуре и проводимости нанопроводов. Карбин, другие одноатомные нанопровода и нанотрубки могут быть полупроводниками или металлами в зависимости от их структуры. Благодаря цилиндрической структуре таких систем расположенные на уровне Ферми электронные состояния отвечают вращению электрона вокруг их оси в направлении движения часовой стрелки и в противоположном направлении. Возникающий при таком движении электронов магнитный момент по абсолютной величине не зависит от направления вращения и ориентирован вдоль оси системы в противоположных направлениях, а основное состояние характеризуется двукратным орбитальным вырождением. Электрон, кроме электрического заряда, обладает спином – собственным угловым моментом, как если бы он вращался вокруг собственной оси. Орбитальный магнитный момент может суммироваться со спиновым магнитным моментом, что должно приводить к качественному изменению зонной структуры, в частности, к расщеплению вырожденных состояний и модификации электрических и оптических свойств. На основе линейного метода присоединенных цилиндрических волн (ЛПЦВ) нами предложен неэмпирический способ расчета электронного строения нанопроводов и нанотрубок с учетом эффектов спин-орбитального взаимодействия [1-4].

В релятивистской версии метода ЛПЦВ используется гамильтонианом вида $H = H_0 + H_{S-O}$. Первое слагаемое соответствует нерелятивистскому оператору Гамильтона, а второе – оператор спин-орбитального взаимодействия. Поскольку нерелятивистский член гамильтониана даёт основной вклад в энергию, для нахождения его собственных значений сначала находим решения нерелятивистского гамильтониана. Затем удваиваем базис за счет включения спиновых функций и вычисляем в спинорном базисе матричные элементы H_{S-O} . Энергии и волновые функции находятся диагонализацией этой матрицы.

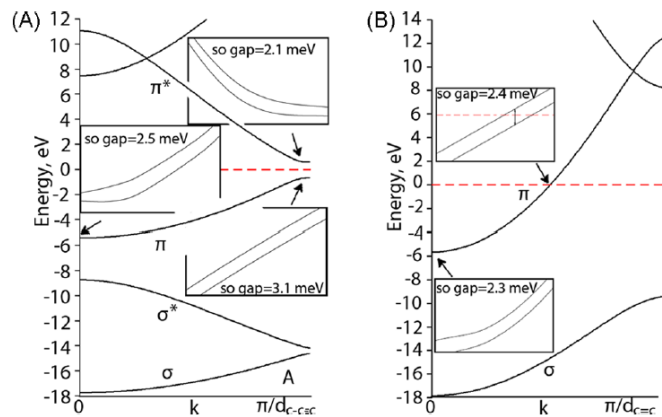


Рис. 1

На рисунке 1 показаны энергетические зоны полиинового (А) и кумуленового (В) карбинов, вычисленные с учетом спин-орбитального взаимодействия [2]. Расчеты показывают, что спиновое и орбитальное движения электронов взаимодействуют, приводя к расщеплению четырехкратного вырождения, как это хорошо видно на вставках. Полииновый карбин имеет полупроводниковый тип зонной структуры группы с зазором между связывающим и антисвязывающим состояниями равным 1,14 эВ. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к спин-орбитальному расщеплению этих состояний валентной зоны и зоны проводимости. В частности, на границе зоны Бриллюэна, энергия расщепления, индуцированного спин-орбитальным взаимодействием, различна для самого высокого уровня валентной зоны (3,1 мэВ) и для самого низкого состояния зоны проводимости (2,1 мэВ). В отсутствие спин-орбитального взаимодействия, в металлическом кумуленовом карбине имеется пересечение полос на уровне Ферми в центре зоны Бриллюэна. С учетом спин-орбитального взаимодействия, зонная структура становится более сложной и энергии Ферми пересекает две зоны. Расчет показывает возникновение прямой оптической щели 2,5 мэВ в области энергий Ферми, но металлический характер кумуленовой системы не нарушается спин-орбитальным взаимодействием.

Образование больших спин-орбитальных щелей (рис. 2) в цепочках из тяжелых элементов [3] препятствует пайерлсовской димеризации, стабилизируя цепочки с равными длинами всех связей. Переход от ковалентных к частично ионным цепочкам сопровождается резким изменением зонной структуры; например, боронитридная цепочка – изолятор с оптической щелью шириной 8 эВ [3].

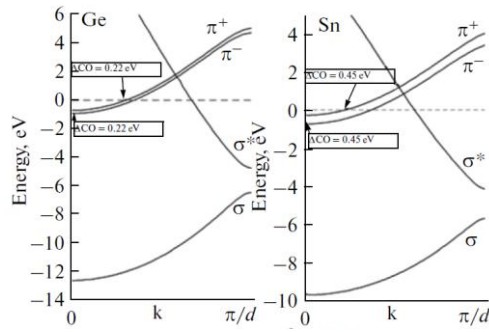


Рис. 2.

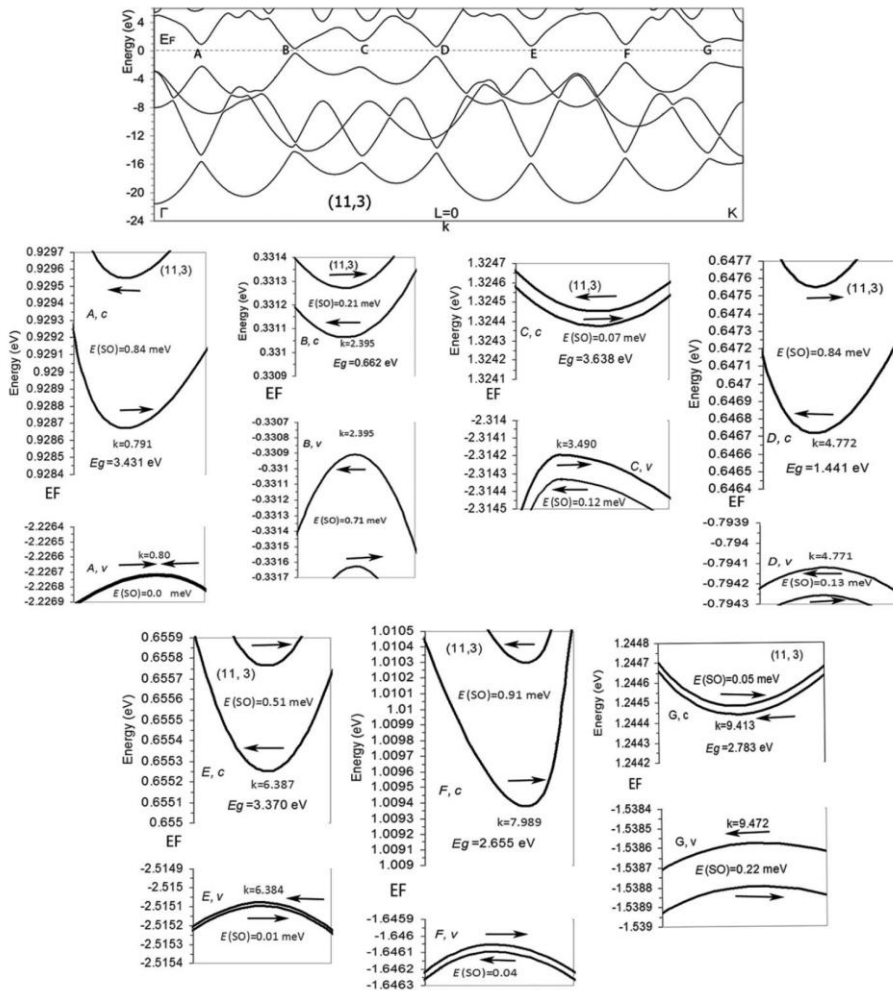


Рис. 3.

Как показывает приведенный на рис. 3 пример зонной структуры трубки (11, 3), в случае хиральных нанотрубок влияние спин-орбитального взаимодействия выражено еще более резко [4]. Здесь, кроме расщепления зон, возникает еще и спиновая поляризация электронных состояний системы, что может использоваться для создания элементов спинтроники.

В работе [5] изучен баллистический электронный транспорт в карбинах. В результате решения волнового уравнения определены вольтамперные характеристики системы.

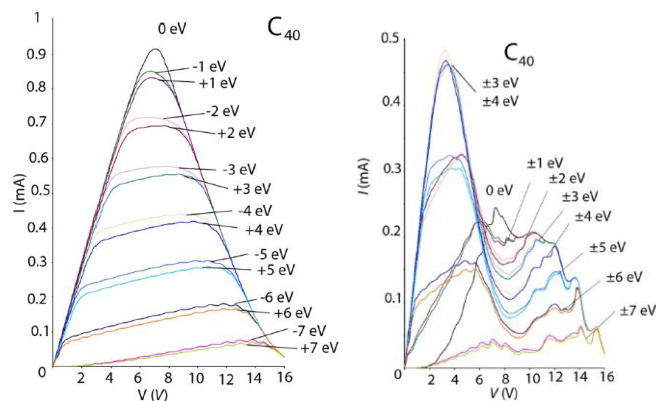


Рис. 4.

Рис. 4 иллюстрирует полученную зависимость тока в куммуленовой (слева) и полииновой (справа) цепочках C_{40} от напряжения. Отмечаются области отрицательной дифференциальной проводимости, актуальные, например, для создания резонансного туннельного диода на таких наноматериалах

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (Грант № 14-03-00493).

1. P. N. D'yachkov. *Intern. J. Quantum Chem.* **2015**, DOI: 10.1002/qua.25000.
2. P. N. D'yachkov, V. A. Zaluev. *J. Phys. Chem. C.* **2014**, 118 (5), 2799–2803. dx.doi.org/10.1021/jp410108f.
3. P. N. D'yachkov, V. A. Zaluev, S. Piskunov, and Y. F. Zhukovskii. *Roy. Soc. Chem. Adv.*, **2015**, DOI: 10.1039/C5RA16168.
4. P. D'yachkov, D. Makaev. *Intern. J. Quantum Chem.* **2015**, DOI: 10.1002/qua.25030.
5. P. N. D'yachkov, V. A. Zaluev, E. Yu. Kocherga, and N. R. Sadykov. *J. Phys. Chem. C.* **2013**, 117, 16306–16315. dx.doi.org/10.1021/jp4038864.

**Синтез полимеров на основе пространственно-затрудненных
аминоэфиров борной кислоты и полиэдральных олигомерных
силсесквиоксанов и исследование их в качестве газоселективных
мембран**

И. М. Давлетбаева^{1,2,4}, И. И. Зарипов¹, А. И. Ахметшина⁴,
Р. С. Давлетбаев³, И. В. Воротынцев⁴, А. М. Гумеров¹

¹*Казанский Национальный Исследовательский Технологический
Университет,*

²*Казанский (Приволжский) Федеральный Университет,*

³*Казанский Национальный Исследовательский Технический Университет,*

⁴*Нижегородский Государственный Технический Университет
им. Р.Е. Алексеева.*

E-mail: zaripovilnaz@gmail.com

На протяжении последних десятилетий наблюдается рост внимания к использованию полимерных мембран в процессах разделения и очистки газов вследствие их экономичности и экологичности по сравнению с традиционными методами, такими как дистилляции, кристаллизации и сорбция. Одной из причин присутствия свободного объема в полимерных мембранах является особенности макромолекулярной архитектура и наличие узлов ветвления. Полимерные мембраны имеют условное разделение на стеклообразные и эластомерные материалы. Так как стеклообразные полимеры имеют жесткую макромолекулярную структуру или же являются поликристаллическими, то основной причиной возникновения у них свободного объема являются наноразмерные пустоты. Газообразные молекулы продвигаются через сообщающиеся между собой пустоты, а соизмеримость их геометрических размеров с размерами пустот является причиной свободного проникновения сквозь пустоты молекул меньших размеров и невозможность продвижения молекул больших размеров. Результатом такого механизма является низкая проницаемость в сочетании с высокими показателями селективности стеклообразных полимерных мембран. Для эластомерных полимерных мембран газопроницаемость, напротив, обусловлена слабыми взаимодействиями между макромолекулами. В результате проницаемость оказывается высокой, но заметно ухудшается селективность газоразделения. В связи с указанными проблемами, основной задачей в области разработки новых газоразделительных полимерных мембран является достижение высоких значений проницаемости и селективности в одном материале. Сочетание

таких свойств удается достичь путем создания амфифильных блок-сополимеров. Особенности их строения позволяют сочетать в себе сегменты, дающие высокие сорбционные свойства поверхности, высокий свободный объем и слабые межмолекулярные взаимодействия. Так как движущей силой при формировании полимерной матрицы блок-сополимеров являются процессы самоорганизации, далеко не всегда удается достичь у них таких необходимых для мембранных материалов свойств как механическая прочность и термостойкость.

Наиболее перспективным путем решения указанных проблем является создание органо-неорганических полимеров блочной структуры. В таких полимерах неорганическая составляющая проявляет способность не только создавать механически прочный и термостойкий каркас, но и формировать нанопоры размером менее 2 нм. Такие поры ведут к росту проницаемости за счет увеличения вклада диффузионной компоненты. Гибкие сегменты (наиболее часто здесь используется полиоксиэтиленовая составляющая) в составе таких полимеров приводят к увеличению растворяющей способности полярных молекул (аммиака, диоксида углерода). Это обстоятельство является предпосылкой значительного повышения селективности процессов газоразделения.

В цели данной работы входило синтез элементарно-органических полимеров на основе аминоэфиров борной кислоты и органо-неорганических полимеров с каркасной структурой на основе макроинициатора, 2,4-толуилендиизоцианата и октаглицидил полиэдрального силсесквиоксана (GI-POSS) и исследование их в качестве высокоселективных газоразделительных мембран.

На основе макроинициаторов анионной природы и ароматических изоцианатов получены амфифильные блок-сополимеры. Для создания узлов ветвления в структуре полимера были использованы эпоксизамещенные полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (GI-POSS). Реакции с GI-POSS являются основным химическим фактором, который позволяет соединить архитектуру GI-POSS, содержащего активные в реакциях анионной полимеризации изоцианатов по анионному механизму эпоксидные группы и являющегося объемным центром разветвления.

Макромолекулярная и надмолекулярная структура полимеров исследовалась с использованием ИК-спектроскопии, дифференциально-термического анализа, широкоугольной и малоугольной рентгеновской

спектроскопии, термомеханического анализа, путем измерений краевого угла смачивания, температурных зависимостей тангенсов угла диэлектрических и механических потерь, физико-механических испытаний.

Установлено, что основным направлением взаимодействия является полиприсоединение ТДИ и инициированное концевым О-полиизоцианатным звеном раскрытие эпоксидного кольца. Установлено, что использование GI-POSS приводит к формированию каркасной макромолекулярной и надмолекулярной структуры полимеров.

Выявлено, что от содержания GI-POSS зависят газотранспортные свойства полученных нанопористых полимеров. Предложены два механизма транспорта газа через полимерную мембрану, которые соответствуют трем основным концентрационным областям содержания GI-POSS. Так, при содержании GI-POSS 2-8 %, которая соответствует мембранам с наибольшей степенью каркасности и регулярности надмолекулярной архитектуры, наблюдаются высокие значения проницаемости как для неполярных газов, так и для полярного аммиака. Следствием этого являются низкие значения селективности для различных пар газов $\text{NH}_3/\text{газ}$. Объясняется это наличием в структуре полимера сообщающихся между собой пор, через которые осуществляется транспорт газов. Об этом свидетельствуют высокие значения диффузии аммиака и низкие значения его коэффициента растворения.

Противоположная ситуация наблюдается при введении GI-POSS в интервале 0-2% и более 8 %. В этом случае полимерная мембрана характеризуется высокими значениями проницаемости для аммиака, при этом другие неполярные газы сквозь мембрану практически не диффундируют. Результатом является практически полная селективность мембран при разделении газовых смесей, содержащих аммиак. Основной причиной наблюдаемого эффекта является то обстоятельство, что аммиак проникает сквозь полиэфирную составляющую, находящуюся вне зоны сегрегации жестких сегментов, растворяясь в ней. Остальные газы, согласно полученным результатам, такой способности не проявляют.

Аминоэфир борной кислоты были получены путем взаимодействия триэтанолamina (ТЭА), борной кислоты (H_3BO_3) и диолов - триэтиленгликоля (АЭБК-ТЭГ), диэтиленгликоля (АЭБК-ДЭГ), полиоксиэтиленгликолей (АЭБК-ПЭГ). Формирование пространственных затруднений явилось способом влияния на архитектуру и возможность

управления межмолекулярными и внутримолекулярными взаимодействиями не только эфиров борной кислоты, но и полимеров, получаемых с их использованием.

Гиперразветвленные аминоэфиры борной кислоты, получаемые с использованием низкомолекулярных гликолей, вступают в реакцию комплексообразования, сопровождающуюся высвобождением протонов. По своим физико-химическим свойствам такие комплексы проявляют свойства ионных жидкостей с протонной проводимостью.

Гиперразветвленные аминоэфиры борной кислоты, получаемые с использованием полиоксиэтиленгликолей проявили высокую реакционную способность в реакциях с ароматическими изоцианатами. Наряду с этим, для создания в разветвленной структуре АЭБК-ПЭГ объемных пространственных структур был дополнительно использован 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан (АЭБК-ПЭГ-БФ). Дополнительное использование 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана создает пространственные затруднения в гиперразветвленной структуре и приводит к возникновению пустот в пространстве полимерной матрицы.

Полимеры, полученные на основе АЭБК-ПЭГ (АЭБК-ПЭГ-БФ) и ПИЦ, практически не набухают в полярных и неполярных органических растворителях, проявляют стойкость к воздействию щелочных сред, высокую механическую прочность и высокую термостабильность (до 350 С). Пространственные затруднения, возникшие в разветвленной архитектуре АЭБК-ПЭГ-БФ, явились причиной высоких значений проницаемости для газов различной природы, при этом значения идеального коэффициента разделения при разделении аммиака и четырехфтористого углерода, аммиака и азота составляют 5.

Синтез новых функциональных производных бис(1,2-дикарболлид)кобальта/железа

И. Д. Косенко, И. А. Лобанова, А. А. Семиошкин, В. И. Брегадзе

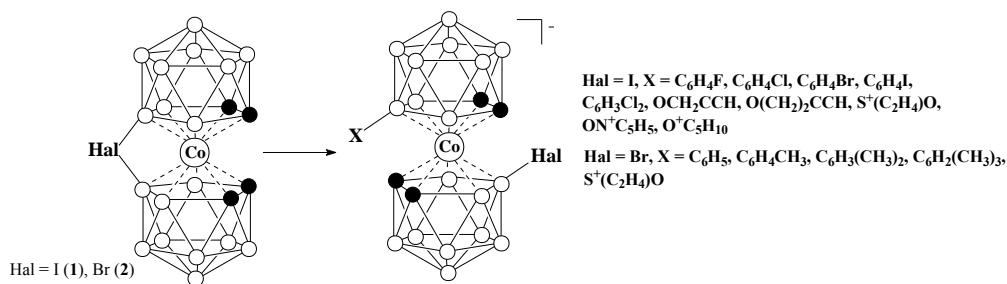
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

E-mail: kosenko@ineos.ac.ru

В последние годы ведутся обширные исследования, направленные на синтез различных функциональных производных бис(дикарболлид)металлов и изучение их реакционной способности. Среди них самым изученным является бис(1,2-дикарболлид)кобальта, производные которого представляют значительный практический интерес в самых различных областях¹⁻³, начиная с переработки радиоактивных отходов и заканчивая медицинской химией. Особый интерес представляют гетерозамещенные бифункциональные производные бис(1,2-дикарболлид)кобальта, обладающие более разнообразными свойствами вследствие различия дикарболлидных лигандов, что позволяет расширить круг применения получаемых комплексов. В тоже время методы функционализации бис(1,2-дикарболлид)железа(III) практически не изучались.

Ранее нами была разработана стратегия синтеза различных гетерозамещенных производных бис(1,2-дикарболлид)кобальта раскрытием 8,8'-μ-иодо-3-коммо-3-кобальта-бис(1,2-дикарба-клозо-додекаборана) (1) различными нуклеофилами и аренами.^{4,5}

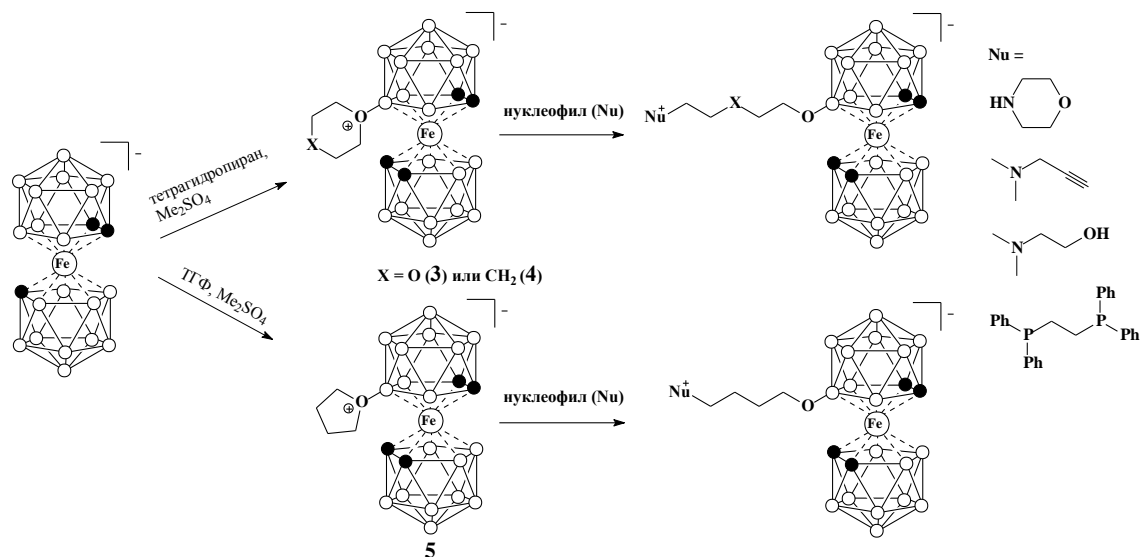
В настоящей работе мы изучили реакционную способность иодониевого мостикового производного **1** по отношению к галогенаренам, алкинильным спиртам и основаниям Льюиса (тиоксан, *N*-окись пиридина, тетрагидропиран). Также начали исследование химических свойств малоизученного неустойчивого бромониевого мостикового производного бис(1,2-дикарболлид)кобальта (**2**).



Таким образом нами был получен широкий спектр, как заряженных, так и заряд-компенсированных гетерозамещенных производных бис(1,2-дикарболлид)кобальта.

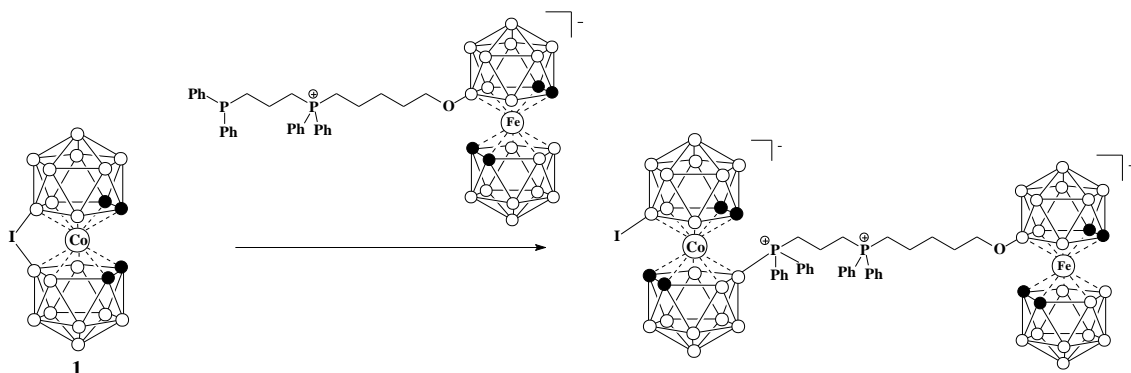
Нам также удалось синтезировать неописанные ранее новые оксониевые производные парамагнитного бис(1,2-дикарболлид)железа(III) и изучить их реакционную способность по отношению к различным нуклеофилам.

До нашего исследования было изучено только диоксониевое производное бис(1,2-дикарболлид)железа (3).⁶ Мы получили не только тетрагидропирониевое (4), но и тетрагидрофурониевое (5) производные парамагнитного бис(1,2-дикарболлид)железа(III). Примечательно, что ранее на металакарборанах устойчивых аналогов производного 5 не было известно. Ранее оксониевые производные на основе полиэдрических соединений бора успешно использовались для получения различных функциональных производных, которые в свою очередь могли служить полупродуктами для синтеза биоконъюгатов.⁷ Нами было показано, что комплексы 3-5 бис(1,2-дикарболлид)железа взаимодействуют с различными нуклеофилами, такими как морфолин, третичные алифатические амины, фосфины с раскрытием оксониевого цикла и образованием соответствующих заряд-компенсированных производных.

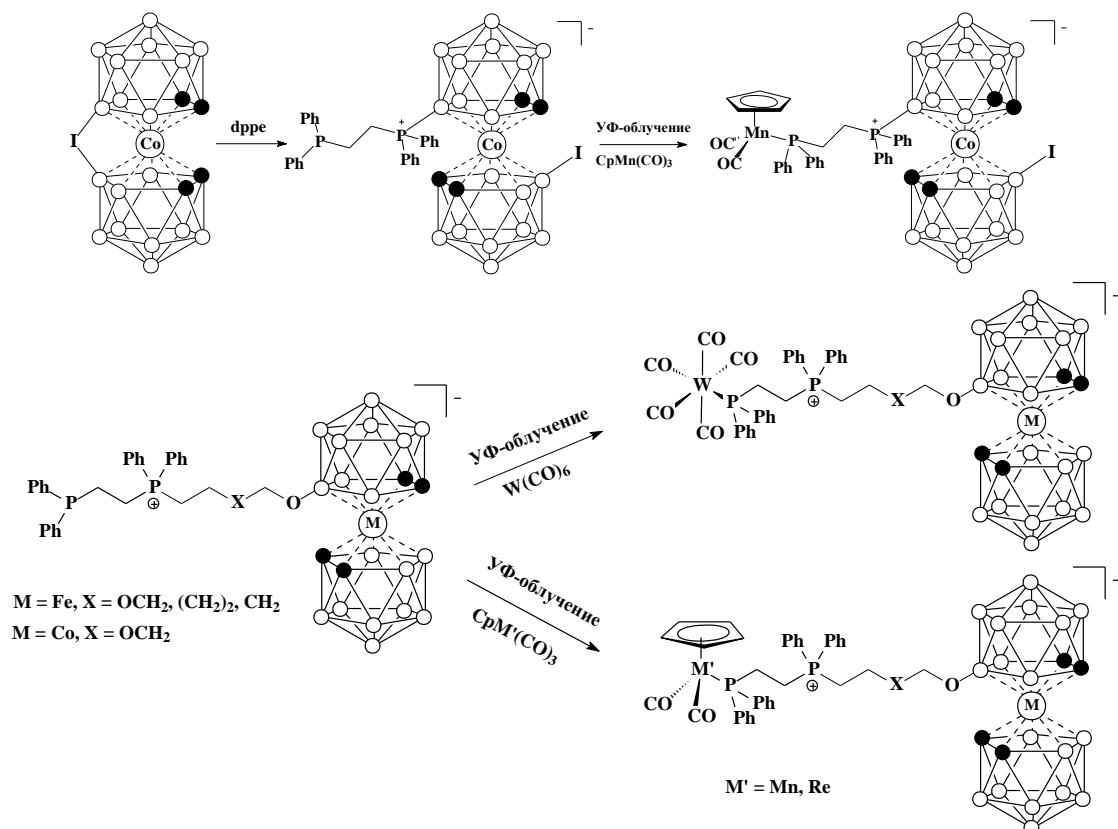


Полученные фосфиновые комплексы железа и кобальта использовались нами как лиганды для дизайна новых металлокомплексов, содержащих металлы VI-VIII групп и разнообразные лиганды.

Реакцией фосфинового производного бис(1,2-дикарболлид)железа с комплексом **1** впервые было получено соединение с двумя различными бис(дикарболлид)металлами, связанными спейсером, содержащий атом фосфора.



Взаимодействием иодонивого мостикового производного **1** с бис(дифенилфосфин)этаном был получен комплекс со свободной фосфиновой группой.



Реакции лигандного обмена фосфинов на основе бис(1,2-дикарболлид)кобальта/железа с карбонилами металлов VI группы, а также с

ЦТМ и ЦТР позволили получить новые металлокомплексы, содержащих несколько разных атомов переходных металлов.

Полученные производные бис(1,2-дикарболлид)кобальта/железа могут быть использованы как синтоны в металлоорганическом и в синтезе биоконъюгатов с металакарборанами.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (№№ 13-03-00581-а, 14-03-31029-мол_а, 14-03-00042).

1. M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 1818.
2. J. Plešek, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 269.
3. I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, 64, 783.
4. V. I. Bregadze, I. D. Kosenko, I. A. Lobanova, Z. A. Starikova, I. A. Godovikov, I. B. Sivaev, *Organometallics* **2010**, 29, 5366.
5. I. D. Kosenko, I. A. Lobanova, I. A. Godovikov, Z. A. Starikova, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 721-722, 70.
6. J. Plešek, B. Grüner, J. Machacek, I. Cisarova, J. Caslavsky, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4801.
7. A. A. Semioshkin, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Dalt. Trans.* **2008**, 977.

Дизайн, синтез и свойства новых донорно-акцепторных олигомеров для органической фотовольтаики

Ю. Н. Лупоносов,¹ С. А. Солодухин,¹ J. Min,² С. М. Перегудова,³ П. В. Дмитрияков,¹ С. Н. Чвалун,¹ С. J. Brabec,² С. А. Пономаренко¹

¹*Институт синтетических полимерных материалов РАН,*

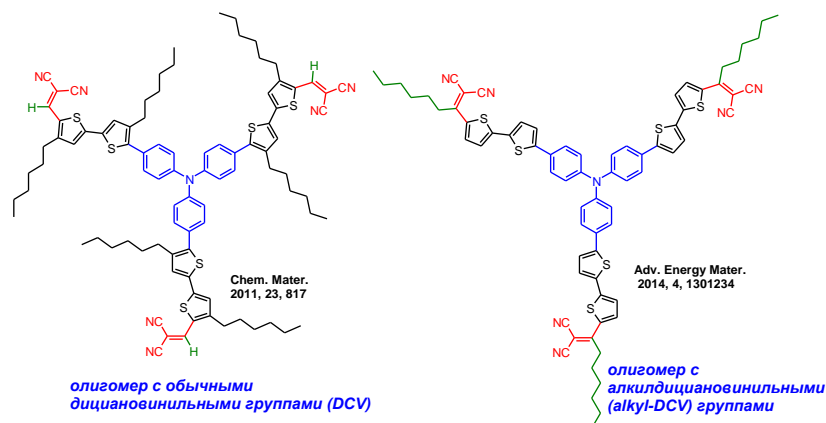
²*Institute of Materials for Electronics and Energy Technology, Erlangen,*

³*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.*

E-mail: luponosov@ispm.ru

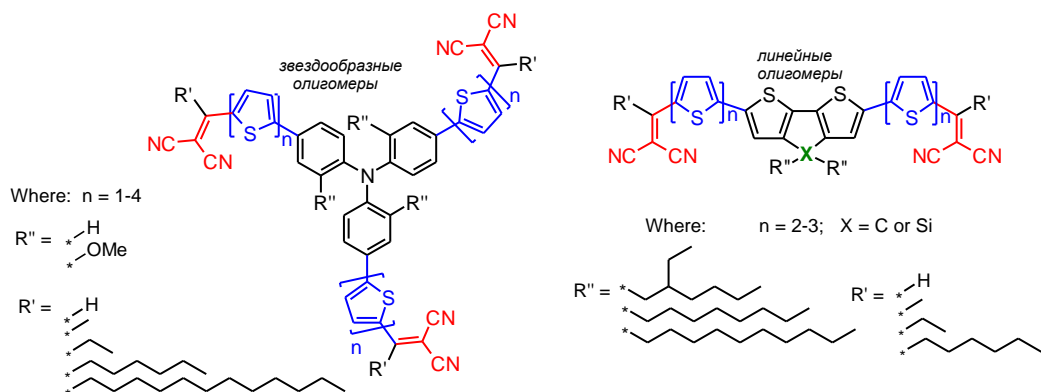
В настоящее время донорно-акцепторные (Д-А) органические полупроводники различной молекулярной архитектуры активно исследуются с целью их использования в качестве функциональных материалов в устройствах органической электроники и фотоники, например, в органических солнечных батареях (ОСБ), органических светоизлучающих диодах, органических тонкоплёночных транзисторах и сенсорах на их основе, а также в качестве материалов с нелинейными оптическими свойствами. На сегодняшний день наиболее высокие результаты в ОСБ достигнуты при использовании π -сопряжённых полимеров или олигомеров линейного строения. К недостаткам полимеров относят сложность воспроизведения синтеза одинаковых партий материалов с одинаковыми молекулярно-массовыми характеристиками, свойствами и чистотой, тогда как аналогичные олигомерные молекулы, полученные постадийным способом, лишены вышеназванных недостатков, поскольку являются индивидуальными соединениями.

Д-А олигодиофены с дициановинильными (DCV) группами являются одним из наиболее перспективных классов соединений для подобного рода применений, благодаря простой химии, дешевизне и сильной электроноакцепторной природе DCV группы. Недостатком DCV группы является наличие активного кислого протона, что снижает их стабильность при использовании в оптоэлектронных устройствах. Кроме того, для улучшения растворимости таких соединений необходимо наличие дополнительных алкильных групп в β -положениях тиофена, что усложняет их синтез и повышает стоимость материалов. В данной работе разработаны основные принципы дизайна и синтетические подходы к получению нового класса донорно-акцепторных олигомеров с алкилдициановинильными (alkyl-DCV) группами, которые лишены вышеприведённых недостатков, т.к. не имеют активных протонов, а их растворимость регулируется простым изменением длины алкила при DCV группе.



Главным отличием в синтезе олигомеров с alkyl-DCV группами является использование кетонов вместо альдегидов для конденсации Кнёвенагеля с малонитрилом. Однако, как известно, кетоны менее активны в данной реакции по сравнению с аналогичными альдегидами, особенно в случаях, когда необходимо замещение двух и более карбонильных групп. В данной работе удалось успешно найти решение данной проблемы, разработав оригинальный подход к получению ди- и трифункциональных кетонов и их последующей конденсацией с малонитрилом в условиях, когда пиридин используется одновременно и как растворитель и как основание, а вместо обычного нагрева реакции применяется микроволновый.

Данный дизайн молекул был впервые опробован при синтезе звездообразных олигомеров на основе трифениламина [1-3]. Было найдено, что простым регулированием длины алкила, можно изменять фазовое поведение, спектр поглощения в плёнке, растворимость, полупроводниковые и фотовольтаические свойства. Причём, по сравнению с полными аналогами, имеющими обычные DCV группы, олигомеры с alkyl-DCV группами обладают не только повышенной электрохимической стабильностью и растворимостью, но также демонстрируют более чем в 2 раза большую эффективность в ОСБ. Эта серия работ показала, что наиболее перспективными с точки зрения свойств для применения в ОСБ являются олигомеры с короткими метильными и этильными группами. Нами был предложен вариант повышения почти в 5 раз растворимости таких соединений без сильного изменения всех остальных параметров их свойств, за счёт использования *трис*(2-метоксифенил)амина вместо трифениламина [4].



Регулируя, длину π -сопряжённого тиофенового спейсера между Д и А группами таких олигомеров можно тонко настраивать комплекс свойств таких соединений и время диссоциации экситонов [2, 5, 6]. Для применения в ОСБ, длина спейсера соответствующая 2 или 3 тиофенам была найдена оптимальной, с точки зрения эффективного поглощения солнечного света, полупроводниковых и свойств, и растворимости в органических растворителях. На сегодняшний день для таких соединений достигнуто рекордное для ОСБ на основе звездообразных олигомеров значение эффективности до 5.4%. [4, 7]

Разработанный синтетический подход достаточно универсален и может быть использован также для синтеза линейных олигомеров на основе циклопентадитиофена и его производных [4, 8-12]. Замена в циклопентадитиофене лишь одного центрального атома углерода на кремний в таких олигомерах, приводит к существенному изменению комплекса всех свойств [11]. Ещё большее влияние оказывает длина концевых [9] и центральных [10] алкильных групп. При использовании центральных электроноакцепторных блоков, например, бензотиадиазола и тиенотиадиазола, в таких системах можно добиться поглощения во всем видимом и даже ближнем ИК диапазонах [12].

Авторы благодарят фонды за финансовую поддержку дизайна, синтеза и исследований олигомеров звездообразного (РНФ, № 14-13-01380), и линейного (РФФИ, 15-33-20957_мол_вед) строения, а также модельных линейных олигомеров с DCV группами (грант Президента РФ, МК-5061.2015.3).

1. J. Min, Y. N. Luponosov, T. Ameri, A. Elschner, S.M. Peregudova, D. Baran, T. Heumüller, N. Li, F. Machui, S. Ponomarenko, C. J. Brabec. *Organic Electronics* **2013**, 14, 219

2. S. A. Ponomarenko, Y. N. Luponosov, J. Min, A. N. Solodukhin, N. M. Surin, M. A. Shcherbina, S. N. Chvalun, T. Ameri, C. J. Brabec, *Faraday Discussions* **2014**, *174*, 313.
3. J. Min, Y.N. Luponosov, A. Gerl, M.S. Polinskaya, S.M. Peregudova, P.V. Dmitryakov, A.V. Bakirov, M.A. Shcherbina, S.N. Chvalun, S. Grigorian, N. Kausch-Busies, S.A. Ponomarenko, T. Ameri, C.J. Brabec, *Advanced Energy Materials* **2014**, *4*, 1301234.
4. Y. N. Luponosov, J. Min, A. N. Solodukhin, S.N. Chvalun, T. Ameri, C. J. Brabec, S. A. Ponomarenko. *Proc. SPIE* **2015**, 9567, Organic Photovoltaics XVI, 95670W, DOI: 10.1117/12.2187454.
5. O. V. Kozlov, Y. N. Luponosov, S. A. Ponomarenko, N. Kausch-Busies, D. Yu. Paraschuk, Y. Olivier, D. Beljonne, J. Cornil, M. S. Pshenichnikov. *Advanced Energy Materials* **2015**, *5*, 1401657.
6. J. Min, Y. N. Luponosov, D. Baran, S. N. Chvalun, M. A. Shcherbina, A. V. Bakirov, P. V. Dmitryakov, S. M. Peregudova, N. Kausch-Busies, S. A. Ponomarenko, T. Ameri, C. J. Brabec. *JMaterChemA* **2014**, *2*, 16135.
7. J. Min, Y. N. Luponosov, Z-G. Zhang, S. A. Ponomarenko, T. Ameri, Y. F. Li, C. J. Brabec, *Advanced Energy Materials* **2014**, *4*, 1400816.
8. Y. N. Luponosov, J. Min, T. Ameri, C. Brabec, S. Ponomarenko, *Organic Electronics* **2014**, *15*, 3800.
9. J. Min, Y. N. Luponosov, N. Gasparini, M. Richter, A. V. Bakirov, M. A. Shcherbina, S. N. Chvalun, L. Grodd, S. Grigorian, T. Ameri, S. A. Ponomarenko, C. J. Brabec. *Adv.Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500386.
10. J. Min, Y. N. Luponosov, N. Gasparini, L. Xue, F. V. Drozdov, S. M. Peregudova, P. V. Dmitryakov, K. L. Gerasimov, D. V. Anokhin, Z.-G. Zhang, T. Ameri, S. N. Chvalun, D. A. Ivanov, Y. Li, S. A. Ponomarenko, C. J. Brabec. *JMaterChemA* **2015**, DOI: 10.1039/C5TA06706E.
11. Y. N. Luponosov, J. Min, A.V. Bakirov, P.V. Dmitryakov, S.N. Chvalun, S. M. Peregudova, T. Ameri, C.J. Brabec, S.A. Ponomarenko, *Dyes and Pigments* **2015**, *122*, 213.
12. Y. N. Luponosov, J. Min, D. A. Khanin, D. Baran, S. M. Peregudova, P.V. Dmitryakov, S. N. Chvalun, G. V. Cherkaev, E. A. Svidchenko, T. Ameri, C.J. Brabec, S. A. Ponomarenko *J.Photon.Energy* **2014**, *5*, 057213.

Бордипиррометены – новые агенты оптической сенсорики кислорода

Е. Г. Мартьянова, Р. Т. Кузнецова, Ю. В. Аксенова

Томский государственный университет.

E-mail:erm.phch@gmail.com

Быстрое измерение концентрации кислорода и углекислого газа в выдыхаемом человеком воздухе является одной из фундаментальных задач терапевтической и диагностической медицины. Знания о протекании биохимических процессов в организме здорового человека и об их нарушениях при тех или иных заболеваниях открывают широкие перспективы применения дыхательного теста для диагностики, особенно ранней диагностики, когда клинически заболевание ещё не проявляется. Анализ концентрации кислорода в выдыхаемом воздухе (часто вкупе с другими анализами) может дать мгновенную информацию о состоянии здоровья пациента.

Для анализа содержания кислорода в газовой фазе чаще всего применяются электрохимические, парамагнитные, масс- и Раман-спектроскопические типы сенсоров. Оптические сенсоры имеют ряд преимуществ по сравнению с вышеперечисленными: время отклика сенсора на поступление аналита минимально, приборы недороги и легко миниатюризируются. Действие оптического сенсора кислорода основано на явлении тушения фосфоресценции органического красителя в присутствии молекулярного кислорода. В качестве фосфоресцирующих органических красителей в оптических сенсорах кислорода используют комплексы переходных металлов, полициклические ароматические углеводороды, комплексы порфиринов с платиной и палладием. В данной работе показана возможность использования в качестве фосфоресцирующего красителя дейодбордипиррометена (рис.1), имеющего значительные конкурентные преимущества перед другими органическими красителями (табл. 1) [1], обусловленные спецификой фотоники этого соединения, подробно исследованной в [2]: высокому квантовому выходу фосфоресценции, поглощением не в УФ-диапазоне, а в видимом.

Сенсорный материал для определения кислорода на основе I₂BODIPY и метилцеллюлозы показал более высокую чувствительность, чем ранее представленные материалы на основе органических красителей, а также быстрое время отклика и возможность возбуждения в видимой

области, что предотвращает быструю деградацию материала. Таким образом, полученный материал может использоваться для определения концентрации кислорода в газовой фазе в диапазоне концентраций 2.3×10^{-4} – 4.5×10^{-2} М, что соответствует 0.5-100 об. %.

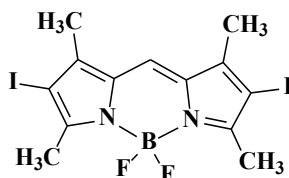
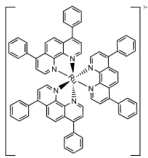
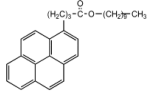
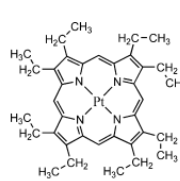
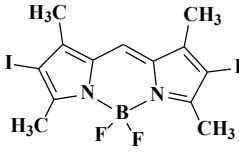


Рис.1. Структура дийодбордипиррометена I₂BODIPY.

Таблица 1. Конкурентные преимущества I₂BODIPY перед другими агентами оптической сенсорики кислорода [3].

Агенты оптической сенсорики				
Ф _{фсф} , %	30	2	50	60
λ _{возб} , нм	467	300-380	535	500-520
Время отклика, сек	30	10	3.7	1.0
Чувствительность I ₀ /I ₁₀₀	15	4	83	20
Стоимость	↓	↓	↑	↓

Работа выполнена при поддержке Стипендии Президента РФ СП-6667.2013.4.

1. E. G. Ermolina, R. T. Kuznetsova, Yu. V. Aksenova. *Sens. Act. B.* **2014**, *197*, 206-210.
2. I.P. Pozdnyakov, Yu.V. Aksenova, E.G. Ermolina, A.A. Melnikov, R.T. Kuznetsova, V.P. Grivin, V.F. Plyusnin, M.B. Berezin, A.S. Semeikin, S.V. Chekalin. *Chem. Phys. Let.* **2013**, *585*, 49–52
3. X. Wang, H. Chen, Y. Zhao, X. Chen, X. Wang. *Tr. in Anal. Chem.* **2010**, *29*, 319-338

Синтез и свойства новолаков, содержащих фталидные и фталимидиновые группы, и сшитых сополимеров на их основе

Л. Н. Мачуленко, С. А. Донецкая, С. Н. Салазкин, З. С. Клеменкова,
М. И. Бузин

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

E-mail: machul@ineos.ac.ru

Несмотря на то, что история создания и промышленного использования фенолформальдегидных полимеров насчитывает уже более века, интерес к ним не ослабевает. Это связано с тем, что наряду с давно известными ценными свойствами (способностью к коксообразованию, огнестойкостью, доступностью и приемлемой стоимостью сырья) новое поколение полимеров обладает повышенными прочностными и термическими характеристиками.

Так, известные из их числа фталид- и фталимидинсодержащие сополимеры на основе фенолформальдегидных резолов отличаются высокой термостойкостью и электроактивными свойствами, однако исходные резолы имеют пониженную стабильность. При их длительном хранении наблюдается постепенное изменение таких важных технологических характеристик, как растворимость и вязкость раствора, содержание метилольных групп, молекулярная масса, температура размягчения, продолжительность отверждения.

В связи с этим возникла необходимость решения проблемы получения соолигомеров повышенной стабильности, что присуще соолигомерам новолачного типа.

Задачей исследований является синтез новых фталид- и фталимидин-содержащих новолаков и сшитых сополимеров на их основе, изучение зависимости свойств сополимеров от природы и количества

используемого мономера, а также вида отвердителя, используемого при получении сополимеров.

В качестве исходных мономеров использованы фенолфталеин (ФФ), фталидсодержащий монофенол (МФ), имид фенолфталеина (ИФФ), аниlid фенолфталеина (АФФ) и β -гидроксиэтилимид фенолфталеина (ГИФФ).

Принимая во внимание высокую реакционную способность исходных бисфенолов, при получении новолаков использовалось меньшее количество формальдегида (мольное соотношение фенолов и формальдегида 1:0.7) и процесс проводился при более низкой температуре (75-90°C), чем при традиционных условиях получения. Содержание бисфенолов варьировалось от 2 до 40%. В результате получены с высоким выходом (80-95%) различные новолаки, содержащие фталидные или фталимидиновые группы (на основе двойных смесей фенолов),¹⁻⁶ а также новолаки, содержащие одновременно фталидные и фталимидиновые группы (на основе тройных смесей).⁷⁻⁹

Исследование их прочностных и термических характеристик показало, что данные показатели зависят как от природы используемых фенолов и их количества, так и от вида отвердителя.

Так из числа сополимеров на основе двойных смесей фенола и фталид- (или фталимидинсодержащих) фенолов максимальные значения разрушающего напряжения при изгибе и удельной ударной вязкости (83,7 МПа и 3,4 кДж/м² соответственно) имеет сополимер, содержащий 40% МФ (отвердитель – ДМПК).⁴ В случае использования ГИФФ наряду с повышенными прочностными показателями достигнута высокая скорость отверждения.^{2, 6}

Высокой термостойкостью отличаются сополимеры на основе ИФФ, АФФ и МФ, для которых температуры 10 и 20% потерь массы достигают значений 460°C и 520°C соответственно.^{1, 5}

Исходя из полученных высоких результатов представляло интерес получить сополимеры, содержащие одновременно фталидные и фталимидиновые группы, которые, как можно было предположить, способны совмещать высокие прочностные характеристики и электроактивные свойства, присущие для фталидсодержащих сополимеров, и высокую термостойкость, которой обладают сополимеры на основе фталимидинсодержащих бисфенолов.

Для тройных сополимеров на основе МФ в присутствии фталимидинсодержащих бисфенолов удалось повысить их термостойкость (температуры 20% потерь - 550°C).⁷

Для сополимеров на основе тройных смесей фенола, ФФ и ИФФ, как и предполагалось, за счет совместного присутствия бисфенолов удалось существенно увеличить прочностные показатели. (разрушающее напряжение при изгибе и удельная ударная вязкость достигают значений 81,6 МПа и 4,9 кДж/м², в то время, как для сополимеров на основе двойных смесей данные показатели не превышают 62,0 МПа и 3,3 кДж/м²), при этом наблюдается закономерность существенного возрастания прочностных характеристик по мере уменьшения суммарного количества бисфенолов, особенно заметное в области 3-10%.^{8,9}

Таким образом совместное присутствие в сополимерах фталидных и фталимидиновых групп позволяет существенно повысить их прочностные и термические характеристики.

С практической точки зрения полученные сополимеры представляют интерес для использования при создании термостойких и электроактивных материалов для авиастроения и электроники..

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №13-03-0033

1. Л.Н.Мачуленко, С.Н.Салазкин, А.И.Нечаев Патент РФ № 2474591, опубл. 10.02.**2013** (Бюл. № 4) .
2. Л.Н.Мачуленко, С.Н.Салазкин А.И.Нечаев, С.А.Донецкая, Патент РФ № 2521341, опубл. 27.06.**2014** (Бюл. № 12) .
3. Л.Н.Мачуленко, С.Н.Салазкин, С.А.Донецкая, А.И.Нечаев, Патент РФ № 2549834, опубл. 27.04.**2015** (Бюл. № 12).
4. Л.Н.Мачуленко, А.И.Нечаев, С.А.Донецкая, С.Н.Салазкин, Л.И.Комарова Пласт. массы, **2013**, № 9, С18.
5. Л.Н.Мачуленко, А.И.Нечаев, С.А.Донецкая, С.Н.Салазкин, Л.И.Комарова Пласт. массы, **2014**, № 3-4, С.15.
6. Л.Н.Мачуленко, А.И.Нечаев, С.А.Донецкая, С.Н.Салазкин, Т.Е.Петрушина, Л.И.Комарова, М.И.Бузин Пласт. массы, **2014**, №11-12, С.26.
7. Л.Н.Мачуленко, С.А Донецкая., С.Н Салазкин., А.И. Нечаев Положительное решение о выдаче патента от 19.08.**2015**.
8. Л.Н.Мачуленко., А.И.Нечаев, С.А.Донецкая, А.А. Потопаева., С.Н Салазкин., З.С.Клеменкова, М.И.Бузин Пласт. массы, поступила в редакцию 18. 02. **2015** г.
9. Л.Н.Мачуленко., А.И Нечаев, С.А.Донецкая, С.Н. Салазкин., З.С. Клеменкова, М.И. Бузин Пласт. массы, поступила в редакцию 29.09.**2015**

Новый подход к анализу межмолекулярных взаимодействий в кристаллах на основе рентгенодифракционных данных

Ю. В. Нелюбина

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

E-mail: unelya@xrlab.ineos.ac.ru

Создание новых кристаллических материалов с определенными физико-химическими свойствами, имеющими практическое значение, невозможно без знаний как о химической природе соединений, так и о характере образуемых ими межмолекулярных взаимодействий. Более того, решение целого ряда задач материаловедения требует получения определенной супрамолекулярной организации и/или взаимного расположения молекул в кристалле. Например, центросимметричные ассоциаты препятствуют спонтанному разделению энантиомеров при кристаллизации, реализации нелинейнооптических или сегнетоэлектрических свойств. В обоих случаях данные о природе межмолекулярных взаимодействий, их влиянии на молекулу и друг на друга «в контексте» кристаллической упаковки играют ключевую роль для рационального дизайна кристаллов с требуемыми свойствами. Однако на сегодняшний день решение этой задачи, в общем случае, не выходит за рамки рассмотрения геометрических параметров предполагаемых контактов по результатам рентгенодифракционного исследования, что очевидным образом не позволяет однозначно выделять и оценивать прочность всех межмолекулярных взаимодействий и, соответственно, их вклад в свойства кристаллического материала.

В то же время детальные исследования распределения электронной плотности (ЭП) в кристалле с помощью топологического анализа в рамках теории Р.Бейдера «Атомы в Молекуле» позволяют изучать особенности химического связывания как на качественном (типы межатомных взаимодействий), так и количественном (их энергия) уровне, а также получать заряды, объемы и даже энергии атомов и молекул из высокоточных рентгенодифракционных данных. Этот подход уже неоднократно показывал свою эффективность для поиска разнообразных корреляций «структура – свойства», имеющих практическую ценность для биотехнологий и материаловедения.¹

В частности, применение данного подхода позволило нам установить причину, по которой смешанный карбонат меди и натрия является 3D антиферромагнетиком,² хотя его кристаллическая структура образована чередующимися слоями, в которых атомы меди связаны ферромагнитно. Наблюдаемое между слоями слабое антиферромагнитное взаимодействие может реализовываться через сверхобмен вдоль слабого межслоевого Cu...O контакта, который, по-видимому, и определяет итоговые магнитные свойства материала.

Аналогично, при анализе экспериментального распределения ЭП в кристаллах ряда аквакомплексов трифлатов лантаноидов мы впервые обнаружили ранее не известный эффект,³ возникающий в результате вторичного водородного связывания координированной молекулы воды и влияющий на их оптические свойства (сенсбилизацию люминесценции). В противоположность известным утверждениям о том, что участие молекул воды в водородном связывании со второй координационной сферой иона лантаноида рассматривается в качестве одного из путей уменьшения тушения люминесценции, нами однозначно продемонстрировано, что прочные водородные связи с анионами могут приводить к противоположному эффекту, препятствующему созданию эффективных люминесцентных материалов.

Во всех этих случаях, однако, главным требованием для получения экспериментального распределения ЭП, пригодного для анализа тонких эффектов супрамолекулярной организации и их связи с физико-химическими свойствами, является высокое качество рентгенодифракционных данных, которое в большинстве случаев недостижимо. Как результат, изучение рядов соединений для выявления общих закономерностей и построения прогностических моделей по сей день мало осуществимо. Решением проблемы может быть широкое распространение недавно предложенной концепции инвариомов,⁴ основанной на составлении распределения ЭП для молекулы в кристалле из «кусков» (т.н. инвариомов), описывающих деформацию ЭП атома в результате образования им химических связей в определенном ковалентном окружении. Получаемые из квантовохимических расчетов малых модельных молекул/ионов (и, соответственно, полностью свободные от «ошибок эксперимента») и собранные в базе, которая находится в свободном доступе, инвариомы позволяют легко и быстро извлечь «скорректированное» распределение ЭП в кристалле из доступных

исследователю рентгенодифракционных данных. Несмотря на очевидные преимущества такого подхода, его область применения была до недавнего времени ограничена описанием ковалентных связей в молекулярных кристаллах органических соединений.

Мы впервые продемонстрировали широчайшие перспективы метода инвариомов для анализа супрамолекулярной организации в кристаллах (включающей как классические водородные связи, так и «нестандартные» взаимодействия между одноименно-заряженными частицами) и ее взаимосвязей с физико-химическими свойствами с целью их дальнейшего использования в дизайне функциональных материалов.

На примере гидрата фенантролина⁵ нами продемонстрирована применимость метода инвариомов для описания и оценки энергии водородных связей различной силы. Более того, данный подход предложен нами в качестве быстрого и надежного способа проверки корректности химически-значимой информации, получаемой при анализе ЭП напрямую из рентгенодифракционных данных высоко разрешения, поскольку наличие небольших систематических ошибок в них не всегда можно заметить, а его последствия могут приводить к неверным выводам о супрамолекулярной организации в кристаллах.

На примере s-тетразина⁶ нами показано, что метод инвариомов воспроизводит особенности даже самых слабых межмолекулярных взаимодействий, что особенно важно, так как они есть во всех кристаллах и их труднее всего идентифицировать. Более того, он оказался даже надежнее «периодических» квантовохимических расчетов, которые в зависимости от выбранного метода/базиса могут неправильно оценивать энергию решетки и, соответственно, вклад межмолекулярных взаимодействий в формирование кристалла.

На примере двух солей гуанидиния с «точечным» (хлорид) и «неточечным» (карбонат) анионами⁷ концепция инвариомов нами впервые перенесена на ионные системы. Ранее нами было показано, что заряд ионов в кристаллах может заметно отличаться от формальных значений и наблюдаемая разница хорошо коррелирует с прочностью их взаимодействий с противоионами. Однако в ходе данного исследования мы обнаружили, что метод инвариомов, рассматривающий только ковалентное окружение атомов и, соответственно, игнорирующий как этот перенос заряда, так и деформацию ЭП «точечного» иона, очень хорошо описывает

параметры катион-анионных водородных связей и слабых взаимодействий, в том числе между одноименно заряженными ионами, в кристаллах органических солей.

На этом основании мы предложили использовать данный подход для детального анализа супрамолекулярной организации ионных жидкостей (ИЖ, низкоплавких органических солей с широким спектром применений в синтезе, катализе и материаловедении), полностью определяющей их уникальные свойства как «водородно-связанных полимерных супрамолекул». На примере хлорида 1-бутил-2,3-диметилимидазолия⁸ – второй ИЖ, для которой был когда-либо проведен анализ экспериментального распределения ЭП, но, как мы предполагаем, при дальнейшем распространении метода инвариомов уже не последней – нами показана продуктивность его использования, сопоставимая с квантовохимическими расчетами кристаллов. Последние также являются хорошей альтернативой экспериментальным исследованиям ЭП, особенно если речь идет о системах небольшого размера. Однако наиболее интересные с точки зрения супрамолекулярной организации ИЖ содержат длинные алкильные фрагменты, т.к. проявляют еще и жидкокристаллические свойства. В таком случае «периодические» расчеты оказываются весьма времязатратными, тогда как для метода инвариомов это не так. В частности, он позволил нам в тысячу раз быстрее получить распределение ЭП в кристаллах целой серии солей имидазолия с додецильным заместителем, из анализа которого нами были получены данные об особенностях супрамолекулярной организации в этом ряду ИЖ в зависимости от природы аниона. В частности, нами обнаружена некоторая «устойчивость» взаимодействий между алкильными фрагментами катионов даже при наличии в структуре молекул воды, чего сложно избежать в случае гигроскопичных ИЖ.

Таким образом, в ходе проделанной работы нами впервые продемонстрирован большой потенциал метода инвариомов для анализа различных аспектов супрамолекулярной организации в молекулярных и ионных кристаллах даже для тех классов соединений (начиная от простых ИЖ и заканчивая биомолекулами), для которых подтверждение структуры методом рентгеноструктурного анализа уже представляет собой трудновыполнимую задачу.

Согласно полученным нами данным, концепция инвариомов может быть легко перенесена на элементоорганические соединения (бора, кремния

и т.п., образующие ковалентные связи), соли щелочных и щелочноземельных металлов и даже лантаноидов. Однако переход к соединениям 3d-металлов требует ее существенной модификации, что уже будет являться концептуально новым этапом превращения экспериментальных исследований ЭП в инструмент, доступный широкому кругу исследователей, каким на сегодняшний день является рентгеноструктурный анализ, но дающий заметно больше химически-значимой информации, которую можно в дальнейшем использовать для рационального дизайна материалов с заданными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-00772).

1. C. Gatti, C.F. Matta, Modern Charge-Density Analysis, Springer, Berlin, **2012**.
2. Yu.V. Nelyubina, A.A. Korlyukov, I.V. Fedyanin, K.A. Lyssenko, Inorg. Chem., **2013**, 52, 14355-14363.
3. Yu.V. Nelyubina, L.N. Puntus, K.A. Lyssenko, Chem. Eur. J., **2014**, 20, 2860-2865.
4. B. Dittrich, T.S. Koritsansky, P. Luger, Angew. Chem. Int. Ed., **2004**, 43, 2718-2721
5. Yu.V. Nelyubina, A.A. Korlyukov, K.A. Lyssenko, Mendeleev Commun., **2014**, 24, 286-289.
6. Yu.V. Nelyubina, A.A. Korlyukov, K.A. Lyssenko, Chem. Eur. J., **2014**, 20, 6978-6984.
7. Yu.V. Nelyubina, K.A. Lyssenko, Chem. Eur. J., **2015**, 21, 9733-9741.
8. Yu.V. Nelyubina, A.A. Korlyukov, K.A. Lyssenko, RSC Adv., **2015**, 5, 75360 – 75373.

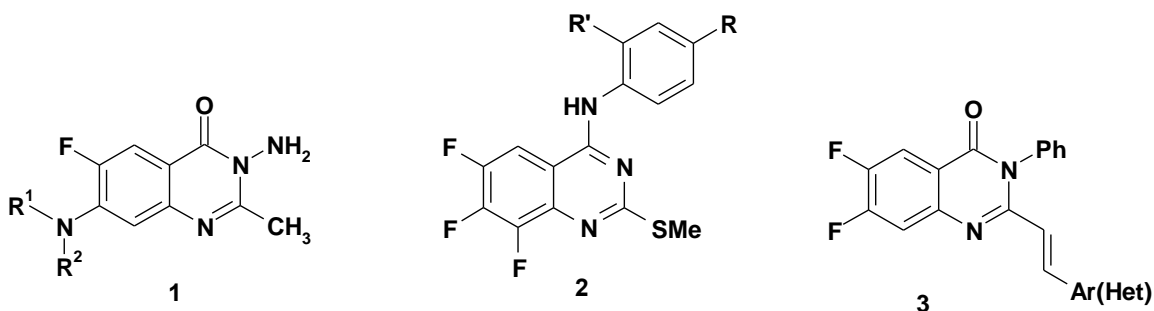
**Бензазины, их фторсодержащие производные и хелатные соединения:
биологическая активность и люминесцентные свойства**

Э. В. Носова, Г. Н. Липунова, В. Н. Чарушин

Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.
E-mail: emily74@rambler.ru

Антибактериальные агенты фторхинолонового ряда в настоящее время широко применяются в медицинской практике в качестве противотуберкулезных средств.¹ В последние годы успешно реализуется такое направление химической модификации фторхинолонов по положению 3, как синтез их аза-аналогов – фторсодержащих хиназолинонов.

Нами разработаны удобные синтетические подходы к двум типам фторсодержащих хиназолинонов – 3-амино-6,7-дифторхиназолин-4-онам **1** и 2-метилтио-4-ариламино-6,7,8-трифторхиназолинам **2** – и исследована их туберкулостатическая активность.



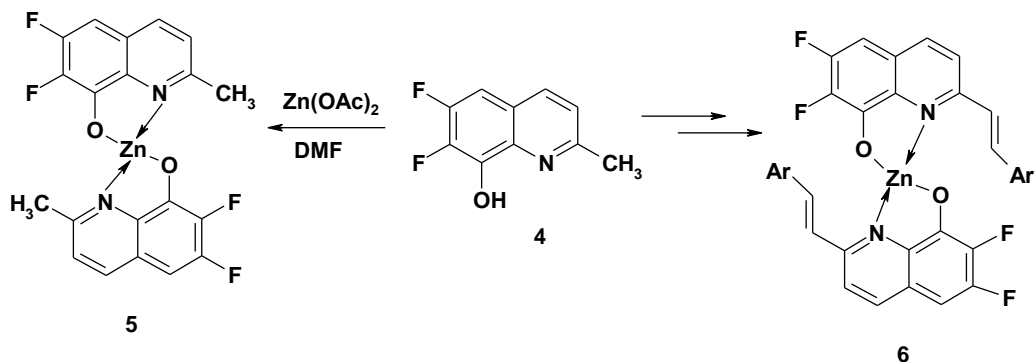
1: NR¹R² = 4-метилпиперазин-1-ил (**а**), 3-метилпиперидин-1-ил (**б**), морфолин-4-ил (**в**), 4-этоксикарбонилпиперазин-1-ил (**г**), (R)-(+)-3-аминопирролидин-1-ил (**д**).

2: Ar = 4-метоксифенил (**а**), 2-метоксифенил (**б**), 4-(метоксикарбонил)фенил (**в**), 4-бромфенил (**г**), 3-нитро-4-фторфенил (**д**).

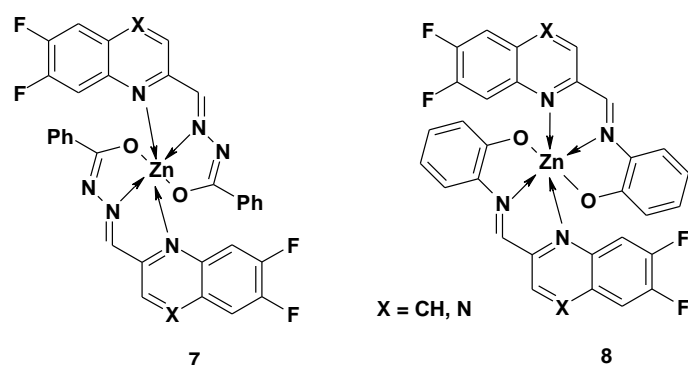
6,7,8-Трифтор-2-метилтио-4-(2'-метоксифениламино)хиназолин **2б** проявил наиболее высокую активность в отношении лабораторного штамма микобактерий туберкулеза H₃₇Rv (минимальная ингибирующая концентрация 1.5 мкг/мл).

Многие π -дефицитные системы на основе азинов и бензацинов, включая пиридины, пиримидины, хинолины и хиноксалины, зарекомендовали себя в качестве перспективных компонентов электронотранспортных слоев электролюминесцентных материалов.² Наиболее эффективные подходы к созданию молекул, пригодных для применения в электронных устройствах – синтез пуш-пульных молекул и хелатных соединений.

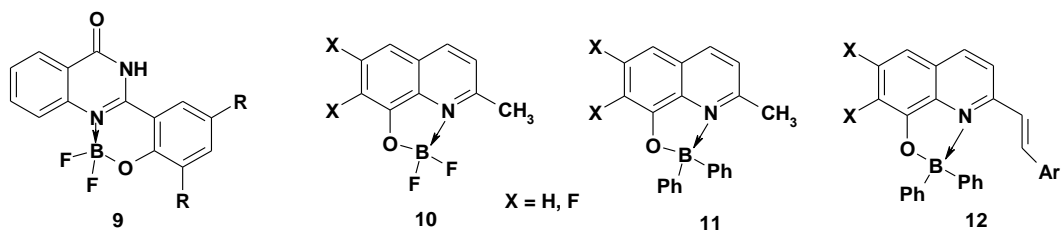
Новые производные 3-фенил-*транс*-2-(арил или гетарил)винилхинолазин-4-она **3** были получены конденсацией соответствующих 2-метилхинолазинов с ароматическими или гетероциклическими альдегидами либо реакцией 2-метилбензоксазинов с арилиденариламинами. Полоса эмиссии метоксифенил- и тиенилпроизводных, содержащих атомы фтора в положениях 6 и 7, смещена в длинноволновую область по сравнению с полосой для нефторированных аналогов. В то же время введение атомов фтора приводит к синему сдвигу максимума в спектре эмиссии для нитрофенил- и фенилпроизводных. Введение атомов фтора в бензольное кольцо представляет собой эффективный прием для настройки фотофизических свойств не только лигандов, но также металлокомплексов. Нами синтезирован новый фторсодержащий хинолин **4** на основе трифторнитробензола. Цинковый комплекс **5**, полученный на основе лиганда **4**, демонстрирует зеленую люминесценцию в растворе ацетонитрила. 2-Стирил-6,7-дифтор-8-гидроксихинолины были превращены в цинковые комплексы **6**. Показано, что введение атомов фтора в бензольное кольцо комплекса приводит к синему сдвигу максимума в спектре эмиссии, в то время как введение атомов фтора в структуру лиганда сопровождается красным сдвигом эмиссионного пика.



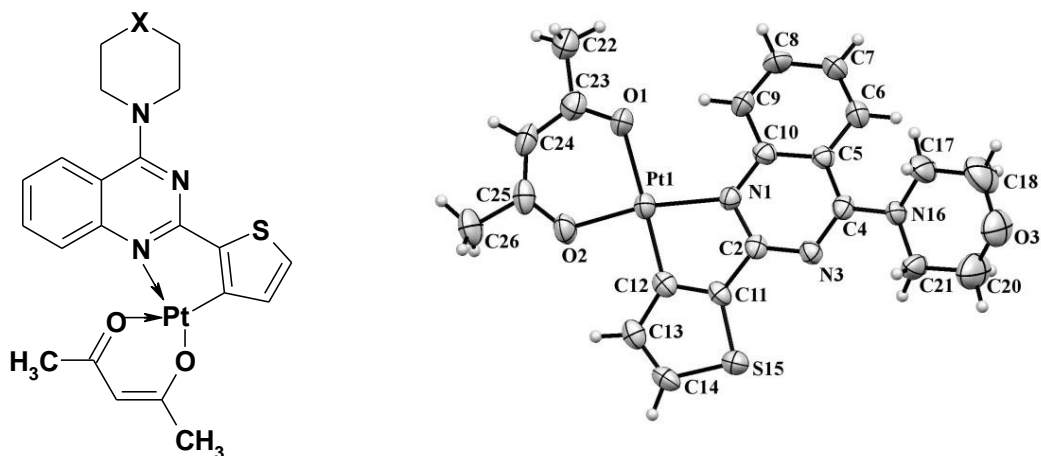
В химии материалов особое внимание уделяется N,N,O-лигандам, так как они способны к образованию индивидуальных лантанидных флуоресцентных комплексов.³ Мы синтезировали новые N,N,O-тридентатные лиганды – хиолин- и хиноксалин-2-карбоксальдегидов бензоилгидразоны. Полученные на основе таких лигандов цинковые комплексы **7** проявляют зеленую, желто-зеленую или оранжевую люминесценцию с максимумом эмиссии 508-575 нм. Бензазин-2-карбоксальдегиды были превращены в гидроксизометины и их цинковые комплексы **8**, исследованы фотофизические свойства лигандов и комплексов.



В последние годы возрос интерес к борорганическим соединениям из-за их более высокой стабильности по сравнению с алюминий-содержащими эмиттерами. Кроме боратных комплексов на основе N,N-лигандов, таких как BODIPY,⁴ интенсивно изучаются комплексы N,O-лигандов.⁵ Мы впервые синтезировали дифторборатные комплексы 2-гидроксифенилхиолиновых лигандов **9**. Введение *трет*-бутильных групп в гидроксифенильный фрагмент соединений **9** приводит к длинноволновому сдвигу эмиссионной полосы и значительному увеличению квантового выхода. Синтезированы новые дифторборатные и дифенилборатные комплексы на основе 8-гидрокси-2-метил- и 2-стирилхиолинов **10-12**. Дифенилборатные комплексы 8-гидроксихиолиновых лигандов **11** характеризуются более высокими квантовыми выходами люминесценции по сравнению с дифторборатными аналогами **10**.



На основе 2-тиенил-4-циклоалкилиминохинолинов были получены циклометаллированные платиновые комплексы **13**, обладающие оранжевой люминесценцией. Согласно данным рентгено-структурного анализа, ион платины в комплексах **13** имеет типичную искаженную квадратную координацию.



Таким образом, нами найдены удобные синтетические подходы к фторсодержащим бензаминам, проявляющим биологическую активность и люминесцентные свойства. Исследованы фотофизические свойства пуш-пульных систем и хелатных соединений на основе N,O-, N,N,O- и C,N-лигандов. Выявлено влияние атомов фтора в бензколеце на люминесцентные свойства.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 15-13-00077) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-03-00340).

1. B. Villemagne, C. Crauste, M. Flipo, A.R. Baulard, B. Déprez, N. Willand, *Eur. Journ. Med. Chem.* **2012**, 51, 1.
2. M. Thelakkat, H.W. Schmidt, *Polym. Adv. Technol.* **1998**, 9, 429.
3. M. Albrecht, S. Mirtschin, O. Osetska, S. Dehn, D. Enders, R. Frohlich, T. Pape, E.F. Hahn. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3276.
4. M. Hecht, T. Fischer, P. Dietrich, W. Kraus, A.B. Descalzo, W.E.S. Unger, K. Rurack. *Chemistry Open.* **2013**, 2, 25.
5. Q.C. Yao, D.E. Wu, R.Z. Ma, M. Xia. *J. Organometal. Chem.* **2013**, 743, 1.

Новые кремнийорганические сорбенты и металлохромные агенты

Е. Н. Оборина, Л. И. Белоусова, Н. Н. Власова

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

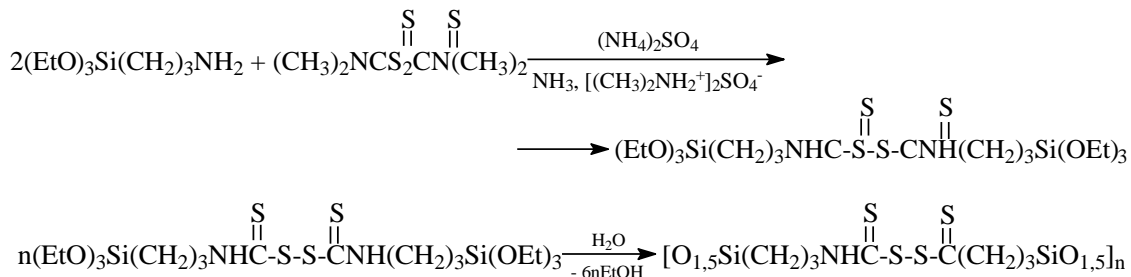
E-mail: oborina@irioc.irk.ru

В рамках дальнейшего развития традиционного для нас направления в кремнийорганической химии - кремнийорганические ионообменные и комплексообразующие сорбенты созданы новые карбофункциональные кремнийорганические мономеры и полимеры¹, обладающие высоко и специфической сорбционной активностью и открывшие новую страницу в химии кремнийорганических соединений - кремнийорганические соединения обладающие металлохромными свойствами. Последние представляют интерес как потенциальные тест-системы нового поколения для создания на их основе новых экспрессных тест-методов химического анализа. О необходимости дальнейшего развития этой области аналитической химии свидетельствует современная тенденция переноса аналитических определений из лабораторий на места расположения анализируемых объектов. Использование тест-методов основано, как правило, на цветных реакциях органических соединений, в частности вследствие комплексообразования.

В последнее время разработаны следующие новые кремнийорганические карбофункциональные мономеры -N,N'-(3-триэтоксисилилпропил)тиурамди-сульфид и кремнийорганические производные α -нафтиламина, дитизона и 4-аминоантипирина, являющихся эффективными аналитическими реагентами². На основе гидролитической поликонденсации этих мономеров синтезированы сшитые кремнийорганические полимеры силсесквиоксановой структуры - бис-N,N'-(3-триэтоксисилилпропил)тиурамдисульфида и полимерных производных α -нафтиламина, дитизона, 4-аминоантипирина.

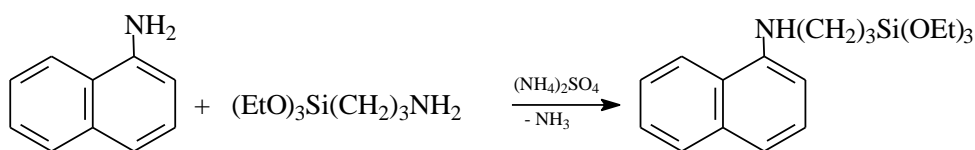
Взаимодействие этих карбофункциональных кремнийорганических мономеров и полимеров с солями благородных (Ag, Au, Rh, Pd, Pt), токсичных (Hg) и биогенных (Fe) металлов сопровождается их окрашиванием. В ходе исследования впервые было обнаружено, что вышеупомянутые кремнийорганические мономеры и полимеры обладают кроме того металлохромными свойствами.

Кремнийорганический сорбент, содержащий карбофункциональную тиурамдисульфидную группу синтезирован гидролитической поликонденсацией бис-N,N'-(3-триэтоксисилилпропил)тиурамдисульфида, полученного конденсацией АГМ-9 с тетраметилтиурамдисульфидом.

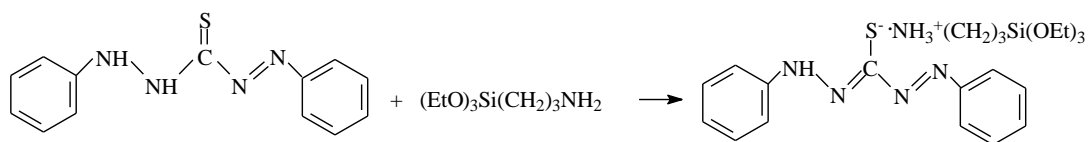


Было установлено, что реакция АГМ-9 с α -нафтиламином, дитизоном, 1,4-фенилендиамином и 4-аминоантипирином протекает по аналогии с ранее изученными органическими соединениями, как процесс конденсации, катализируемый сульфатом аммония.

Кремнийорганический мономер на основе α -нафтиламина получен по аналогии с большинством карбофункциональных кремнийорганических мономеров³ конденсацией α -нафтиламина с 3-аминопропил(триэтокси)силаном (АГМ-9).

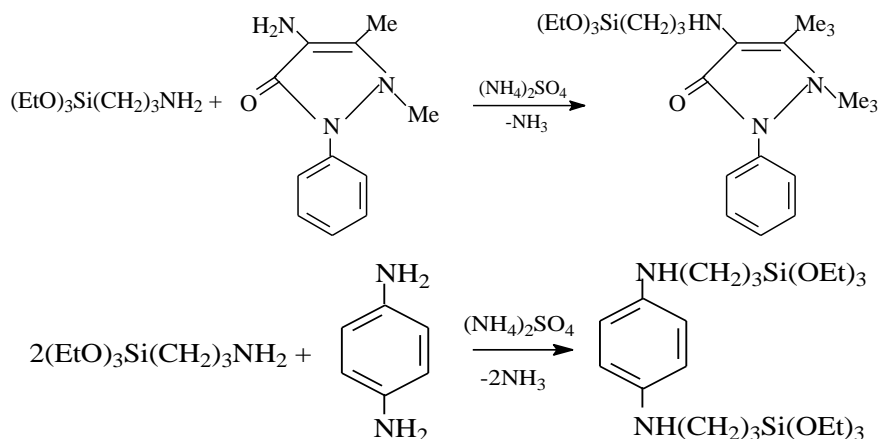


При получении кремнийорганического мономера на основе дитизона в качестве исходного кремнийорганического реагента использовался также АГМ-9. Однако, в этом случае, за счет способности дитизона реагировать в тиольной форме, образовался продукт солевой структуры - дитизонат 3-(триэтоксисилил)пропиламмония.

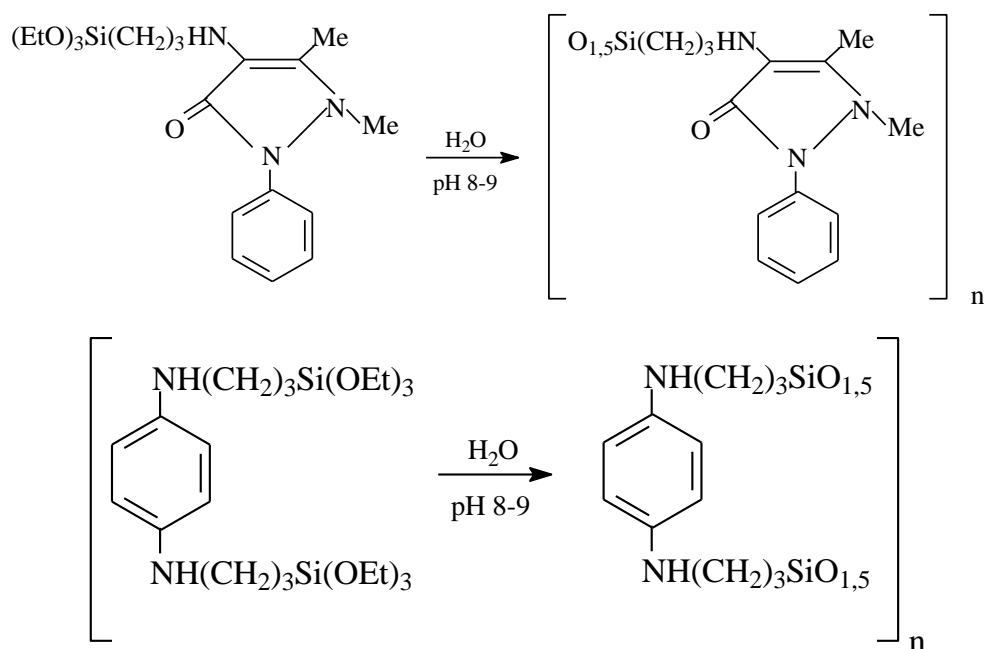


Полиорганосилсесквиоксаны, содержащие нафтиламинную и дитиозонатную группировки, были синтезированы как обычно реакцией гидролитической поликонденсации мономеров.

Однако, если 4-аминоантипирин вовлекается в реакцию с АГМ-9 при 150°C в течение 8 ч с образованием кремнийорганического мономера - 4-(3-триэтоксисилилпропиламино)антипирина с выходом более 94%, то 1,4-фенилендиамин оказался существенно менее реакционноспособным.



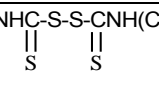

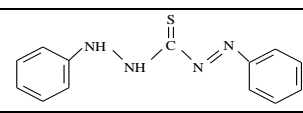
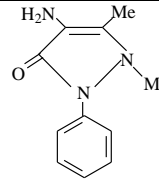
Синтез кремнийорганических полимеров осуществляли путем гидролитической поликонденсации мономеров обычным методом для получения сшитых кремнийорганических полимеров - полиорганилсилсесквиоксанов на основе триалкоксисилилзамещенных кремнийорганических соединений.



Полученные полимеры не плавятся и не растворяются в воде и органических растворителях, что подтверждает их сшитую, силсесквиоксановую структуру⁴.

Результаты определения статической сорбционной емкости полимеров представлены в таблице 1.

Таблица 1 Сорбционная активность кремнийорганических полимеров

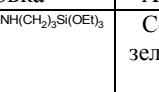
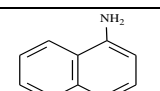
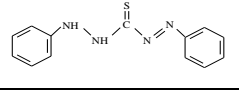
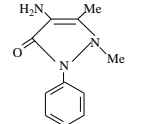
Функциональная группировка	Сорбат, ССЕ мг/г						
	Ag (I)	Au (III)	Pd (II)	Pt (IV)	Rh (III)	Hg (II)	Fe (III)
$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})_2\text{S}(\text{S})\text{CNH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ 	82.35	71.4	75.5	64.5	138.4	64.8	68.8
	383,4	190	232,5	217,5	353,5	275	379
	31,6	128	265	275,5	379	388	390
	58.8	55	67	96	80.6	49	301

* Среда 3М HNO₃ для Ag(I) и Hg(II) или 3М HCl для Au(III), Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Fe(III), масса сорбента 50 мг.

**Время контакта сорбента с раствором сорбата 3 ч.

Отличительной особенностью кремнийорганических мономерных и полимерных производных является изменение их окрашивания при их взаимодействии с исследованными металлами (металлохромизм). Это открытие привело к получению «тест-систем» нового поколения – порошковых в случае сорбентов и индикаторной бумаги в случае мономеров, легко химически прививающихся к любым носителям (таблицы 2, 3).

Таблица 2 Металлохромные свойства кремнийорганического полимеров

Функциональная группировка	Сорбат, ССЕ мг/г						
	Ag (I)	Au (III)	Pd (II)	Pt (IV)	Rh (III)	Hg (II)	Fe (III)
$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})_2\text{S}(\text{S})\text{CNH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ 	Серо-зеленый	Желтый	Оранжево-коричневый	Желтый	Желтый	-	Бежевый
	Бордовый	Синий	Оранжевый	Красный	Бежевый	Коричневый	Фиолетовый
	Бежевый	Зеленый	Бордовый	Оранжевый	Синий	Желтый	Бордовый
	Бежевый	Бордовый	Оранжевый	Коричневый	Оранжевый	Желтый	Оранжевый

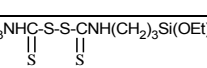

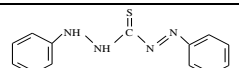
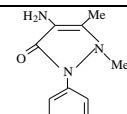
* Среда 3М HNO₃ для Ag(I) и Hg(II) или 3М HCl для Au(III), Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Fe(III), масса сорбента 50 мг.

**Время контакта сорбента с раствором сорбата 3 ч.

Таким образом, введение кремнийорганической группировки в молекулы органических аналитических реагентов не изменяют свойств.

Синтезированные кремнийорганические мономеры и полимеры содержат одновременно и металлохромную функциональную группу, способную к комплексообразованию или ионному обмену, а также основу для образования или собственно самой твердой полимерной матрицы.

Таблица 3. Окраска бумаги с иммобилизованными на ней мономерами* после контакта с исследованными металлами**.

Функциональная группировка	Сорбат, ССЕ мг/г						
	Ag (I)	Au (III)	Pd (II)	Pt (IV)	Rh (III)	Hg (II)	Fe (III)
$(EtO)_3Si(CH_2)_2NHC(=S)-S-S-CNH(CH_2)_3Si(OEt)_3$ 	Серо-зеленый	Желтый	Оранжево-коричневый	Желтый	Желтый	-	Бежевый
	Бордовый	Синий	Оранжевый	Красный	Бежевый	Коричневый	Фиолетовый
	Бежевый	Зеленый	Бордовый	Оранжевый	Синий	Желтый	Бордовый
	Бежевый	Бордовый	Оранжевый	Коричневый	Оранжевый	Желтый	Оранжевый

*Для модификации использовались 40%-ные растворы исходных мономеров в эфире; **Время контакта 10 мин.

Полученные кремнийорганические тест-системы открывают предельно простой путь к созданию на их основе новых химических тест-методов.

1. Н. Н. Власова, Е. Н. Оборина, О. Ю. Григорьева, М. Г. Воронков // *Успехи химии*. **2013**. Т. 82. Вып. 5. С. 1-30
2. Ю. А. Золотов, Г. И. Цизин, С. Г. Дмитриенко, Е. И. Моросанова В кн. *Химические тест-методы анализа*. М.: Наука, **2002**. 304 с.
2. Е. Н. Оборина, Н. Н. Власова Новые кремнийорганические сорбенты и металлохромные агенты. Свойства, сорбционные и металлохромные агенты // *Lambert Academic Publishing*. **2015**. - 113 с. ISBN 978-3-659-77801-8
3. Н. Н. Власова, Е. Н. Оборина, Л. И. Белоусова, Л. И. Ларина Новые кремнийорганические производные ряда аналитических реагентов - сорбенты и металлохромные агенты // *Известия Академии наук*. **2014**. - С. 000

Селективное введение рутениевой метки в аминокислоты и пептиды

Д. С. Перекалин, А. А. Павлов, Н. Ю. Анисимова,
Д. С. Волков, А. Р. Кудинов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

E-mail: dsp@ineos.ac.ru

Селективно меченые аминокислоты и пептиды – один из основных инструментов исследований в современной биохимии. При этом особый интерес представляют метки, содержащие атом металла, поскольку их можно детектировать в биологических средах разнообразными физико-химическими методами (ИК, ЯМР, ЭПР, флуоресцентная спектроскопия).¹ Как правило, такие метки вводят с помощью реакций функциональных групп, таких как NH₂ в лизине или SH в цистеине. При этом селективная модификация других аминокислот представляет собой непростую задачу.

Нами был реализован альтернативный подход – введение металлоорганической метки путем π-координации металла с ароматическим кольцом аминокислоты (Схема 1).² Было показано, что облучение коммерчески доступного комплекса рутения [(C₅H₅)Ru(C₁₀H₈)]⁺ с фенилаланином, тирозином или триптофаном приводит к соответствующим производным [(C₅H₅)Ru(аминокислота)]⁺ с практически количественным выходом.³ Важно отметить, что эта реакция протекает в чрезвычайно мягких условиях – при комнатной температуре, в водном растворе, в присутствии кислорода воздуха. При этом фрагмент [(C₅H₅)Ru]⁺ селективно связывается с ароматическими кольцами и не затрагивает неароматические аминокислоты (за исключением цистеина), сахара и нуклеотиды.

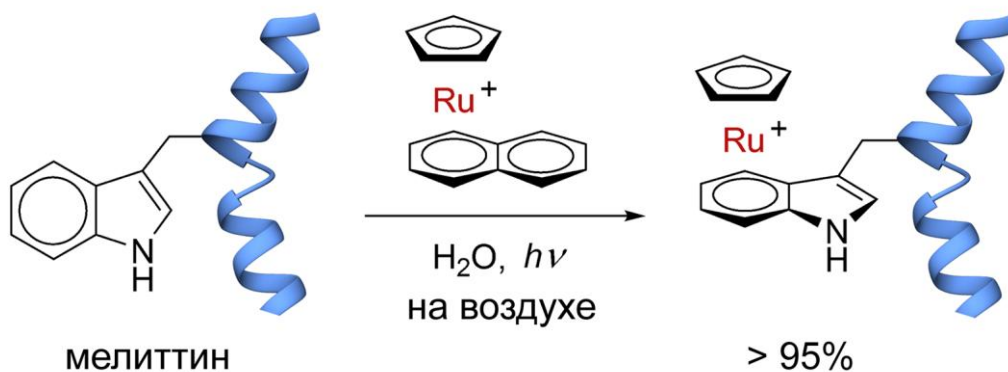


Схема 1

Используя этот подход, нам удалось ввести рутениевую метку в пептид мелиттин (аминокислотная последовательность H-GIGAVLKVLT-TGLPALISWIKRKRQQ-NH₂).³ Мелиттин является основным компонентом пчелиного яда и привлекает огромное внимание исследователей благодаря своей антимикробной и антираковой активности.⁴ Молекула мелиттина содержит три гидроксигруппы и четыре аминогруппы, поэтому её селективная модификация стандартными биохимическими методами затруднена. Напротив, реакция комплекса [(C₅H₅)Ru(C₁₀H₈)]⁺ с мелиттином вводит метку исключительно в остаток триптофана (Схема 1).

Методами двумерной спектроскопии ЯМР и молекулярной динамики было показано, что координация рутения не нарушает пространственное строение мелиттина, однако изменяет характер его межмолекулярных взаимодействий. Природный мелиттин при повышении полярности среды (например, в буферном растворе) образует тетрамер, в котором гидрофобные аминокислоты спрятаны внутри глобулы (Схема 2). Координация катионного фрагмента [(C₅H₅)Ru]⁺ превращает гидрофобный остаток триптофана в заряженный комплекс и, таким образом, блокирует образование тетрамера. Ослабление гидрофобных взаимодействий также снижает токсичность меченого мелиттина, т.е. его способность встраиваться в мембраны и расщеплять клетки крови (гемолитическая активность мелиттина HC₅₀ = 2.5 μM, рутениевого производного HC₅₀ = 28.4 μM).

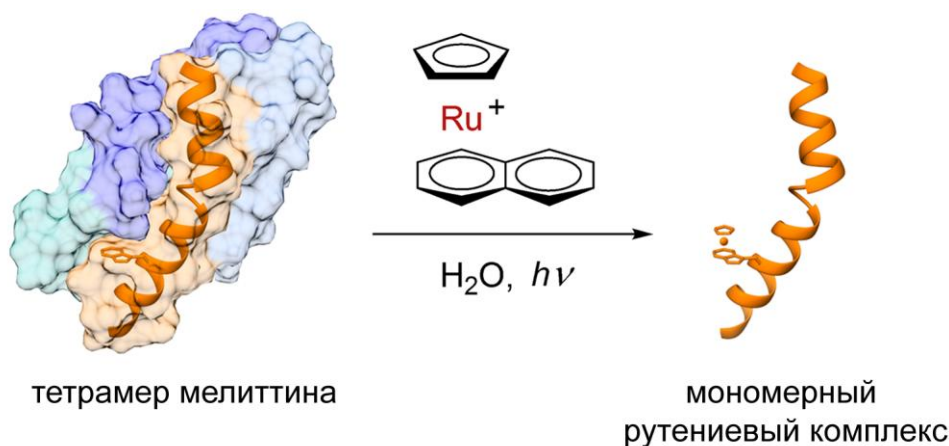


Схема 2

Для демонстрации практического применения рутениевой метки мы изучили распределение производного мелиттина в организме мышей. После инъекции модифицированного пептида, различные органы мышей были

проанализированы на содержание рутения методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) (Схема 3). Поскольку природное содержание платиновых металлов в живых организмах близко к нулю, то обнаружение рутения в органах указывает на попадание в них меченого мелиттина или его метаболитов. Следует отметить, что по сравнению с широко распространенными радиоактивными и флуоресцентными метками, рутениевая метка имеет большую чувствительность, более устойчива в биологических условиях.



Схема 3

1. I. S. Butler, R. P. Kengne-Momo, G. Jaouen, C. Policar, A. Vessières, *Appl. Spectrosc. Rev.* **2012**, *47*, 531.
2. D. S. Perekalin, A. R. Kudinov. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *276*, 153–173.
3. D. S. Perekalin, E. E. Karslyan, P. V. Petrovskii, Y. V. Nelyubina, K. A. Lyssenko, A. S. Kononikhin, E. N. Nikolaev, A. R. Kudinov, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8466.
4. D. S. Perekalin, V. V. Novikov, A. A. Pavlov, I. A. Ivanov, N. Yu. Anisimova, A. N. Kopylov, D. S. Volkov, I. F. Seregina, M. A. Bolshov, A. R. Kudinov, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4923.
5. H. Raghuraman, A. Chattopadhyay, *Biosci. Rep.* **2007**, *27*, 189.

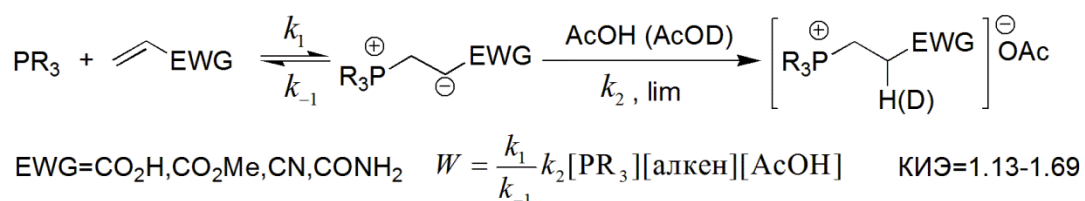
Реакция Михаэля в ряду третичных фосфинов и активированных алкенов: кинетика, механизм и синтетические аспекты

А. В. Салин, А. Р. Фатхутдинов, А. В. Ильин, Ф. Г. Шамсутдинова

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова.

E-mail: salin555@mail.ru

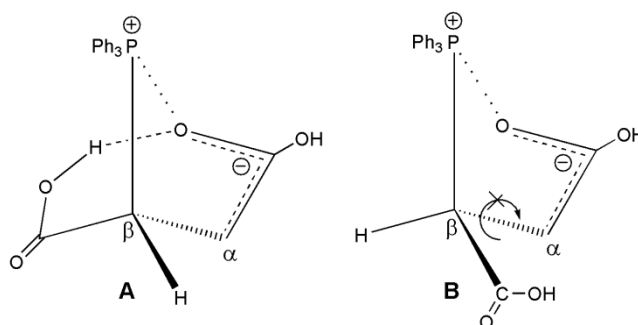
Фосфин-катализируемые реакции алкенов, активированных электроноакцепторными группами, нашли широкое применение в органическом синтезе для конструирования новых связей углерод-углерод и углерод-гетероатом.^{1,2} Вместе с тем, интенсивное использование данных реакций в промышленном масштабе ограничивается рядом негативных особенностей: недостаточно высокой скоростью конверсии и сильной зависимостью выхода целевых продуктов от природы субстратов. В этой связи актуальной является задача по поиску подходов, направленных на повышение эффективности фосфин-катализируемых реакций, решение которой не представляется возможным без детального представления о механизме взаимодействия. Поскольку ключевой стадией рассматриваемых реакций является первоначальное присоединение фосфина по электрофильной кратной связи непредельного реагента (по типу реакции Михаэля), для получения информации о структуре и реакционной способности возникающих при этом фосфониевых цвиттер-ионных интермедиатов нами была изучена кинетика кватернизации третичных фосфинов активированными алкенами в присутствии протонодонора.³⁻⁵



Неожиданным выводом исследования явилось то, что в кислой среде лимитирующей стадией реакции является перенос протона к карбанионному центру возникающего цвиттер-ионного интермедиата. Этот вывод основан на: 1) кинетическом уравнении третьего порядка, в которое входит концентрация третьего протонодонорного реагента; 2) отсутствии корреляции между скоростью и электрофильностью непредельного субстрата; 3) сильной зависимости скорости реакции от основных свойств растворителя; 4) наличии кинетического изотопного эффекта (КИЭ) в

дейтероуксусной кислоте; 5) DFT расчете энергетического профиля реакции. Этот вывод свидетельствует о высокой лабильности образующегося цвиттер-ионного интермедиата, при которой распад на исходные реагенты осуществляется с большей скоростью, чем перенос протона к карбанионному центру ($k_{-1} \gg k_2$). В этой связи выделение и идентификация возникающих интермедиатов представляются крайне сложной задачей, и кинетический эксперимент по существу остается единственным источником практической информации об их структуре.

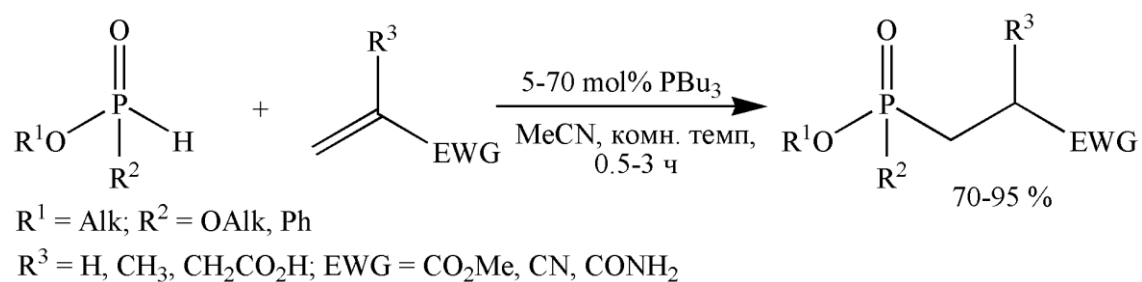
Так, ценную информацию о пространственной структуре цвиттер-ионов удалось получить на основе обнаруженного эффекта анхимерного содействия – ускорения взаимодействия за счет участия соседних групп реагента – для реакций с малеиновой и *цис*-аконитовой кислотами. Для соответствующих *транс*-изомерных кислот аналогичный эффект не наблюдается. На примере использования эфиров малеиновой и фумаровой кислот показано, что причиной аномального поведения *цис*-изомерных кислот является дополнительная стабилизация возникающего цвиттер-ионного интермедиата внутримолекулярной водородной связью (**A**). Различие в реакционной способности *цис*/*транс*-изомерных непредельных субстратов свидетельствует о «жесткой» пространственной структуре возникающих интермедиатов, создаваемой электростатическим P \cdots O взаимодействием, которое препятствует свободному вращению вокруг простой связи C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$ (**B**). Наличие такого взаимодействия следует и из проведенных нами квантово-химических расчетов⁶ и объясняет низкую реакционную способность акрилонитрила по сравнению с карбонилсодержащими активированными алкенами.



Эффект анхимерного содействия для малеиновой кислоты выражен намного сильнее, чем для *цис*-аконитовой кислоты, что связано с необходимостью реорганизации внутримолекулярной водородной связи в молекуле *цис*-аконитовой кислоты для одновременной стабилизации интермедиата посредством P \cdots O взаимодействия и водородного связывания.

Нами было показано, что ускорение реакций может достигаться и за счет карбоксильной группы, входящей в состав бифункционального третичного фосфина, как в случае использования 2-дифенилфосфинобензойной кислоты. Обнаруженные эффекты анхимерного содействия могут найти практическое применение для повышения эффективности протекания фосфин-катализируемых реакций.

Существование на пути взаимодействия третичных фосфинов с активированными алкенами цвиттер-ионного интермедиата, содержащего сильноосновный карбанионный центр, который мог бы участвовать в депротонировании подходящего пронуклеофила, побудило нас изучить возможность катализа реакции Пудовика третичными фосфинами. Нами было показано, что трибутилфосфин является эффективным катализатором присоединения гидрофосфорильных соединений к функциональным производным непредельных карбоновых кислот.^{7,8}



Структура полученных соединений подтверждена данными ИК- и ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения (ESI), а также PCA. Технический результат – высокий выход целевых продуктов и отсутствие побочных обменных реакций с участием катализатора, высокая скорость и технологичность процесса, возможность регенерации катализатора для многократного использования, нечувствительность катализатора к влаге. Учитывая указанные преимущества, процесс получения фосфонатов становится более технологичным по сравнению с классическим катализом реакции алкоголями щелочных металлов.⁹ Предлагаемую методику можно продуктивно использовать для получения промышленно значимых представителей данного класса соединений, например, диметил-3-амино-3-оксопропилфосфоната, являющегося сырьем для получения антипирена Pyrovatex CP.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-33-20067 а.

1. D. Basavaiah, B. S. Reddy, S. S. Badsara, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5447.
2. C. E. Aroyan, A. Dermenci, S. J. Miller, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4069.
3. A. V. Salin, A. R. Fatkhutdinov, A. V. Il'in, E. I. Sotov, A. A. Sobanov, V. I. Galkin, B. R. James, *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 675.
4. A. V. Salin, A. R. Fatkhutdinov, A. V. Il'in, V. I. Galkin, *Int. J. Chem. Kinet.* **2014**, *46*, 206.
5. A. V. Salin, A. R. Fatkhutdinov, A. V. Il'in, V. I. Galkin, F. G. Shamsutdinova, *Heteroatom Chem.* **2014**, *25*, 205.
6. A. V. Salin, R. M. Aminova, V. I. Galkin, *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 1086.
7. A. V. Salin, A. V. Il'in, F. G. Shamsutdinova, A. R. Fatkhutdinov, D. R. Islamov, O. N. Kataeva, V. I. Galkin, *Curr. Org. Synthesis* **2015**, в печати, DOI: 10.2174/1570179412999150723154625.
8. A. V. Salin, A. V. Il'in, F. G. Shamsutdinova, A. R. Fatkhutdinov, V. I. Galkin, D. R. Islamov, O. N. Kataeva, *Tetrahedron Lett.* **2015**, в печати, DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.09.137.
9. Патент 2551287 РФ. А. В. Салин, А. В. Ильин, А. Р. Фатхутдинов, Ф. Г. Шамсутдинова; № 2014115554/04; заявл. 17.04.14; опубл. 20.05.15, Бюл. № 14.

Нановолокнистые электроспиннинговые пирополимерные материалы и электроды для высокотемпературного топливного элемента на полибензимидазольной мембране.

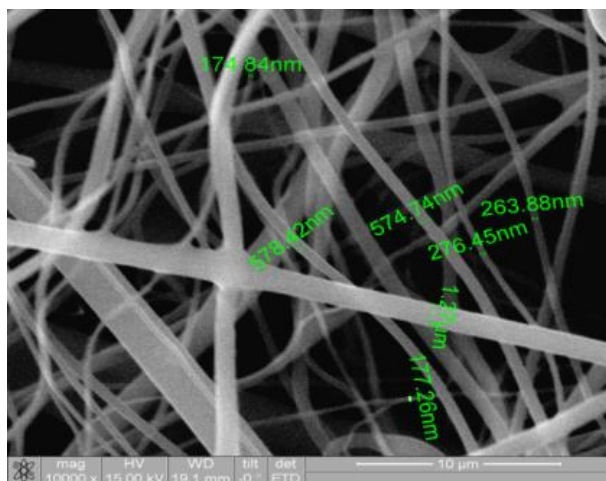
И. И. Пономарев, К. М. Скупов, Д. Ю. Разоренов, О. М. Жигалина, Ив. И. Пономарев, Ю. А. Волкова, М. С. Кондратенко, Ю. М. Вольфович

*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
МГУ им. М.В. Ломоносова,*

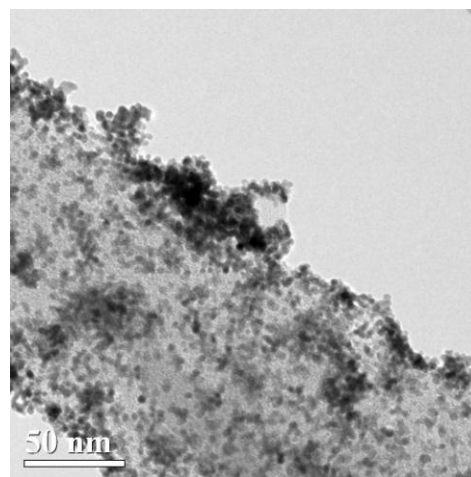
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина.

E-mail: kskupov@ineos.ac.ru

Совершенствование электродов и мембран для фосфорнокислотных топливных элементов является важной задачей в развитии водородных технологий. Углеродные материалы на основе пиролизованных полимеров могут быть широко использованы в качестве электродов для разнообразных электрохимических источников тока. Углеродные пористые нановолокнистые материалы с нанесенной в виде наночастиц платиной были получены в результате пиролиза нановолокнистых электроспиннинговых матов на основе полиакрилонитрила.¹⁻² В данной работе формирование наночастиц платины осуществлялось на поверхности углеродных нановолокон, которые образуют единый газодиффузионный углеродный материал, что отличается от традиционного способа получения электродов, в котором наночастицы платины находятся на поверхности сажи, напыляемой на проводящую подложку в виде "чернил".



СЭМ пиролизованного нановолокнистого мата



ТЭМ углеродного нановолокна с нанесенной платиной

Необходимым условием работы топливного элемента является сбалансированное сочетание ионной проводимости, электронной проводимости, каталитической активности и газопроницаемости электрода, что и являлось предметом изучения при подборе данных материалов в качестве газодиффузионных электродов для водородо-воздушного топливного элемента на полибензимидазольной протонпроводящей мембране.

Полибензимидазольные протонпроводящие мембраны представляют собой полимерно-электролитный комплекс, в котором протонная проводимость возникает за счет допирования материала фосфорной кислотой. Нами были получены наноструктурированные мембраны, в которых полибензимидазол ПБИ-О-ФТ шит с помощью добавок соединений циркония.³⁻⁴ Так же были разработаны альтернативные методы получения полибензимидазолов – с помощью реакций нуклеофильного ароматического замещения.⁵

1. I. I. Ponomarev, Iv. I. Ponomarev, I. Yu. Filatov, Yu. N. Filatov, D. Yu. Razorenov, Yu. A. Volkova, O. M. Zhigalina, V. G. Zhigalina, V. V. Grebenev, N. A. Kiselev, *Dokl. Phys. Chem.*, **2013**, 448, 23.
2. K. Skupov, D. Y. Razorenov, I. I. Ponomarev, V. G. Zhigalina, N. A. Kiselev, I. I. Ponomarev "Polyacrylonitrile-Based Electrospun Carbon Nanofibers as Electrodes for Polymer-Electrolyte Membrane Fuel Cells." NANO 2014, XII International conference on nanostructured materials, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, July 13-18, **2014**, p. 703.
3. M. S. Kondratenko, I. I. Ponomarev, M. O. Gallyamov, D. Y. Razorenov, Y. A. Volkova, E. P. Kharitonova, A. R. Khokhlov, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2013**, 4, 481.
4. I. I. Ponomarev, D. Yu. Razorenov, Iv. I. Ponomarev, Yu. A. Volkova, K. M. Skupov, *Russ. J. Electrochem.*, **2014**, 50, 694.
5. D. Y. Razorenov, M. S. Kondratenko, Y. A. Volkova, K. M. Skupov, M. O. Galyamov, I. I. Ponomarev "Polybenzimidazoles for High Temperature Fuel Cell Membranes." NANO 2014, XII International conference on nanostructured materials, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, July 13-18, **2014**, p. 649.

Банки структурных данных: «неправильная» статистика достоверных значений

Ю. Л. Словохотов

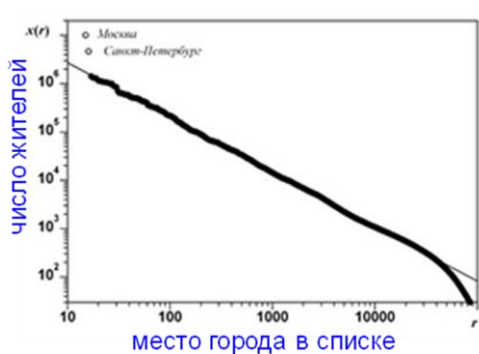
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.

E-mail: slov@phys.chem.msu.ru

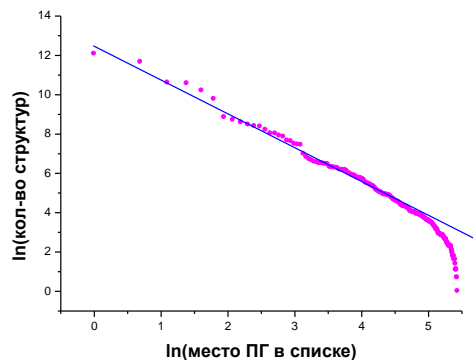
Банки структурных данных, включающие почти 1 млн. кристаллических структур, широко распространены в практике современных химических исследований. Тем не менее, при огромном объеме информации в этих банках, они используются химиками весьма ограниченно и осторожно – обычно лишь как средство поиска библиографических данных и простейшего расчета средних геометрических параметров по малым выборкам близких структур. Усредненные «микроскопические» параметры (геометрия типичных молекулярных фрагментов) и «телескопические» обзоры структур в определенном классе соединений весьма редко применяются для содержательных стереохимических заключений. В нашей работе показаны объективные причины такой осторожности химиков: (1) неклассический характер статистики «банковских» данных, затрудняющий их стандартную обработку, и (2) вероятная позиционная разупорядоченность, снижающая фактическую точность кристаллических структур.

Проведение химических исследований подчинено удовлетворению определенных запросов человеческого общества и подвержено сильному воздействию социальных факторов (государственное регулирование, целевое финансирование, конкуренция групп исследователей и т.д.). Поэтому выборки из компьютерных банков структурных данных, содержащих достоверную количественную информацию о синтезированных веществах, косвенно отражают экономические и социальные процессы. Большие выборки результатов структурных исследований, из-за сильной корреляции получаемых численных значений, проявляют явные аналогии с «социальными» массивами данных: уширенные распределения негауссовой формы с протяженными «хвостами», кластеризация точек (рис. 1). Такие выборки, несмотря на точность и достоверности составляющих их чисел, часто не поддаются стандартным методам обработки результатов измерений. В эмпирических статистических исследованиях их обычно считают «плохими» и

подвергают произвольному редактированию, что искажает содержащуюся в них информацию.



(а)



(б)

Рисунок 1. (а) Ранг-размерное распределение городов России по численности населения (закон Ципфа, $N \sim r^{-a}$) в логарифмических координатах (б) «социоподобное» распределение числа кристаллических структур в CSD по пространственным группам (ПГ).

Эмпирическая точность геометрических параметров молекул, обсуждаемых в стереохимии ($0.02\text{--}0.05 \text{ \AA}$ по длинам связей и $2\text{--}5^\circ$ по валентным углам), на порядок величины превышает номинальную погрешность современного PCA ($0.001\text{--}0.005 \text{ \AA}$ по длинам связей, сотые доли градуса). Погрешности средних значений параметров для типичных молекулярных фрагментов (таких как бензольное кольцо), установленных по сотням точных «банковских» структур, должны быть еще на порядок ниже. Тем не менее, подобные средние данные в химических исследованиях НИКОГДА не используются. Чтобы выяснить причину этого, нами на основе надежно установленных кристаллических структур (PCA, $R < 0.06$, отсутствие ошибок и разупорядоченных фрагментов) из Кембриджского банка структурных данных (Cambridge structure Database, CSD), были рассчитаны средние значения длин связей и валентных углов в нескольких типичных структурных фрагментах: сольватных молекулах бензола, пиридина, дифенила, оксифенильном заместителе C_6H_5-O- , фрагменте $(\eta^5-C_5H_5)Fe$ в замещенных ферроценах и нек. др.

Расчет показал наличие «слепой области», в которой структурные параметры каждого фрагмента распределены случайным образом в

интервале 0.02 – 0.04 Å (по длинам связей) и 2–3° (по валентным углам) независимо от формальных показателей точности РСА (рис. 2). Средние длины связей по низкотемпературным данным РСА (считающихся наиболее надежными) систематически укорочены на 0.01 – 0.02 Å по сравнению с данными газовой электронографии (ЭГ) для свободных молекул. Длины связей, установленные в рентгеноструктурном исследовании при комнатной температуре, дополнительно укорочены на 0.01 – 0.02 Å. Обнаружены сильная положительная корреляция средних длин связей С–С и Fe–С в (η^5 -C₅H₅)Fe-фрагментах и отрицательная корреляция средних валентных углов при соседних атомах в плоских циклах. Эти эмпирические результаты, в частности, показывают непригодность данных РСА (сколь угодно высокого формального качества) для калибровки квантовохимических расчетов геометрии изолированных молекул.

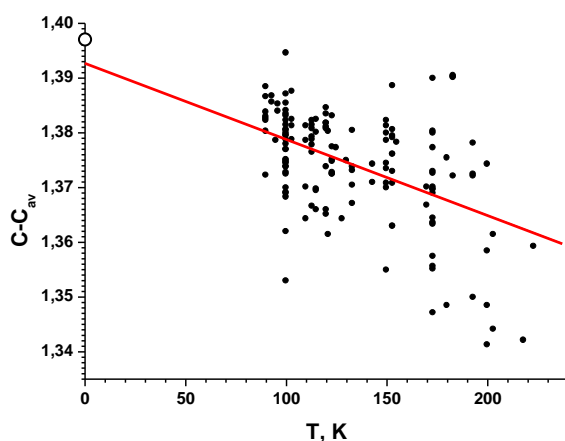


Рисунок 2. Распределение средних длин связей С–С в сольватных молекулах бензола по 186 точным структурам из CSD в зависимости от температуры исследования. Красным – линия регрессии. Кружок – данные ЭГ для свободной молекулы C₆H₆ 1.397(1) Å.

Наблюдаемые особенности «микростатистики» данных CSD можно объяснить скрытой позиционной разупорядоченностью (статической либо динамической) молекулярных кристаллических структур, при которой положения соответствующих атомов в разупорядоченных фрагментах очень близки (различаются на 0.1 – 0.2 Å). Подобная разупорядоченность, экспериментально выявляемая лишь в прецизионных структурных исследованиях, дает простое и естественное решение «проблемы многих минимумов», существующей в расчетах атомного строения кристаллов. Молекулярно-механические и квантовохимических расчеты обычно

предсказывают для большинства химического веществ наличие очень большого числа (десятки и сотни) полиморфных модификаций кристаллов с близкими значениями энергии U ($\Delta U \sim kT$, где k – постоянная Больцмана, $T=300$ К). Введение разупорядоченности, не анализируемой в стандартных расчетах, делает критерием устойчивости кристалла потенциал Гельмгольца $F=U-TS$ либо свободную энергию Гиббса $G=H-TS$ (где H – энтальпия, S – конфигурационная энтропия пресказанной кристаллической структуры).

1. Y. L. Slovokhotov. A “blind area” in geometrical parameters taken from crystal diffraction data. *Cryst. Growth & Design*, **2014**, 14(12), 6205.
2. Ю. Л. Словохотов. Влияние социальных факторов на статистику \экспериментальных данных: банки кристаллических структур. Тез. 22-й конф. «Математика, компьютер, образование» (Пушино, 2015), с. 249.
3. Y. L. Slovokhotov, ‘Bad’ distributions of good data: unusual statistics of structural databases. *Structural Chemistry*, в печати.

Дизайн комплексов пиразолатных макроциклов серебра(I) и меди(I) с органическими и металлоорганическими основаниями

А. А. Титов, А. Ф. Смольяков, Ф. М. Долгушин, О. А. Филиппов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.

E-mail: spor4eg@gmail.com

Построение комплексов на основе металлосодержащих кислот Льюиса, обладающих заданными свойствами - одна из приоритетных задач химии. Циклические пиразолатные комплексы металлов 11 группы (схема 1) являются перспективным классом координационных соединений для создания супрамолекулярных ансамблей, систем гость-хозяин и эксимерных комплексов. Особенности подобных соединений -

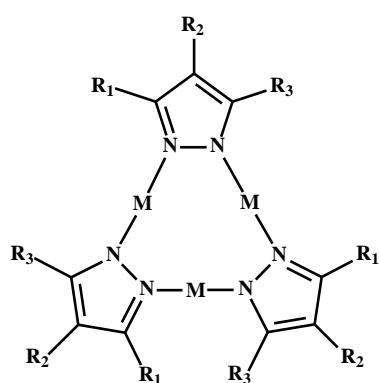


Схема 1

специфические фотофизические свойства, которые могут варьироваться в достаточно широком диапазоне, что делает их потенциальными кандидатами для создания молекулярных светоиспускающих материалов (OLEDs). Несмотря на значительный интерес, комплексообразование с пиразолатными макроциклами практически не изучено. В литературе представлены данные только о качественной оценке взаимодействия с рядом ароматических соединений и влиянии растворителя на люминесцентные свойства

растворов подобных соединений. Поэтому основная идея работы - выявление закономерностей «строение в растворе – структура в твердом состоянии - свойство» при комплексообразовании макроциклических пиразолатов металлов 11 группы с основаниями различной природы. Эта идея определила тщательные исследования в растворе с получением качественных данных о центрах координации и количественных характеристик (состав, $K_{обр}$), выделение комплексов в твердом состоянии с установлением структуры и свойств полученной супрамолекулярной композиции.

В рамках данной работы проведено исследование комплексообразования трехчленных пиразолатов меди(I) и серебра(I) с

металлорганическими и органическими соединениями, содержащими гидридные, карбонильные, π -электронные, фосфорсодержащие и галогенидные лиганды методами ИК-, ЯМР-спектроскопии в широком диапазоне температур, установлены структуры комплексов в твердом состоянии.

На примере гидридов бора (рисунок 1а), показано значительное сродство макроциклических пиразолов металлов 11 группы к гидридным атомам ВН групп,¹ константы комплексообразования имеют порядок 10^3 - 10^4 . Ранее нами было показано, что макроциклы образуют стабильные комплексы с ферроценом (рисунок 1б).² Изучение взаимодействия с $\text{CrCo}(\text{C}_2\text{V}_9\text{H}_{11})$ продемонстрировало единственный центр координации к макроциклу - гидридные атомы, при этом π -электронная система не участвует даже в образовании супрамолекулярной упаковки. Влияние заместителей в пиразольном лиганде на Льюисову кислотность металлоцентров в макроцикле, изменяющуюся в ряду $[\text{((3,5-CF}_3)_2\text{PzM)}_3] > [\text{((3-CF}_3,4\text{-Br,5-Ph)PzM)}_3] > [\text{((3-CF}_3,5\text{-Ph)PzM)}_3]$, установлено на примерах взаимодействия с боргидридами.

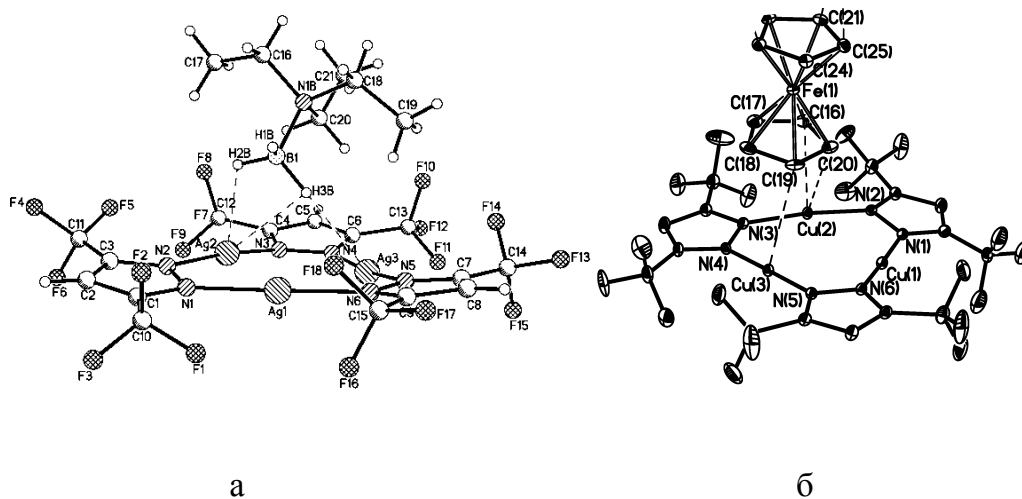


Рисунок 1

Отсутствие координации к макроциклам металлоорганической карбонильной группы было доказано в работах нашей лаборатории.² В случае взаимодействия с кетонами, как органическими (бутанон-2, бензофенон)³, так и металлоорганическими (ацетилферроцен,

(фенилацетил)ферроцен)⁴, центром координации к макроциклам в растворе является только атом кислорода карбонильной группы (рисунок 2а). При переходе в твердое состояние образование супрамолекулярной упаковки происходит за счет дополнительных взаимодействий с π-электронными лигандами (рисунок 2б). Прочность комплексов с кето-группами меняется в ряду $\text{Ph}_2\text{CO} < \text{Alk}_2\text{CO} < \text{PhCH}_2(\text{CO})\text{Fc} < \text{CH}_3(\text{CO})\text{Fc}$, что согласуется с рядом основности кетонов. Полученные фотофизические характеристики комплексов изменяются в шкале прочности комплексов.

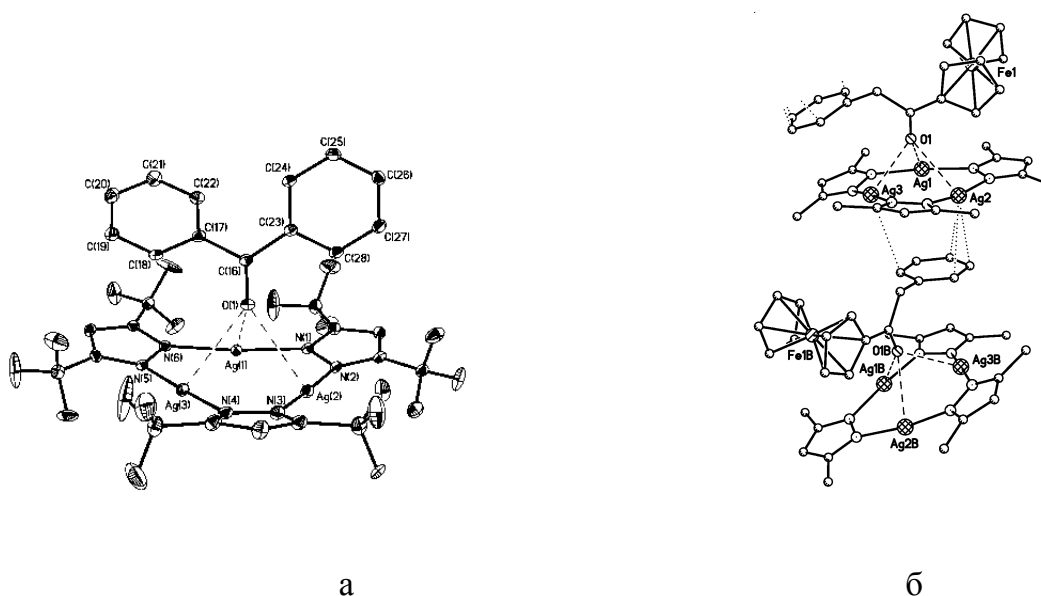


Рисунок 2

Обратимое образование комплексов макроциклических пиразололатов меди и серебра с галогенсодержащими основаниями впервые установлено на примере π-аллильных комплексов железа $((\text{R}-\text{C}_3\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3\text{X}$; $\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$).

В случае комплексообразования медного макроцикла с $[\text{Cr}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ образуется индивидуальное соединение, в котором представлена уникальная π-координация атомов меди к P_5 лиганду, что приводит к значительному искажению плоскости макроцикла на 89° (рисунок 3).⁵ Результаты квантово-химических расчетов показали, что подобное изменение геометрии макроцикла позволяет атому меди играть роль как кислоты, так

и основания Льюиса, т.е. становится возможным донирование электронной плотности на пентафосфолильный лиганд.

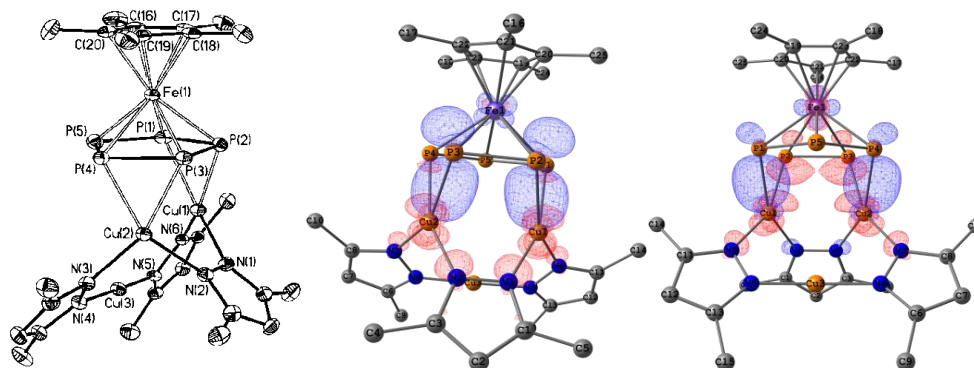


Рисунок 3

В результате проведенного исследования установлены закономерности образования (центры координации, составы, термодинамические характеристики) комплексов типа хозяин-гость между трехчленными макроциклическими пиразолатами серебра(I) и меди(I) и основаниями в растворах. Установлено, что при переходе в твердое состояние центр и основной тип координации изученных в растворе комплексов сохраняется. Выявлены дополнительные взаимодействия, определяющие особенности кристаллической упаковки. Определены фотофизические свойства ряда комплексов. Оценено влияние атома металла, растворителя и природы основания на прочность изученных комплексов.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты 15-03-08017 и 13-03-01176).

1. А. А. Титов, Е. А. Гусева, А. Ф. Смольяков, Ф. М. Долгушин, О. А. Филиппов, И. Е. Голуб, А. И. Крылова, Г. М. Бабахина, Л. М. Эпштейн, Е. С. Шубина, *Изв. АН. Сер. Хим.*, **2013**, 1829–1835.
2. A. A. Titov, O. A. Filippov, A. N. Bilyachenko, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, D. V. Agapkin, I. A. Godovikov, L. M. Epstein, E. S. Shubina, *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (8), 3325-3331.

3. V. N. Tsupreva, A. A. Titov, O. A. Filippov, A. N. Bilyachenko, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, V. K. Belsky, I. A. Godovikov, L. M. Epstein, E. S. Shubina, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 5554–5561.
4. A. A. Titov, O. A. Filippov, E. A. Guseva, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, L. M. Epstein, V. K. Belsky, E. S. Shubina, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 8350–8359.
5. O. A. Filippov, A. A. Titov, E. A. Guseva, D. A. Loginov, A. F. Smol'yakov, F. M. Dolgushin, N. V. Belkova, L. M. Epstein, E. S. Shubina, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 13176-13180.

Функциональные нанокompозиты на основе полиолефинов и кремнийорганических прекурсоров

Е. С. Трофимчук, И. Б. Мешков

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва,

*Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН.*

elena_trofimchuk@mail.ru, IvanBM@ispm.ru

Функциональные органо-неорганические гибридные нанокompозиты представляют огромный интерес в качестве «умных материалов» для электрохимии, хроматографии, сорбционных процессов, сенсоров, медицины и др. По определению ИЮПАК гибридный материал – это однородная смесь компонентов органической и неорганической природы с уровнем взаимной дисперсности менее 1 мкм. Подобная смесь не только сочетает в себе свойства органической и неорганической фаз, но и значительную роль играет межфазная поверхность, что позволяет получать материалы с новыми свойствами.

В настоящее время все более широкое применение находят композиционные материалы на основе крупнотоннажных промышленных полимеров. Новые функциональные свойства полимерной матрице можно придать, например, путем введения в нее частиц неорганической природы и получения гибридных материалов. Одним из наиболее широко используемых наполнителей для промышленных полимеров является диоксид кремния, поскольку он значительно улучшает их механические и барьерные свойства, а также термостабильность. К настоящему моменту разработано достаточно много методов создания композитов, которые можно разделить на две основных группы: методы смешения и синтетические подходы. Однако все они требуют либо предварительной химической модификации поверхности частиц наполнителя или полимера, либо введения специальных добавок-совместителей, либо использования специального оборудования.

В настоящей работе рассматривается способ получения нанокompозитов, собирающий в себе возможности всех выше перечисленных методов, но лишенный их основных недостатков. Это

процесс крейзинга полимеров в жидких (алифатические спирты, водно-спиртовые смеси, предельные углеводороды) или суперкритических (диоксид углерода, ксенон, воздух) адсорбционно-активных средах. Крейзинг – это один из фундаментальных механизмов деформации твердых аморфных стеклообразных и частично кристаллических полимеров, который реализуется при одновременном воздействии одноосного растягивающего напряжения и физически активной среды. В результате крейзообразования полимер приобретает специфическую ориентированную фибриллярно-пористую структуру с характерным размером пор и фибрилл 5-30 нм. При этом поры, сформированные в процессе крейзинга, можно использовать в качестве нанореакторов для синтеза частиц различной природы, даже термодинамически несовместимых с полимерной матрицей. Важно отметить, что в последнее время происходит постепенное внедрение процесса крейзинга в промышленные линии, например, по производству модифицированных полиэфирных волокон.

Используя подобный подход, в данной работе предлагается оригинальный способ получения пленочных полимер/кремнеземных гибридных нанокомпозитов на основе промышленных экструдированных пленок изотактического полипропилена (ПП) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Для этого процесс крейзинга проводили в реакционно-способных жидких средах, которые обладают адсорбционной активностью по отношению к полимеру и имеют функциональные группы, способные к реакции гидролитической конденсации в присутствии катализатора кислотной природы с образованием фазы диоксида кремния. В качестве прекурсоров фазы кремнезема использовали кремнийорганические соединения различного химического состава, а именно, сверхразветвленные полиэтоксисилоксан (СПЭОС) и полиметилсилесквиоксан (СПМСС), силокситриизопропоксититановые производные, а также их смеси с изопропанолом и толуолом различной концентрации, что позволяет варьировать концентрацию, плотность и функциональность фазы наполнителя, формирующейся в объеме пор полимерной матрицы.

Следуя описанной методике, были получены композиты на основе матриц ПП и ПЭВП с содержанием второго компонента от нескольких процентов до 45 мас.% в расчете на сухой остаток после выжигания полимерной матрицы. Электронно-микроскопическое исследование

структуры полученных композитов показало, что фаза кремнезема достаточно однородно распределена по объему полимерной матрицы, а характер распределения второго компонента определяется структурой матрицы, формирующейся в процессе крейзинга. При достаточно низкой концентрации (5 мас.%) фаза кремнезема формирует сферические наночастицы размером 5-15 нм. С увеличением количества SiO₂ частицы постепенно агрегируют вплоть до образования непрерывной фазы и формирования композита со структурой двух взаимопроникающих сеток полимер–диоксид кремния.

Показано влияние концентрации и химического состава прекурсоров и, следовательно, получаемой из них фазы кремнезема на термические свойства композитов. При относительно низких концентрациях, когда наполнитель не образует в матрице непрерывную фазу, форма образцов сильно изменяется при нагреве. При достижении концентрации 20 мас.% и выше количества наполнителя достаточно, чтобы образовать непрерывный каркас из кремнезема, что обуславливает сохранность формы образца даже выше температуры плавления полимерной матрицы. Исключение составляют композиты на основе СПМСС, что может быть связано с протеканием конденсационных процессов в фазе кремнезема и ее уплотнением при повышенной температуре. При этом было обнаружено, что в процессе нагрева выше температуры плавления полимер перераспределяется в кремнеземном каркасе, мигрируя из объема на поверхность. Этот процесс был использован для дополнительной функционализации полимер/кремнеземного нанокompозита. Оказалось, что если подобный композит нагревать в среде ортофосфорной кислоты, объем, высвободившийся после миграции полимера на поверхность, заполняется кислотой. Количество захватываемой жидкой среды в процессе нагрева и охлаждения зависит от содержания кремнезема и может достигать 50 мас.%. В результате удалось получить трехкомпонентные протонпроводящие мембраны нового типа с микрогетерогенной структурой. Основные компоненты мембраны – это 1) матрица ПЭВП, которая обеспечивает хорошие механические свойства; 2) диоксид кремния, гидрофильный трехмерный каркас которого увеличивает совместимость полимера и электролита и обеспечивает стабильность мембраны; 3) ортофосфорная кислота, выполняющая роль протонпроводящего агента. Тестирование полученной мембраны в топливной ячейке при 160°C показало, что наилучшие ее электрофизические характеристики

следующие: величина удельной электропроводности 0.033 См/см и производительность 0.4 В при плотности тока 0.4 А/см². Полученный результат позволяет надеяться на повышение этих характеристик с целью использования мембран такого типа для среднетемпературных топливных элементов.

Введение фазы кремнезема в полиолефиновую матрицу оказывает влияние на ее термоокислительные свойства. Значительное увеличение термостабильности композитов наблюдали в случае использования кремний-титановых прекурсоров – на 80°C увеличивалась температура начала потери массы, что может быть связано как со строением атома титана, имеющие вакантные d-орбитали и способные дезактивировать образующиеся в процессе окисления радикалы, так и с органической оболочкой, остающейся в композитах после гидролиза. Действие частиц SiO₂ на термоокислительные свойства полимера не столь значительно. Однако для матрицы ПП оказалось, что варьируя содержание фазы SiO₂ и тем самым влияя на структуру композита, можно в достаточно широком диапазоне от 270 до 430°C изменять температуру, при которой происходит потеря массы с максимальной скоростью. Полученные результаты позволяют рассматривать концентрацию и химический состав фазы кремнезема в качестве мощного фактора регулирования термоокислительных свойств и горения полимерных материалов и композитов на их основе.

При исследовании термоокислительных свойств композитов было обнаружено, что после выжигания полимерной матрицы остаются пористые остатки кремнеземной фазы по форме и внешнему виду соответствующие исходным образцам композитов. Пористая структура остатков была охарактеризована методом низкотемпературной сорбции азота. Оказалось, что полученные материалы обладают мезопористой структурой со средним диаметром пор 15-30 нм. При этом в зависимости от природы используемой полимерной матрицы и химического состава кремнийорганического прекурсора существует возможность контролировать архитектуру пористого кремнезема, а именно, объем пор можно варьировать от 0.2 до 1.2 см³/г, а удельную поверхность – от 70 до 310 м²/г.

Таким образом, предложенный метод имеет широкие вариативные возможности и открывает путь к получению самых разнообразных функциональных нанокompозитов, которые можно назвать «материалами-трансформерами».

1. A. S. Gruzd, E. S. Trofimchuk, N. I. Nikonorova, E. A. Nesterova, I. B. Meshkov, M. O. Gallyamov, A. R. Khokhlov, Novel polyolefin/silicon dioxide/H₃PO₄ composite membranes with spatially heterogeneous structure for phosphoric acid fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, 38, (10), 4132-4143. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.124
2. Е. С. Трофимчук, А. В. Ефимов, Л. Н. Никитин, Н. И. Никонова, А. Л. Волынский, А. Р. Хохлов, Н. Ф. Бакеев, Получение нанопористых пленок полиолефинов в сверхкритическом диоксиде углерода. *Сверхкритические флюиды: теория и практика* **2013**, 8, (4), 36-45. (E. S. Trofimchuk, A. V. Efimov, L. N. Nikitin, N. I. Nikonorova, A. L. Volynskii, A. R. Khokhlov, N. F. Bakeev, Preparation of Nanoporous Polyolefin Films in Supercritical Carbon Dioxide. *Russian Journal of Physical Chemistry B* **2014**, 8, (8), 1019-1024. doi:10.1134/S199079311408017X)
3. Е. С. Трофимчук, В. В. Полянская, М. А. Москвина, Т. Е. Гроховская, Н. И. Никонова, А. Л. Стрембицкая, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Влияние диоксидов титана и кремния на термостабильность изотактического полипропилена, деформированного по механизму крейзинга. *Высокомолек. соед.* **2015**, 57, (1), 15-26. (E. S. Trofimchuk, V. V. Polyanskaya, M. A. Moskvina, T. E. Grokhovskaya, N. I. Nikonorova, A. L. Strembitskaya, A. L. Volynskii, N. F. Bakeev, Effect of Titanium Dioxide and Silicon Dioxide on the Thermal Stability of Isotactic Polypropylene Deformed via Solvent-Crazing Mechanism, *Polymer Science A* **2015**, 57, (1), 13-23. doi:10.1134/S0965545X15010113)
4. Н. И. Никонова, Е. С. Трофимчук, И. Б. Мешков, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, А. М. Музафаров, Нанокompозиты на основе полиэтилена и модифицированных форм кремнезема, *Российские нанотехнологии* **2015**, 10, (11-12), 48-53.

Трансформации фурана в синтезе азагетероциклов

М. Г. Учускин

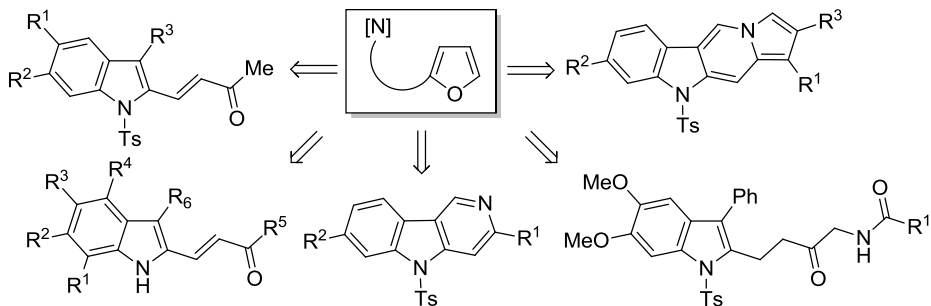
Пермский государственный национальный исследовательский университет.

tu@psu.ru

Ограниченность полезных ископаемых остро ставит вопрос о поиске альтернативных источников энергии и сырья, поэтому возрастающее использование возобновляемых источников сырья, а именно биомассы, является одним из императивов современной индустрии, стремящейся к устойчивому развитию. Одним из направлений использования биомассы является производство синтетических платформ для синтеза продуктов малотоннажной химии и тонкого органического синтеза. Среди таких платформ важное место занимают производные фурана: фурфурол, фуран-2,5-дикарбоновая кислота и 5-(гидроксиметил)фурфурол.

Благодаря низкой энергии резонанса фураны могут не только вступать в реакции ароматического электрофильного замещения, но также выступать в качестве синтетических эквивалентов 1,3-диенов, еноловых эфиров или 1,4-дикарбонильных соединений. Уникальная реакционная способность фуранов позволяет использовать их для получения широкого разнообразия полезных соединений, от алканов до простагландинов и аза-сахаров. Азотсодержащие гетероциклы образуют один из наиболее важных классов соединений органической химии, поэтому разработка новых методов синтеза азагетероциклов из соединений «фурановой платформы» является одним из наиболее значимых направлений переработки биомассы, обеспечивая, в частности, дешевое производство полезных азагетероциклов.

На протяжении последних лет нашей группой разрабатываются общие подходы к получению функционализированных гетероциклов на основе реакции рециклизации легкодоступных фуранов. В частности, за последние три года нами были разработаны методы синтеза таких азагетероциклов как 2-(2-ацилвинил)индолы, γ -карболины, 4-(индол-2-ил)бутан-2-оны.



В докладе будут представлены результаты наших исследований, выполненных за последние три года, представлены механизмы указанных превращений и рассмотрено влияние строения и реакционных условий на протекание реакций рециклизации замещенных фуранов в полизамещенные азгетероциклические системы.

Металлокомплексные соединения в радикально-координационной полимеризации. Квантово-химическое исследование

А. К. Фризен, С. В. Колесов

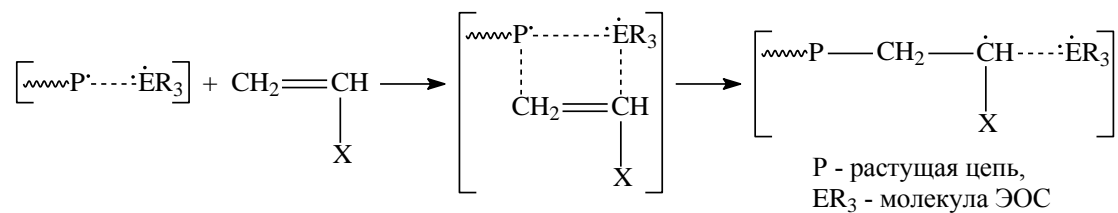
Уфимский институт химии РАН.

E-mail: FrizenAK@rambler.ru

Контролируемая («псевдоживая») радикальная полимеризация является одним из актуальных направлений современной химии высокомолекулярных соединений.¹ Суть контроля заключается во введении в полимеризационную систему специальных агентов, способных обратимо связывать радикалы роста R^\bullet (т.н. обратимое ингибирование), что существенно понижает их стационарную концентрацию. Это приводит к значительному подавлению процессов рекомбинационного обрыва. При использовании металлокомплексных соединений (МК) в качестве таких агентов подобные процессы определяют как протекающие по механизму **OMRP** (Organometallic Mediated Radical Polymerization).

К контролируемым процессам также можно отнести комплексно-радикальную² и координационно-радикальную³ полимеризацию, однако в этом случае суть контроля заключается не в снижении концентрации R^\bullet , а в изменении реакционной способности мономеров (М)/радикалов роста в результате образования комплексов между М или R^\bullet и молекулами веществ-комплексообразователей. Установлено, что в процессах комплексно-радикальной полимеризации (проводимой в присутствии высоких концентраций кислот Льюиса (КЛ)) в результате комплексообразования полярных функциональных групп молекул мономера (М) с атомом металла в КЛ происходит поляризация М, что повышает реакционную способность М по отношению к R^\bullet . Вопрос о том, как изменяется реакционная способность R^\bullet в результате аналогичного комплексообразования, остаётся открытым.

Для процессов координационно-радикальной полимеризации (проводимой в присутствии каталитических количеств элементоорганических соединений (ЭОС)) ключевым считается координационное взаимодействие ЭОС с R^\bullet , и при этом предполагается, что рост цепи происходит в координационной сфере атома металла-комплексообразователя по координационно-радикальному механизму в соответствии со следующей схемой:



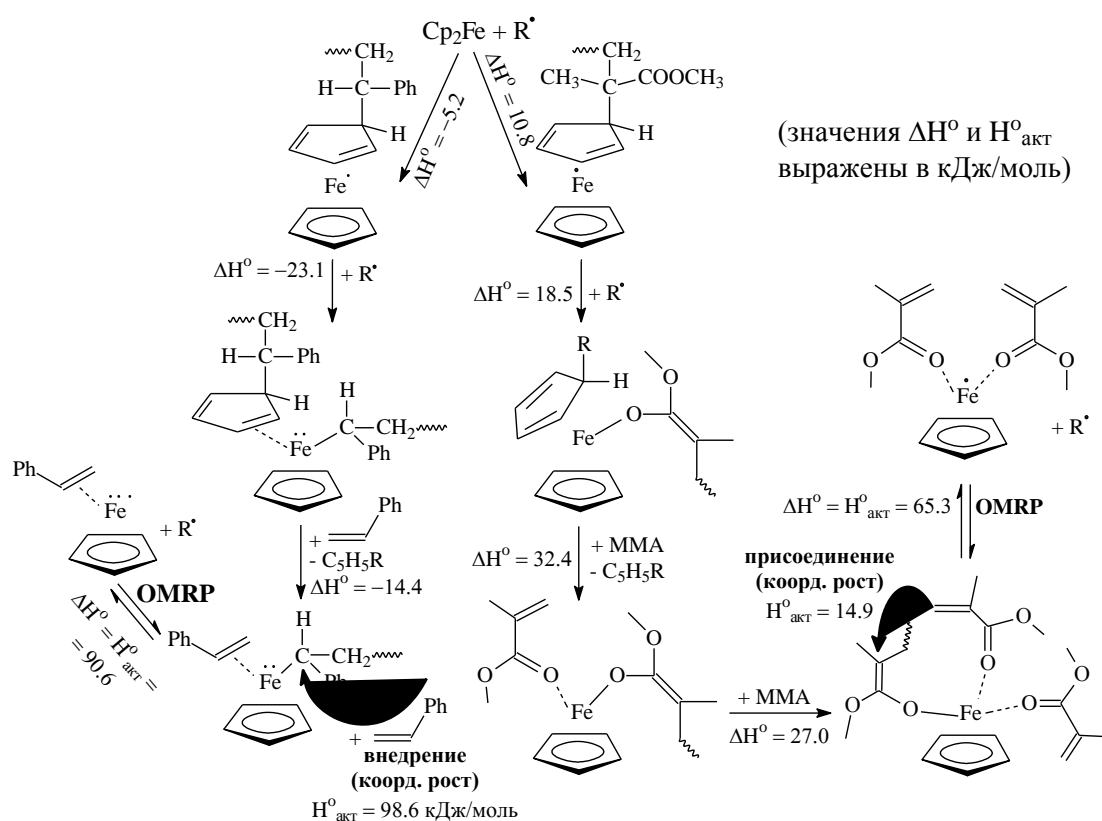
В результате комплексообразования R[•] с ЭОС происходит перераспределение электронной плотности в радикале без её переноса на атом металла, т.е. активным центром (АЦ) полимеризации является частица [R[•]-ЭОС]. Вопрос о соотношении между свободнорадикальным и координационно-радикальным каналами роста цепи до конца не выяснен.

При протекании процессов по механизму **OMRP** при взаимодействии МК с R[•] в полимеризационной системе происходит формирование связи металл-углерод. Возможность протекания реакции роста цепи за счёт внедрения М по данной связи (подобно тому, как это происходит в координационно-ионной полимеризации) в литературе вообще не рассматривается. Однако в работах⁴ учёных уфимской научной школы, возглавляемой вплоть до 2011 г. академиком Ю.Б. Монаковым, было обнаружено явление полицентровости в процессах радикально инициированной полимеризации, проводимой в присутствии некоторых МК. Было показано, что при полимеризации в присутствии металлоценов (МЦ) рост цепи протекает с участием по меньшей мере двух типов АЦ, предположительно – на свободных радикалах и на радикалах, комплексно связанных с МЦ (предположение было выдвинуто по аналогии с существующими теориями комплексно- и координационно-радикальной полимеризации). В то же время такие полимеризационные процессы проявляли в определённых условиях признаки псевдоживой полимеризации (линейный рост среднечисленной ММ; способность полимеров, очищенных от остатков инициатора, выступать в качестве «макроинициаторов» полимеризации новых порций мономера); кроме того, МЦ влияли на микроструктуру образующихся полимеров. Отметим, что исследование таких высокореакционноспособных частиц, как АЦ роста цепи, к тому же имеющих крайне низкие концентрации, при помощи современных экспериментальных физико-химических методов практически невозможно. Это можно сделать с помощью квантово-химического моделирования, однако работы, посвящённые моделированию реакций роста цепи по координационно-радикальному механизму, до сих пор не проводились.

Управление полимеризационным процессом с целью получения продукта с заданными свойствами является основной задачей химии полимеров. Для эффективного управления процессом необходимо знать его механизм, поэтому в настоящей работе предпринято квантово-химическое исследование механизма влияния МЦ (ферроцена (Cp_2Fe), титаноцендихлорида (Cp_2TiCl_2) и цирконоцендихлорида (Cp_2ZrCl_2)) на радикальную полимеризацию стирола и ММА, направленное на установление взаимосвязи между процессами псевдоживой, а также комплексно- и координационно-радикальной полимеризации, и на выяснение строения и способа функционирования АЦ полимеризации, и влияния комплексообразования МЦ с M и R^\bullet на реакционную способность последних.

На основании квантово-химического моделирования возможных взаимодействий между рассматриваемыми МЦ (Cp_2Fe , Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2) и компонентами полимеризационной системы (инициаторами, M , R^\bullet), выполненного с использованием современных квантовохимических методов, основанных на теории функционала плотности, была определена термодинамическая вероятность протекания соответствующих реакций (рассчитаны значения тепловых эффектов (ΔH°) и активационных барьеров ($H^\circ_{\text{акт}}$)), и предложены схемы полимеризационных процессов (одна из схем приведена ниже). Проведённое исследование позволило сформулировать теоретически обоснованные представления о новом научном направлении – радикально-координационной полимеризации (РКП), суть которого состоит в следующем. В процессе радикально инициированной полимеризации в присутствии координационно насыщенных МЦ за счёт реакций последних с R^\bullet и M возможно формирование *in situ* координационных центров полимеризации. Поскольку их формирование требует преодоления энергетических барьеров, основным каналом роста цепи является свободнорадикальный, а координационный канал является минорным (что отражено в термине «радикально-координационная полимеризация»). Однако в определённых условиях возможен полный переход к координационным АЦ. Показано, что исследуемые полимеризационные процессы могут иметь одновременно как признаки псевдоживой радикальной полимеризации (за счёт наличия стадий **OMRP**), так и радикально-координационной (благодаря возможности роста цепи не только на свободных радикалах, но также и в координационной сфере атома металла). Таким образом, согласно результатам квантово-химического моделирования, координационные АЦ могут выполнять две

функции – осуществлять реакцию роста цепи в координационной сфере металла и выступать в качестве «спящих» цепей согласно теории псевдоживой радикальной полимеризации. Показано, что в зависимости от структуры мономера (наличия или отсутствия гетероатомов) реакция роста в координационном АЦ может осуществляться по механизму «координация – внедрение» либо «координация – присоединение». Ключевым отличием концепции РКП от существующих теорий контролируемой радикальной полимеризации является строение координационного АЦ – в нём спиновая плотность локализована не на радикале роста, а на атоме переходного металла. Некоторые из гипотез, выдвинутых на основании квантово-химического моделирования, проверены и подтверждены экспериментально.



1. А. В. Якиманский, *Высокомолек. соед. С.* **2005**, 47, № 7, 1241.
2. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Ю. Д. Семчиков. *Комплексно-радикальная полимеризация.* М.: Химия. 1987. 256 с.
3. Д. Ф. Гришин, Л. Л. Семёнычева, *Успехи химии.* **2001**, 70, № 5, 486.
4. Н. Н. Сигаева, С. В. Колесов, Е. М. Прокудина, Е. Ю. Никончук, Ю. Б. Монаков, *Докл. АН.* **2002**, 386, № 6, 785.

Реакции аминометилирования халькогенсодержащих производных пиридина

Е. А. Чигорина,¹ В. В. Доценко,² К. А. Фролов,^{3,4} А. Н. Хрусталева,^{3,4}
С. Г. Кривоколыско^{3,4}

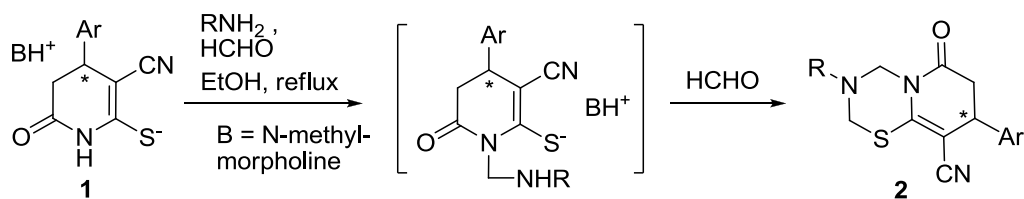
¹ФГУП «ИРЕА»,
E-mail: echigorina@mail.ru

²ФГБОУ ВПО Кубанский государственный университет,

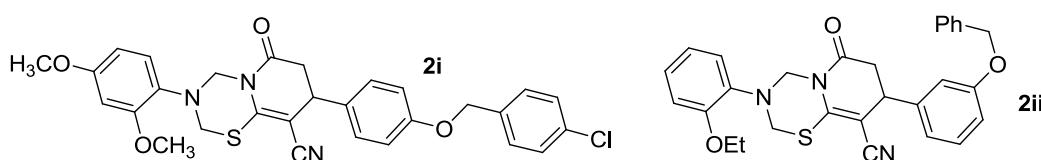
³НИЛ «ХимЭкс», Луганский университет им. Владимира Даля,

⁴Луганский государственный медицинский университет.

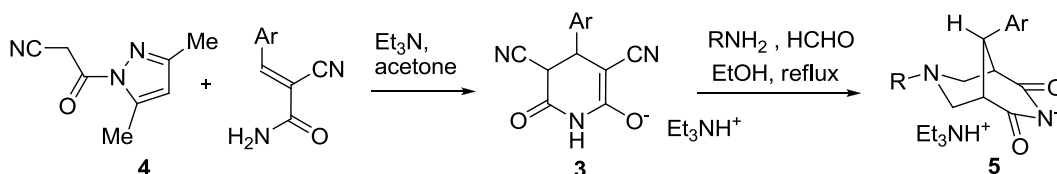
Аминометилирование би- и полинуклеофильных субстратов является весьма популярным способом конструирования гетероциклических систем – производных 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана,^{1,2} 1,3,5-тиадиазина,^{3,4} хинолина и индолизина,⁵ макроазагетероциклов,⁶ других полициклических систем и алкалоидов.⁷⁻⁹ В последние годы нами систематически изучались реакции аминометилирования полинуклеофильных субстратов – производных пиридин-2(1*H*)-она, -тиона, -селенона (см. обзорные работы^{3,10}), что позволило получить ряды новых соединений – производных пиридо[1,2-*a*][1,3,5]триазины, пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиадиазины, дипиридо-тетразоцины, 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (биспидина) и др. Нами была детально исследована реакция аминометилирования 4-арил-6-оксо-3-циано-1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-тиолатов *N*-метилморфолина **1** первичными аминами и НСНО. Данный подход позволил получить относительно небольшую (~700 соединений) комбинаторную библиотеку пиридо[2,1-*b*][1,3,5]тиадиазинов **2**.¹¹ Исследован ряд параметров реакции – влияние строения субстрата, альдегида и амина на выход целевых продуктов **2**, предпочтительная очередность смешивания реагентов, влияние растворителя. Установлено, что реакция не требует применения катализатора. порядок смешивания реагентов не сказывается существенным образом на выходах целевых продуктов. Успешное протекание реакции определяется пространственной доступностью и нуклеофильностью аминогруппы в аминном компоненте. В реакцию не вступают ароматические амины с сильными акцепторными заместителями и гетероароматические амины. Неудовлетворительные результаты также получены в случае пространственно затрудненных аминов. Попытки ввести в реакцию другие альдегиды (помимо НСНО) оказались безуспешными.



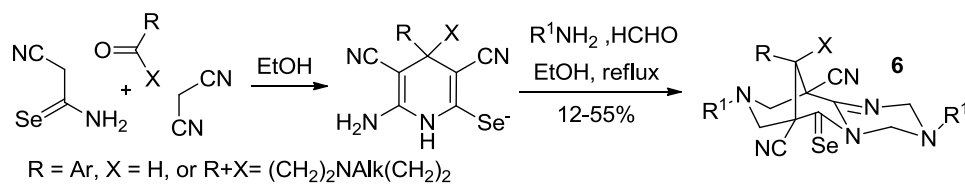
Было изучено противовирусное действие соединений **2** в отношении вирусов рода *Flavivirus*. Установлено, что ряд соединений обнаруживает дозозависимое подавление репродукции вирусов в сочетании с низкой цитотоксичностью в тестах на культурах клеток СПЭВ. Соединения **2 i** и **2 ii** обнаруживают заметную активность как в отношении вируса клещевого энцефалита, так и в отношении вируса Повассан.¹²



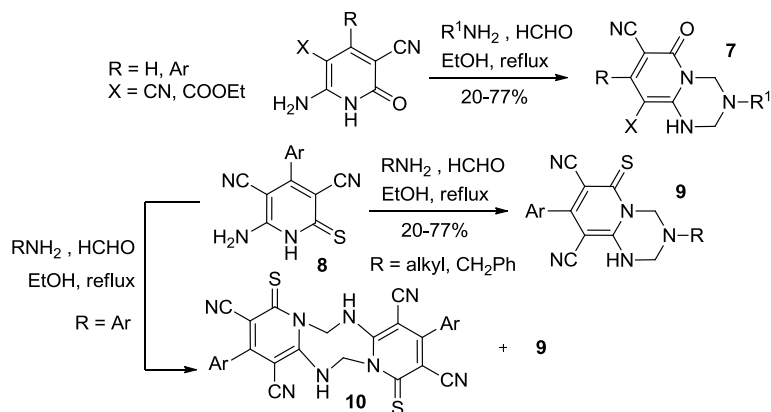
Аналоги тиолатов **1** – пиридин-2-олаты **3**, которые формально представляют собой соли имидов Гуарески, были получены по разработанной^{13,14} нами процедуре с использованием цианоацетилпиразола **4** вместо менее активного цианоуксусного эфира. Цианоацетилпиразол **4** более известен как мягкий цианоацетилирующий агент, и до наших работ в качестве метиленактивного соединения не использовался.^{15,16} Реакция Манниха с солями **3** протекает как C3,C5-диаминометилирование и приводит к образованию производных 3,7-дизабицикло[3.3.1]нонана **5**.



Введение в молекулу частично насыщенного пиридинового субстрата аминогруппы в положение 6 драматически меняет направление реакции аминометилирования.³ В этом случае, помимо формирования диазабиклононанового скелета, происходит также формирование тетрагидро-1,3,5-триазиновой системы, что в итоге приводит к образованию производных 3,5,7,11-тетраазатрицикло[7.3.1.0^{2,7}]тридец-2-ена, как показано на примере образования соединений **6**.^{10,17,18}



В случае производных 6-аминопиридин-2(1*H*)-она реакция Манниха приводит к образованию пиридо[2,1-*a*][1,3,5]триазинов **7** с колеблющимися выходами.^{19,20} В случае тиоаналогов **8** реакция протекает менее однозначно – наряду с пиридотриазинами **9** образуются производные дипиридо[1,2-*a*:1',2'-*e*][1,3,5,7]тетразоцина **10**. Образование последних наблюдается при введении в реакцию ароматических аминов, чья реакционная способность оказывается сопоставимой с таковой для соединений **8** в роли аминов. Удалось подобрать условия разделения смесей **9+10**, а также селективного образования продуктов конкурирующего аминотетрацирования **9** и **10**.²¹



Таким образом, в результате проделанной серии экспериментов и с учетом ранее полученных результатов были выявлены общие закономерности протекания реакции Манниха в ряду O, S, Se-производных пиридина, получены представители новых классов гетероциклических соединений, обнаружены соединения с высокой антивирусной активностью.

1. R. Jeyaraman, S. Avila, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 149.
2. Н. С. Зефиоров, С. В. Рогозина, *Успехи химии* **1973**, *42*, 423.
3. V. V. Dotsenko, K. A. Frolov, S. G. Krivokolysko, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, *51*, 109.
4. Н. Rodríguez, M. Suárez, F. Albericio, *Molecules* **2012**, *17*, 7612.
5. Yunyun Liu, *ARKIVOC* **2014**, (*i*), 1.

6. O. Costisor, W. Linert *Rev. Inorg. Chem.* **2000**, *20*, 63.
7. M. Arend, B. Westermann, N. Risch, *Angew. Chem. Int.Ed.* **1998**, *37*, 1044.
8. M. Tramontini, *Synthesis* **1973**, 703.
9. M. Tramontini, L. Angiolini, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 1791.
10. V. V. Dotsenko, K. A. Frolov, S. G. Krivokolysko, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, *49*, 657.
11. V. V. Dotsenko, K. A. Frolov, T. M. Pekhtereva, O. S. Papaianina, S. Yu. Suykov, S. G. Krivokolysko, *ACS Comb. Sci.* **2014**, *16 (10)*, 543.
12. D. I. Osolodkin, L. I. Kozlovskaya, E. V. Dueva, V. V. Dotsenko, Y. V. Rogova, K. A. Frolov, S. G. Krivokolysko, E. G. Romanova, A. S. Morozov, G. G. Karganova, V. A. Palyulin, V. M. Pentkovski, N. S. Zefirov, *ACS Med. Chem. Lett.* **2013**, *4 (9)*, 869.
13. E. A. Chigorina, V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2011**, *47*, 913.
14. E. A. Chigorina, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, *49*, 574.
15. E. A. Chigorina, V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2012**, *48*, 1133.
16. E. A. Chigorina, *Synlett* **2014**, 453.
17. K. A. Frolov, V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, R. I. Zubatyuk, O. V. Shishkin, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, *49*, 472.
18. K. A. Frolov, V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, *Russ. Chem. Bull.* **2013**, *62*, 1401.
19. A. N. Khrustaleva, K. A. Frolov, V. V. Dotsenko, A. O. Dmitrienko, I. S. Bushmarinov, S. G. Krivokolysko, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, *50*, 46.
20. A. N. Khrustaleva, K. A. Frolov, V. V. Dotsenko, S. G. Krivokolysko, *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 1804.
21. V. V. Dotsenko, S. Yu. Suikov, T. M. Pekhtereva, S. G. Krivokolysko, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, *49*, 1009.

Использование PBr_3 как промотора ацилирования

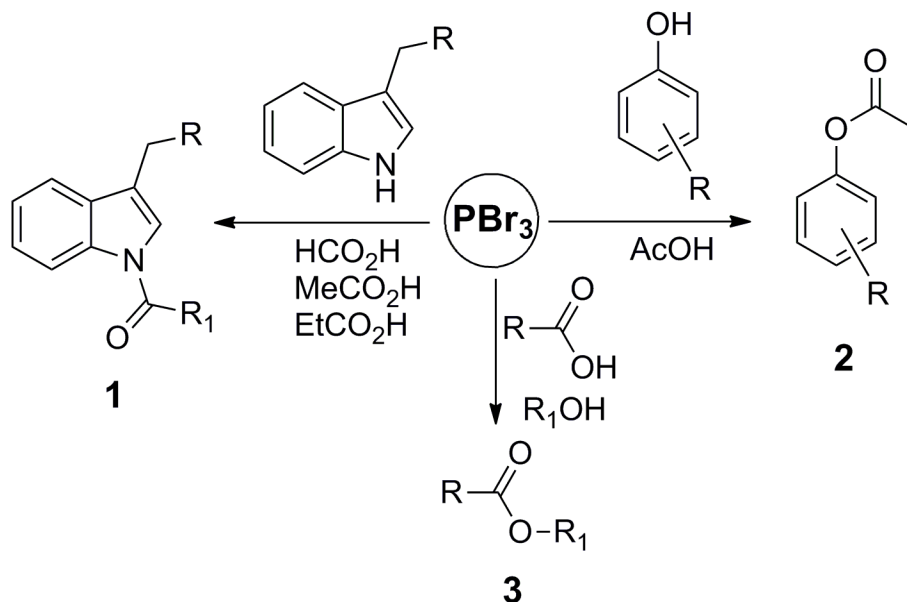
А. Н. Чулин, И. А. Чулина, И. Л. Родионов, А. И. Мирошников

*Филиал Института биоорганической химии им. М.М. Шемякина и
Ю.А. Овчинникова РАН.*

E-mail: pepsylib@bibch.ru

Исследование возможности применения бромид фосфора (III) в реакции ацилирования возникло в ходе разработки удобного метода синтеза N^{in} -формил-триптофана. Как известно, при удалении кислотоллабильных защитных групп в ходе пептидного синтеза происходит окисление и алкилирование индольного цикла триптофана [1]. Если первая из перечисленных проблем преодолевается путем добавления восстановителей в деблокирующую смесь (например, 1,2-этандитиол [2]), то предотвращение алкилирования в процессе деблокирования аминокетильной группы представляет более сложную задачу. Применение сканенджеров в этом случае позволяет лишь частично решить эту проблему. Более эффективный подход основан на использовании защитных групп для индольного цикла триптофана (было установлено, что алкилирование преимущественно идёт по атому азота индольного гетероцикла [3]). В настоящее время предложено много защитных групп [4]. Наибольшее практическое значение имеет формильная защитная группа [5]. Формильные производные получают, пропуская сухой HCl через раствор триптофана [5] или пептида в муравьиной кислоте. Процесс формилирования является одностадийным, реакции идут с относительно высокими выходами, без рацемизации. Кроме того, нет необходимости предварительно блокировать аминокетильную группу и карбоксильную группу, как в случае использования других защитных групп. Однако в реакционной смеси остаётся некоторое количество исходного соединения. По-видимому, это связано со сложностью использования газообразного хлороводорода. В работах, посвящённых этому методу, не указывается и не анализируется оптимальная концентрация реагента [5, 6]. Поэтому было решено найти замену газообразному хлористому водороду. Были исследованы различные соединения: Me_3SiCl , $SOCl_2$, Me_2SiCl_2 , $TiCl_4$, H_2SO_4 , $BF_3 \cdot Et_2O$. Во всех случаях выходы реакции были относительно низкими, продукт реакции содержал примесь исходного соединения. Эффективным реагентом оказался донор бромистого водорода - Me_3SiBr . Бромид фосфора (III) также оказался хорошим промотором реакции формилирования (**1**, $R_1 = H$, схема).

Кроме того, в ходе реакции образуются соединения фосфора (III), которые являются восстановителями и предотвращают окисление триптофана. При помощи этого метода были получены Nⁱⁿ-формильные производные грамина, триптамина, иохимбина, триптофана.



Следует отметить, что использование формильных производных триптофана в пептидном синтезе часто приводит к образованию побочных продуктов, являющихся результатом деформилирования триптофанового остатка и переносом формильной группы на другие функциональные группы [7]. Для частичного преодоления этой проблемы было решено использовать более устойчивые защитные группы ацильного типа, а именно ацетильные и пропионильные. Как известно, ацетильная защитная группа не используется в пептидном синтезе как временная защитная группа из-за невозможности её удаления в мягких условиях, а также из-за значительной рацемизации, наблюдаемой в ходе синтеза [8], но для защиты индольной группы триптофана она может быть использована.

Для ацетилирования индолов используют несколько основных подходов: исходные индолы обрабатывают ангидридом уксусной кислоты в присутствии пиридина, триэтиламина, в присутствии катализатора ацилирования DMAP, или хлорангидридом карбоновой кислоты в присутствии твёрдого гидроксида натрия и гидросульфата тетрабутиламмония. Последний метод был использован для получения Вос-Trp(Ac)-OMe [9]. Вышеописанные методы синтеза предполагают защиту, как аминогруппы, так и карбоксильной группы триптофана, при этом эти

защитные группы должны быть устойчивы к действию оснований и нуклеофилов. Поэтому для синтеза Nⁱⁿ-ацетил-триптофана и его производных был применен метод, использованный для синтеза формильных производных. Применение триметилбромсилана в реакции ацетилирования триптофана не приводило к образованию необходимых производных, тогда как в случае использования бромида фосфора (III) триптофан и его производные ацетилировались с приемлемыми выходами (**1**, R₁ = Me, схема). При ацилировании 5-гидрокси-триптофана в сходных условиях получалась смесь двух продуктов: моноацилированное (30%) и диацилированное производное (70%) (согласно ЯМР), что позволило предположить, что раствор бромида фосфора в уксусной кислоте является ацетилирующим агентом для фенолов и спиртов. Был синтезирован ряд производных О-ацетилфенола с приемлемыми выходами (**2**, схема) и сложных эфиров уксусной кислоты (**3**, схема). Однако в случае тирозина была получена смесь веществ, в том числе дипептид и метиловый эфир тирозина.

Удаление ацетильной группы проводили в разных условиях. Оптимальным реагентом можно считать 4-10% раствор гидразина в ДМФ. Реакция проходит за 5-60 минут (в зависимости от концентрации гидразина). Период полупревращения ацетил-триптофана в триптофан в 20% растворе пиперидина в ДМФ около 3,5 часов. В 3% растворе меркаптоэтаноламина в ДМФ реакция проходит на 20% за 24 часа, а в растворе 1М гидроксилamina и 1М О-метил-гидроксилamina в ДМФ ацетильная группа не удаляется.

Использование ацетильной защиты имеет ряд преимуществ. Эта защитная группа более устойчива по сравнению с формильной. Так, в 20% растворе пиперидина в ДМФ формильная группа удаляется за 30 минут, тогда как ацетильная группа деблокируется лишь на 7-10%. Ацетильная группа устойчива в TFA и в условиях гидрогенолиза. Кроме того, выходы реакций ацетилирования относительно высокие, при этом отсутствует рацемизация.

Синтез производных триптофана с пропионильной защитной группой (**1**, R₁ = Et, схема) представляет определённую трудность, так как возникает проблема растворимости исходного триптофана или его производного, поэтому гетерогенная реакция идёт гораздо медленнее и выход целевого продукта ниже. Эта проблема частично решается путем применения соразтворителя, например тетраметилмочевины, но, в данном

случае осложняется выделение продуктов реакции. Использование этих подходов позволило выделить пропионильные производные триптофана с выходом около 30%. Пропионильная защитная группа более устойчива по сравнению с ацетильной (период полупревращения в смеси 20% пиперидин – ДМФ более 8 часов). Удаление группы происходит в более жестких условиях, что затрудняет использование этой группы в качестве временной защитной группы в пептидном синтезе.

Применение более сильных кислот для ацилирования приводит к снижению выхода и повышению содержания побочных продуктов реакции. Было установлено, что в случае трифторуксусной кислоты ($pK_a = 0,23$) реакция проходит с меньшими выходами, при этом образуется большое количество побочных веществ, в том числе димеров [10], но целевой продукт был идентифицирован масс-спектрометрически. При использовании гептафтормасляной кислоты ($pK_a = 0,18$) соответствующее производное триптофана синтезировать не удалось.

1. R. Geiger, W. König, *The Peptides* (Eds.: E. Gross, J. Meienhofer). Academic Press, New-York, **1981**, Vol. 3, Ch. 1, p.82.
2. J. J. Sharp, A. B. Robinson, M. D. Kamen, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6097.
3. M. Löw, L. Kisfaludy, P. Sohar, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1978**, 359, 1643.
4. B. Rzeszotarska, E. Masiukiewicz, *Organic preparations and procedures: the new journal for organic chemistry.* **1990**, 22, 655.
5. A. Previero, M. A. Coletti-Previero, J.-C. Cavadore, *Biochim. Biophys. Acta.* **1967**, 147, 453.
6. M. Ohno, S. Tsukamoto, S. Makisumi, N. Izumiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 2852.
7. D. Yamashiro, C. H. Li, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2594.
8. J. Podlech. *Houben-Weyl Methods of organic chemistry* (Eds.: M. Goodman, A. Felix, L. Moroder, C. Toniolo). Georg Thime Verlag, Stuttgart, New York, **2002**, Vol. E 22a, p. 107.
9. P. Lorenzo, R. Alvarez, A. R. De Lera, *European Journal of Organic Chemistry.* **2014**, 2014(12), 2557.
10. K. Hashizume, Y. Shimonishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 3806.

Новые аспекты химии иодметилпроизводных кремнийорганических соединений в реакциях с азолами

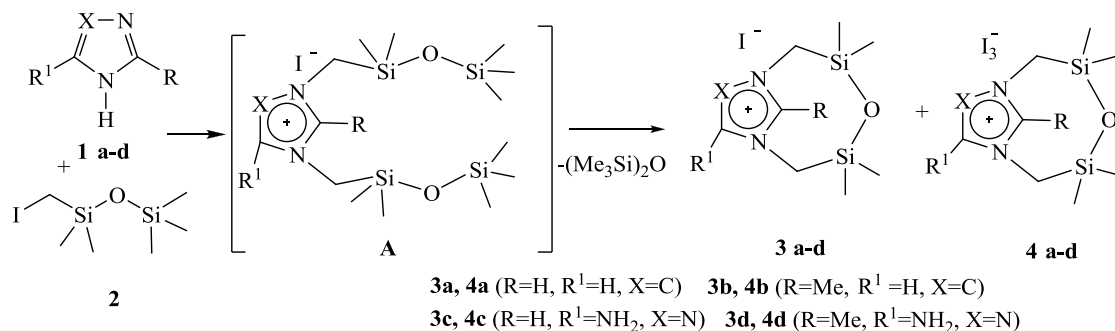
Н. О. Ярош, Л. Г. Шагун, Л. В. Жилицкая, И. А. Дорофеев

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

E-mail: yarosh.nina@irioch.irk.ru

Соединения, содержащие азольные циклы, входят в состав многих лекарственных средств, компонентов смесевых отвердителей эпоксидных смол, прекурсоров для получения люминесцентных, координационных, комплексных соединений, высокоэнергетических композиций, ионных жидкостей. Силоксансодержащие иодиды азолов являются потенциальными электрохимически стабильными электролитами для производства солнечных элементов, устойчивых к агрессивным средам герметиков, смазочных масел, гидравлических жидкостей и резин работающих в широком диапазоне температур. Все это стимулирует повышенный интерес к кремнийорганическим соединениям азолов.

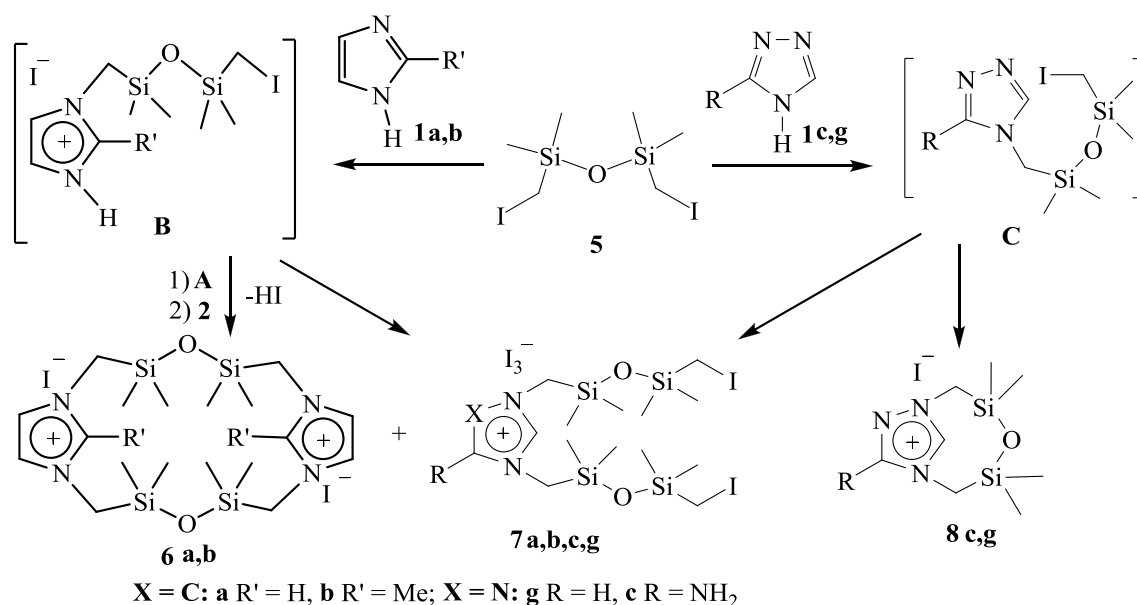
Для получения силоксановых производных диазолов нами впервые исследована реакция имидазола (**1a**), 2-метилимидазола (**1b**), 3-амино-1,2,4-триазола (**1c**) и 3-амино-5-метил-1,2,4-триазола (**1d**) с 1-(иодметил)-1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксаном (**2**) в отсутствие растворителей и основных сред. Оказалось, что алкилирование иодметилдисилоксаном **2** протекает по пиррольному и пиридиновым атомам азота и неожиданно приводит к циклическим органосилоксановым иодидам **3a-d** и трииодидам **4a-d**.



Основной причиной образования циклических иодидов является появление в реакционной смеси иодоводорода, под действием которого в интермедиате **A** происходит расщепление Si-O связи и последующая внутримолекулярная циклизация. Закономерности протекания реакции,

позволяющие получать циклические органосилоксановые иодиды успешно использованы и подтверждены в синтезе силоксана **2** с бензимидазолом и 2-аминобензимидазолом.

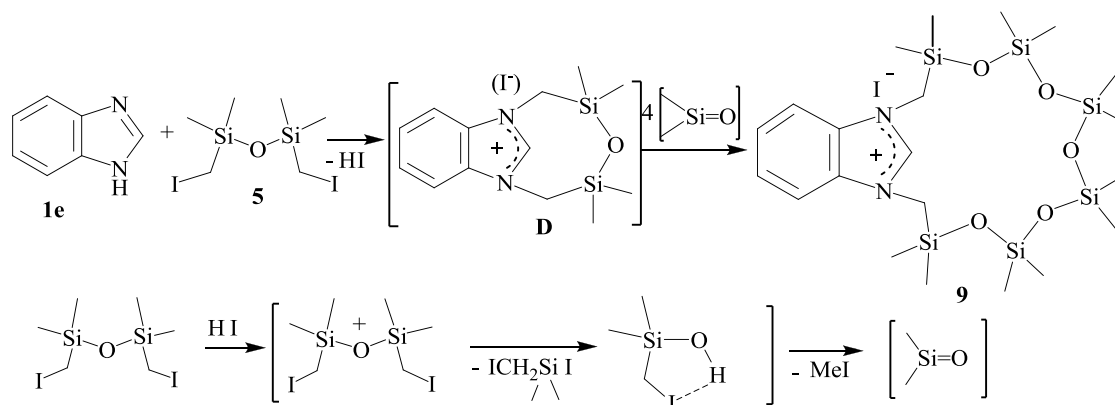
Взаимодействие имидазолов **1a,b** или триазолов **1c,g** с 1,3-бис(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном (**5**), содержащим в молекуле две иодметильные группы, протекает по нескольким реакционным центрам в одну препаративную стадию. При этом первоначально образующиеся аддукты кватернизации **B** или алкилирования **C** далее вступают в реакции автоалкилирования, алкилирования или внутри- и межмолекулярной кватернизации, приводя к ранее неизвестным имидазолофанам **6a,b**, кремнийорганическим ионным жидкостям **7 a-c,g** или иодидам триазолия **8 c,g** соответственно.



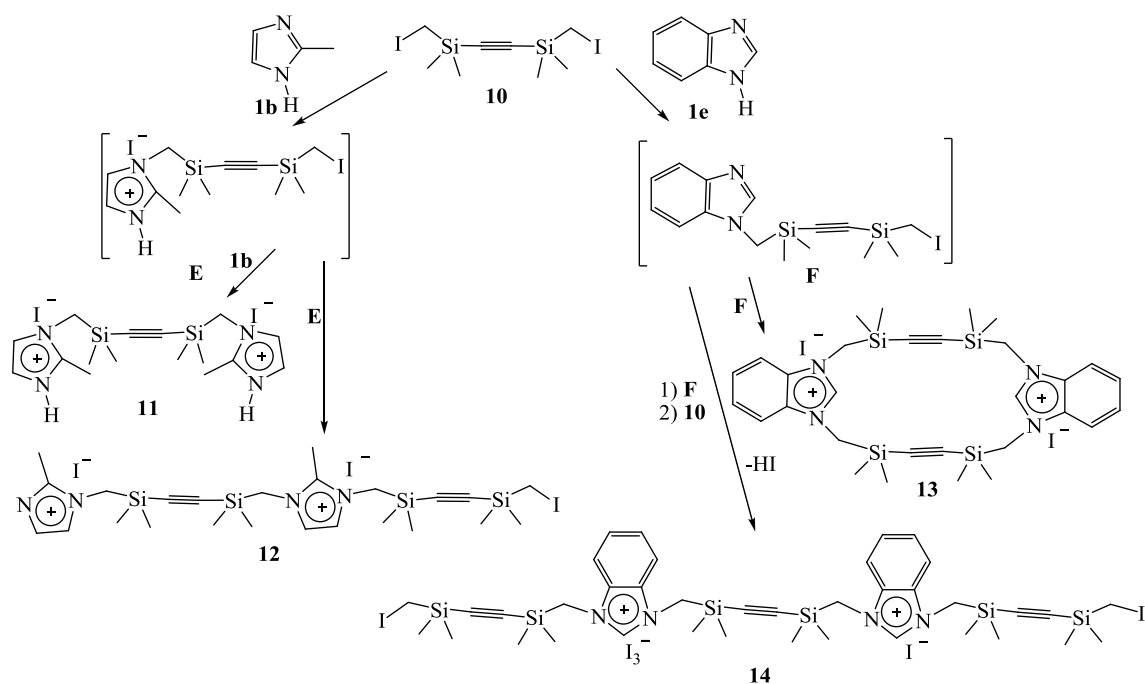
Обнаруженная реакция открывает путь к новым типам циклофанов с диметилен(тетраметил)дисилоксановыми спейсерами, представляющими интерес для создания рецепторов и сенсоров со специфическими свойствами, молекулярных контейнеров и катализаторов, ионных жидкостей, лекарственных средств.

Наличие терминальных С-И связей в ионных жидкостях **7 a-c,g** является важным фактором для их дальнейшей модификации в реакциях сочетания. Полученные соединения не имеют аналогов в литературе и могут представлять самостоятельный интерес.

На примере реакции бензимидазола с 1,3-бис(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном (**5**) открыта однореакторная сборка органициклоксилановой системы **9** с бензимидазольным фрагментом в цепи. Формирование гетероциклической системы протекает в одну препаративную стадию, включает алкилирование бензимидазола по пиридиновому и пиррольному атомам азота и последующее внедрение образовавшихся в процессе реакции силанонов в силоксановый фрагмент.



Введение в реакцию с азолами бис[диметил(иодметил)силил]этина (**10**) позволяет подавить процесс циклизации за счет снижения гибкости молекулы алкилирующего агента. Реакция с 2-метилимидазолом (**1b**) включает образование ключевого аддукта **E**, который далее вступает в реакции кватернизации с 2-метилимидазолом и автоалкилирования, приводя к диiodидам **11** и **12**. Формирование кремнийацетиленовых производных бензимидазола **1b** происходит через стадию N¹-алкилирования с образованием аддукта **F**, который также вступает в реакции автокватернизации и алкилирования силилэтином **10** приводя к бензимидазолофану с диметилен(тетраметил)дисилилэтиновыми спейсерами **13** и полииодиду **14**.



Наличие кратных связей в молекулах солей **11-14** делает их перспективными синтонами и мономерами в органическом и элементоорганическом синтезе.

Формированию триодид-анионов жидких солей азолов **4a-d**, **7a-c,g**, **14** способствует появление в реакционной среде элементарного иода, образовавшегося при восстановительном деиодировании силоксанов **2**, **5** и силилэтана **10**.

Таким образом, проведенное исследование показало, что взаимодействие иодметилпроизводных кремнийорганических соединений с азолами в отсутствие растворителей и основных сред представляет собой домино-процесс, который включает алкилирование азолов по пиррольному и пиридиновому атомам азота, разрыв силоксановых связей или образование силанолов, частичное восстановление иодметильных групп силоксанов или силилэтана до метильных под действием выделившегося в процессе реакции иодоводорода, формирование триодид-анионов жидких солей азолов в одну препаративную стадию. Выявленные аспекты позволят исследователям вести поиск новых стратегий синтеза практически востребованных линейных и циклических азотсодержащих кремнийорганических соединений.

Авторский указатель

Brabec С.Ј.	30	Дудкин С.В.	16
Min J.	30	Дьячков П.Н.	18
Адонин С.А.	8	Жигалина О.М.	61
Аксенова Ю.В.	34	Жилицкая Л.М.	91
Анисимова Н.Ю.	54	Зарипов И.И.	22
Ахметшина А.И.	22	Ильин А.В.	57
Белоусова Л.И.	49	Клеменкова З.С.	36
Брегадзе В.И.	26	Колесов С.В.	79
Бузин М.И.	36	Кондратенко М.С.	61
Вербицкий Е.В.	10	Косенко И.Д.	26
Власова Н.Н.	49	Кривоколыско С.Г.	83
Волков Д.С.	54	Кудинов А.Р.	54
Волкова Ю.А.	61	Кузнецова Р.Т.	34
Вольфкович Ю.М.	61	Липунова Г.Н.	45
Воротынцев И.В.	22	Лобанова И.А.	26
Горох И.Д.	8	Лупоносов Ю.Н.	30
Гумеров А.М.	22	Мартьянова Е.Г.	34
Давлетбаев Р.С.	22	Мачуленко Л.Н.	36
Давлетбаева И.М.	22	Мешков И.Б.	72
Дмитряков П.В.	30	Мирошников А.И.	87
Долгушин Ф.М.	67	Нелюбина Ю.В.	40
Донецкая С.А.	36	Носова Э.В.	45
Дорофеев И.А.	91	Оборина Е.Н.	49
Доценко В.В.	83	Павлов А.А.	54

Перегудова С.М.	30	Учускин М.Г.	77
Перекалин Д.С.	54	Фатхутдинов А.Р.	57
Пономарев И.И.	61	Филиппов О.А.	67
Пономарев Ив.И.	61	Фризен А.К.	79
Пономаренко С.А.	30	Фролов К.А.	83
Разоренов Д.Ю.	61	Хрусталева А.Н.	83
Родионов И.Л.	87	Чарушин В.Н.	10, 45
Русинов Г.Л.	10	Чвалун С.Н.	30
Салазкин С.Н.	36	Чепракова Е.М.	10
Салин А.В.	57	Чигорина Е.А.	83
Семиошкин А.А.	26	Чулин А.Н.	87
Скупов К.М.	61	Чулина И.А.	87
Словохотов Ю.Л.	63	Чупахин О.Н.	10
Смольяков А.Ф.	67	Шагун Л.Г.	91
Солодухин С.А.	30	Шамсутдинова Ф.Г.	57
Титов А.А.	67	Ярош Н.О.	91
Трофимчук Е.С.	72		



Химические вещества
особой чистоты

Компания STREM Chemicals была основана в 1964 году и является частной компанией, которая производит и продает химические вещества высокой чистоты. Клиентами являются научно-исследовательские лаборатории академических, промышленных и правительственных учреждений. STREM выпускает продукцию в масштабах необходимых для фармацевтических, микроэлектронных и химических / нефтехимических производств. STREM также обеспечивает синтез по заказу (в том числе синтеза высокого давления).

Качество является наиболее важным компонентом всех продуктов и услуг STREM и потому большинство продуктов имеют высокую степень чистоты, как правило, 99%, а некоторые металлы имеют чистоту до 99,9999%.

STREM предлагает более 4000 особых продуктов в области металлов, органических, неорганических, металлоорганических соединений и наноматериалов. Каталог STREMa также содержит много катализаторов для органических реакций и фосфорных лигандов, которые продолжают оставаться востребованным классом продуктов.

Ассортимент продукции STREMa включает металлы в виде фольги, проволоки, порошков и т.д., оксиды, гидриды и различные соли металлов, соединения благородных металлов и редкоземельных элементов, фуллерены, катализаторы и хиральные катализаторы для органического синтеза, металлоорганические соединения, органические соединения фосфора, мышьяка (фосфины, арсины) и фтора, металлоцены, порфирины и фталоцианины, карбонилы металлов и их производные, различные лиганды (в т.ч. хиральные), алкоксиды и бета-дикетонатов металлов, летучие прекурсоры для наслаивания CVD, MOCVD и ALD, химикаты электронной чистоты, ионные жидкости, наноматериалы, и многое другое.



Компания Акрус — надежный партнер Ваших научных исследований.

В наши дни наука быстро и динамично развивается. Каждый день приносит нам новые и удивительные открытия. Мы все глубже проникаем в мир создания неорганических и органических субстанций, материй, тел. Это дает основу для открытия новых направлений в науке.

Для решения задач, поставленных наукой, нам требуется все более совершенное оборудование, которое позволяет глубже и с разных сторон увидеть ранее неизвестное.

Наша компания поможет Вам в вашей работе. Компетентные сотрудники проконсультируют и подберут наиболее эффективное решение с максимальным экономическим эффектом. Многолетняя работа с известными мировыми производителями оборудования и химических реактивов удовлетворит спрос даже самого взыскательного клиента. А широкий выбор продукции (более 10 000 наименований) на складе в Москве позволит немедленно приступить к работе.

За более чем 15летнюю историю Акрус стал надежным поставщиком более чем трех тысяч научных коллективов в России и поставляет продукцию более сотни различных европейских, американских и азиатских брендов.

Компания Акрус является официальным дистрибьютором Acros Organics, Sigma Aldrich, Strem Chemicals, Maybridge, Fisher Chemical, Fisher BioReagents, TrisKem, Cell Signaling Technology, Santa Cruz Biotechnology, Megazyme, Lamy Rheology, CDR, Pan-biotech, Cusaabio, Chemicell, Thermo Scientific и многих других компаний.

Наш адрес: Москва, Ленинский проспект, 47. Здание Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

www.acrus.ru

sales@acruss.ru

Info@acruss.ru

Тел.: 8 (800) 505-50-18, +7(499)135-88-02, 135-88-18