

УСПЕХИ СИНТЕЗА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ
I ВСЕРОССИЙСКОЙ МОЛОДЁЖНОЙ
ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ

Москва, РУДН, 25–28 апреля 2016 г.

*При поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований*

Москва
Российский университет дружбы народов
2016

УДК 547(063)
ББК 24.2
У78

*Мероприятие проведено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 16-33-10090 мол_г.*

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель –
д.х.н., проф., академик РАН, директор ИОХ имени Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва *М.П. Егоров*

Сопредседатели:
д. ф.-м. н., проф., академик РАО, ректор РУДН *В.М. Филиппов* (Москва);
д.х.н., проф., декан факультета физико-математических и естественных наук РУДН *Л.Г. Воскресенский* (Москва)

Члены программного комитета:
д.х.н., проф., зав. кафедрой химии СКФУ *А.В. Аксёнов* (Ставрополь);
д.х.н., проф., зав. кафедрой технологии органического синтеза УРФУ *В.А. Бакулев* (Екатеринбург);
д.х.н., проф., заслуженный работник Высшей школы РФ, зав. кафедрой органической химии РУДН *А.В. Варламов* (Москва);
д.х.н., проф., член-кор. РАН, врио директора центра фотохимии РАН, зав. лаб. супрамолекулярной химии и нанотехнологии органических материалов каф. органической химии МГУ им. М.В. Ломоносова *С.П. Громов* (Москва);
д.х.н., проф., почётный работник науки РФ, зав. кафедрой общей химии РУДН *В.В. Давыдов* (Москва);
д.ф.-м.н., начальник лаборатории структурных исследований некристаллических материалов национального исследовательского центра “Курчатовский институт” *Я.В. Зубавичус* (Москва);
д.х.н., проф., зав. сектором химии синтетических аналогов природных металлоферментов ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН *С.Е. Нефедов* (Москва);
д.х.н., проф., заслуженный деятель науки РФ, заслуженный профессор МГУ, лауреат Ломоносовской премии МГУ *Б.В. Романовский* (Москва);
д.х.н., проф., зав. кафедрой физической и коллоидной химии РУДН *Ю.М. Серов* (Москва);
д.х.н., проф., член-кор. РАН, заместитель директора Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН *И.Л. Федюшкин* (Нижний Новгород);
д.х.н., зав. кафедрой неорганической химии РУДН *В.Н. Хрусталёв* (Москва);
д.х.н., проф., зав. лабораторией каталитических нанотехнологий (№ 12) ИНХС им. А.В. Топчиева РАН *М.В. Цодиков* (Москва);
д.х.н., проф., зав. кафедрой неорганической химии МГУ им. М.В. Ломоносова *А.В. Шевельков* (Москва);
д.х.н., проф., РУДН *В.Д. Ягдовский* (Москва)

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель –
д.х.н., проф., декан факультета физико-математических и естественных наук РУДН *Л.Г. Воскресенский*
Заместитель председателя – к.х.н., ст. преподаватель, зам. декана по научной работе РУДН *Е.В. Никитина*
Ответственный секретарь – к.х.н., ст. преподаватель РУДН *Н.Е. Голанцов*

Члены оргкомитета:
д.х.н., профессор *А.В. Варламов*; д.х.н., профессор *В.В. Давыдов*; к.х.н., доцент *Ф.И. Зубков*;
к.х.н., доцент *Е.К. Култышкина*; инженер *В.Е. Коцюба*; д.х.н., профессор *Ю.М. Серов*;
студент *И.А. Хайруллина*; д.х.н., зав. кафедрой *В.Н. Хрусталёв*; д.х.н., профессор *В.Д. Ягдовский*

У78 **Успехи синтеза и комплексообразования** : тезисы докладов I Всероссийской молодёжной школы-конференции. Москва, РУДН, 25–28 апреля 2016 г. – Москва : РУДН, 2016. – 341 с. : ил.

В сборник трудов I Всероссийской молодёжной школы-конференции «Успехи синтеза и комплексообразования», проходившей с 25 по 28 апреля 2016 года на базе кафедр органической, неорганической, общей, а также физической и коллоидной химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов, вошли тезисы докладов студентов, аспирантов, молодых учёных и приглашённых лекторов – ведущих российских специалистов.

Настоящее издание подготовлено с целью популяризации научно-исследовательской деятельности в области химии в молодёжной среде и привлечения наиболее способных и заинтересованных студентов к продолжению обучения и исследовательской работы в магистратуре и аспирантуре Российского университета дружбы народов в рамках реализации проекта повышения конкурентоспособности ведущих российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров (5-100).

Сборник предназначен учёным, аспирантам, студентам, специалистам-практикам, а также широкому кругу читателей, интересующихся проблемами химии.



ПРОЕКТ ПОВЫШЕНИЯ
КОНКУРЕНТОСПОСОБНОСТИ
ВЕДУЩИХ РОССИЙСКИХ УНИВЕРСИТЕТОВ
СРЕДИ ВЕДУЩИХ МИРОВЫХ
НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ

Уважаемые участники первой молодежной научной конференции “Успехи синтеза и комплексобразования”!

Российский университет дружбы народов – уникальный международный университет, в котором ежегодно обучаются студенты из более чем 140 стран мира. В России это также – единственный университет со столь многопрофильной структурой, который дает такое фундаментальное образование, на основе которого выпускники РУДН успешно реализуют себя во всех государствах мира, в том числе и в развитых странах, как в сфере производства, бизнеса, так и в сфере науки, государственного управления.

Именно наличие в Университете студентов из более чем 140 стран мира ежегодно, говорит о высоком признании дипломов РУДН во всем мире: это подчеркивает и тот факт, что выпускники РУДН не только успешно находят место работы в конкуренции с выпускниками других ведущих университетов мира, но многие из них становятся государственными и политическими деятелями, членами и руководителями своих правительств и парламентов.

23 октября 2015 г Международным советом по повышению конкурентоспособности ведущих университетов РФ среди ведущих научно-образовательных центров (программа “5-100”) было принято решение о включении РУДН в число 21 вуза-участников проекта. В числе 5 приоритетных направлений развития наш университет выбрал химию – науку, которой вы решили посвятить свою жизнь. В рамках проекта “5-100” предусмотрен целый ряд мероприятий по привлечению в РУДН талантливой молодежи (создание института постдоков, аспирантуры “полного дня” и т.д.) и если вы заинтересованы в продолжении своей научной карьеры в нашем университете – присылайте Ваши резюме по контактам, указанным ниже – мы с удовольствием рассмотрим их.

Желаю Вам плодотворной работы и жарких научных дискуссий в ходе нашей конференции.

Председатель оргкомитета,
Д.х.н., декан ФФМиЕН
профессор РАН

Леонид Геннадьевич
Воскресенский

<http://www.rudn.ru/index.php?pagec=5703>

Для резюме и запросов: Tel./fax +7(495) 9550779 E-mail: voskresenskiy_lg@pfur.ru

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ПРИМЕНЕНИЕ "УМНЫХ" И НЕ ОЧЕНЬ РЕАКЦИОННЫХ СРЕД В ХИМИИ АРЕНОВ И ГЕТАРЕНОВ

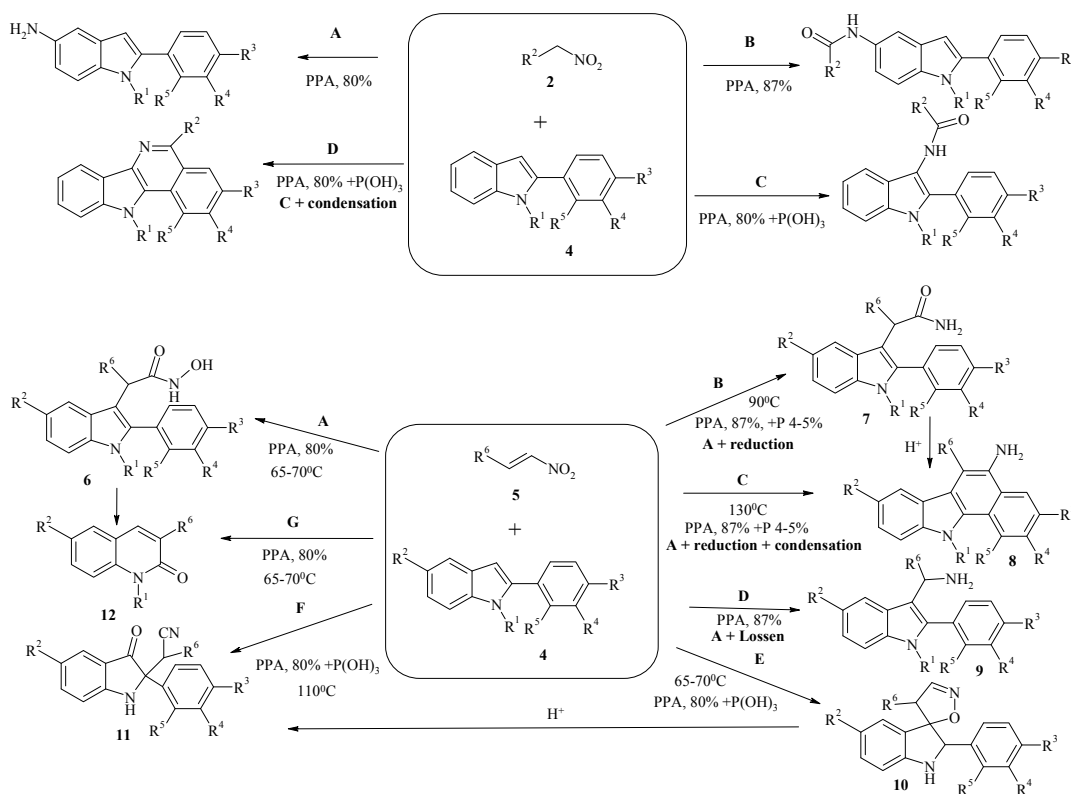
А.В. Аксенов,¹ Н.А. Аксенов,¹ И.В. Аксенова,¹ Н.А. Оразова,¹ А.С. Биджиева,¹ Рубин М.^{1,2}

¹Северо-Кавказский Федеральный Университет, Ставрополь, Россия

²University of Kansas, Lawrence, USA

e-mail: aaksenov@ncfu.ru

В докладе рассмотрены методы функционализации аренов. Особое внимание уделяется недавно предложенной и активно реализуемой нами методологии «умных реакционных сред». Ее сущность заключается в увеличении вариативности реакций за счет распознавания реакционной средой необходимых превращений путем ее модификации. Этот подход иллюстрируют следующие примеры [1-4]:



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-03-31288.

Литература

- [1] Aksenov A.V., Aksenov N.A., Dzhandigova Z.V., Aksenov D.A., Rubin M. *RCS Adv.*, 2015, **5**, 106492.
- [2] Aksenov A.V., Smirnov A.N., Magedov I.V., Reisenauer M., Aksenov N.A., Aksenova I.V., Pendleton A., Nguyen G., Johnston R., Rubin M., De Carvalho A., Kiss R., Mathieu V., Lefranc F., Correa J., Cavazos D., Brenner A., Bryan B., Rogelj S., Kornienko A., Frolova L. *J. Med. Chem.* 2015, **58**, 2206.
- [3] Aksenov A.V., Smirnov A.N., Aksenov N.A., Aksenova I.V., Matheny J. P., Rubin M. *RCS Adv.* 2015, **5**, 8647.
- [4] Aksenov A. V., Smirnov A. N., Aksenov N. A., Aksenova I. V., Frolova L. V., Kornienko A., Magedov I. V., Rubin M., *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 9305.

АТОМАРНАЯ ТОЧНОСТЬ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

В. П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
e-mail: val@ioc.ac.ru

В докладе будет представлена новая концепция по разработке высоко селективных реакций современной органической химии, выполненная при участии широко коллектива авторов [1]: "Вызовы современного общества и нарастающие потребности высокотехнологичных отраслей промышленного производства обуславливают новый этап в развитии органического синтеза. Важнейшая задача современных синтетических методов - это введение функциональных групп и более сложных заместителей в органическую молекулу с беспрецедентным уровнем контроля над направлением химической реакции. Анализ современной ситуации в области селективного органического синтеза позволяет говорить о появлении нового направления - синтеза органических молекул, биологически активных соединений, фармацевтических блоков и передовых материалов с абсолютной селективностью. С учетом перспектив развития на ближайшие годы смысл методического совершенствования подходов органического синтеза можно определить термином "атомарная точность" (atomic precision) в проведении химических реакций. В настоящем обзоре рассмотрены селективные методы органического синтеза, пригодные для трансформации сложных функционализированных молекул в мягких условиях. Проанализированы современные тенденции развития селективного органического синтеза, особое внимание уделено ряду ключевых направлений, включая методы получения фторорганических соединений, каталитические реакции кросс-сочетания и окислительного кросс-сочетания, атом-экономные реакции присоединения, процессы метатезиса, реакции окисления и восстановления, получение гетероциклических соединений, создание новых гомогенных и гетерогенных каталитических систем, применение фотокатализа, масштабирование до уровня промышленного производства, разработку новых подходов в изучении механизмов каталитических реакций."

Литература

[1] В. П. Анаников, Л. Л. Хемчян, Ю. В. Иванова, В. И. Бухтияров, А. М. Сорокин, И. П. Просвирин, С. З. Вацадзе, А. В. Медведько, В. Н. Нуриев, А. Д. Дильман, В. В. Левин, И. В. Коптюг, К. В. Ковтунов, В. В. Живонитко, В. А. Лихолобов, А. В. Романенко, П. А. Симонов, В. Г. Ненайденко, О. И. Шматова, В. М. Музалевский, М. С. Нечаев, А. Ф. Асаченко, О. С. Морозов, П. Б. Джеваков, С. Н. Осипов, Д. В. Воробьева, М. А. Топчий, М. А. Зотова, С. А. Пономаренко, О. В. Борщев, Ю. Н. Лупоносков, А. А. Ремпель, А. А. Валеева, А. Ю. Стахеев, О. В. Турова, И. С. Машковский, С. В. Сысолятин, В. В. Малыхин, Г. А. Бухтиярова, А. О. Терентьев, И. Б. Крылов, "Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью", *Успехи химии*, **2014**, 83, 885 - 985; DOI: 10.1070/RC2014v083n10ABEH004471 (pdf: <http://goo.gl/SHjEXs>).

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВ И ПИРАМИДАЛИЗОВАННЫХ ПОЛИЕНОВ

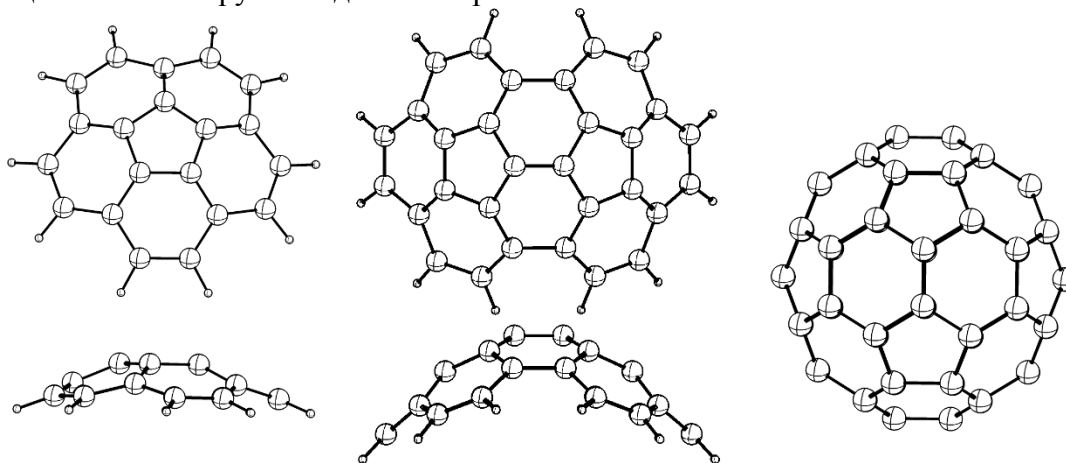
А.А. Горюнков

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: aag@thermo.chem.msu.ru

Полиненасыщенные каркасные углеродные структуры являются перспективными полупроводниковыми материалами для приложений в органической электронике, чему способствуют их электроноакцепторные свойства и электронный тип проводимости. Возможность направленного введения различных функциональных групп в эти структуры, а также возможность тонкой настройки положения уровней проводимости и ширины запрещенной зоны путем выбора топологии углеродного каркаса делают данный класс объектов крайне перспективным для органической электроники. В связи с этим возникает потребность в разработке методов синтеза семейств производных каркасных углеродных структур с плавно варьируемым строением и свойствами.

Сегодня достаточно подробно развиты методы синтеза и исследованы свойства планарных поликонденсированных полиенов (коронен, пентацен, полиацены и т.п.). В значительно меньшей степени изучены т.н. пирамидализованные полиены, образованные конденсированными карбоциклами различного размера. Аннелирование циклов различного размера приводит к росту стерического напряжения углеродного каркаса, что проявляется в непланарной геометрии полиена и пирамидализации атомов углерода. В качестве примеров таких соединений можно привести кораннулен, диаценафтонохризен, фуллерен C_{60} (см. рисунок). По сравнению с планарными аналогами, пирамидализованные полиены проявляют повышенные электроноакцепторные свойства при низкой энергии реорганизации и сохраняют электронный тип проводимости, что делает их привлекательными объектами для применения в качестве акцепторных материалов при создании фотовольтаических устройств и светоизлучающих диодов. Наиболее доступными среди пирамидализованных полиенов являются фуллерены C_{60} и C_{70} , что сделало их удобным объектами для исследования особенностей химических свойств пирамидализованных полиенов. Однако в последние годы достигнуты успехи в синтезе обширного класса пирамидализованных полиенов с топологией, предопределяющей их "самосборку" в углеродные наноструктуры. Этот подход позволяет проводить синтез фуллереновых полусфер, которые могут служить зародышами при выращивании нанотрубок заданной хиральности.



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В СОВРЕМЕННЫХ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Я.В. Зубавичус, А.Л. Тригуб, П.В. Дороватовский

¹*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

В докладе представлен обзор исследовательской инфраструктуры Курчатовского источника синхротронного излучения (КИСИ). Описаны технические характеристики исследовательских станций и реализованные на них рентгеновские методики. Рассмотрены планы развития экспериментальной базы КИСИ. Систематизированы направления ведущихся исследований. КИСИ имеет статус уникальной научной установки; источник функционирует в режиме коллективного пользования. Любая заинтересованная научная группа может получить пучковое время для проведения собственных исследований, разместив заявку на сайте www.users.kcsni.nrcki.ru.

Наиболее подробно в докладе описаны полученные в последнее время результаты по структурному исследованию координационных и кластерных соединений, а также функциональных наноматериалов на их основе с использованием комбинации рентгеновских методов, включая рентгеноструктурный анализ монокристаллов, порошковую дифрактометрию и рентгеноабсорбционную спектроскопию EXAFS/XANES.

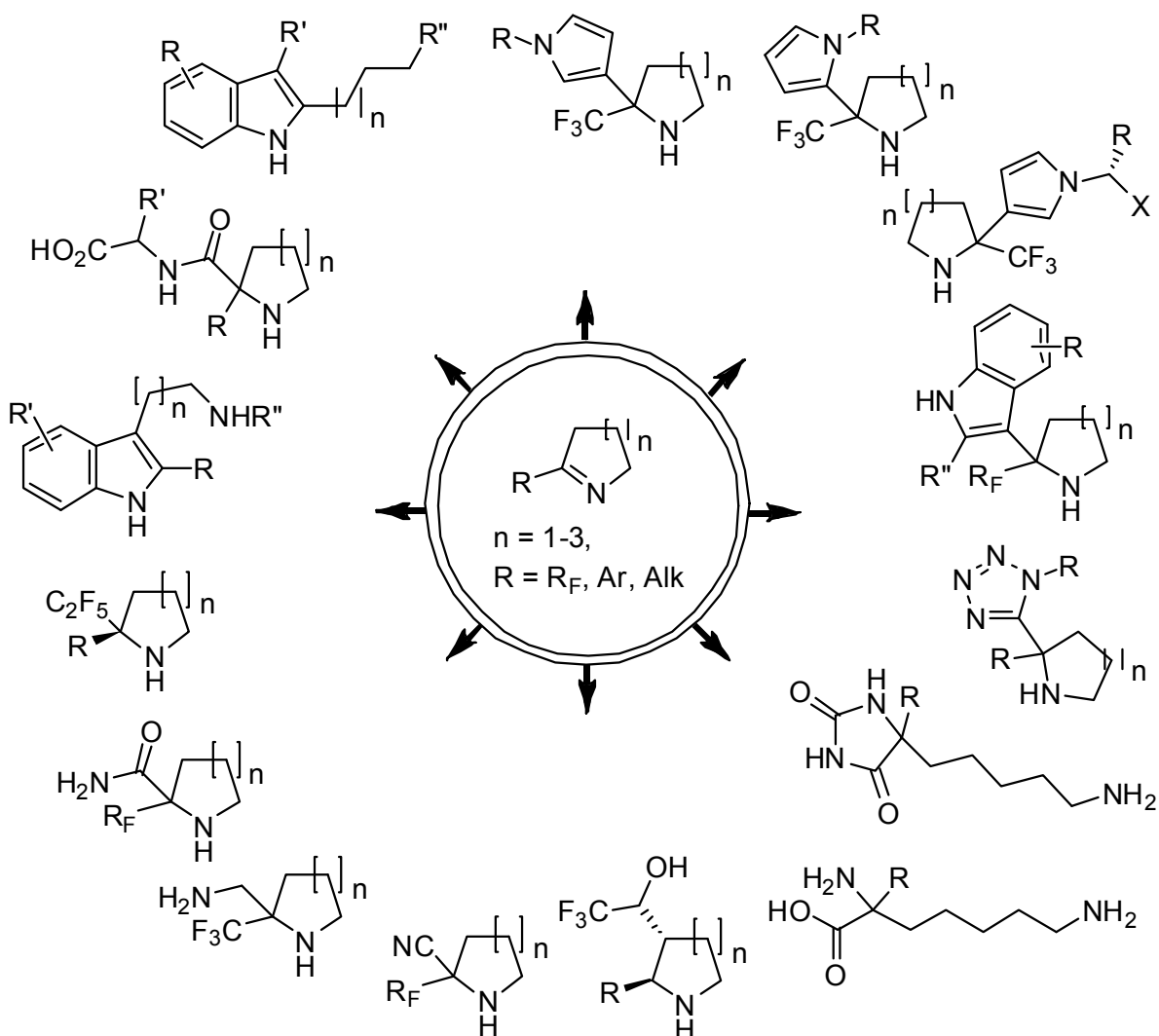
ЦИКЛИЧЕСКИЕ КЕТИМИНЫ В НАПРАВЛЕННОМ СИНТЕЗЕ НОВЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

В.Г. Ненайденко

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва,
Россия

e-mail: nenajdenko@org.chem.msu.ru

Циклические имины - интересный класс гетероциклических соединений, обладающий широкими синтетическими возможностями. Данные соединения способны вступать в реакции характерные как для иминов, так и для аминокетонов. На их основе нами разработаны эффективные методы получения широкого ряда гетероциклических производных, содержащих фрагменты природных молекул. Кроме того, нами недавно впервые синтезированы альфа-перфторалкилзамещенные циклические имины, которые могут быть использованы в синтезе широкого спектра фторорганических соединений.



ХИМИЯ ЦИМАНТРЕНАТОВ 3-d ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Нефедов С.Е.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия
e-mail: snef@igic.ras.ru*

Карбоксилаты переходных металлов обладают необычными физико-химическими свойствами (магнитными, электронными, оптическими, каталитическими), а также, в последние годы, активно используются для получения на их основе координационных полимеров, различной размерности, ультрадисперсных частиц и материалов. Простейшие карбоксилаты (моно-, биядерные) могут выступать как элементарные «строительные блоки» для синтеза сложных полиядерных молекул и кластеров, в том числе и гетерометаллических. Кроме того, биядерные карбоксилатные фрагменты входят в состав активной части многих природных металлоферментов.

В докладе рассматриваются методы получения и строение уникальных в химии карбоксилатов изоструктурных аддуктов $M[(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2[\text{O}(\text{H})\text{Me}]_4$ ($M=\text{Mn}^{\text{II}}$, Ni^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , Zn^{II}) (**1**) [1-3], содержащих лабильные молекулы MeOH и не имеющих в своем составе координированных и сольватных молекул воды и гидроксильных групп. Использование таких соединений в качестве исходных позволяет в одинаковых условиях изучать особенности координации и превращений различных молекул в зависимости от природы переходного металла.

В частности, показано, что растворение **1** в координирующих растворителях дает комплексы $M_3[\mu-(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_4[\mu-\eta^2-(\text{OOC}\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3]_2L_4$ ($L=\text{NCMe}$, THF, $M=\text{Ni}^{\text{II}}$, Co^{II} , Zn^{II}) (**2**) и 1-D полимеры ($M=\text{Mn}^{\text{II}}$). Для **1** и **2** исследованы реакции с моно- и бидентатными N-, O-донорами (пиразол и его аналоги, фенантролин, γ,γ' -дипиридил, мочевины и др.) и возможность их использования в качестве элементарных «строительных блоков» для построения гетерометаллических комплексов и координационных полимеров (MOF's) с дифосфорильными производными ферроцена. На основании данных РСА более 50 соединений обсуждается влияние природы переходного металла на строение полученных соединений.

Литература

[1] Агешина А.А., Уварова М.А, Нефедов С.Е, *ЖНХ*, 2015, **9**, 1085.

[2] Уварова М.А, Нефедов С.Е, *ЖНХ*, 2015, **11**, 1473

[3] Агешина А.А., Уварова М.А, Нефедов С.Е, *ЖНХ*, 2015, **10**, 1334.

Работа выполнена совместно с *Prof. Roger Guilard, Dr. Alla G. Bessmertnykh-Lemeune (ICMUB, CNRS, Université Bourgogne, Dijon, France)* в рамках лаборатории LAMREM и при финансовой поддержке грантов РФФИ (14-03-00733, 14-03-00771)

НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОКАТАЛИЗ

Б.В. Романовский

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: bvrromanovsky@mail.ru*

Рассмотрены исторические истоки и современные проблемы нанокатализа как одного из центральных разделов нанонауки и нанотехнологий. Показано, что зависимость фундаментальных физических и физико-химических свойств материального объекта от его размера является ключевым критерием "нано"; приведены примеры биогенных и техногенных наносистем и наноматериалов.

Рассмотрены две синтетические стратегии получения наносистем: "сверху-вниз" и "снизу-вверх". Классификация наносистем и нанообъектов. Термодинамическая и кинетическая неустойчивость наноструктур. Кластеры с "магическим числом" поверхностных атомов. Способы стабилизации наносистем: электростатическая и стерическая в лиозолях, адсорбционная и топологическая иммобилизация на носителях. Методы экспериментального и теоретического исследования физических и физико-химических свойств.

Размерные эффекты в гетерогенном катализе. Теория активных ансамблей, правило постоянства удельной активности, структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные каталитические реакции. Работы М. Будара, Н.И. Кобозева и Г.К. Борескова 1950-80 г.г. Работы М. Харуты 1990 г.г. и становление нанокатализа как самостоятельного раздела химии.

Локальный и коллективный подходы. Морфология наночастиц и структура поверхности. Реакционная способность атомов на гранях, ребрах и в вершинах нанокристаллов. Сильное взаимодействие "металл-носитель" и "оксид-носитель". Электронные свойства иммобилизованных наночастиц.

Нанокаталитические технологии: современное состояние и перспективы практического применения.

АЛКИЛЬНЫЕ И АМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЯХ ГИДРОФОСФИНИРОВАНИЯ И ГИДРОАМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ

А.А. Трифонов

*Институт металлоорганической химии РАН, Нижний Новгород, Россия
trif@iomc.ras.ru*

Комплексы лантаноидов зарекомендовали себя эффективными катализаторами реакций гидрофункционализации олефинов и диенов, являющихся атом-экономным и природосберегающим методом синтеза N-, Si-, B-, S-содержащих органических соединений.

Синтезирован и охарактеризован большой ряд амидных, алкильных и гидридных комплексов лантаноидов (в степенях окисления +2 и +3), а также кальция, являющегося структурным аналогом Yb(II), координированных различными N,N-, N,N,N,N-, N,N,O-, N₂O₄-, N,N,P(O)-стабилизирующими лигандами. Полученные комплексы были протестированы в качестве катализаторов межмолекулярных реакций гидрофосфинирования олефинов Rh₂PH и PhPH₂, а также гидроаминирования олефинов пирролидином. Было показано, что амидные комплексы двухвалентных Yb, Sm, Ca, а также нейтральные и ионные алкильные и гидридные производные трехвалентного Y являются эффективными катализаторами гидрофосфинирования неактивированных олефинов, диенов и интернальных ацетиленов Rh₂PH и PhPH₂ и позволяют проводить эти реакции с исключительно высокими регио- и хемоселективностями в мягких условиях (60 °C) и при низких загрузках катализатора (до 0.02 мольных %). Так амидофенолятный комплекс Yb(II) позволяет достичь значения TOF 330 ч⁻¹. При использовании полученных катализаторов были впервые проведены реакции двойного алкилирования PhPH₂ как двумя эквивалентами стирола, так и постадийного алкилирования различными паразамещенными стиrolами и винилпиридином, позволяющие получать фосфины, содержащие при атоме фосфора три различных радикала PRR¹R². Комплексы Yb(II), Ca и Y(III) позволяют осуществить присоединение Rh₂PH даже к обычно инертным α-олефинам.

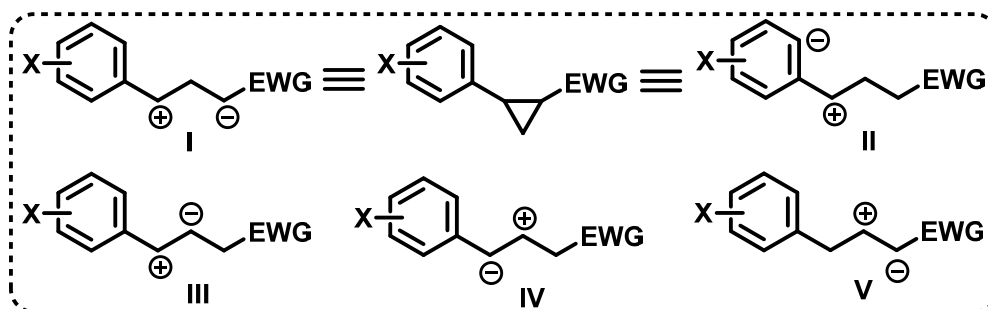
ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ЦИКЛОПРОПАНЫ: РАЗНЫЕ ГРАНИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

И.В. Трушков^{1,2}, О.А. Иванова^{1,2}, Е.М. Будынина,^{1,2} А.О. Чагаровский²

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

²Федеральный научно-клинический центр детской гематологии, онкологии и иммунологии
им. Д. Рогачева, Москва, Россия
e-mail: trush@phys.chem.msu.ru

Циклопропаны, содержащие в вицинальных положениях донорный и акцепторный заместители, проявляют необычные химические свойства благодаря чему были выделены в отдельный класс соединений, названный «донорно-акцепторные циклопропаны». Эти Д-А циклопропаны довольно легко подвергаются гетеролизу связи С–С, поэтому наиболее общее направление реакционной способности таких соединений представляют процессы, в которых Д-А циклопропаны выступают как синтетические эквиваленты 1,3-цвиттер-ионного синтона **I**. Мы показали, что для субстратов, в которых донором является (гетеро)ароматический фрагмент, имеется другое общее направление реакций, при котором Д-А циклопропаны реагируют как синтетические эквиваленты 1,3-цвиттер-ионного синтона **II**. Хотя молекулы Д-А циклопропанов весьма просты, спектр их реакционной способности не исчерпывается этими двумя общими направлениями. Тонкое варьирование условий проведения реакции позволило нам реализовать процессы, в которых Д-А циклопропаны вступают также в качестве синтетических эквивалентов 1,2-биполярных синтонов **III–V**.



Столь разнообразное поведение Д-А циклопропанов делает их удобными эффективными реагентами в синтезе различных карбо- и гетероциклово С этой целью мы применяли две синтетические стратегии. Первая основана на процессах, включающих одну препаративную стадию: [3+n]-циклоприсоединение или -аннелирование с непредельными соединениями, а также реакции циклодимеризации. Вторая стратегия основана на нуклеофильном раскрытии Д-А циклопропанов с образованием ациклических соединений, содержащих целый ряд функциональных групп, пригодных для последующей модификации. Далее полученные соединения эффективно превращаются в разнообразные пяти-, шести- и семичленные гетероциклы.

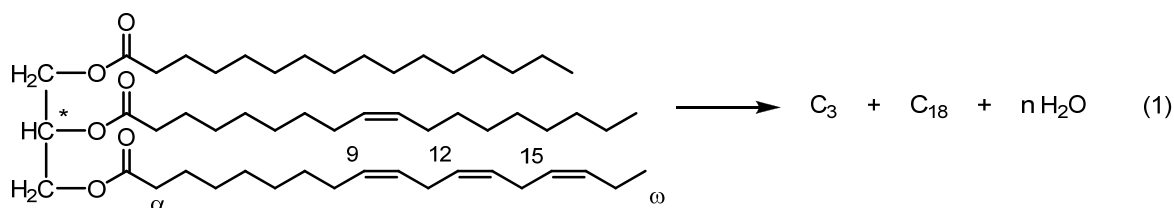
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (соглашение №14-13-01178).
6010-6013.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВ И МОНОМЕРОВ ИЗ БИООКСИГЕНАТОВ

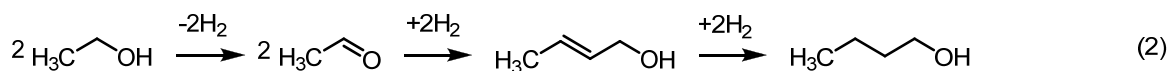
М.В Цодиков, А.В. Чистяков, П.А. Жарова.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
e-mail: tsodikov@ips.ac.ru*

В докладе представлены результаты по изучению прямого каталитического превращения первичных продуктов биомассы в компоненты топлив и важные мономеры в присутствии промышленных и лабораторных гетерогенных катализаторов, содержащих биметаллические активные компоненты. Этанол, пропанол, 2-метилпропанол, 3-метилбутанол-1, смесь органических продуктов ферментации, глицерин и масло растительного происхождения были использованы в качестве сырья. В присутствии ряда промышленных каталитических систем на основе оксида алюминия и цеолитов типа ZSM-5 найдены перспективные подходы к превращению биосубстратов в бензиновую и дизельные фракции алканов, ароматических углеводородов и олефинов. Обнаружена и изучена новая реакция кросс-конденсации углеродного остова этанола с другими оксигенатами с образованием фракции алканов и олефинов C₄-C₁₀₊. В присутствии Pt-Sn/Al₂O₃ катализаторов разработана селективная реакция восстановительной деоксигенации рапсового масла и масла, выделенного из микроводорослей, в алканы и олефины органических фрагментов липидов и воды с практически полным подавлением реакции крекинга (1).



В сверхкритическом состоянии этанола в присутствии наноразмерных биметаллических компонентов Au-Ni, Au-Cu, Pd-Ag, сформированных на поверхности γ -Al₂O₃, обнаружены реакции β -алкилирования этанола в бутанол (2), гексанол и октанол и кросс-алкилирования этанола и изопропанола в пентанол-2 с выходом 40-65% и селективностью 85-90%.



С использованием рентгеновской абсорбционной спектроскопии, РФЭС, ПЭМ, а также метода функционала плотности исследована эволюция структуры активных компонентов и получены основные данные о механизме протекания превращений биооксигенатов.

Работа поддержана грантами РФФИ (проекты № 15-13-30034 и 16-14-00098)

**МЕТАЛЛ-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ: СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ «ГОСТЬ-ХОЗЯИН»**

А.В. Шевельков

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: shev@inorg.chem.msu.ru

Металл-неорганические каркасы – это полностью неорганические аналоги широко известных металл-органических каркасов, также известных как металл-органические координационные полимеры. В настоящем докладе будут рассмотрены металл-неорганические каркасы, построенные в результате связывания катионов поздних переходных металлов линкерами, образованными элементами 15й и 16й групп, в трехмерные структуры. Рассматриваемые 3D кристаллические структуры характеризуются различной геометрией и топологией каркаса, который всегда несет положительный заряд, компенсируемый анионами, занимающими пустоты различной формы. Линкеры весьма разнообразны по своей природе и могут быть одноатомными анионами, например, Se^{2-} , циклическими кластерами типа $(\text{P}_8)^{8-}$ и даже одномерно-бесконечными анионами. Большое разнообразие 3D структур вызвано часто встречающимся объединением катионов поздних переходных металлов в кластеры, яркими представителями которых служат Hg_3^{2+} и Ag_4^{4+} .

В докладе обсуждаются способы формирования, топология и геометрия металл-неорганических каркасов, рассматриваются особенности взаимодействия гость-хозяин и связанные с этим свойства соединений.

Литература

- [1] T.A. Shestimerova, A.S. Mitiaev, D.I. Davliatshin, A.V. Shevelkov. *Synthesis and Structure of $\text{Ag}_4\text{Te}(\text{SO}_4)$ – a New Compound Featuring a Silver-Telluride Framework*. Z. Anorg. Allg. Chem. **2010**, 636, 1941–1946.
- [2] O.S. Oleneva, T.A. Shestimerova, E.V. Dikarev, A.V. Shevelkov. *P_8^{8-} Polyanion with Phosphorus Atoms in Three Different Formal Oxidation States Stabilized by a Combination of Ag^+ and Hg^{2+} Cations*. Angew. Chem. Int. Ed. **2006**, 45, 7719–7722.
- [3] A.V. Olenov, A.V. Shevelkov. *The Hg_3^{2+} Group as a Framework Unit in a Host–Guest Compound: $[\text{Hg}_{11}\text{As}_4](\text{GaBr}_4)_4$* . Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, 40, 2353–2354.

СЕКЦИЯ
«ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
(10 минут)

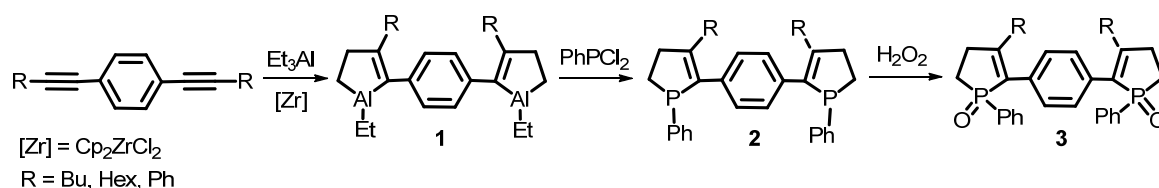
РЕАКЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ АЛКИНОВ В ОДНОРЕАКТОРНОМ СИНТЕЗЕ БИС-ФОСФОЛЕНОВ

Р.А. Аглиуллина, В.А. Дьяконов, Э.М. Хусаинова, А.Л. Махаматханова,
У.М. Джемилев

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия, 450075
e-mail: rina_vesna@mail.ru

Органические соединения фосфора активно исследуют в основных научных центрах мира, что обусловлено их важностью для жизнедеятельности организмов и широкими возможностями практического применения. Фосфорорганические соединения (ФОС) проявляют широкий спектр биологических активностей, на их основе разработан ряд медицинских препаратов и пестицидов, также ФОС широко используются в качестве реагентов для органического синтеза. Особое внимание исследователей, работающих в области металлокомплексного катализа, органические соединения фосфора, в частности циклические ФОС, привлекают в качестве лигандов.¹

В развитие инициированных нами ранее исследований по разработке эффективных методов синтеза циклических ФОС,²⁻⁴ основанных на применении реакции каталитического циклометаллирования непредельных соединений,^{5,6} разработан эффективный одnoreакторный метод синтеза бис-фосфоленов, представляющий практический интерес в качестве прекурсоров для получения катализаторов для гомогенного катализа. В представленной работе в качестве объектов исследования были выбраны 1,4-дигексинил-бензол, 1,4-диоктинилбензол и 1,4-дифенилэтинилбензол. Последовательным каталитическим циклоалюминированием α,ω -диацетиленов с помощью AlEt_3 под действием катализатора Cp_2ZrCl_2 (10 мол.%) в условиях (α,ω -диин: $[\text{Al}]:[\text{Zr}] = 1:6:0.1$, толуол, 40°C , 4ч) образуются соответствующие бис-алюминациклопентены **1**, которые без предварительного выделения *in situ* вводят в реакцию с дигалогенидом фосфора PhPCl_2 (толуол, 30 мин), что приводит к целевым α,ω -бис-фосфоленам **2** с выходами 68-84 %, взаимодействием последних с H_2O_2 синтезированы соответствующие бис-фосфолен-1,1'-оксиды **3** с количественными выходами (хлороформ, 30 мин).



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 15-33-20043, 16-33-00193).
Литература:

1. Kollar, L.; Keglevich, G. *Chem. Rev.* 2010, 4257–4302.
2. D'yakonov, V.A.; Makhamatkhanova, A.L.; Agliullina, R.A.; Dzhemilev, U.M., *Tetrahedron Lett.*, 2014, 55, 3913-3915.
3. D'yakonov, V.A.; Makhamatkhanova, A.L.; Dilmukhametova, L.K.; Agliullina, R.A.; Tyumkina, T.V.; Dzhemilev, U.M., *Organometallics*, 2015, 34(1), 221–228.
4. Дьяконов, В.А.; Махаматханова, А.Л.; Аглиуллина, Р.А.; Тюмкина, Т.В.; Джемилев, У.М. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2015, №10, 2493–2497.
5. Dzhemilev, U.M.; D'yakonov, V.A. *Top. Organomet. Chem.*, 2013, 41, 215–244.
6. D'yakonov, V.A.; Trapeznikova, O.A.; de Meijere, A.; Dzhemilev, U.M. *Chem. Rev.*, 2014, 114 (11), 5775–5814.

2-АРИЛ-2-(3-ИНДОЛИЛ)-АЦЕТОГИДРОКСАМОВЫХ КИСЛОТЫ КАК НОВЫЕ АГЕНТЫ ПРОТИВ РЕЗИСТИВНЫХ РАКОВЫХ КЛЕТОК

Аксенов Н.А.,¹ Аксенова И.В.,¹ Рубин М.² Аксенов А.В.¹

¹Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1а, Ставрополь, 355009, Россия

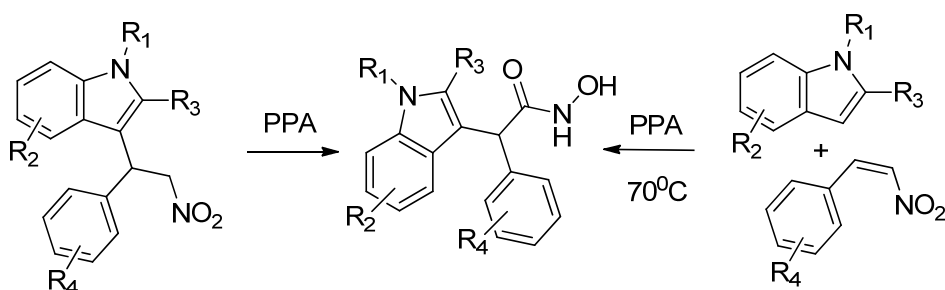
e-mail: radioanimation@rambler.ru

²Department of Chemistry, University of Kansas and Center for Environmentally Beneficial Catalysis

В рамках работ, продолжающихся в нашей лаборатории, направленных на идентификацию соединений активных против раковых клеток, резистивных к проапоптозным агентам, мы изучили активность 2-арил-2-(3-индолил)-ацетогидроксамовых кислот по отношению к ингибированию роста линий клеток рака устойчивых к различным проапоптотическим агентам, таких как человеческая глиобластома T98G и U87 и человеческий немелкоклеточный рак легкого A549, а также чувствительная к апоптозу анапластическая олигодендроглима Hs683, используемая в качестве контроля. Полученные значения GI50 показывают, что большая часть этих соединений сохраняют одинаковые антипролиферативные значения GI50 в этом ряду раковых клеток. Дальнейший анализ результатов показывает, что индукция апоптоза не является основным механизмом, ответственным за антипролиферативную активность этой серии соединений.

Для выяснения судьбы клеток, обработанных гидроксамовыми кислотами, мы наблюдали за изменениями клеток глиомы U87 в течение нескольких недель после обработки концентрацией GI50. Интересно, что в то время как необработанные клетки быстро распространились и быстро сформировали сфероиды, обработанные клетки перестали размножаться и повторно прешли в доброкачественное состояние, напоминающее фенотип астроцитов. Несмотря на известность таких процессов, есть лишь несколько небольших молекул, способных вызвать такие изменения.

Данные литературы указывают что такие дифференцированные клетки обладают значительно меньшей туморогенностью и, таким образом, новые химические соединения способные вызвать такие фенотипические изменения имеют многообещающий и совершенно неисследованный потенциал в качестве новых, эффективных противоопухолевых агентов



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-33-60108 мол_а_дк).

ONE-POT СИНТЕЗ 10Н-ФЕНОТИАЗИНОВ

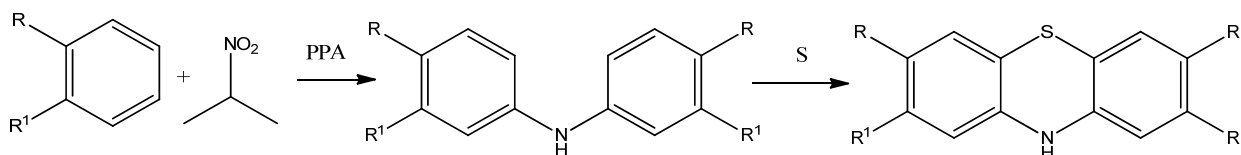
Аксенов Д.А., Аксенов Н.А., Аксенова И.В., Оразова Н.А., Аксенов А.В.

Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1а, Ставрополь, 355009,
Россия

e-mail: alexsaks05@rambler.ru

Фенотиазины один из классов соединений, применяемых для лечения психических расстройств. Они способны воздействовать на пациентов, не вызывая привыкания или эйфории, так, широко применение для лечения симптомов шизофрении, психотической депрессии, маниакальной фазы маниакальной депрессии, и органических психозов, таких как галлюцинации, бред, возбуждение, и затрудненное мышление. Действие препаратов связывают с блокировкой дофаминовой передачи в мозге. Используются также при лечении некоторых видов порфирии, а также с другими лекарствами, при лечении столбняка. Было показано холиноблокирующее, нейролептическое, антигистаминное, антиаритмическое действие. Широкий спектр биологической активности обуславливает интерес к постоянному поиску новых методов синтеза таких соединений. Классические методы синтеза включают использование порой малодоступных диарилсульфидов и диариламинов.

В нашей лаборатории было показано что взаимодействие индолов с 2-нитропропаном в среде полифосфорной кислоты приводит к образованию диариламинов из доступных аренов с высокими выходами. Было показано, что реакция серы с диариламинами приводит к образованию соответствующих фенотиазинов. Таким образом, мы предположили, что мы можем использовать этот подход для создания in-one-pot синтеза. Действительно, реакция аренов с 2-нитропропаном в ПФК с последующим добавлением серы дает функционализацию четырех С-Н-связей, приводящую к образованию желаемых 10Н-фенотиазинов.



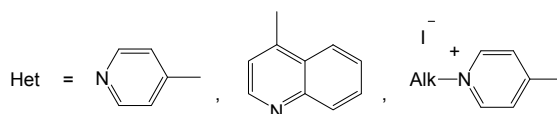
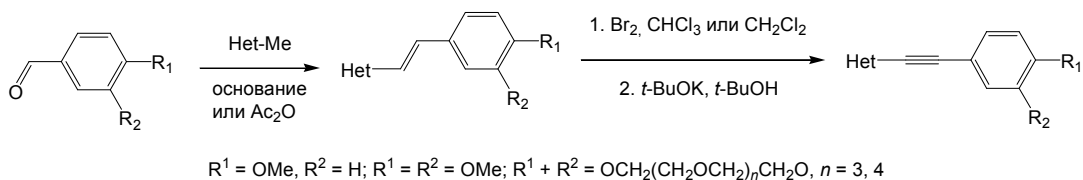
Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 14-13-01108)

ДИЗАЙН И ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И КАВИТАНДОВ

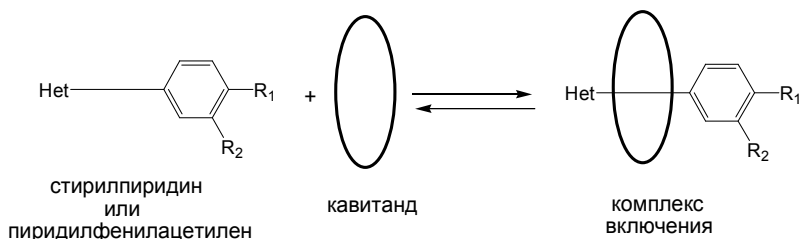
Н. А. Александрова, А. И. Ведерников, Н. А. Лобова, С. П. Громов

Центр фотохимии Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
e-mail: 11ahall@rambler.ru

Непредельные краунсодержащие и метоксизамещенные гетарилфенилэтилены рядов 4-пиридина и 4-хинолина синтезированы в условиях основной конденсации метилгетероциклов с бензальдегидами. Для нейтрального 18-краун-6-содержащего стирилпиридина разработана новая методика синтеза – конденсация реагентов в среде уксусного ангидрида. Разработан синтез краунсодержащих и метоксизамещенных гетарилфенилацетиленов путем последовательных реакций бромирования–дегидробромирования гетарилфенилэтиленов. Кватернизацией пиридилфенилацетиленов синтезированы новые ацетиленильные красители.



Сравнительные исследования влияния строения непредельных молекул на их комплексообразование с β -циклодекстринами и кукурбит[7]урилом (кавитандами) в водно-органических смесях провели с помощью методов электронной и ЯМР ^1H -спектроскопии.



Определены спектральные свойства, стехиометрия 1:1, псевдоротаксановое строение и устойчивость образующихся комплексов включения. Найден синергетический эффект при комплексообразовании 18-краун-6-содержащих стирилпиридинов с аммонийным производным β -циклодекстрина за счет связывания сопряженного фрагмента «гостя» полостью кавитанда, а краун-эфирного фрагмента – аммонийной группой посредством водородных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-001883), РНФ (проект № 14-13-00076) и Центра фотохимии РАН.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ ФИШЕРА В СИНТЕЗЕ 2,3-ДИЗАМЕЩЁННЫХ 5-АЗА- И 7-АЗАИНДОЛОВ

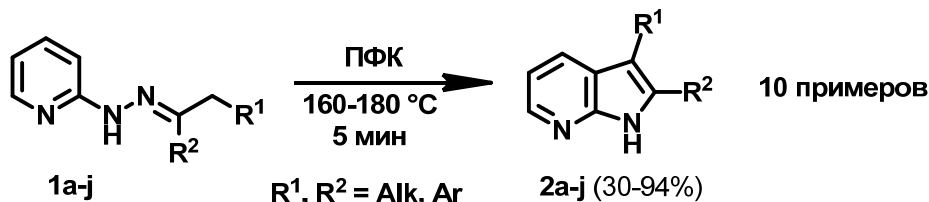
С.Р. Амирова¹, Р.С. Алексеев², В.И. Теренин²

¹ Филиал МГУ имени М.В. Ломоносова в г. Баку, Азербайджан, Баку,

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, Москва

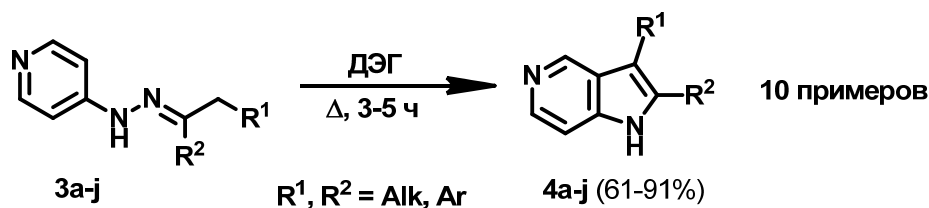
e-mail: amirova.sabina@gmail.com

Азаиндолы и их производные обладают интересными физико-химическими свойствами и являются биологически активными веществами [1]. В настоящее время для синтеза изомерных азаиндолов не существует универсального подхода, каким является реакция Фишера в случае индолов. Известны единичные примеры успешного использования реакции Фишера для синтеза 7-аза- и 5-азаиндолов [1,2]. Нами предложены условия циклизации (ПФК, 160-180 °С, 5 мин) 2-пиридилгидразонов различных кетонов **1a-j** с образованием соответствующих 2,3-дизамещённых 7-азаиндолов **2a-j** с хорошими выходами [3].



На выход 7-азаиндолов влияет структура исходного карбонильного соединения и его склонность к енолизации.

Циклизация 4-пиридилгидразонов кетонов **3a-j** в ПФК приводит к соответствующим 5-азаиндольным производным **4a-j** с незначительными выходами. Использование термических условий циклизации – нагревание в диэтиленгликоле (ДЭГ) в течение нескольких часов [2] – приводит к 2,3-дизамещённым 5-азаиндольным производным с высокими выходами.



5-Азаиндольные производные в указанных условиях можно получать *in one pot* из 4-пиридилгидразина и соответствующего карбонильного соединения, для которого нет необходимости выделять промежуточный гидразон.

Литература

- [1] F. Popowycz, S. Routier, B. Joseph, J.-Y. Méroux. Synthesis and reactivity of 7-azaindole (1*H*-pyrrolo[2,3-*b*]pyridine). *Tetrahedron*. **2007**, *63*, 1031-1064.
- [2] A.H. Kelly, D.H. McLeod, J. Parrick. Thermal Indolization of Arylhydrazones. *Canadian Journal of Chemistry*. **1965**, *43*, 296-299.
- [3] Р.С. Алексеев, С.Р. Амирова, Е.В. Кабанова, В.И. Теренин. Реакция Фишера в синтезе 2,3-дизамещённых 7-азаиндолов. *Химия гетероциклических соединений*. **2014**, №9, 1416-1427.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ФЕРРОЦЕНА ДЛЯ ЦЕЛЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

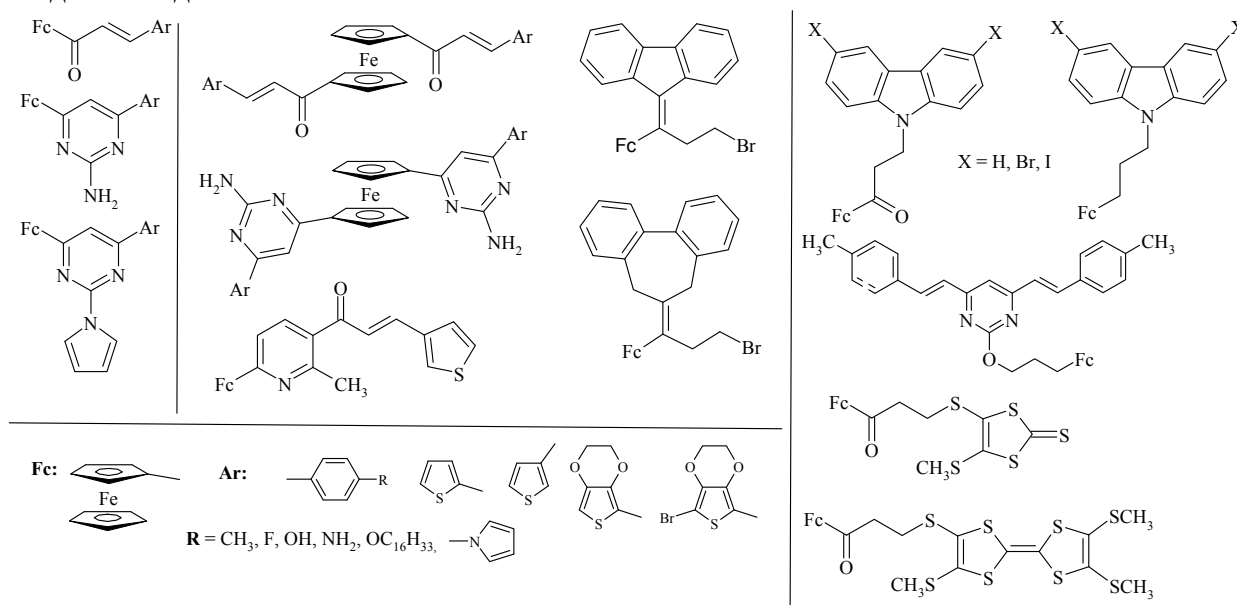
А.Д. Антуфьева¹, Ю.М. Кабелицкая², Г.Г. Абашев^{1,2,3}, Е.В. Шкляева^{2,3}

¹Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия, e-mail: gabashev@psu.ru

²Пермский Государственный Национальный Исследовательский Университет, Пермь, Россия

³Естественнонаучный институт ПГНИУ, Пермь, Россия.

Синтез протяженных π -сопряженных систем является одним из важных направлений создания органических материалов, которые можно использовать для целей молекулярной электроники. Часто в таких системах в качестве донорного компонента используется ферроцен – один из наиболее распространенных металлоорганических редокс-фрагментов, включаемых в состав различных электроактивных систем. Соединения ферроцена термически устойчивы, обладают низкой токсичностью, хорошей растворимостью в органических растворителях, разнообразием химических превращений. Нами синтезированы соединения, включающие в свой состав одновременно ферроценовые и гетероциклические соединения [1-4], часть из которых представлена на рисунке. Изучено электрохимическое поведение всех полученных в работе соединений, определена возможность их электрохимической полимеризации. Определены значения редокс-потенциалов ферроценового фрагмента. УФ-vis- и флуоресцентной спектроскопией исследованы оптические свойства синтезированных гетероциклов. Структура ряда соединений доказана РСА.



Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (012011461916) и РФФИ (№№ 07-03-96023-урал_a, 14-03-00341a, 14-03-96003р_урал_a). Инструментальные исследования выполнены на приборах, приобретенных за счет средств программы НИУ.

Литература

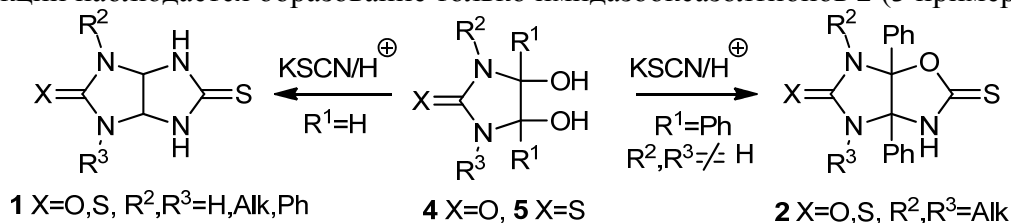
- [1] Г.Г. Абашев, и др., Материалы международ. конф. «Техническая химия. От теории к практике», г. Пермь, 2008, 72.
- [2] А.Д. Антуфьева, и др. ЖПХ, 2010, 83, 8, 1330.
- [3] А.Д. Антуфьева, Ю.М. Кабелицкая, и др. Вестник ПГУ: «Химия», 2013, 12, 4, 59.
- [4] Антуфьева А.Д., и др., Бутлеровские сообщения, 2015, 42,4 61.

4,5-ДИГИДРОКСИИМИДАЗОЛИДИН-2-ОНЫ (-ТИОНЫ) И 1-ЗАМЕЩЕННЫЕ ИМИДАЗОЛОНЫ В РЕАКЦИЯХ С KSCN В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ

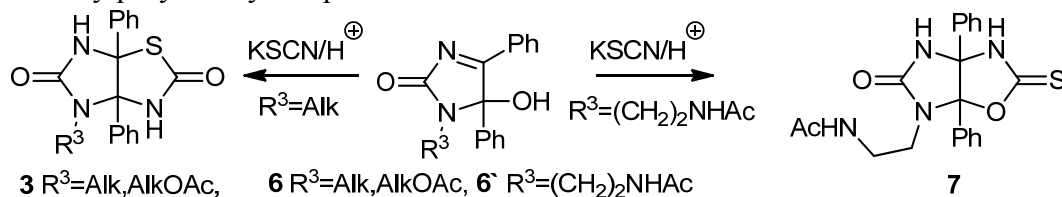
В.В. Баранов, А.Н. Кравченко

ФАНО ФГБУН институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
e-mail: Ase1313@mail.ru

Известно, что имидазольные и оксазолтионовые фрагменты входят в молекулы лекарственных средств (например, наиболее известных биотина, мебикара) или биологически активных веществ – эпигоитрина и гоитрина. Соединения, содержащие эти фрагменты в одной молекуле (например, тиогликольурилы (**1**), имидазооксазолтионы (**2**), имидазотиазолы (**3**)), мало доступны. Поэтому мы разработали два новых подхода к синтезу не доступных ранее соединений **1-3**. При изучении конденсаций широкого круга 4,5-дигидроксиимидазолидин-2-онов (ДГИ) (**4**) (-тионов (ДГИТ) (**5**) в реакциях с KSCN в присутствии кислот было обнаружено, что при взаимодействии ДГИ **4** и ДГИТ **5**, не содержащих заместителей в 4- и 5- положениях, образуют тиогликольурилы **1** (18 примеров) [1]. Если ввести в реакцию 4,5-дифенил-ДГИ **4** и 4,5-дифенил-ДГИТ **5**, то в ходе реакции наблюдается образование только имидазооксазолтионов **2** (3 примера) [2].



При исследовании конденсации 1-замещенных 5-гидрокси-4,5-дифенил-1*H*-имидазол-2(5*H*)-онов (1-замещенными имидазолон) (**6**) были получены 4-замещенные 3*a*,6*a*-дифенил-2-тиоксотетрагидро-2*H*-имидазо[4,5-*d*]тиазол-5(3*H*)-оны (имидазотиазолон) **3** с высокой региоселективностью (8 примеров) [3]. Однако, при введении в эту конденсацию 1-((2-ацетиламино)этил)имидазолон **6'** оказалось, что эта реакция приводит к необычному результату - образованию имидазооксазола **7**.



Все целевые соединения **1-3**, а также исходные **6,6'** синтезированы впервые и их строение подтверждено комплексом методов (^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопией, масс-спектрометрией и РСА). Для всех превращений предложены механизмы их протекания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-00556).

Литература

- [1] V.V. Baranov, Yu.V. Nelyubina, A.N. Kravchenko, N.G. Kolotyrykina, K.A. Biriukova. New access to thioglycolurils by condensation of 4,5-dihydroxyimidazolidin-2-ones(thiones) with HSCN. *Tetrahedron*. **2015**, 56, 6085-6088.
- [2] V.V. Baranov, A.N. Kravchenko, Yu.V. Nelyubina. Synthesis of new ring-fused thiocarbamates by condensation of 2-thio- and 2-oxo-1,3-dialkyl-4,5-dihydroxy-4,5-diphenylimidazolidines with KSCN. *Mendeleev Commun.* **2014**, 24, 105-107.
- [3] A.N. Kravchenko, M.M. Antonova, V.V. Baranov, Yu.V. Nelyubina. Novel Method for the Synthesis of Substituted Imidazothiazolones. *Synlett*. **2015**, 26, 2521-2526.

ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ 3,4-ДИАЛКИЛ-2-ОКСА-7-АЗАСПИРО[4.4]НОНА-3,6,8-ТРИЕН-9-КАРБОНИТРИЛОВ

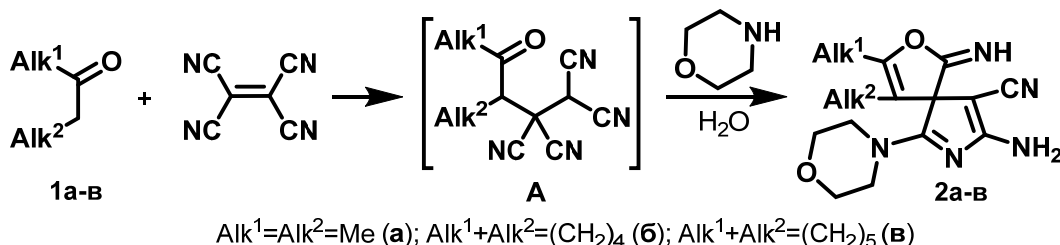
М.Ю. Беликов

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия
e-mail: belikovmil@mail.ru

Производные 3*H*-пиррола являются неароматическими изомерами намного более распространенных 1*H*-пирролов. Данные соединения обладают достаточно высокой реакционной способностью, что связано главным образом с наличием в их структуре азациклопентадиенового фрагмента.

Ранее нами был описан новый подход к синтезу 3,3-дизамещенных 3*H*-пирролов, основанный на направленных превращениях вицинальных динитрилов под действием нуклеофилов [1,2]. Одной из тенденций современного органического синтеза является использование одnoreакторных процессов, в ходе которых промежуточные соединения не подвергаются выделению и очистке, а вводятся в дальнейшие превращения прямо в реакционном сосуде. В связи с этим нами было проведено изучение возможности синтеза полифункциональных 3*H*-пирролов исходя из многокомпонентных реакций.

Как удалось выяснить, синтез 3*H*-пирролов **2a-в**, имеющих в структуре спиросочлененный фурановый цикл, возможен на основе взаимодействия диалкилзамещенных кетонов **1a-в** с тетрацианоэтиленом. Промежуточно образующиеся 4-оксоалкан-1,1,2,2-тетракарбонитрилы **A** не выделяются в индивидуальном виде, а подвергаются обработке морфолином в водной среде.



В результате данного процесса соединения **2a-в** были выделены с выходами 81-89%. Строение полученных 3*H*-пирролов подтверждено с использованием данных ИК, ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке стипендии Президента РФ № СП-2501.2016.4.

Литература

- [1] M.Yu. Belikov, O.V. Ershov, A.V. Eremkin, O.E. Nasakin, V.A. Tafeenko, E.V. Nurieva. Reaction between 4-oxoalkane-1,1,2,2-tetracyanonitrides and morpholine: regioselective synthesis of 5-amino-2-(morpholin-4-yl)-3-(2-oxoalkyl)-3*H*-pyrrol-3,4-dicarbonitriles. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 6407-6410.
- [2] М.Ю. Беликов, О.В. Ершов, И.В. Липовская, С.В. Федосеев, О.Е. Насакин. Спирогетероциклизация 4-арил-4-оксобутан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов в производные 3*H*-пиррола – 2-окса-7-азаспиро[4.4]нона-3,6,8-триены. *Журн. Орг. Хим.* **2013**, 49, 880-882.

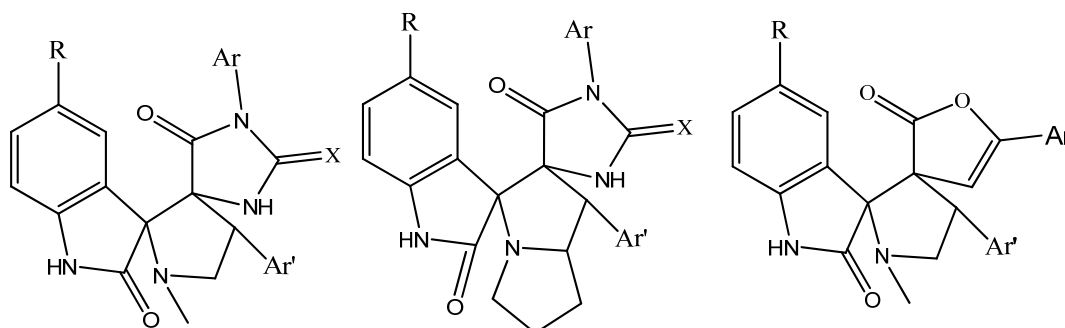
ДИСПИРОПРОИЗВОДНЫЕ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ N,O-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КАК НОВЫЙ КЛАСС ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ: СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ

А.А. Белоглазкина¹, М.Е. Кукушкин¹, А.А. Барашкин¹, Г.А. Котовский¹, А.Г. Мажуга^{1,2},
Е.К. Белоглазкина¹, Н.В. Зык¹

¹Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

²Московский Институт Стали и Сплавов Москва, Россия
e-mail: anastas-beloglaz@mail.ru

Соединения-ингибиторы MDM2, содержащие в своей структуре спироиндолиноновое ядро – это относительно новый класс биологически-активных веществ, для которого было доказано, что соединения с данным функциональным ядром способны эффективно блокировать взаимодействие белков P53 и MDM2[1]. В данной работе [2] разработаны синтетические подходы к получению спироиндолинонов на основе имидазолонов и оксазолонов, исходя из коммерчески доступных реагентов реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения. Полученные соединения были протестированы на биологическую активность на клеточных линиях PC3, LNCap, HCT p53^(+,+) и HCT p53^(-, -) и показана их цитотоксичность в микромолярных концентрациях.



X=O,S,S(Me) ; R=H, Br, Cl

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-60166).

Литература

- [1] K. Ding, Y. Lu, Z. Nikolovska-Coleska, G. Wang, S. Oiu, S. Shangary, W. Gao, D. Oin, J. Stuckey, K. Krajewski, P. P. Roller, S. Wang. Structure-Based Design of Spiro-oxindoles as potent, Specific Small-Molecule Inhibitors of the MDM2-p53 Interaction. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 3432.
- [2] Y. Ivanenkov, S. Vasilevski, E. Beloglazkina, M. Kukushkin, A. Machulkin, M. Veselov, N. Chufarova, A. Vanzcool, N. Zyk, D. Skvortsov, A. Khutorenko, A. Rusanov, A. Tonevitsky, O. Dontsova, A. Majouga. Design, synthesis and biological evaluation of novel potent MDM2/p53 smallmolecule inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2015**, *25*, 404.

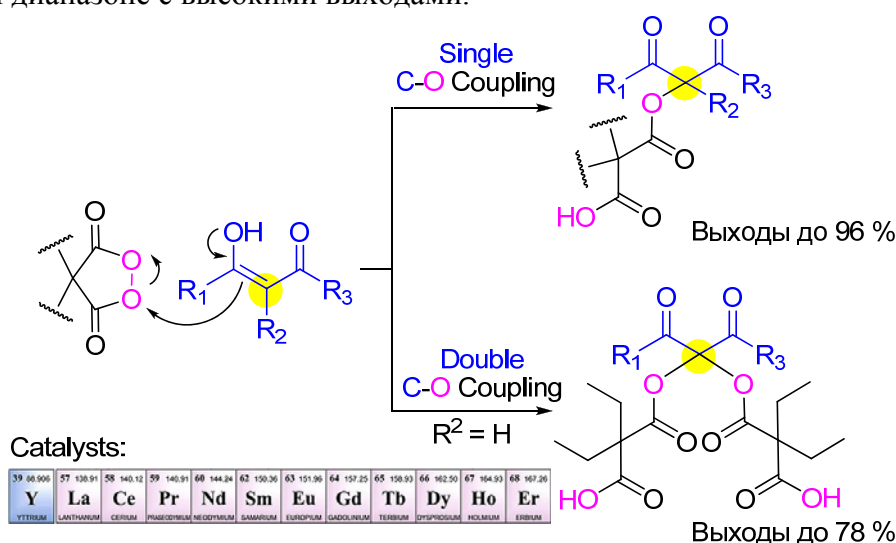
СЕЛЕКТИВНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМОЙ ДИАЦИЛ ПЕРОКСИД – СОЛЬ ЛАНТАНИДА

В.А. Виль¹, Е.С. Горлов¹, Г.В. Трубицин¹, А.О. Терентьев¹

¹ ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
e-mail: vera_vill@mail.ru

Селективное образование химической связи путем окислительной С-Н активации является одной из наиболее трудных задач в органической химии. Среди четырех главных типов сочетания С-С, С-N, С-P, С-O, в наименьшей степени изучено окислительное сочетание с образованием С-O связи, это обусловлено побочными процессами окисления и фрагментации сочетающихся молекул, например, с образованием спиртов и карбонильных соединений. Схожая реакционная способность различных С-Н связей приводит к возникновению смесей продуктов окисления и фрагментации даже в случае простых органических субстратов.

Было разработано лантанид-катализируемое окислительное С-О сочетание 1,3-дикарбонильных соединений с диацил пероксидами [1]. Особенность этого процесса заключается в необычной роли пероксида, который является и окислителем, и реагентом для С-О сочетания. Обширный ряд солей лантанидов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y) катализируют окислительное С-О сочетание гораздо эффективнее, чем распространенные кислоты Бренстеда и Льюиса. Открытый метод окислительного С-О сочетания позволяет селективно получать продукты моно- и ди- С-О сочетания в широком структурном диапазоне с высокими выходами.



Показано, что соли лантанидов могут использоваться в комбинации с пероксидами для селективных окислительных превращений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 14-23-00150).

Литература

[1] A. O. Terent'ev, V. A. Vil', E. S. Gorlov, G. I. Nikishin, K. K. Pivnitsky, W. Adam. Lanthanide-catalyzed oxyfunctionalization of 1,3-diketones, acetoacetic esters, and malonates by oxidative C-O coupling with malonyl peroxides. *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 810-823.

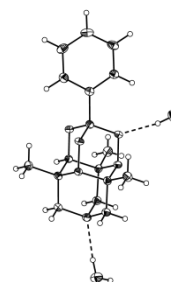
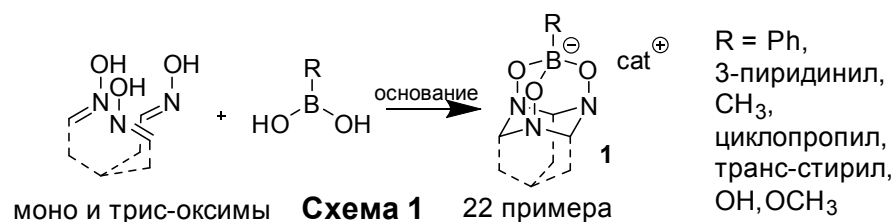
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ БОРНЫХ АТ-КОМПЛЕКСОВ АДАМАНТАНОВОГО РЯДА

И.С. Голованов, А.Ю. Сухоруков, С.Л. Иоффе.

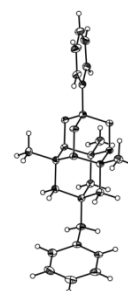
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
e-mail: igolovanov@ioc.ac.ru

Нами обнаружена и изучена новая реакция в химии оксимов – их конденсация с бороновыми кислотами, приводящая к образованию 3-бор-2,4,10-триокса-1,5,7-триазаадамантанов – представителей новой гетерокаркасной системы. Это мультистадийное превращение включает редкий процесс – циклотримеризацию оксимино-групп с образованием 1,3,5-тригидрокси-1,3,5-триазинов – которые и реагируют непосредственно с бороновыми кислотами.

В реакцию были успешно введены моно- и трис-оксимы (схема 1), а также различные бороновые кислоты, трифторборонаты, а также $B(OH)_3$. В результате получена серия солей 3-бор-2,4,10-триокса-1,5,7-триазаадамантанов **1**, а также их производных диадамантоидной структуры, конденсированных с 1,4,6,10-тетраазаадамантановым каркасом. [1]



Кроме того, нами разработана общая трехкомпонентная конденсация между трис-оксимами **2**, бороновыми кислотами и первичными галогенидами (схема 2), приводящая к бетаиновым диадамантанам **3**. Разработанный процесс может быть использован для конъюгации функциональных молекул и получения новых полимеров на основе диадаммантанового каркаса **3**.



Бораадамантаны **1** могут рассматриваться в качестве защитных групп для бороновых кислот, а также как реагенты в органическом синтезе, в частности, в реакциях C,C-кросс-сочетания, катализируемых соединениями переходных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (14-03-00933a) и Совета по грантам Президента РФ (МК-5957.2015.3).

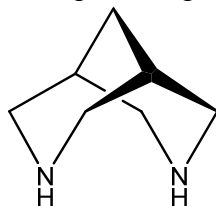
Литература

[1] I. S. Golovanov, A. Yu. Sukhorukov, Yu. V. Nelyubina, Yu. A. Khomutova, S. L. Ioffe, V. A. Tartakovskiy, J. Org. Chem., 2015, 80, pp 6728–6736. DOI: 10.1021/acs.joc.5b00892.

**КОНФОРМАЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3,7-
ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА**

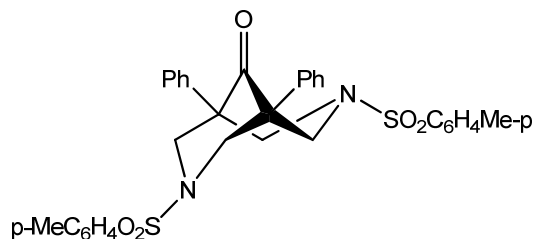
И.В. Гришина, В.Л. Лаптева, В.Б. Рыбаков, В.А. Палюлин, Н.С. Зефирова
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
e-mail: igrishina@qsar.chem.msu.ru

С момента открытия Маннихом 3,7-диазацикло[3.3.1]нонан (биспидин) и его производные привлекают большое внимание исследователей. Жесткость каркаса, высокая основность, разнообразие возможных конформаций обусловили исследование производных биспидина в качестве лигандов переходных металлов, антиаритмических агентов, положительных модуляторов АМРА-рецепторов.



Ранее возможность конформационных переходов при протонировании и комплексообразовании в молекулах производных биспидина была использована нами для создания стимул-чувствительных конформационных переключателей для управления проницаемостью липидного бислоя липосом [1-3].

С целью расширения серии конформационных переключателей мы обратили внимание на 1,5-дифенил-3,7-дитозил-3,7-диазацикло[3.3.1]нонан-9-он, принимающий в кристалле конформацию КВ из-за пирамидального расположения связей при атомах азота [4].



В рамках настоящей работы нами были синтезированы 3,7-диэтилсульфонил- и 3,7-дитозилпроизводные 1,5-диметил-3,7-диазацикло[3.3.1]нонан-9-она, а также 3,7-дитозил-1,5-дифенил-3,7-дизабацикло[3.3.1]нонана, изучены их конформации в кристаллическом состоянии. Оказалось, что все исследованные соединения принимают в кристалле конформацию кресло-кресло.

Литература

- [1]. Veremeeva P.N., Lapteva V.L., Palyulin, V.A., Sybachin, A.V., Yaroslavov A.A. Zefirov N.S. Bispidone-based switches for construction of stimulus-sensitive liposomal containers. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 1408-1411.
- [2]. Veremeeva P.N., Grishina I.V., Lapteva V.L., Yaroslavov A.A., Sybachin A.V., Palyulin V.A., Zefirov N.S. pH-Sensitive liposomes with embedded 3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane derivative. *Mendeleev Comm.* **2014**, *24*, 152-153.
- [3]. Веремеева П.Н., Лаптева В.Л., Палюлин В.А., Давыдов Д.А., Ярославов А.А., Зефирова Н.С. Новые амфифильные соединения для создания стимул-чувствительных липосомальных контейнеров. *ДАН РАН*, **2012**, *447*, 407-409.
- [4]. McCabe, P.H., Milne, N.J., Sim, G.A. Conformational control in the 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonane System. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 625-626.

РЕАКЦИЯ ТРАНСАННЕЛИРОВАНИЯ 2-ГЕТАРИЛ-2-НИТРОЭТАНОВ

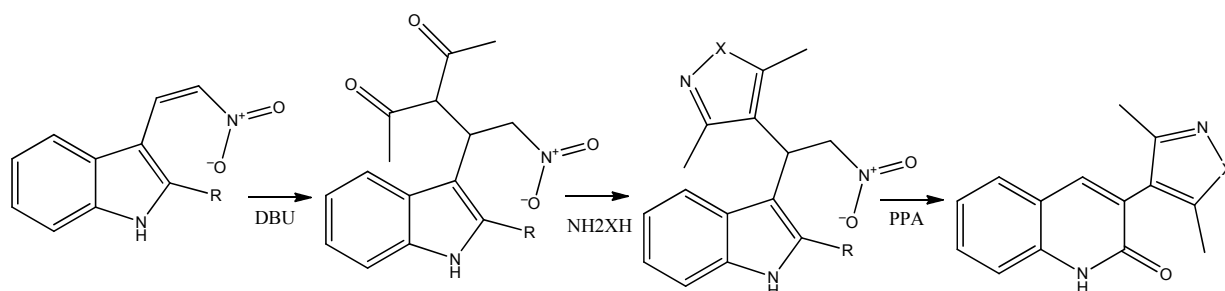
Грязнов Г.Д., Аксенов Н.А., Аксенова И.В., Аксенов А.В.

Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1а, Ставрополь, 355009,
Россия

e-mail: radioanimation@rambler.ru

3-гетарил замещенные 2-хинолоны представляют большой интерес с точки зрения исследования биологической активности, поскольку являются аналогами алкалоидов, однако, методы получения таких соединений включают в себя, зачастую, получение труднодоступных исходных соединений.

Нами было показано, что такие соединения легко доступны реакцией трансаннелирования 2-гетарил-2-нитроэтанов ранее показанной в нашей лаборатории. Превращение протекает с высоким выходом и открывает путь к широкому кругу 2-хинолонов из доступных соединений. Данный проект посвящен синтезу 3-гетарилзамещенных-2-хинолонов, используя простую последовательность реакций: Присоединение по Михаэлю – реакция гетероциклизации, с последующей гетероциклизацией и перегруппировкой в 3-гетарил-2-хинолоны. Действительно, взаимодействие нитровинилиндолов с ацетилацетоном в присутствии основания и реакция полученного дикарбонильного соединения с NH_2OH или NH_2NH_2 приводит к 2-гетарил-2-индолилнитроэтанам. Реакция последних в среде ПФК приводит к искомым 3-гетарилзамещенным 2-хинолонам.



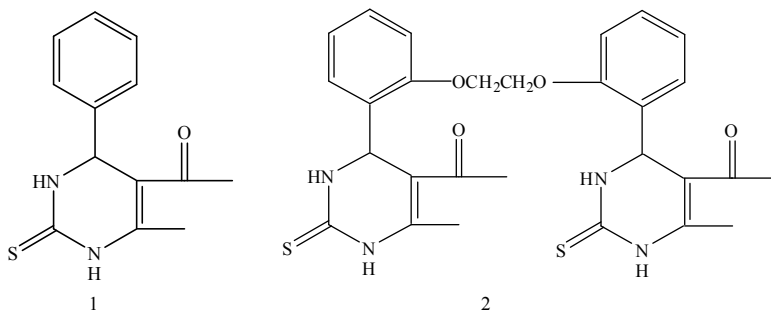
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-33-60108 мол_а_дк) и Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-5733.2015.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ БИДЖИНЕЛЛИ

А.Э. Гусейнзаде, А.М. Магеррамов, М.Р. Байрамов, И.Г. Мамедов
 Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан, AZ-1148
 e-mail: alekber-92@mail.ru

Реакция Биджинелли, представляющая собой трехкомпонентную реакцию синтеза дигидропиримидинов, имеет важное практическое и теоретическое значение. Дигидропиримидины находят широкое применение в различных областях, в частности в медицине, так как их биологическое исследование выявило наличие антипролиферативной, противовирусной, антибактериальной, противоопухолевой, противовоспалительной, противогрибковой, противотуберкулезной, гипотензивной и других активностей. Изменение всех трех строительных блоков, а именно активной метиленовой, мочевины и альдегида приводит к большим молекулярным разнообразиям дигидропиримидинов [1], [2].

В представленной работе, используя три различных строительных блока, были осуществлены реакции Биджинелли и был получен известный дигидропиримидин 1-(6-метил-4-фенил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-ил)этанон (1) и новый дигидропиримидин 1-[4-[2-[2-[2-(5-ацетил-1,2,3,4-тетрагидро-6-метил-2-тиоксо-4-пиримидинил)фенокси]этоксифенил]-1,2,3,4-тетрагидро-6-метил-2-тиоксо-5-пиримидинил]этанон (2).



Структуры соединений были доказаны с помощью ЯМР спектроскопии. В отличие от соединения (1), в ^1H и ^{13}C ЯМР спектрах соединения (2) наблюдалась мультиплетность всех сигналов. Используя возможности ЯМР спектроскопии, было установлено, что мультиплетность сигналов соединения (2) обусловлено существованием таутомерии, вследствие перехода протона с аминной группы на тиокарбонильную, а также существованием данного соединения в растворе в виде диастереомеров.

Ввиду того что дигидропиримидины являются биологически активными соединениями, указанные соединения также были проверены против следующих микроорганизмов: *pseudomonas aeruginosa*, *escherichia coli* и *staphylococcus aureus*. Оба соединения дали положительный результат по отношению ко всем указанным трем типам микроорганизмов.

Литература

- [1] I. S. Zorkun, S. Sarac, S. Celebib, K. Erolb Bioorg. Med. Chem. 2006, 14, 8582
 [2] K. S. Atwal, G. C. Rovnyak, J. Schwartz, S. Moreland, A. Hedberg, J. Z. Gougoutaz, F. M. Malley, D. M. Floyd J. Med. Chem. 1990, 33, 1510

НОВЫЕ НАФТАЛОЦИАНИНАТО-ФТАЛОЦИАНИНАТЫ ЛАНТАНИДОВ: СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА

Т.В. Дубинина^{1,2}, А.Д. Косов¹, Е.Ф. Петрусевич¹, С.С. Маклаков³

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

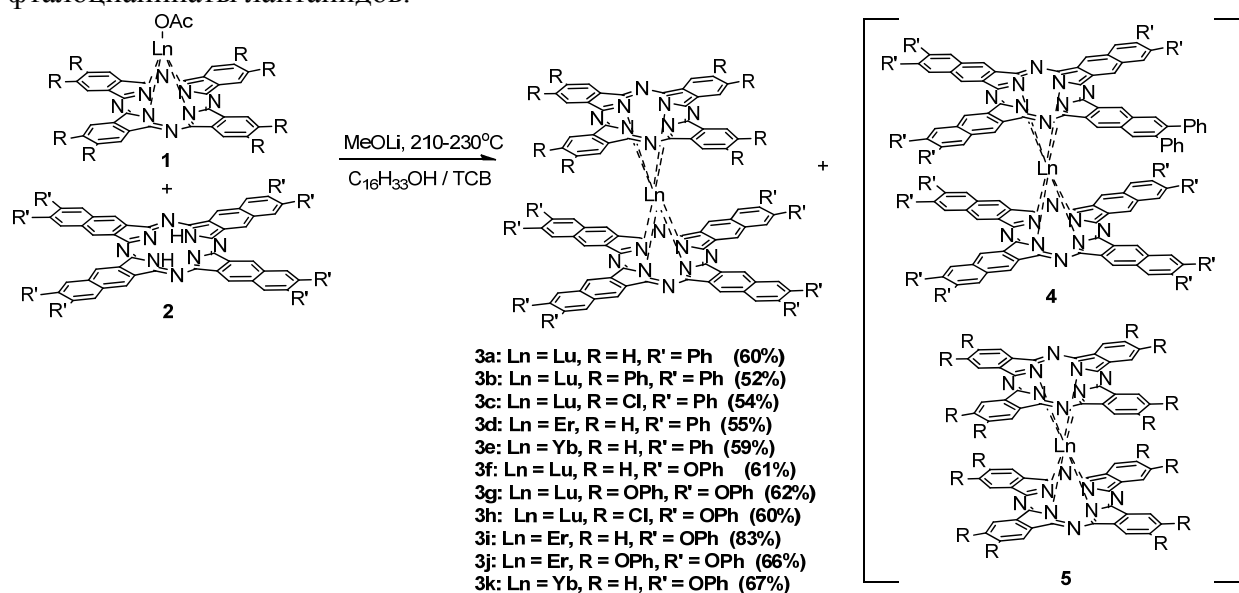
²Институт физиологически активных веществ, Черноголовка, Россия

³Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Москва, Россия

e-mail: dubinina.t.vid@gmail.com

Фталоцианиновые комплексы сэндвичевого строения, благодаря наличию интенсивного поглощения в ближней ИК области (900–2500 нм), полупроводниковым и нелинейнооптическим свойствам, представляют интерес в качестве составляющих фотогальванических элементов, оптических ограничителей и ИК светофильтров.

Предметом данного исследования являются гетеролептические нафталоцианинато-фталоцианинаты лантанидов, которые обладают большей устойчивостью к окислению, чем гомолептические динафталоцианинаты, кроме того их полосы поглощения батохромно смещены относительно гомолептических дифталоцианинатов. Нами разработан подход к синтезу новых нафталоцианинато-фталоцианинатов лантанидов **3**, содержащих симметричнозамещенную нафталоцианиновую палубу. В качестве исходных соединений использовались готовые синтетические блоки: нафталоцианиновый лиганд и фталоцианинаты лантанидов.



Получены гетеролептические комплексы, содержащие как донорные (фенокси-, фенил-) так и акцепторные (хлор-) группы. В качестве побочных продуктов выделены соответствующие гомолептические динафталоцианины **4** и дифталоцианины **5**.

Целевые соединения охарактеризованы данными ¹H ЯМР и ЭПР спектроскопии, масс-спектрометрии MALDI TOF/TOF и электронной спектроскопии поглощения.

Обнаружено, что наиболее сильное взаимодействие между макроциклами наблюдается для фенил-замещенного соединения **3b**, что обусловлено дополнительным стэкинговым взаимодействием периферических заместителей. Показано, что тонкие плёнки изученных фталоцианинатов обладают полупроводниковой электропроводностью ($\sigma \sim 10^{-8}$ См·см⁻¹).

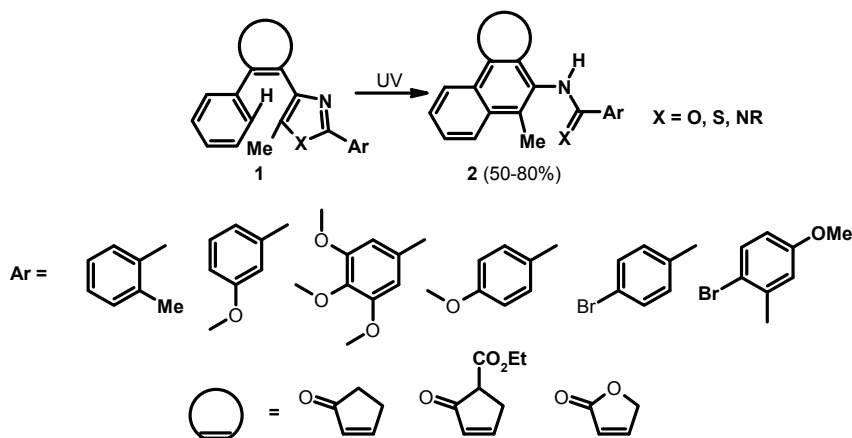
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-60005 мол_а_дк).

ФОТОЦИКЛИЗАЦИЯ 1,2-ОКСАЗОЛИЛФЕНИЛЭТЕНОВ: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭТЕНОВОГО МОСТИКА И ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ НА ПРОЦЕСС ФОТОРЕАКЦИИ

А. В. Захаров,¹ А. Г. Львов, В. З. Ширинян

¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 47. E-mail: ili.89@mail.ru

Фотохимические реакции широко используются в органическом синтезе [1]. Недавно нами была обнаружена новая фотоперегруппировка, оказалось, что диарилэтенy 1, содержащие в качестве арильных остатков производные бензола и различные пятичленные гетероциклические соединения, при облучении УФ светом образуют производные нафталина 2 с высокими выходами [2, 3]. В данной работе была поставлена цель изучения влияния природы этенового мостика, а также различных заместителей в бензольном кольце на процесс фотореакции.



Изучена фотоциклизация широкого ряда диарилэтенy на основе производных циклопентенoна и фуранoна в качестве этенового мостика с различными заместителями в бензольном кольце. Было обнаружено, что донорные заместители замедляют скорость фотореакции, однако фотоперегруппировка протекает с высокими выходами. Строение полученных продуктов было доказано полным комплексом физико-химических методов анализа.

Литература

- [1] Hoffmann, N. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052.
 [2] Lvov, A.G.; Shirinian, V.Z.; Kachala, V.V.; Kavun, A.M.; et al. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4532.
 [3] Lvov, A.G.; Shirinian, V.Z.; Zakharov A.V.; et al. *JOC* **2015**, *80*, 11491–11500.

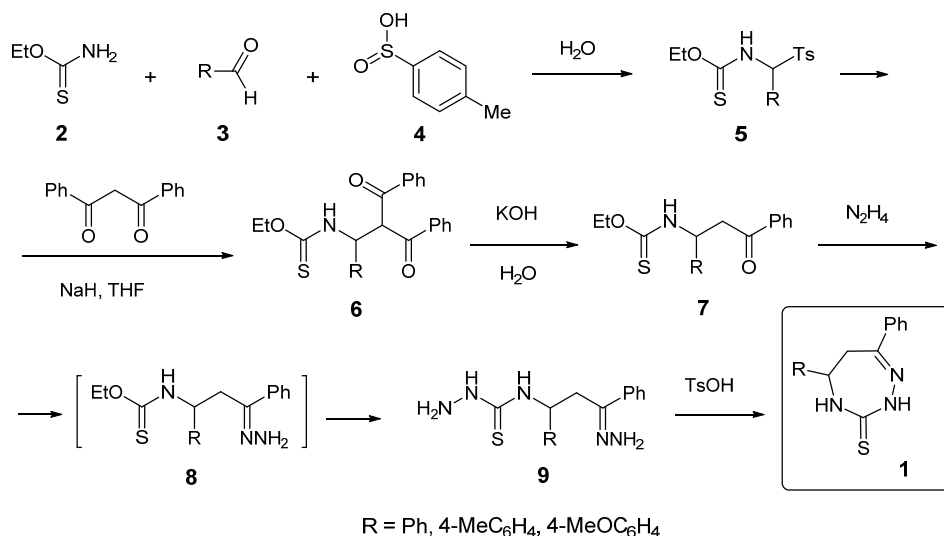
НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 2,4,5,6-ТЕТРАГИДРО-3Н-1,2,4-ТРИАЗЕПИН-3-ТИОНОВ

М.О. Зимин, Л.А. Трафимова, А.Д. Шуталев

Московский технологический университет, Москва, Россия
e-mail: naikeri@gmail.com

Разработка общих подходов к редким классам гетероциклических соединений, изучение их структуры и реакционной способности представляют значительный интерес для синтетической, теоретической и медицинской химии. Одним из примеров такого типа гетероциклов являются 2,4,5,6-тетрагидро-3Н-1,2,4-триазепин-3-тионы **1**. В настоящем сообщении излагается разработанный нами новый пятистадийный метод синтеза этих соединений, основанный на получении (γ -оксоалкил)тиокарбаматов с использованием реакции амидоалкилирования с последующим превращением тиокарбаматного остатка в тиосемикарбазидный фрагмент и дальнейшей кислотнo-катализируемой циклизацией.

Исходные амидоалкилирующие реагенты, этил *N*-(α -тозилбензил)тиокарбаматы **5**, были получены с высокими выходами трехкомпонентной конденсацией этилтиокарбамата (**2**) с различными альдегидами **3** и *n*-толуолсульфиновой кислотой (**4**) в воде. Реакция сульфонов **5** с натриевым енолятом дибензоилметана легко протекала при комнатной температуре и приводила к образованию продуктов замещения тозилльной группы – этилтиокарбаматам **6**. Обработкой последних водным раствором избытка гидроксида калия при комнатной температуре с высокими выходами были синтезированы этил *N*-(3-оксопропил)тиокарбаматы **7**.



Дальнейшая реакция этилтиокарбаматов **7** с избытком гидразина протекала ступенчато через промежуточное образование соответствующих гидразонов **8** и, в конечном счете, приводила к получению гидразонов 4-(3-оксопропил)тиосемикарбазидов **9**. На заключительной стадии синтеза соединения **9** подвергались гетероциклизации в целевые триазепинтионы **1** под действием *n*-толуолсульфокислоты в кипящем этиловом спирте.

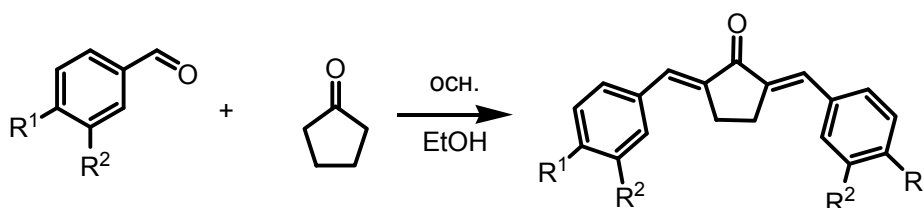
Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (грант 16-33-00360 мол_а).

КРОСС-СОПРЯЖЕННЫЕ БИСКРАУНСОДЕРЖАЩИЕ ДИЕНОНЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ В КАЧЕСТВЕ ОПТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕНСОРОВ

Ф.С. Зюзькевич, Г.В. Гаврилова, А.А. Моисеева, В.Н. Нуриев, С.З. Вацадзе, Г.В. Захарова, А.К. Чибисов, Л.Г. Кузьмина, С.П. Громов

Центр фотохимии РАН, Москва, Россия 119421 Москва, ул. Новаторов д. 7а, корп. 1
E-mail: harmless_harm@mail.ru

Кросс-сопряженные диеноны циклических кетонов относятся к доступным соединениям, широко используются в органическом синтезе как синтоны для получения разнообразных карбо- и гетероциклов, могут вступать в фотохимические реакции, обладают свойствами фотосенсибилизаторов, перспективны в качестве лигандов в синтезе координационных полимеров [1].



$n = 1, 2$

$R^1 = \text{H, OMe, SMe, NMe}_2, \text{NEt}_2, \text{азакраун-эфирный фрагмент}, R^2 = \text{H}$

$R^1, R^2 = \text{OMe, OEt, краун-эфирный фрагмент}$

Синтезированы диеноны с различными донорными заместителями, в том числе содержащие краун- и азкараун-эфирные фрагменты конденсацией ароматических альдегидов с циклоалканонами под действием оснований с выходами до 70%. Строение диенонов установлено методами ЯМР-спектроскопии, РСА, подтверждено данными масс-спектрометрии и элементного анализа.

Для ряда диенонов методом ЦВА получены редокс-характеристики. Показаны зависимости потенциалов окисления-восстановления от природы заместителей и их положения в бензольных циклах.

Для серии модельных диенонов и их азкараун-эфирных производных методами электронной спектроскопии исследован ряд фотохимических и фотофизических процессов, определены времена жизни триплетных состояний.

Обнаружена выраженная способность полученных симметричных бензо- и азкараунсодержащих диенонов к связыванию катионов щелочных, щелочно-земельных металлов и аммония, характеризующаяся существенными изменениями в спектрах поглощения и флуоресценции, что позволяет их рассматривать в качестве перспективных оптических молекулярных сенсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 14-13-00076.

Список литературы

[1] С.З. Вацадзе, А.Г. Голиков, А.П. Кривенько, Н.В. Зык. *Успехи химии*, 2008, 77, 707-728.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПЕРФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРЕПАРАТА ПЕРФТОРАН МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^{19}F

В.А. Ивлев¹, В.И. Польшаков², Г.А. Калабин¹

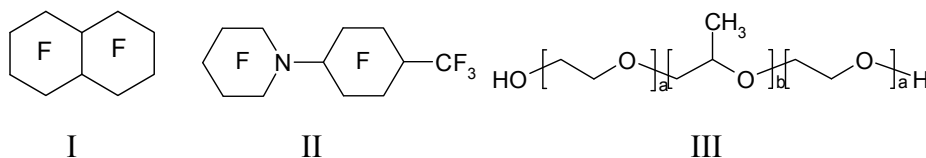
¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

²Московский государственный университет, Москва, Россия

e-mail: chemistron@mail.ru

Изучен количественный состав изомерных перфторорганических соединений препарата Перфторан методом спектроскопии ЯМР ^{19}F .

Препарат Перфторан представляет собой водную эмульсию, состоящую из двух основных перфторсодержащих соединений: перфтордекалина (ПФД, I) и перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина (ПМЦП, II) и стабилизатора эмульсии проксанола-268 (полосамер-188, III), с содержанием 13 г, 6.5 г и 4 г на 100 мл препарата соответственно.



Идентифицированы спектры главных компонентов и установлено соотношение их изомеров.

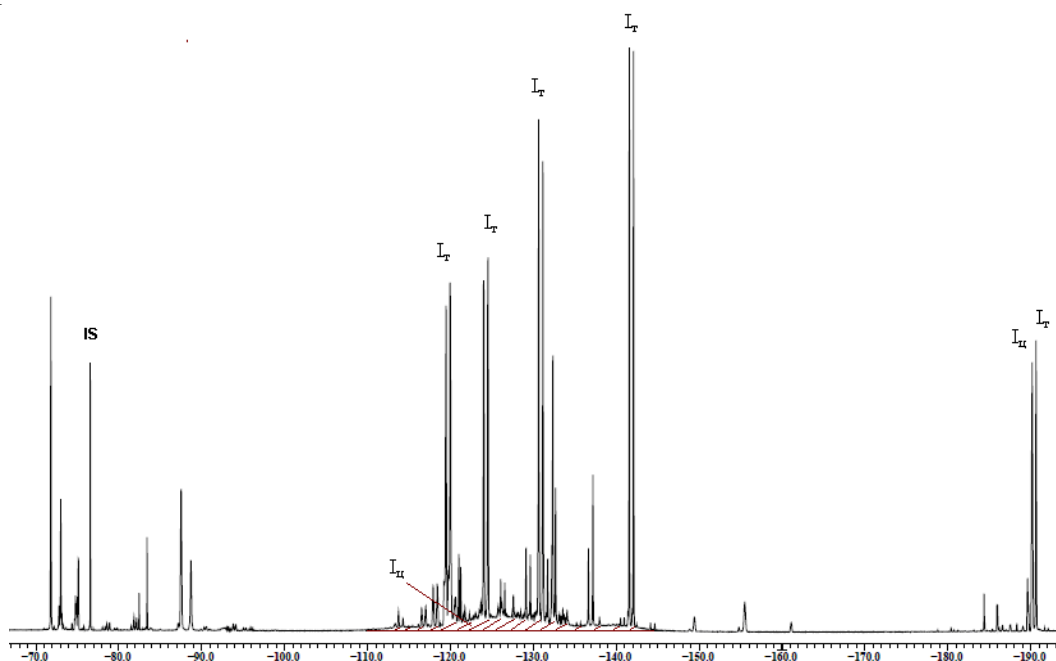


Рисунок 1. Спектр ЯМР ^{19}F препарата Перфторан в D_2O (4:1)

Для ПМЦП зарегистрированы спектр ЯМР ^{19}F смеси ПМЦП и продуктов его деструкции в процессе фторирования – цис- и транс- изомеров перфтор-N-(4-метилциклогексил)-3-метилпирролидина (ПМЦМП) и цис- и транс- изомеров перфторметилбутил-(4-метилциклогексил)-амина (ПМБМЦА). Выполнено разделение отдельных компонентов смесей изомеров и зарегистрированы их спектры ЯМР ^{19}F . Для установления конформаций выполнен квантово-химический расчет энтальпии образования и экранирования ядер ^{19}F в отдельных соединениях.

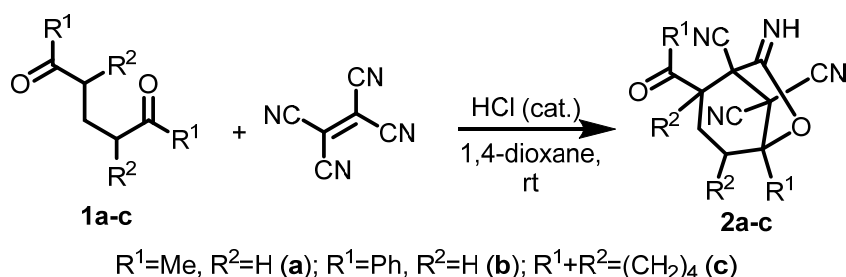
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,5-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ТЕТРАЦИАНОЭТИЛЕНА – НОВЫЙ ПОДХОД К ПОСТРОЕНИЮ БИЦИКЛО[3.2.1]ОКТАНОВОЙ СИСТЕМЫ

М.Ю. Иевлев, М.Ю. Беликов, А.Г. Миловидова, О.В. Ершов

Чувашский государственный университет, Чебоксары, Россия
e-mail: hiliam@bk.ru

Бицикло[3.2.1]октановый каркас представляет собой ключевой структурный элемент многих практически значимых молекул, среди которых встречаются вещества, обладающие фунгицидной и антибактериальной активностью, а также терапевтически рекомендованные к лечению рака и подавлению активности холинэстеразы [1,2].

Нами был обнаружен новый подход к созданию бицикло[3.2.1]октановой системы, заключающийся во взаимодействии тетрацианоэтилена с различными 1,5-дикарбонильными соединениями **1a-c**. Было выявлено, что данная реакция протекает в условиях кислотного катализа при комнатной температуре и с высокими выходами (81-93%) приводит к 7-имино-6-оксабицикло[3.2.1]октан-1,8,8-трикарбонитрилам **2a-c**. Судя по всему после присоединения СН-кислотного центра карбонильного соединения **1** к сопряженной двойной связи тетрацианоэтилена, происходит каскад превращений, включающий в себя замыкание циклогексанового фрагмента в результате внутримолекулярной реакции Кновенагеля и последующее образование иминолактонового цикла в ходе гетероциклизации пространственно сближенных гидроксид- и цианогрупп.



Структура соединений **2** подтверждается комплексом физических методов исследования (ИК-, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия). В ¹H ЯМР спектрах соединений **2a** и **2b** наблюдается дублирование однотипных сигналов, что свидетельствует о выделении данных соединений в виде диастереомерной смеси с *dr* ~ 2:1 (диастереомерное соотношение установлено соотношением интегральных интенсивностей однотипных сигналов). В спектре ¹H ЯМР соединения **2c** сигналы не дублируются, из чего можно сделать предположение, что оно образуется в виде рацемической смеси двух энантиомеров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00851 мол_а.

Литература

- [1] C. Salomon, Y. Kawakami, A. Bagchi, Y. Rusman, R. Blanchette, B. Held, A. Spike. Therapeutic compounds for the treatment of cancer. *Patent WO2014018671 A1*. **2014**.
- [2] N. H. Grieg, A. Brossi, W. Luo, Q.-S. Yu, H. W. Holloway. Tricyclic compounds, preparation thereof and use thereof as cholinesterase activity inhibitors. *Patent WO2006060082 A1*. **2006**

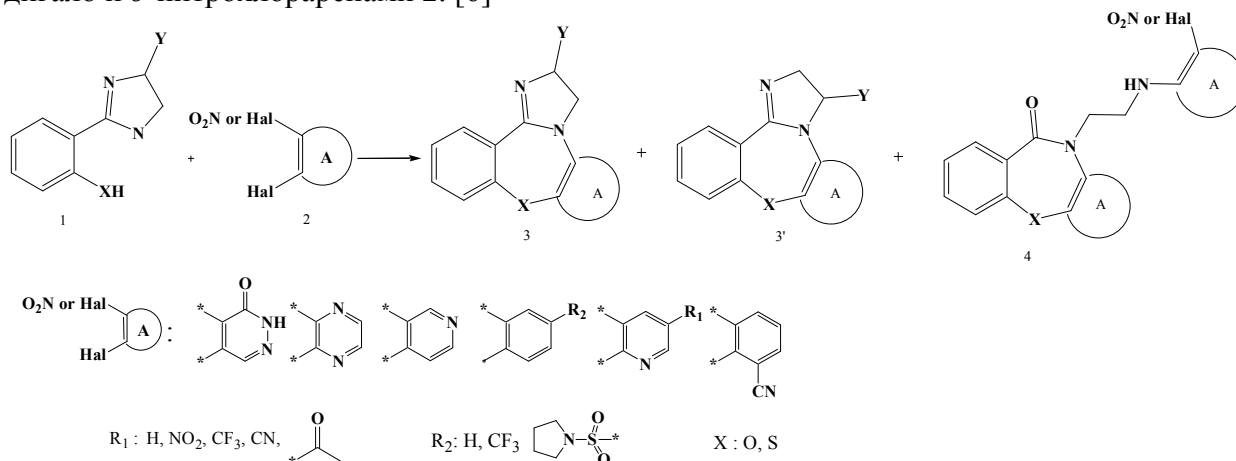
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ДЕНИТРО- И ДЕГАЛОЦИКЛИЗАЦИИ В ХОДЕ СИНТЕЗА НОВЫХ ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ СОДЕРЖАЩИХ В СВОЕМ СОСТАВЕ БЕНЗОКСО- ИЛИ БЕНЗТИАЗЕПИНОВЫЙ ФРАГМЕНТЫ

К. В. Карамышева, Е. Ю. Реуцкая, А.В. Сапегин, М. В. Дорогов

Ярославский государственный педагогический университет им. К. Д. Ушинского,
Ярославль, Россия. e-mail: ks.kar.yar@gmail.com

На сегодняшний день существует ряд препаратов и биологически активных веществ, содержащих в своем составе бензоксазепиновый или бензтиазепиновый фрагменты. Постоянная работа по улучшению действия уже известных препаратов во многом основана на поиске новых подобных структур. Именно поэтому расширение разнообразия, а так же поиск новых путей синтеза тетрациклических систем, содержащих в своем составе бензоксо- или бензтиазепиновый фрагменты, становятся интересными задачами современной органической химии [1-5].

В данной работе представлены результаты исследования взаимодействия 2-(4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)фенола и 2-(4,5-дигидро-1H-имидазол-2-ил)тиофенола **1** с *o*-дигало и *o*-нитрохлораренами **2**. [6]



С помощью реакций денитро и дегалогенизации был получен ряд неописанных ранее тетрациклических систем **3**. Однако, на ряду с соединениями **3**, из реакционной массы нами были выделены также трициклические системы **4**, образующиеся за счет раскрытия имидазолинового фрагмента и последующего арилирования высвободившейся аминогруппы молекулой субстрата. При использовании в качестве субстратов 2-гидроксифенил-4-метилимидазолинов в ходе реакции образуется смесь изомерных продуктов **3** и **3'** с преобладанием изомера **3**.

Структура полученных соединений доказана методами ЯМР H^1 , C^{13} и NOESY.

Литература.

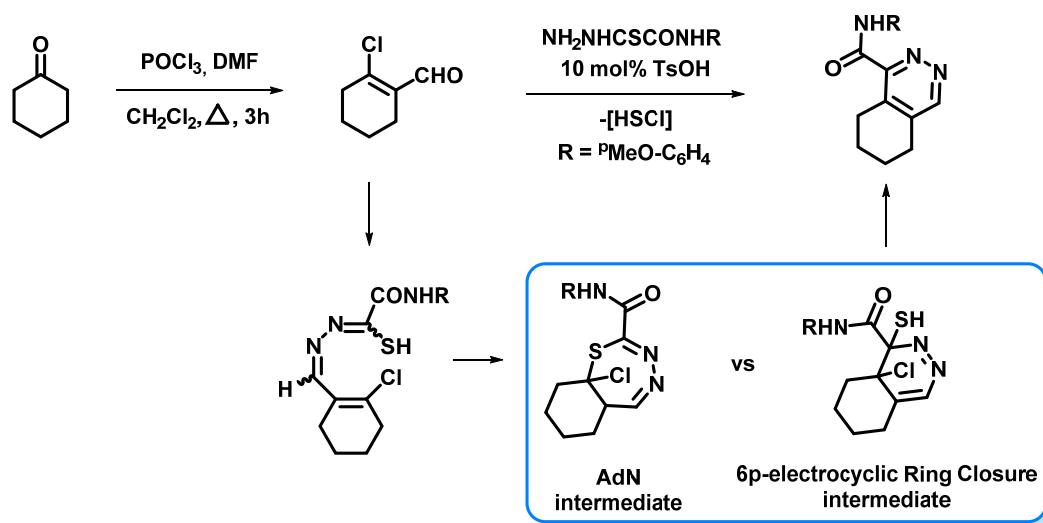
1. Dorn, A.; Schattel, V.; Laufer, S. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 3074-3077.
2. Gijssen, H. J. M.; Berthelot, D. Zaja, M.; Brone, B. *Med. Chem.* **2010**, *53*, 7011-7020.
3. Ishikawa, M.; Hashimoto, Y. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 1539.
4. Sapegin, A.V.; Kalinin, S.A.; Smirnov, A.V.; Dorogov, M.V.; Krasavin, M. *Synthesis* **2012**, *44*, 2401-2407.
5. Sapegin, A.V.; Kalinin, S.A.; Smirnov, A.V.; Dorogov, M.V.; Krasavin, M. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 1077-1083.
6. Karamysheva, K. V.; Reutskaya E. J.; Sapegin, A. V.; Dorogov, M. V.; Krasavin, M. *Tetrahedron* **2015**, *56*, 5632-5636.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЦИКЛИЗАЦИИ α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ- β -ХЛОР-ГИДРАЗОНОВ ТИОГИДРАЗИДОВ ОКСАМИНОВЫХ КИСЛОТ В ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПИРИДАЗИНЫ

А.С. Комендантова, А.В. Комков, Л.Г. Менчиков, Ю.А. Волкова, И.В. Заварзин

ФБГУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия
e-mail: annkomend@gmail.com

В нашей группе ранее была обнаружена новая реакция гетероциклизации α,β -непредельные- β -хлор-гидразонов тиогидразидами оксаминовых кислот, позволяющая получать функционализированные пиридазины с высокими выходами.[1] Однако механизм этой реакции оставался спорным. С одной стороны, одновременное наличие в молекуле нуклеофильного S-центра и электрофильного хлор-винильного фрагмента делает возможной нуклеофильную циклизацию по A_dN механизму с образованием 1,3,4-тиадиазепина. С другой стороны, α,β -непредельные гидразоны тиогидразидами могут выступать в качестве синтетического эквивалента 2,3-диазагексатриенового синтона, обеспечивая циклизацию по $6p$ -электроциклическому механизму с промежуточным образованием дегидропиридазина.



В настоящей работе с использованием современных методов ЯМР-спектроскопии, УФ-спектроскопии и квантово-химических расчетов ($B3LYP/6-311+G(d,p)$, $B3LYP/3-21+G(d,p)$ и $B3LYP/6-31+G(d,p)$) было изучено изомеризационное равновесие и возможные пути гетероциклизации модельного гидразона тиогидразида, полученного в две стадии из циклогексанона. Произведенные квантово-химические расчеты показали, что, несмотря на то, что оба пути гетероциклизации являются термодинамически разрешенными, из-за влияния кинетических факторов протекание реакции по $6p$ -электроциклическому механизму более вероятно.

Литература

[1] A.V. Komkov, A.S. Komendantova, L.G. Menchikov, E.I. Chernoburova, Y.A. Volkova, I.V. Zavarzin, *Org. Lett.*, 2015, 17, 3734–3737.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПАРОВОГО РИФОРМИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ, УСТОЙЧИВЫХ К ОТРАВЛЕНИЮ СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Константинов Г.И.^{1*}, Курдюмов С.С.¹, Максимов Ю.В.², Бухтенко О.В.¹, Цодиков М.В.¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

E-mail: konstantinov@ips.ac.ru

Паровой риформинг углеводородов является наиболее экономически выгодным процессом для производства водорода и синтез-газа, которые широко применяются в производстве аммиака, метанола, а также в нефтехимической промышленности.

В промышленности широко используются Ni-содержащие катализаторы. Коксообразование и отравление активных центров катализатора серосодержащими соединениями, находящимися в исходном сырье – два основных фактора, отрицательно сказывающиеся на активности и селективности катализатора. В работе представлены результаты изучения активности и селективности никелевого катализатора парового риформинга метана, полученного на основе смешанных оксидов, выделенных из слоистого вермикулита, а также катализатора, полученного синтетическим путем, по составу повторяющего вермикулитовый образец.

Установлено, что после нанесения активного компонента Ni и термообработки при 900 °С на поверхности катализатора формируются фазы оксида никеля, суперпарамагнитные частицы γ -Fe₂O₃, распределенные в структуре смешанной шпинели состава Mg(FeAl)O₄±δ. В ходе предварительной восстановительной активации водородом происходит взаимодействие поверхностных фаз с формированием гибридных систем “ядро-оболочка”. Ядро представляет собой сплав FeNi размером 10 нм, которое окружено оболочкой, представленной в виде суперпарамагнитных кластеров γ -Fe₂O₃ с размером 1-4 нм., сильно взаимодействующих с ядром и структурой шпинели.

Так же было обнаружено, что после проведения процесса парового риформинга метана (ПРМ) с примесью H₂S в размере 30 ppm, структура “ядро-оболочка” укрупняется. Укрупнение частиц происходит в результате увеличения размера ядра, в то время как размер оболочки остается без изменения. В случае синтетического катализатора на основе γ -Al₂O₃, было установлено, что он в ходе процесса катализатор проявляет высокую активность и селективность, концентрация продуктов практически достигает равновесных значений. В ходе ресурсного испытания по конверсии метана с примесью H₂S (50 ppm) было установлено, что на протяжении всего времени испытаний катализатор не отравляется и проявляет высокую производительность по целевому продукту.

ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НИКЕЛЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ С ДИАЗБУТАДИЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В.А.Кудакина¹, В.А.Шнайдер¹, Д.В.Уборский¹, А.З.Воскобойников¹

¹*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: vera257@list.ru*

Ароматические кетоны и их производные широко используются в качестве интермедиатов при синтезе сложных биологически активных молекул, в том числе при производстве фармацевтических препаратов.

В последнее время помимо традиционных способов получения ароматических и жирноароматических кетонов, таких как ацилирование по Фриделю-Крафтсу и окисление вторичных спиртов, активно изучается возможность их синтеза по реакции внедрения арильного фрагмента на металлоорганическом катализаторе по тройной CN-связи органического нитрила [1].

В нашей работе была показана высокая эффективность никелевых катализаторов на основе азотсодержащих, а именно замещенных диазобутадиеновых лигандов определенного строения, для синтеза органических кетонов по реакции арилбромидов и арилхлоридов с алкил- и арилнитрилами.

Первый этап наших исследований был посвящён сравнительному анализу активности никелевых катализаторов на основе замещенных диазобутадиеновых лигандов различного строения. В результате этого исследования было продемонстрировано, что наиболее перспективными в данном случае являются системы на основе диазобутадиеновых лигандов, содержащих объёмистые арильные заместители, например 2,6-диизопропилфенил, при атомах азота. Подобные системы в оптимальных условиях позволяют получить бензофенон с выходом до 86%, причем побочные процессы – дегалогенирование бромбензола и гомосочетание бромбензола, как оказалось, протекают в незначительной степени (бензол и бифенил образовались с выходами всего 5 и 11%, соответственно).

На втором этапе работ была исследована возможность использования найденных оптимальных условий для получения кетонов различного строения. Результаты экспериментов показали, что субстраты различного строения (арилгалогениды с различными заместителями, винилгалогениды, ароматические и алифатические нитрилы) в большинстве случаев образуют целевые продукты с высокими выходами (до 90%).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (Соглашение о предоставлении субсидии от 11 ноября 2015 г. №14.613.21.0041).

Литература

[1] Pletnev, A.A.; Larock R.C. Journal of Organic Chemistry 2002, 67, 9428-9438

СИНТЕЗ, НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАРИЛФОСФИНОКСИДОВ

Д.М. Кузнецов, Д.А. Татаринов, А.Д. Волошина, В.Ф. Миронов

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, 420088, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.

e-mail: kuznetsov_denis91@mail.ru

Фосфониевые соли являются одним из наиболее широко используемых и изучаемых классов фосфорорганических соединений. Они применяются в качестве антипиреновых добавок к полимерам, ионных жидкостей, органокатализаторов, противоопухолевых и антимикробных препаратов [1, 2]. В данной работе предложен новый способ получения (гидроксиарилалкенил)фосфониевых солей, основанный на реакции циклизации δ -гидроксиалкенилфосфиноксидов **1** под действием хлористого тионила с образованием промежуточных циклических квазифосфониевых солей **2** [3], с их последующим раскрытием реактивами Гриньяра, приводящим после гидролиза к целевым фосфониевым солям **3** [4]. Нами была оптимизирована данная методика синтеза и получен широкий ряд четвертичных фосфониевых солей. Оказалось, что под действием оснований фосфониевые соли **3** можно легко перевести в фосфораны **4** (см. схему).

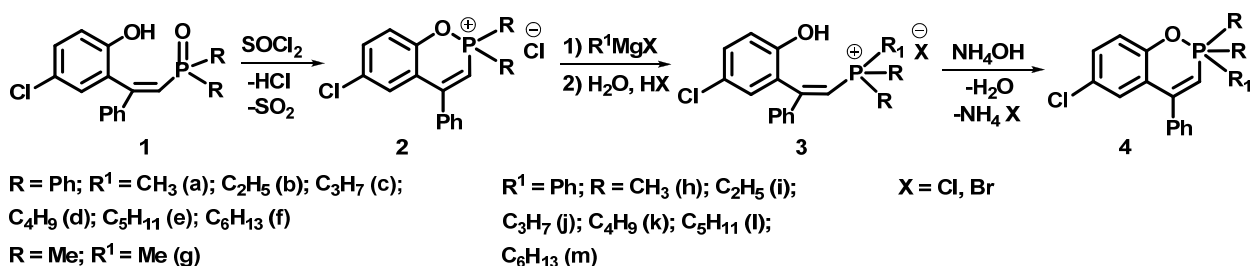


Схема.

Полученные фосфониевые соли **3** обладают выраженной антимикробной активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 14-50-00014).

Литература

- [1] I.L. Odinets, in book: Organophosphorus Chemistry. RSC, **2009**, 38, 120-151.
 [2] H.R. Hudson. In book: Topics in phosphorus chemistry. Wiley, **1983**, 11, 339-435.
 [3] Д.А. Татаринов, Д.М. Кузнецов, В.Ф. Миронов. Внутримолекулярная циклизация диалкил[2-(2-гидрокси-5-хлорфенил)-2-фенилэтенил]фосфиноксидов при действии тионилхлорида. *Ж. Орг. Хим.* **2014**, 50, 555-557.
 [4] D.A. Tatarinov, D.M. Kuznetsov, V.F. Mironov. A Convenient Two-Step Synthesis of Phosphonium Salts from Hydroxyaryalkenylphosphine Oxides. *Phosphorus. Sulfur. Silicon. Relat. Elem.* **2015**, 190, 769-771.

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ИНГИБИТОРЫ БЕЛОК-БЕЛКОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ p53-MDM2 НА ОСНОВЕ СПИРОИНДОЛИНОВОГО ФРАГМЕНТА

М.Е. Кукушкин^{1,3}, А.А. Белоглазкина^{1,3}, А.А. Барашкин¹, Я.А. Иваненков², А.Г.
Мажуга^{1,3}, Е.К. Белоглазкина^{1,3}, Д.А. Скворцов¹, Н.В. Зык¹

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы,
стр. 1/3, Россия

²Московский Физико-Технический Институт (МФТИ), г. Долгопрудный, Институтский
пер., 9, Московская обл., Россия

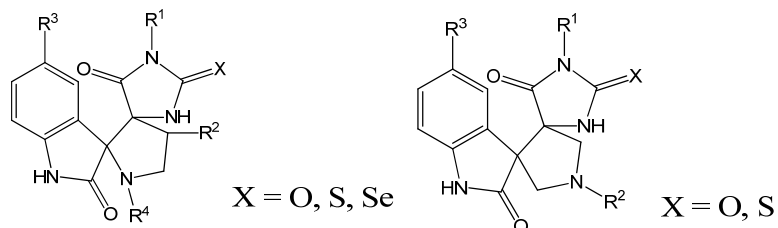
³Московский Институт Стали и Сплавов (МИСиС), Москва, Ленинский просп., д.3,
119049, Россия

e-mail: lemmingg@mail.ru

Путем рентгеноструктурного анализа установлена структурная основа взаимодействия белков p53-MDM2 осуществляющаяся в первую очередь за счет трех гидрофобных остатков из R-спирали в p53 и небольшого, но глубокого гидрофобного кармана в MDM2, являющегося наиболее важным участком для их связывания [1].

Большинство синтезируемых на основе этих данных ингибиторов в своей структуре имеют спироиндолиновый фрагмент, который имитирует взаимодействие Trp23 из p53 с MDM2, заполняя в нем гидрофобный карман, а дополнительное введение спиросоючленения ограничивает конформационную подвижность получаемых соединений.

Исходя из коммерчески доступных реагентов, нами разработаны синтетические подходы к получению спироиндолинов двух структурных типов путем 1,3-диполярного циклоприсоединения азометинилидов к производным 2-тиогидантоинов. В результате реакции образуется каркас из трех спиро-сочлененных гетероциклических фрагментов, содержащих заместители различной природы [2]. Ниже представлены типы структур получаемых соединений:



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 14-34-00017

Литература

- [1] J. He, G. Ouyang, Z. Yuan, R. Tong, J. Shi, L. Ouyang. A Facile Synthesis of Functionalized Dispirooxindole Derivatives via a Three-Component 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction. *Molecules*, **2013**, *18*, 5142-5154
- [2] Y. Ivanenkov, S. Vasilevski, E. Beloglazkina, M. Kukushkin, A. Machulkin, M. Veselov, N. Chufarova, A. Vanzcool, N. Zyk, D. Skvortsov, A. Khutorenko, A. Rusanov, A. Tonevitsky, O. Dontsova, A. Majouga. Design, synthesis and biological evaluation of novel potent MDM2/p53 smallmolecule inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2015**, *25*, 404.

КОНДЕНСАЦИЯ N-ОКСИДОВ 2-НЕЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДАЗОЛОВ С АЛЬДЕГИДАМИ И МЕТИЛЕНАКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

А.В. Кутасевич¹, В.С. Митянов^{1,2}, Б.В. Личицкий², А.А. Дудинов², А.Н. Комогорцев²,
М.М. Краюшкин²

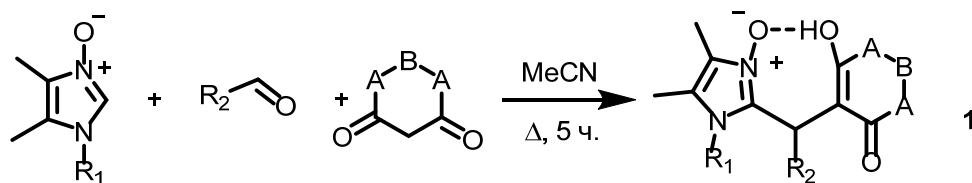
¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

e-mail: kutasevich.anton@gmail.com

Производные имидазола проявляют широкий спектр биологической активности, играют важную роль в биохимических процессах [1,2], в связи с чем развитие методов синтеза и изучение реакционной способности этого класса соединений представляет значительный интерес.

Нами было обнаружено что взаимодействие N-оксидов 2-незамещённых имидазолов с альдегидами и метиленактивными соединениями гладко приводит к соединениям **1** с выходами от умеренных до высоких. В качестве метиленактивных соединений протестированы кислота Мельдрума **2**, барбитуровые кислоты **3** и димедон **4**. Установлено, что в данную реакцию вступает самый широкий спектр альдегидов.



$R_1 = \text{Me, CH}_2\text{Ph, CH}_2\text{CH}_2\text{OH, CH}_2\text{CO}_2\text{H}$

$R_2 = \text{Alk, Ar, Het, ArCO}$

$R_3 = \text{H, Me}$

$A = \text{O (2), NR}_3 \text{ (3), CH}_2 \text{ (4)}$

$B = \text{CMe}_2 \text{ (2,4), C=O (3)}$

В докладе также обсуждаются особенности строения соединений **1** и некоторые аспекты их реакционной способности.

Литература

[1] . Pastor, I. M.; Yus, M. Curr. Chem. Biol. 2009, 3, 65.

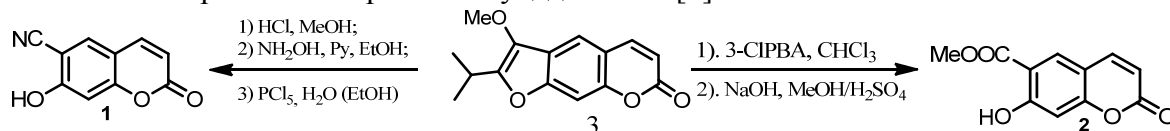
[2] A.M. Pieczonka, A. Strzelczyk, B. Sadowska, G. Mloston, P. Staczek, Eur. J. Med. Chem. 64, 2013, 389–395.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ КУМАРИНОВ НА ОСНОВЕ ПЕУЦЕДАНИНА

А.В. Липеева, Н.С. Ковалевский, Э.Э. Шульц

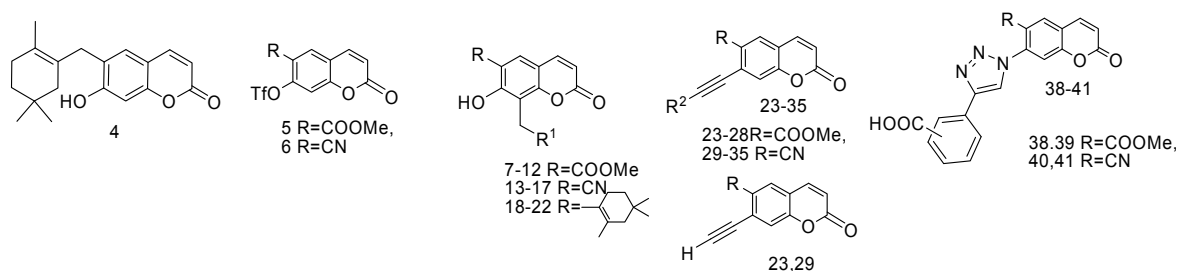
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Новосибирск, Россия
e-mail: mond_05@list.ru

Замещенные кумарины составляют важную группу биологически активных соединений, в том числе, используемых в медицине [1]. Ранее в нашей лаборатории предложены методы получения 6-замещенных 7-гидроксикумаринов **1**, **2** из основного метаболита горчичника Морисона пеуцеданина **3** [2].



Введение в молекулы гидроксикумаринов **1,2**, а также природного кумарина пеуценола **4** дополнительных функциональных групп обеспечивает расширение их биологического потенциала. Проводимое нами изучение направленных превращений гидроксикумаринов по положениям С-7,8 позволило разработать методы синтеза большого ряда оригинальных функционально замещенных соединений, в том числе гибридных структур. В качестве основных методов модификации использованы реакция Манниха кумаринов **1,2,4** и реакция Соногаширы 7-трифторметансульфонилкумаринов **5,6**.

Реакцией кумаринов **1,2,4** с аминотилирующими агентами, генерированными *in situ* из вторичных аминов (диметиламина, N-метилпиперазина, пиперидина, анабазина, теофеллина, замещенных изохинолинов) и формальдегида или параформа при кипячении в диоксане с в присутствии DMAP синтезировали большую группу 8-(R-аминометил)-7-гидроксикумаринов **7-22**. При взаимодействии трифлатов кумаринов **5,6** с терминальными алкинами (триметилсилилацетиленом, арил и гетарилацетиленами) в условиях реакции Соногаширы получили 7-(R-алкинил)кумарины **23-35**. Cu-катализируемая реакция 7-этинилкумаринов **23,29** с азидами, полученными из аминокислот, приводила к 7-[(4-карбоксифенил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил]-замещенным кумаринам **38-41**.



В докладе будут обсуждены выявленные закономерности изученных химических превращений и особенности строения полученных веществ.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 14-13-00822).

Литература

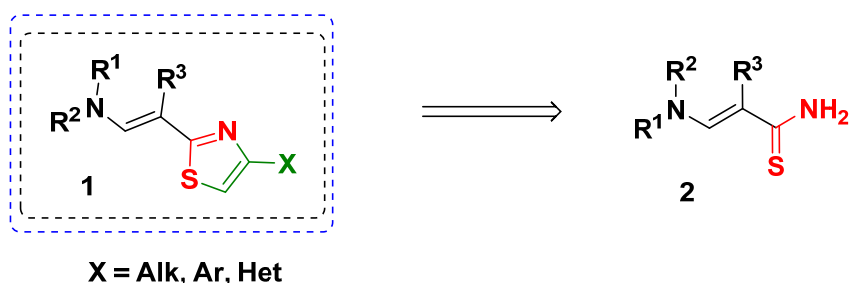
- [1] Nordmann J., Eierhoff S., Denßen M., Mayer B., Müller T. *Eur. J. Med. Chem.*, **2015** 102, 611.
[2] Осадчий С.А., Шульц Э.Э., Шакиров М.М., Толстикова Г.А. *Изв. АН Сер. Хим.* **2006**, 362-365.

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНО-2-ТИАЗОЛ-2-ИЛАКРИЛОНИТРИЛОВ

К.И. Луговик, А.К. Елтышев, А.В. Попова, Н.П. Бельская

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
e-mail: k.i.lugovik@urfu.ru

Реакции тиоамидов с α -галогенокарбонильными соединениями являются удобным методом конструирования тиазольного цикла. [1,2] Использование в этой реакции соединений, в молекуле которых имеются дополнительные активные центры представляет особый интерес, поскольку это может привести к изменению направления реакции и получению новых гетероциклических соединений с интересными свойствами. [3,4]



Серия тиазолов **1** была синтезирована реакцией аминопропентиоамидов **2** с α -галогенокарбонильными соединениями. Изучены особенности их тонкой структуры, оптические свойства, установлены закономерности структура – свойства.

Полученные тиазолы **1** представляют интерес как биологически активные препараты, пестициды и фотоактивные материалы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00327 мол_а).

Литература

- [1] В.Ф. Abdel-Wahab, Н.А. Mohamed, М.Ф. El-Mansy. *J.of Sulfur Chemistry*, 2013, **34**, 289.
- [2] T.S. Jagodzinski, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 197
- [3] Т.Г. Дерябина, Н.П. Бельская, М.И. Кодесс, В.А. Бакулев. *ХГС*, 2007, **1**, 22.
- [4] И.В. Парамонов, Н.П. Бельская, В.А. Бакулев. *ХГС*, 2003, **10**, 1572.

КАСКАДНЫЕ РЕАКЦИИ *o*-ХИНОНМЕТИДОВ С β -ЕНАМИНОНАМИ

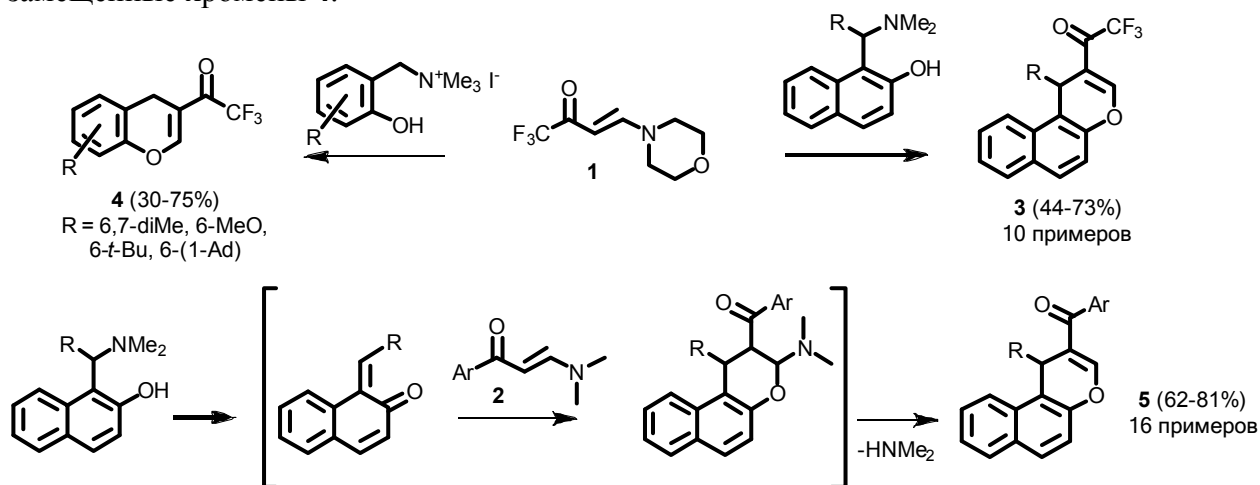
А.В. Лукашенко, В.А. Осянин, Д.В. Осипов, Ю.Н. Климочкин

Самарский государственный технический университет

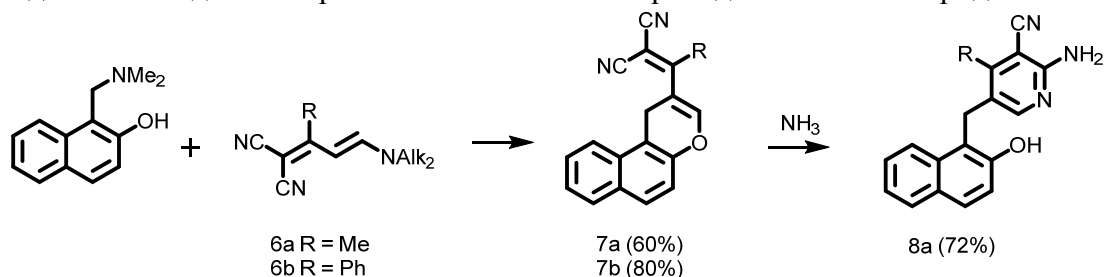
e-mail: antoni19.01@mail.ru

Уникальные физико-химические свойства пуш-пульных алкенов позволяют рассматривать их как ценные «строительные блоки» в синтезе сложных гетероциклических соединений. Каскад реакций, включающий [4+2]-циклоприсоединение пуш-пульных алкенов к *o*-хинонметидам и элиминирование молекулы амина, приводит к бензконденсированным пиранам.

Данным методом нами был осуществлен синтез 1*H*-бензо[*f*]хроменов и 4*H*-хроменов из оснований Манниха, их йодметилатов и енаминов **1** и **2**. Способ позволяет получать в одну стадию труднодоступные 2-замещенные бензо[*f*]хромены **3,5** и 3-замещенные хромены **4**.



Установлено, что сопряженные 4-диалкиламино-1,3-бутадиен-1,1-дикарбонитрилы **6** способны вступать во взаимодействие с *o*-хинонметидами и конечным продуктом являются 1*H*-бензо[*f*]хромен-2-илэтилиденмалонитрилы **7**. Показано, что взаимодействие подобных хроменов **7** с аммиаком приводит к 2-аминопиридинам **8**.



Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №15-43-02304 р_поволжье_а.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И РЕАКЦИИ 2-ПИРИДИНСЕЛЕНЕНИЛГАЛОГЕНИДОВ

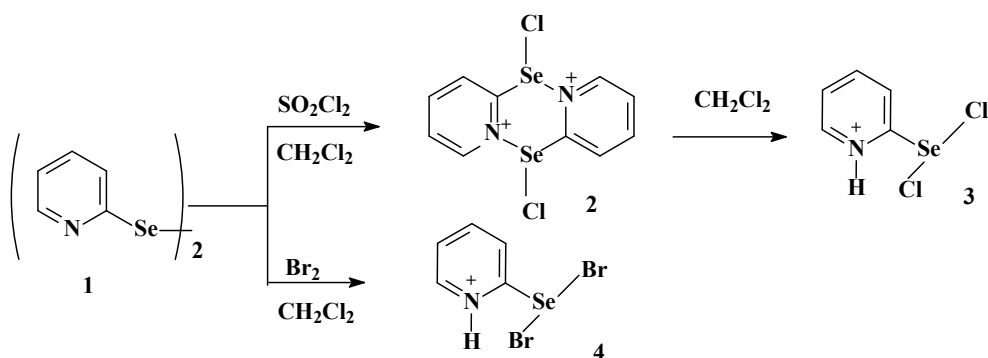
Ю.М. Лукьянова¹, Ж.В. Мацулевич¹, А.В. Борисов¹, С.А. Залепкина²

¹Нижегородский государственный технический университет
им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний
Новгород, Россия

e-mail: obchim@nntu.nnov.ru; julylu@rambler.ru

При взаимодействии ди(2-пиридин)диселенида (**1**) с сульфурилхлоридом или бромом в хлористом метиле с количественными выходами образуются 2-пиридинселененилгалогениды. Показано, что стабилизация 2-пиридинселененилгалогенидов достигается за счет образования димера (**2**) вследствие межмолекулярного Se \cdots N координирования или новых цвиттер-ионных систем - аддуктов (**3**) и (**4**) соответственно. Методом рентгено-структурного анализа показано, что полученные соединения (**3,4**) имеют Т-образную структуру с линейными фрагментами Cl-Se-Cl и Br-Se-Br.



Реакционная способность полученных соединений была изучена в реакциях с непредельными углеводородами. Установлено, что взаимодействие соединений (**2-4**) с алкенами, диенами и ацетиленами протекает по схеме полярного циклоприсоединения с замыканием цикла атомом азота пиридинового кольца исходного реагента и образованием новых гетероциклических систем – производных [1,3]селеназоло[3,2-а]пиридиния-4. Методом спектроскопии ¹H ЯМР выявлены стереохимические и механистические аспекты гетероциклизации.

Установлено, что при взаимодействии 2-пиридинселененилгалогенидов с ацетонитрилом при 20°C образуются продукты циклоприсоединения по тройной связи ацетонитрила – галогениды 3-метил[1,2,4]селенотриазоло[4,5-а]пиридиния-4.

Нами проведены исследования бактерицидных и фунгицидных свойств цвиттер-ионных аддуктов (**3,4**) и солей 3-метил[1,2,4]селенотриазоло[4,5-а]пиридиния-4. В результате выявлена высокая бактерицидность этих соединений по отношению к таким бактериям, как *Bacillus subtilis*, *Klebsiella oxytoca* и *Staphylococcus epidermidis*. При изучении фунгицидной активности установлено, что соединения (**3 и 4**) ингибируют рост таких микроскопических грибов, как *Penicillium brevicompactum* 2, *Aspergillus oryzae*, *Penicillium ochro-chloron*, а соли 3-метил[1,2,4]селенотриазоло[4,5-а]пиридиния-4 вовлекаются в клеточный метаболизм этих микроскопических грибов.

СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ХИНОКСАЛИНОВ И 2,1,3-БЕНЗОТИА(СЕЛЕНА)ДИАЗОЛОВ РЕАКЦИЕЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

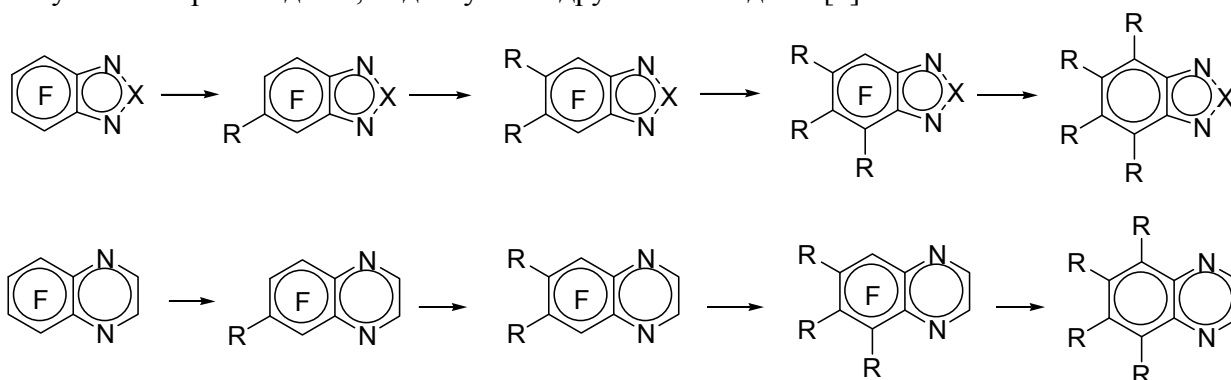
А.Г. Макаров¹, Т.Ф. Михайловская¹, Н.Ю. Селихова², А.Ю. Макаров¹,
И.Ю. Багрянская¹, Ю.Г. Слизов², А.В. Зибарев¹.

¹Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Томский государственный университет, Томск, Россия

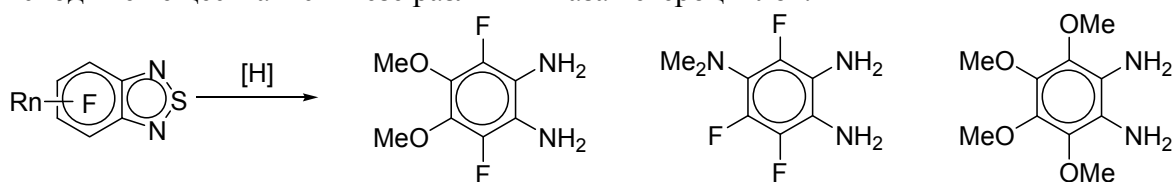
e-mail: mag@nioch.nsc.ru

Хиноксалины и их халькоген-аналоги 2,1,3-бензотиа(селена)диазолы – перспективные компоненты лекарств и агрохимикатов. Полезные свойства последних нередко улучшаются при частичной замене атомов Н атомами F. Нами предложен подход к синтезу малофторированных хиноксалинов и 2,1,3-бензотиа(селена)диазолов, основанный на нуклеофильном замещении F в их легко доступных тетрафтор-производных. В частности, изучено нуклеофильное замещение с O- (MeO-) и N-нуклеофилами (Me₂NH). Показано, что монозамещение идет в мягких условиях с высокой селективностью. В жестких условиях возможно замещение всех четырех атомов F с получением производных, недоступных другими методами [1].

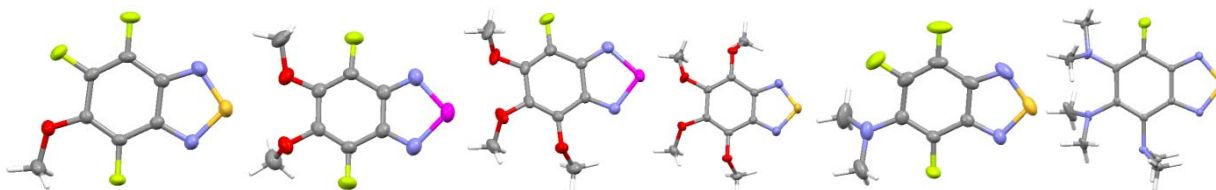


X = S, Se; R = OMe, NMe₂

Восстановлением синтезированных 2,1,3-бензотиадизолов получены ранее неизвестные и труднодоступные другими методами 1,2-диаминобензолы – полезные исходные вещества в синтезе различных аза-гетероциклов.



Строение ряда соединений подтверждено РСА.



Литература

[1] T.F. Mikhailovskaya, A.G. Makarov, N.Yu. Selikhova, *et al.* Carbocyclic functionalization of quinoxalines, their chalcogen congeners 2,1,3-benzothia/selenadiazoles, and related 1,2-diaminobenzenes based on nucleophilic substitution of fluorine. *J. Fluor. Chem.* **2016**, *183*, 44-58.

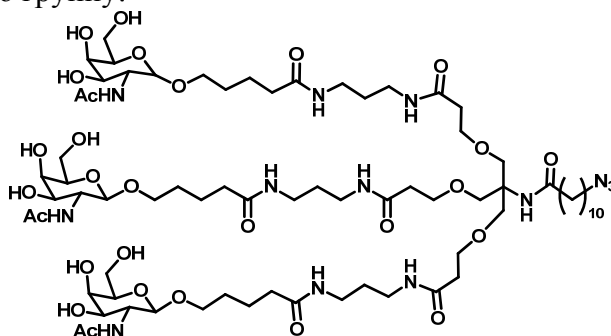
ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЕ ЛИГАНЫ АСИАЛОГЛИКОПРОТЕИНОВОГО РЕЦЕПТОРА: СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ

С.Ю. Маклакова, В.В. Гопко, О.С. Шубернецкая, Д.А. Скворцов, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык, А.Г. Мажуга, В.Э. Котелянский

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, Российская Федерация
e-mail: maklakova.svetlana91@gmail.com

В качестве мишени для направленного транспорта лекарственных препаратов в клетки печени широкое применение находит асиалогликопротеиновый рецептор (ASGPR). На сегодняшний день существует ряд примеров препаратов на основе лигандов данного рецептора, находящихся на различных стадиях клинических испытаний [1]. Современный уровень техники позволяет проводить исследования активности данных лекарственных препаратов только на *in vivo* моделях в связи с тем, что экспрессия ASGPR значительно снижается после выделения первичной культуры из животных. В связи с этим актуальной задачей является поиск *in vitro* моделей для биологических тестирований конъюгатов лигандов ASGPR и терапевтических молекул.

Для исследования механизмов индукции экспрессии ASGPR по оптимизированной ранее методике [2] был получен лиганд, содержащий три остатка *N*-ацетилгалактозамина и терминальную азидную группу:



На примере использования данного лиганда, было показано, что добавление 1 моль биотина в культуральную среду увеличивает экспрессию ASGPR в клеточных линиях гепатокарциномы человека (Huh7 и HepG2). После добавления лиганда к клеточным культурам и последующей обработки флуоресцентным красителем Cy3 с концевой тройной связью наблюдалась индукция экспрессии рецептора в клеточных линиях Huh7 и HepG2, в то время как в контрольном эксперименте на эмбриональных клетках печени человека (HEK-293) сигнал флуоресценции отсутствовал.

Таким образом, нами была разработана система для *in vitro* тестирования конъюгатов лигандов ASGPR и терапевтических молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант №14-34-00017.

Литература

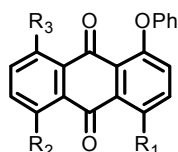
1. J.K. Nair, et al. Multivalent N-Acetylgalactosamine-Conjugated siRNA Localizes in Hepatocytes and Elicits Robust RNAi-Mediated Gene Silencing // *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16958-16961.
2. С.Ю. Маклакова, Ф.А. Кучеров, Р.А. Петров, В.В. Гопко, Г.А. Шипулин, Т.С. Зацепин, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык, А.Г. Мажуга, В.Э. Котелянский. Новый подход к синтезу лигандов асиалогликопротеинового рецептора для направленной доставки олигонуклеотидов в гепатоциты // *Изв. АН сер. хим.* **2015**, *7*, 1655-1662.

ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ ИОНОФОРЫ НА ОСНОВЕ 1-ФЕНОКСИАНТРАХИНОНА

Т.П. Мартьянов¹, Л.С. Клименко², Е.Н. Ушаков¹¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия²Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия

e-mail: martyanov.t@gmail.com

Фотоуправляемые ионофоры (ФИ) представляют интересный класс оптических молекулярных сенсоров, хромофорный фрагмент которых под действием света способен подвергаться обратимым структурным изменениям, а ковалентно связанный с ним ионофорный фрагмент, селективно связывать катионы металлов или другие частицы. Необходимым условием дизайна таких ионофоров является влияние фотоиндуцированных структурных изменений на устойчивость комплексов ионофорной части молекулы. Подобные соединения могут быть использованы для разработки фотофармакологических препаратов, фотоуправляемой экстракции, фоторефрактивных и фоточувствительных ионопроводящих материалов [1]. К настоящему времени в дизайне ФИ было использовано несколько типов обратимых фотореакций, таких как геометрические фотоизомеризации диарилэтиленов, азобензола и тиоиндиго, валентные фотоизомеризации спиросоединений и хроменов, фотоциклизация дигетарилэтиленов и др. [2]. Однако в литературе отсутствуют примеры синтеза ФИ на основе обратимой арилтропной фотоизомеризации *пер*-арилокси-*n*-хинонов, которая характеризуется сильным фотохромным эффектом, большими квантовыми выходами и высокой термической стабильностью фотоформы.



1a (49%): R¹ = -O(C₂H₄O)₄CH₃, R² = H, R³ = H;
1b (46%): R¹ = H, R² = -O(C₂H₄O)₄CH₃, R³ = H;
1c (51%): R¹ = H, R² = H, R³ = -O(C₂H₄O)₄CH₃.

Нами впервые синтезированы полиэфирные производные 1-феноксиантрахинона **1a–c**. Для соединений **1a,b** измерены квантовые выходы прямой и обратной реакций арилтропной фотоизомеризации и константы устойчивости комплексов *para*- и *ана*-хиноидных изомеров с катионами натрия и кальция в ацетонитриле. Установлено, что *ана*-хиноидные фотоизомеры эффективнее связывают катионы металлов, чем исходные *para*-изомеры, что позволяет отнести соединения **1a,b** к ФИ. Обнаружено, что добавление перхлората кальция к смеси двух изомеров соединения **1c** приводит к темновой изомеризации *ана*-хинона в *para*-хинон. В литературе имеется лишь один пример, когда наблюдалась термическая *ана-para*-изомеризация в ряду *пер*-арилокси-*n*-хинонов [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00708 мол_а).

Литература

- [1] K. Kimura, H. Sakamoto, M. Nakamura. Molecular design and applications of photochromic crown compounds —How can we manipulate metal ions photochemically?— *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76 (2), 225-245.
 [2] Е.Н. Ушаков, М.В. Алфимов, С.П. Громов. Принципы дизайна оптических молекулярных сенсоров и фотоуправляемых рецепторов на основе краун-эфиров. *Успехи химии.* **2008**, 77 (1), 39-58.
 [3] Ю.Е. Герасименко, Н.Т. Потелешенко, В.В. Романов. Перегруппировка феноксинафтаценхинонов под действием протонных кислот и кислот Льюиса. *ЖОрХ.* **1980**, 16 (9), 2014-2015.

СИНТЕЗ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЁННЫХ 3a,6-ЭПОКСИИЗОИНДОЛОВ

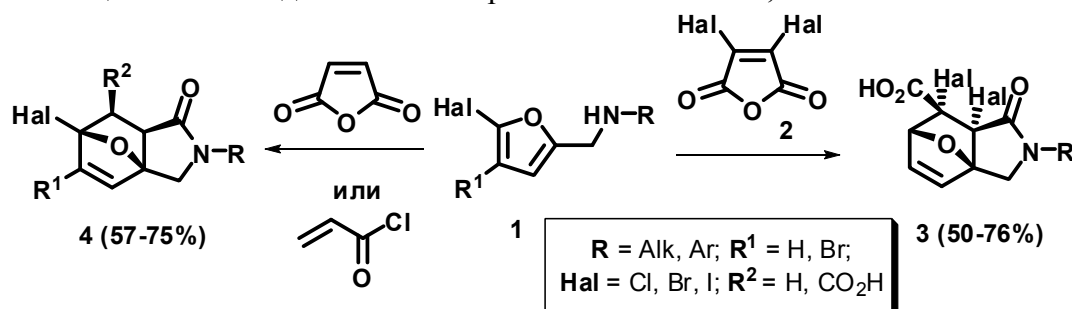
Д.Ф. Мерцалов, Л.В. Червякова, В.П. Зайцев

Российский университет дружбы народов

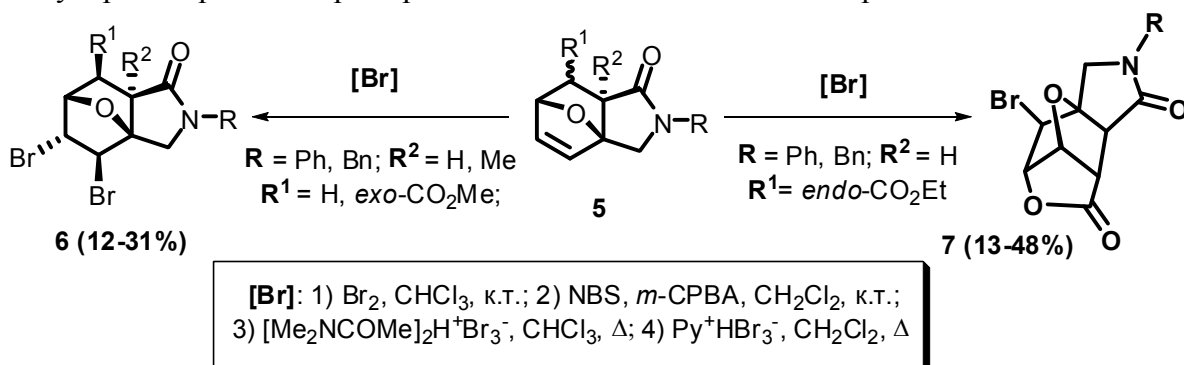
Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, дом 6, 117198, e-mail: vzaitsev@sci.pfu.edu.ru

Галогензамещённые 3a,6-эпоксиизоиндолонны крайне интересны в синтетическом плане. На их основе могут быть получены псевдосахара аннелированные с азагетероциклами [1] или конденсированные гетероциклические соединения, содержащие одновременно галоген и изоиндольный фрагмент. Введение атома галогена в оксабициклопентановый каркас можно осуществить двумя путями – с использованием исходных галогензамещённых фурфуроламинов типа **1** (Hal = Cl, Br, I) или малеинового ангидрида **2** (Hal = Cl, Br), либо непосредственным введением галогена в молекулу 3a,6-эпоксиизоиндола **5**. Второй способ ограничен возможностью введения только по кратной связи оксабициклопентенового фрагмента, тогда как первый путь позволяет получать соединения с разным положением галогенов в структурном скелете.

Фурфуроламины **1** легко вступают в реакцию циклоприсоединения с малеиновым, дихлор(дибром)малеиновым ангидридами и акрилоилхлоридом образуя галогензамещённые изоиндолонны и их карбоновые кислоты **3,4**.



Бромирование кратной связи 3a,6-эпоксиизоиндолоннов **5** можно осуществить различными реагентами, такими как: молекулярный бром, *N*-бромсукцинимид, дибромбромат бис-диметилацетамид водорода ($[\text{Me}_2\text{NCOMe}]_2\text{H}^+\text{Br}_3^-$) [2] и пербромид гидробромида пиридина. Оптимальными бромирующими агентами оказались молекулярный бром и дибромбромат бис-диметилацетамид водорода.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
(гранты № 16-03-00125, 16-33-00389)

Литература

- [1] S. Ogawa, I. Kasahara, T. Suami, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1979**, 52, 118.
 [2] М.Ю. Родыгин, В.А. Михайлов, В.А. Савелова, П.А. Черновол, *ЖОХ*, **1992**, 28, 9.

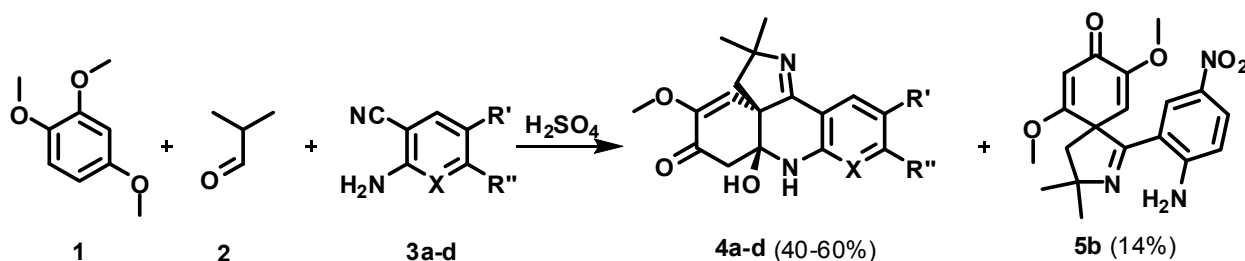
**ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ПИРРОЛО[2,3-]АКРИДИНОВ И
БЕНЗО[В]ПИРРОЛО[3,2-с]НАФТИРИДИНОНА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ 1,2,4-
ТРИМЕТОКСИБЕНЗОЛА, ИЗОМАСЛЯНОГО АЛЬДЕГИДА И
АРОМАТИЧЕСКИХ (ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ) АМИНОНИТРИЛОВ**

В.В. Морозов, Т.С. Вшивкова, Ю.С. Рожкова, А.А. Горбунов, Ю.В. Шкляев

ФГБУН Институт технической химии УрО РАН,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3
email: nikopol88@mail.ru

Ранее было показано, что взаимодействие замещенных фенолов и анизолов с изомаляным альдегидом (ИМА) и 2-аминобензонитрилом в условиях кислотного катализа не останавливается на стадии образования 2-азаспиро[4,5]дека-1,6,9-триен-8-онов, а приводит к формированию пирроло[3,2-1]акридинонов [1].

С целью изучения синтетических возможностей данной реакции как метода синтеза аннелированных гетероциклов была изучена трехкомпонентная конденсация 1,2,4-триметоксибензола **1**, ИМА **2** с аминонитрилами **3a-d**. Установлено, что данное взаимодействие приводит к образованию новых (3aR*,7aS*)-7a-гидрокси-пирроло[2,3-1]акридинонов **4a-c** и (3aR*,7aS*)-7a-гидроксибензо[в]пирроло[3,2-с]нафтиридинона **4d** с выходами 40-60%. Из трехкомпонентной реакции с участием нитрила **3b** помимо гидрокси-пирролоакридинона **4b** также был выделен спираи **5b** с выходом 14%.



a: X=C, R'=H, R''=H; **b:** X=C, R'=NO₂, R''=H; **c:** X=C, R'=H, R''=Cl; **d:** X=N, R'=H, R''=H

Строение соединений **4a-d** подтверждено данными ЯМР ¹H и ¹³C, ИК- и масс-спектрометрии. Структура соединения **4d** однозначно доказана данными рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00561).

Литература

[1] Yu.S. Rozhkova, K.A. Galata, A.A. Gorbunov, Yu.V. Shklyayev, M. A. Ezhikova, M. I. Kodess, Synlett, 2014, 25, 2617-2623

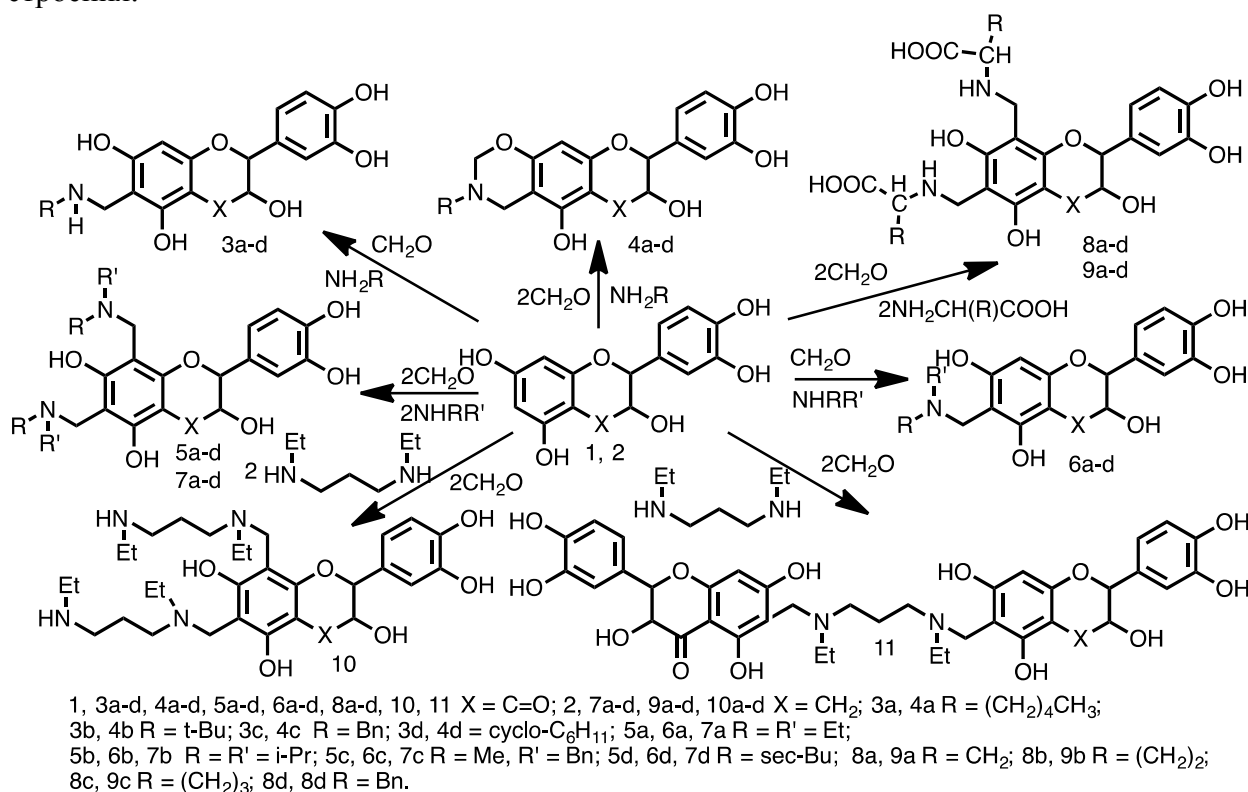
ОСОБЕННОСТИ АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА И КАТЕХИНА

С.Е. Мосюров^{1,2}, Т.С. Кухарева¹, М.П. Коротеев¹, Э.Е. Нифантьев¹

Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия
Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет
(МАДИ), Москва, Россия
e-mail: mosyurov@yandex.ru

При аминометилировании дигидрокверцетина с использованием первичных аминов, могут быть получены как монозамещённые (3a-d), так и бензоксазиновые производные (4a-d). В случае аминометилирования дигидрокверцетина вторичными аминами и формальдегидом удается синтезировать как дизамещенные (5a-d) так и монозамещенные производные (6a-d), в то время как при использовании катехина были получены только дизамещенные производные (7a-d), с выходами существенно меньше, чем в случае аминометилированных производных дигидрокверцетина. Селективное аминометилирование дигидрокверцетина и катехина с участием аминокислот и формальдегида (8a-d, 9a-d) протекает только с образованием дизамещенных производных. В случае аминометилирования дигидрокверцетина N,N'-диэтилпропандиамином были получены дизамещенное производное, а также соединения содержащие диамин в виде мостика между двумя фрагментами дигидрокверцетина. Все соединения выделены в индивидуальном виде, их строение доказано спектральными методами, а состав элементом анализом.

Таким образом в зависимости от условий реакции и мольного соотношения реагентов флавоноид : амин : формальдегид могут быть выделены соединения различного строения.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-04925 А).

СОЛИ МЕДИ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ C-S КРОСС-СОЧЕТАНИИ

Мулина О.М., Терентьев А.О.

Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

e-mail: olgademetra@yandex.ru

Органические сульфоны широко применяются в полимерной промышленности и медицине в качестве антибиотиков, противовоспалительных и противоопухолевых препаратов. Традиционно, сульфо-группу получают окислением сульфидов и сульфоксидов или алкилированием сульфоновых кислот и их солей.

В последние десятилетия для введения сульфоновой группы в органические соединения интенсивно развиваются методы окислительного C-S кросс-сочетания с участием легкодоступных сульфоновых кислот [1] и их производных, таких как хлорангидриды [2] и сульфонил гидразиды [3].

В работе нам удалось обнаружить необычный процесс получения β -гидрокси сульфонов **3** путем окислительного C-S кросс-сочетания стиролов **1** (C-компонент) и сульфонил гидразидов **2** (S-компонент) (Схема 1).



Схема 1

В результате получен ряд β -гидрокси сульфонов с выходами от удовлетворительных до высоких.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №14-23-00150).

Список литературы:

1. Q. Lu, J. Zhang, F. Wei, Y. Qi, H. Wang, Z. Liu and A. Lei *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2013**, *52*, 7156–7159.
2. D. Zhang, X. Cui, Q. Zhang, Ya. Wu *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 1517–1522.
3. T. Taniguchi, A. Idota and H. Ishibashi *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, *9*, 3151–3153.

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРИЛЕНДИОКСАГАЛОГЕНФОСФОРАНЫ В СИНТЕЗЕ ДИ(ОКСАФОСФОРИНО)АРЕНОВ

Насибуллин И.О.¹, Немтарев А.В.^{1,2}, Миронов В.Ф.^{1,2}

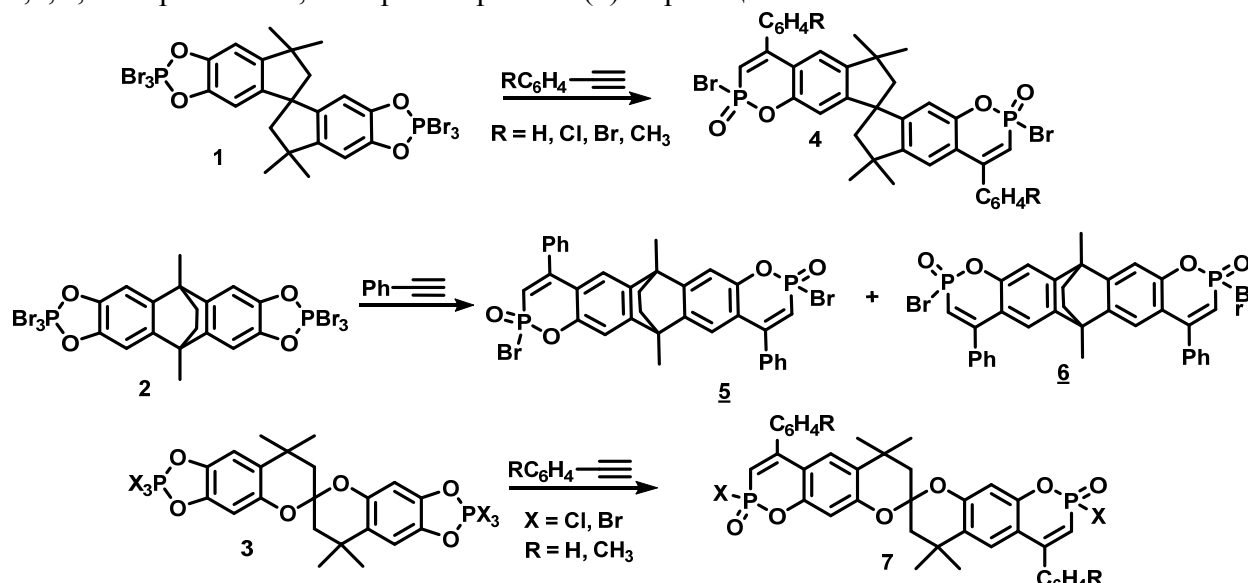
¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, 420088, Казань, ул. Арбузова, д. 8.

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия, Казань, ул. Кремлевская, д.18
E-mail: nasibullinigor@iopc.ru

Согласно литературным данным, реакция P,P,P-тригалогенбензо-1,3,2-диоксафосфолов с терминальными ацетиленами протекает по пути гетероциклизации с образованием бензооксафосоринов, фосфорсодержащих аналогов кумаринов [1]. В настоящее время изучены основные закономерности данной реакции, на примере фосфорилированных производных пирокатехина, содержащих различные заместители в фенильном фрагменте [2].

Спиро- и полициклические фенольные соединения содержащие пирокатехиновый фрагмент, могут послужить основой для расширения области применимости данной реакции на более сложные полифенольные соединения.

Целью данной работы является разработка подходов к оксафосориноаренам на основе реакции фосфорилированных производных ароматических полиолов с терминальными ацетиленами. В докладе обобщены материалы по реакциям фосфорилированных производных тетраметил-1,1'-спиробис(индан-5,5',6,6'-тетраола) (1), тетрагидрокси-9,10-диметил-9,10-дигидро-9,10-этаноксидантрацена (2) и тетрагидрокси-4,4',4'-тетраметил-2,2-спиробисхромана (3) с арилацетиленами.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00451 А)

Литература

- [1] В.Ф. Миронов, Т.А. Зябликова, И.В. Коновалова, М.Г. Хапирова, Р.З. Мусин. *Изв. АН, Сер. Хим.* **1997**, 2, 368-370; В.Ф. Миронов, А.В. Немтарев. *Обз. Ж. по Хим.* **2011**, 1(1), 29.

СИНТЕЗ α -НИТРОКСИОКСИМОВ ПРИСОЕДИНЕНИЕМ НИТРАТ-АНИОНА К N,N-БИС(ОКСИ)ЕНАМИНАМ

Я.А. Наумович¹, А.Ю. Сухоруков¹, С.Л. Иоффе¹

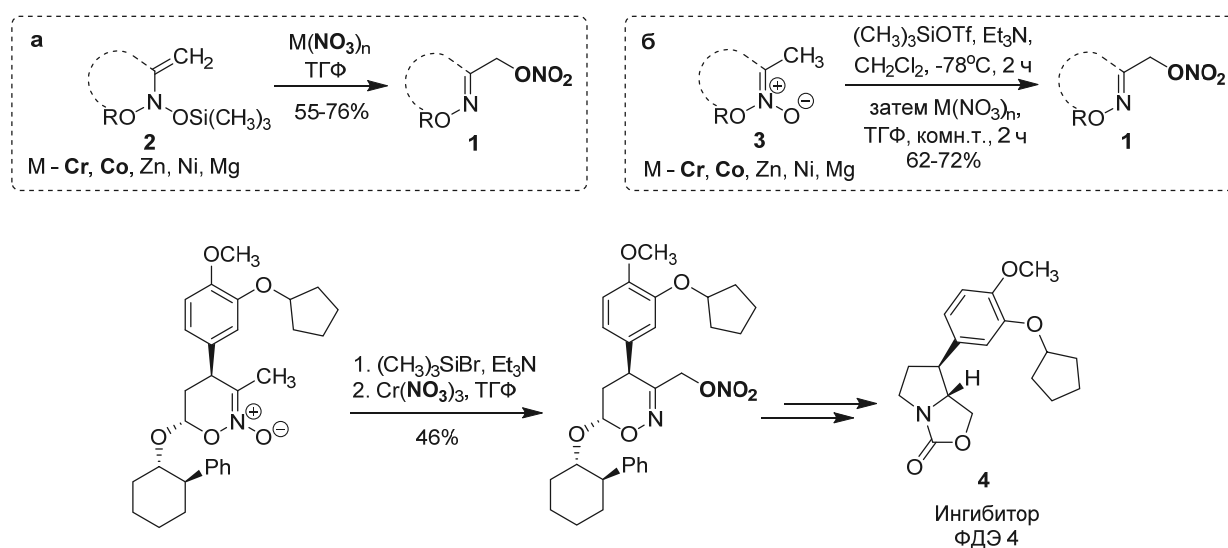
¹ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
e-mail: yanaumovich@yandex.ru

Эфиры азотной кислоты (органические нитраты) находят широкое применение в медицине как одни из наиболее эффективных доноров оксида азота (NO). В органическом синтезе нитрокси-группа рассматривается как хорошая уходящая группа, а нитраты активно применяются как интермедиаты в синтезе фармакологически активных веществ.

В работе разработан общий метод синтеза ранее недоступных α -нитрокси-оксимов **1** из нитроалканов или нитронатов. В его основе лежит ранее не известная реакция присоединения нитрат-аниона к β -углеродному атому N,N-бис(окси)енаминов **2**, приводящая к разрыву одной из связей азот-кислород. Процесс промотируется катионами металлов (хрома, кобальта и некоторых других), которые выполняют роль кислот Льюиса и активируют связь N-O (Схема, а). N,N-Бис(окси)енамины **2**, генерируемые силилированием соответствующих нитроалканов или циклических нитронатов **3**, могут быть использованы в реакции с нитратами металлов без выделения (Схема, б).

Разработанный метод был успешно использован для оптимизации схемы синтеза пирролооксазолидинона **4** – известного высокоактивного ингибитора фосфодистеразы (ФДЭ) подтипа 4 (Схема) [1].

Схема



Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (15-53-45056) и Совета по грантам Президента РФ (МК-5957.2015.3).

Литература

[1] P.A. Zhmurov, A.Yu. Sukhorukov, V.I. Chupakhin, Yu.A. Khomutova, S.L. Ioffe, V.A. Tartakovskiy, // Org. Biomol. Chem., 2013, 11, 8082-8091.

СИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ИХ ОСНОВЕ

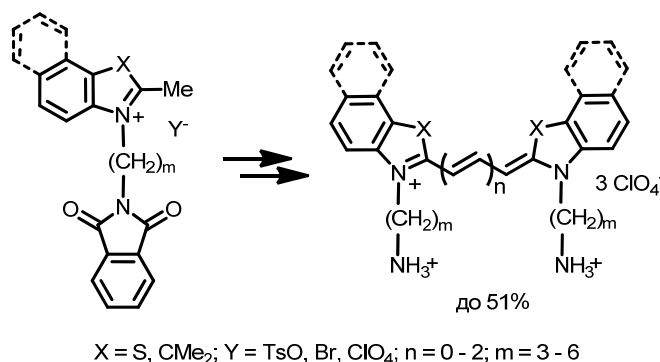
А. С. Никифоров, М. В. Фомина, А. И. Ведерников, С. П. Громов

Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

e-mail: 2post@inbox.ru

Дизайн светочувствительных и светоизлучающих супрамолекулярных систем представляет значительный интерес для органической нанофотоники. В качестве фотоактивных компонентов для построения таких систем нами предложено использовать цианиновые красители с аммонийными группами, способные образовывать супрамолекулярные комплексы с участием водородных связей аммонийных групп.

Нами был разработан синтез новых симметричных моно-, три-, пента- и гептаметиновых цианиновых красителей ряда бензотиазола, 3*H*-индолина и 1*H*-бензо[е]индола, с терминальными азотсодержащими группами различной длины. На последней стадии синтеза были подобраны условия снятия фталимидных защитных групп в цианиновых красителях с помощью гидразин моногидрата и спиртового раствора метиламина. [1]



Строение полученных соединений было доказано с помощью ЯМР ¹H- и ¹³C-, ИК-, электронной спектроскопии, РСА и подтверждено данными элементного анализа.

Было исследовано комплексообразование полученных красителей с бис-(18-краун-6)стильбеном и кукурбит[*n*]урилами. Обнаружено образование супрамолекулярных комплексов различной стехиометрии, определены константы их устойчивости. [2]

Синтезированные цианиновые красители и супрамолекулярные системы на их основе могут быть использованы в качестве флуоресцентных меток в биологии и медицине, оптических молекулярных сенсоров, компонентов фотоактивных супрамолекулярных устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ 14-03-00076) и РФФИ (№ 15-03-01883).

Литература

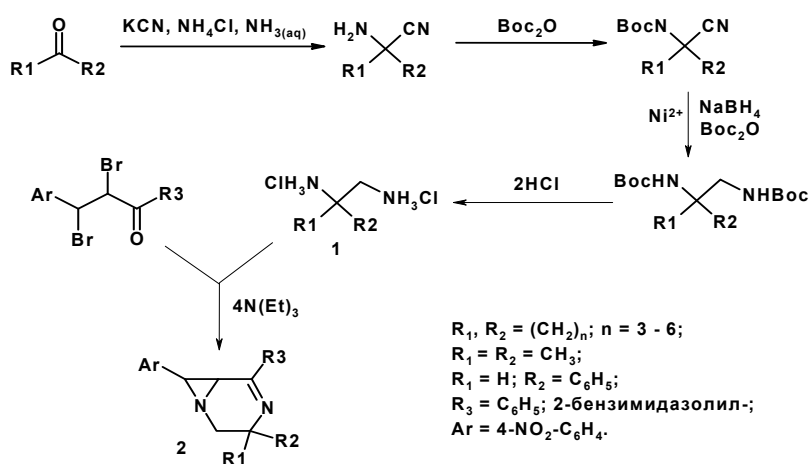
- [1] S.P. Gromov, M.V. Fomina, A.S. Nikiforov, A.I. Vedernikov, L.G. Kuz'mina and J.A.K. Howard. Synthesis of symmetrical cyanine dyes with two *N*-ammonioalkyl groups. *Tetrahedron*. **2013**, 69, 5898-5907.
- [2] M.V. Fomina, A.S. Nikiforov, A.I. Vedernikov, N.A. Kurchavov, S.P. Gromov. Self-assembly of supramolecular complexes of cyanine dyes containing terminal ammonium groups with bis(18-crown-6)stilbene. *Mendeleev. Commun.* **2014**, 24, 295-297.

ВИЦИНАЛЬНЫЕ ДИАМИНЫ В СИНТЕЗЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ФОТОХРОМОВ С ПОЛИЦИКЛИЧЕСКОЙ АЗИРИДИНИЛАНИЛОВОЙ СТРУКТУРОЙ

Д.В. Николаевский, В.Н. Котляр, А.О. Коломойцев, В.Н. Черненко, В.Д. Орлов

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
Харьков, пл. Свободы, 4, химфак
dmytronick95@gmail.com

В синтезе фотохромных соединений заметную роль играют вицинальные диамины, поскольку они в реакциях с α,β -дибромидами непредельных кетонов ароматического ряда (халконами) образуют fotocувствительные полициклические азиридиныланилы с высокими выходами. В свою очередь, именно формирование в этой молекулярной системе напряженного азиридинового цикла делает ее весьма чувствительной к УФ-спектральному и термическому воздействию. Одним из наиболее рациональных путей синтеза вицинальных диаминов, с нашей точки зрения, является синтез α -аминонитрилов на основе кетонов по реакции Штреккера с последующим их восстановлением до соответствующих диаминов. Основные проблемы могут возникать на стадии гидрирования из-за возможных побочных процессов: элиминирования цианогруппы, образования димеров [1]. Чтобы исключить эти процессы, мы провели защиту α -аминогруппы в соединениях **1** с использованием БОК, гидрирование осуществили действием NaBH_4 , защиту удалили действием соляной кислоты. Суммарный выход в этих трех стадиях составил в среднем 50-60 %.



В качестве исходных реагентов для синтеза замещённых диаминов **1** были взяты циклоалканоны ($\text{C}_4 - \text{C}_7$), ацетон и бензальдегид. Целевые азиридиныланилы **2** были получены путем взаимодействия диаминов с α,β -халкондибромидами и их гетероциклическими аналогами при кипячении в метаноле в присутствии избытка триэтиламина. Все соединения **2** в кристаллическом состоянии проявляют яркую фотохимическую реакцию: окраска на свету меняется от светло-желтой до интенсивно синей. Региоселективность гетероциклизации определена с помощью спектральных методов, а структура соединения **2** [$\text{R}_1, \text{R}_2 = (\text{CH}_2)_5$] установлена с помощью РСА. Показано, что в формировании азиридинового цикла всегда принимает участие стерически менее нагруженная аминотметиленовая группа.

ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Ru(II)-Pt(IV)

Ю. Н. Носова, А. А. Назаров, Е. Р. Милаева

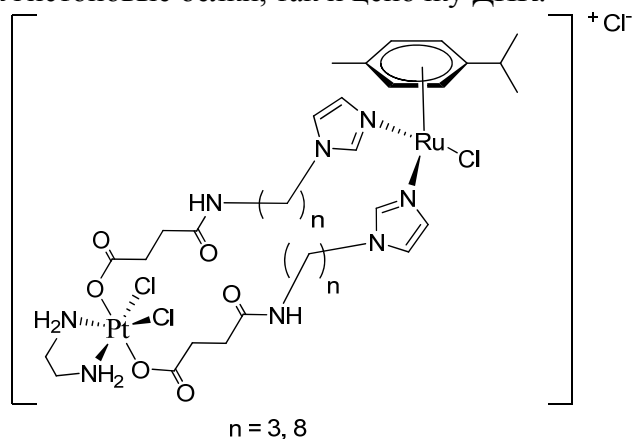
Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские Горы 1/3, 1199916 Москва, Россия
e-mail: nosovayulia@yahoo.com

Исследования в области противораковых соединений металлов долгое время были сосредоточены на соединениях платины, механизм которых включает связывание с молекулой ДНК. В последнее время возрос интерес к поиску противоопухолевых соединений на основе рутения. Два комплекса Ru(III), NAMI-A и KP1019, находятся на второй стадии клинических испытаний, а соединения Ru(II), представляющие класс RАРТА, показали активность *in vivo* по отношению к метастазирующим опухолям. Было показано, что основными мишенями для соединений Ru являются различные белки, в том числе гистоновые [1].

Сочетание в одной молекуле атомов платины и рутения может привести к уникальной активности. Целью данной работы был синтез гетерополиядерных соединений Ru(II)-Pt(IV) как потенциальных противораковых агентов.

Полученные соединения охарактеризованы методами ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{195}Pt), масс-спектрометрии и элементного анализа. Цитотоксичность Pt(IV) лигандов и гетерополиядерных соединений Ru(II)-Pt(IV) изучена по отношению к линиям раковых клеток человека (A549, SW480, CH1).

Связывание с белками и ДНК изучено методом масс-спектрометрии. В качестве мишеней использовали модельные соединения убиквидин и гуанинтрифосфат. Показано специфическое взаимодействие с предполагаемой мишенью – нуклеосомной частицей, содержащей в составе как гистоновые белки, так и цепочку ДНК.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00743).

Литература

[1] A. A. Nazarov, S. M. Meier, O. Zava, Y. N. Nosova, E. R. Milaeva, C. G. Hartinger, P. J. Dyson. *Dalton Trans.* 2015, **44(8)**, 3614-23.

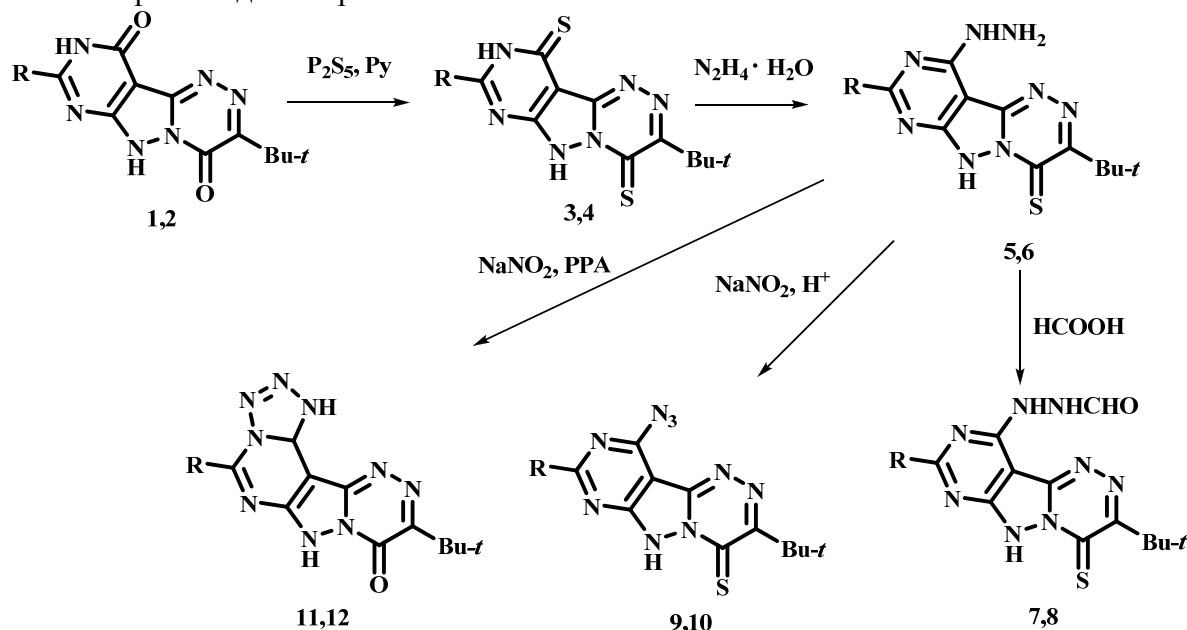
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПИРИМИДО[4',5':3,4]ПИРАЗОЛО-[5,1-с][1,2,4]-ТРИАЗИНОВ

А.Ю. Подольникова, А.И. Новикова, А.В. Ильин, Е.В. Григорьева, Л.М. Миронович

ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Россия
e-mail: Anyta1701@yandex.ru

Конденсированные системы на основе пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов обладают различными видами активностей, в частности проявляют фармакологическую активность и находят широкое применение в медицине.

3-*tert*-Бутил-9-*R*-пиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6*H*),11(10*H*)-дитионы (3,4) получены кипячением 3-*tert*-бутил-9-*R*-пиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6*H*),11(10*H*)-диононов (1,2) с избытком P₂S₅ в среде пиридина [1]. Кипячение соединений 3,4 с 85 % гидразингидратом в спиртовой среде приводит к замещению тиоксогруппы на гидразиновую с выделением 3-*tert*-бутил-11-гидразино-9-*R*-пиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6*H*)-тионов (5,6). Формилирование по гидразиновой группе соединений 5,6 муравьиной кислотой проводили при кипячении и выделили 3-*tert*-бутил-11-(2-формилгидразино)пиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6*H*)-тионы (7,8), в спектрах ЯМР ¹H которых синглет протона формильной группы находится при 10,48 м.д, а валентное колебание группы C=O (CHO) в ИК спектре находится при 1679 см⁻¹.



Исследованы реакции взаимодействия нитрита натрия в среде ортофосфорной кислоты или полифосфорной кислоты. При обработке нитритом натрия при 0°С в среде полифосфорной кислоты соединений 5,6 выделены 3-*tert*-бутил-9-*R*-13*H*-тетразоло[1'',5'':3',4']пиримидо[5',6':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4-оны (11,12). Одновременно с замыканием нового цикла проходит гидролиз тиоксогруппы в положении 4 гетероцикла. Проведение реакции в среде H₃PO₄ приводит к 3-*tert*-бутил-9-*R*-11-азидопиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6*H*)-тионам (9,10), в ИК спектрах которых при 2137 см⁻¹ находятся характеристические полосы поглощения группы N₃.

Строение соединений подтверждено совокупностью данных элементного анализа, УФ-, ИК-, ЯМР ¹H-, ЯМР ¹³C-спектроскопии и масс-спектрометрии.

1. Л.М. Миронович, А.Ю. Подольникова // ЖОрХ. 2015. Т 51, №3. С. 411-414.

СИНТЕЗ ФТОРИРОВАННЫХ ЕНАМИНОНОВ И ИХ СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ЕВРОПИЯ

Д.Е. Пугачёв^{1,2}, Т.С. Кострюкова², Н.В. Васильев^{1,2}, Г.В. Затонский²

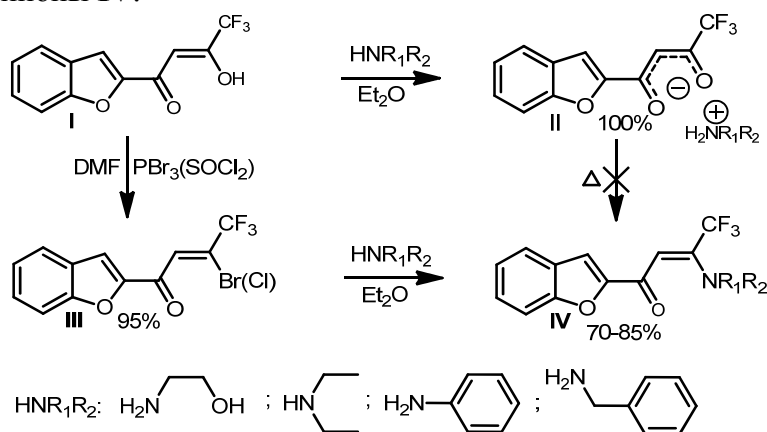
¹Московский государственный областной университет, Москва, Россия

²ФГУП “ГосНИИ биологического приборостроения”, Москва, Россия.

e-mail: pugachovdmitry@gmail.com

Интенсивно флуоресцирующие фторированные β-дикетонатные комплексы лантанидов достаточно давно находят применение в различных биоаналитических приложениях, медицинской диагностике, экологических исследованиях. Особенный интерес привлекают комплексы европия с фторсодержащими бензо- и дибензогетероциклическими ди- и тетракетонами, при использовании которых существует возможность длинноволнового возбуждения люминесценции [1]. Недостатком используемых в медицинской практике комплексов является невысокие константы связывания европий – лиганд, ограничивающие их практические сферы применения. В связи с этим представлялось интересным изучить возможности получения и комплексообразования аналогов β-дикетонатов - енаминонов.

Методы получения полифторсодержащих енаминонов разработаны достаточно давно [2]. Известно, что прямое взаимодействие фторированных β-дикетонатов с аминами не всегда дает удовлетворительные результаты. При прямом взаимодействии фторированного гетероциклического β-дикетона **I** с аминами нам не удалось получить соответствующие енаминоны **IV**. При этом образовывались устойчивые соли енолов **II**, термолит которых приводил к продуктам вторичных процессов. Более удачным оказалось применение галогененонов **III**, полученных из β-дикетона **I** действием хлористого тионила или трибромид фосфора. Взаимодействием **III** с аминами получены достаточно устойчивые енаминоны **IV**.



В работе обсуждаются люминесцентно-спектральные свойства комплексов енаминонов **IV** с ионами лантаноидов.

Литература

[1] Кострюкова Т.С., Ивановская Н.П., Затонский Г.В., Осин Н.С., Васильев Н.В. Маркер для иммунофлуоресцентного анализа на основе комплексов европия с фторированным β-дикетонном ряда карбазола. *Биорг. Химия*. **2015**, *41*, 212–217.

[2] К. И. Пашкевич, В. И. Салоутин, И. Я. Постовский. Фторсодержащие β-дикетонаты. *Усп. хим.* **1981**, *50*, 325–354.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ 2-[2-(ПИРИДИН-2-ИЛ)-1Н-БЕНЗИМИДАЗОЛ-1-ИЛ]АЦЕТАМИДА

А.В. Муратов, С.Ю. Зинченко, А.Б. Ересько, Ю.В. Берестнева, Е.В. Ракша

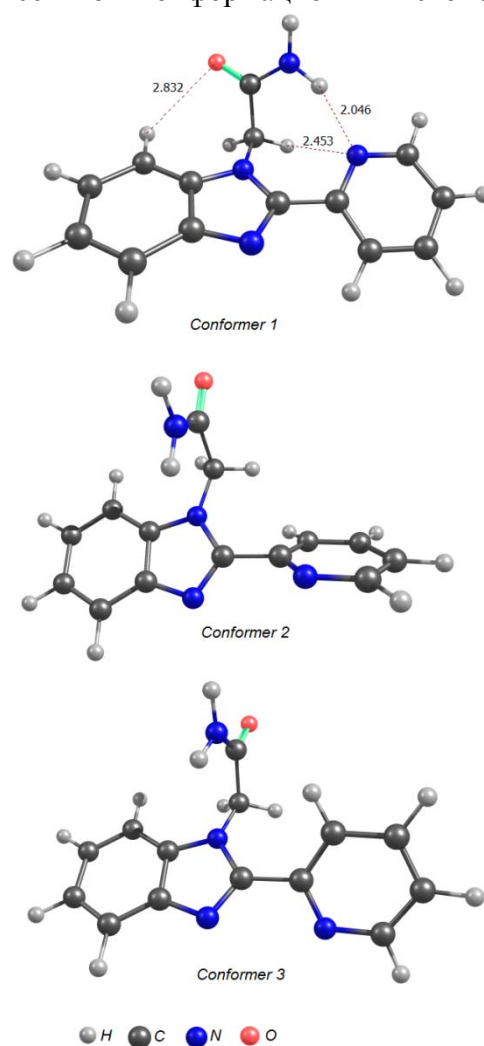
Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70, 83114

a_eresko2002@yahoo.com, elenaraksha411@gmail.com

Производные бензимидазола – перспективные соединения-лидеры в дизайне лекарственных препаратов, обладающие, в зависимости от структуры, антимикробной, противовирусной и противораковой активностью. Введение в структуру бензимидазола пиридинового и ацетамидного фрагментов обеспечивает дополнительные координационные центры и открывает широкие возможности для создания на основе такой структуры биомиметических каталитических и сенсорных систем. Эффективность и селективность таких систем во многом будет зависеть от конформационных свойств пиридинового фрагмента. В работе представлены результаты комплексного исследования структуры, внутримолекулярной динамики, параметров ЯМР спектров 2-[2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазол-1-ил]ацетамида (РВА).

В приближении изолированной частицы и с учетом влияния растворителя в рамках модели РСМ с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP и базисным набором 6-31G(d,p) выполнены квантово-химические расчеты электронного строения и спектральных характеристик молекулы РВА [1].

Рассчитано изменение полной энергии РВА при внутримолекулярном вращении пиридинового фрагмента в молекуле вокруг связи С–С. При этом варьировали величину торсионного угла С–С–С–N от 0° до 360° с шагом 10° при полной оптимизации всех остальных геометрических параметров. На кривой внутримолекулярного вращения данного фрагмента локализовано три минимума, соответствующих приведенным на рисунке конформерам. В приближении указанных методов выполнен расчет величин химических сдвигов ядер ^1H , ^{13}C в спектре ЯМР для указанных конформеров РВА относительно тетраметилсилана. Константы магнитного экранирования, необходимые для расчета химических сдвигов, получены методом GIAO. Для наиболее стабильного конформера 1 получены линейные корреляции между экспериментальными (в растворе DMSO-d₆) и рассчитанными (B3LYP/6-31G(d,p)/GIAO/PCM приближение) химическими сдвигами ядер ^1H , ^{13}C в спектре ЯМР.



1. A.V. Eresko, E.V. Raksha, Yu.V. Berestneva, et al. ^1H and ^{13}C NMR Spectra of the 2-(Pyridin-2-yl)-1H-Benzimidazole and its Derivative in Dimethyl Sulfoxide: Experimental versus GIAO Calculated Data // JCDNM. – 2016. – *In Press*.

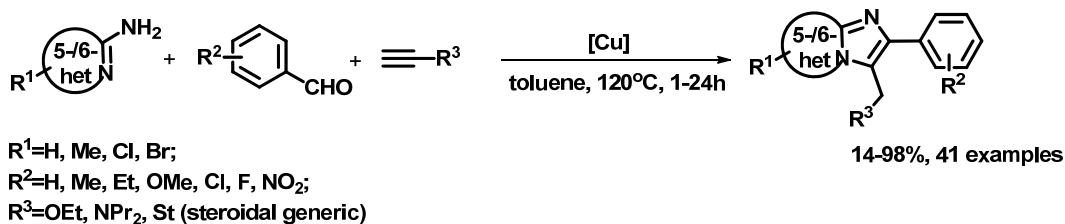
ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ МЕДЬ-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ И АМИНОВ С АЛКИНАМИ В СИНТЕЗЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

И.В. Рассохина, Т.А. Тихонова, А.С. Козлов, Ю.А. Волкова, И.В. Заварзин

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
e-mail: irassovl@mail.ru

Ранее в нашей лаборатории был разработан *one-pot* метод синтеза имидазо[1,2-а]пиридинов на основе промотируемой ацетатом меди (II) каскадной гетероциклизации ароматических альдегидов, 2-аминопиридинов с производными пропиоловой кислоты. Эффективность метода была продемонстрирована на примере анксиолитического препарата Алпидема, полученного с количественным выходом в две стадии.[1]

В настоящей работе, мы показали возможность применения данного подхода в синтезе имидазо[2,1-б]тиазолов, имидазо[2,1-б]бензотиазолов и имидазо[2,1-б]-[1,3,4]тиадиазолов и серии ранее неизвестных имидазо[1,2-а]пиридиновых производных стероидов андростанового и эстранового рядов.



В зависимости от присутствующих в молекуле фармакофорных фрагментов и функциональных групп, были выявлены различные типы биоактивности синтезированных соединений. Имидазо[1,2-а]пиридины и их тиа-изостерные аналоги продемонстрировали агонистическую активность по отношению ГАМК_A рецепторам. Имидазо[1,2-а]пиридиновые производные стероидов андростанового и эстранового рядов проявили противораковую активность по отношению к клеткам линий MCF-7, SKBR3, HBL-100, MDA-MB453 (рак груди) и LNCaP-LN3, PC3 (рак простаты).

Литература

[1] I. V. Rassokhina, V. Z. Shirinian, I. V. Zavarzin, V. Gevorgyan, and Y. A. Volkova *J. Org. Chem.* **2015**,80 (21), 11212–11218.

НОВЫЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И МАГНЕТИТА И ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

П.Г. Рудаковская¹, М. Ковальчук¹, А.Г. Мажуга^{1,2}, Е.К. Белоглазкина¹, Н.Л. Клячко¹, М.А. Грин², А.Г. Савченко³, И.В. Щетинин³, Н.В. Зык¹

¹Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

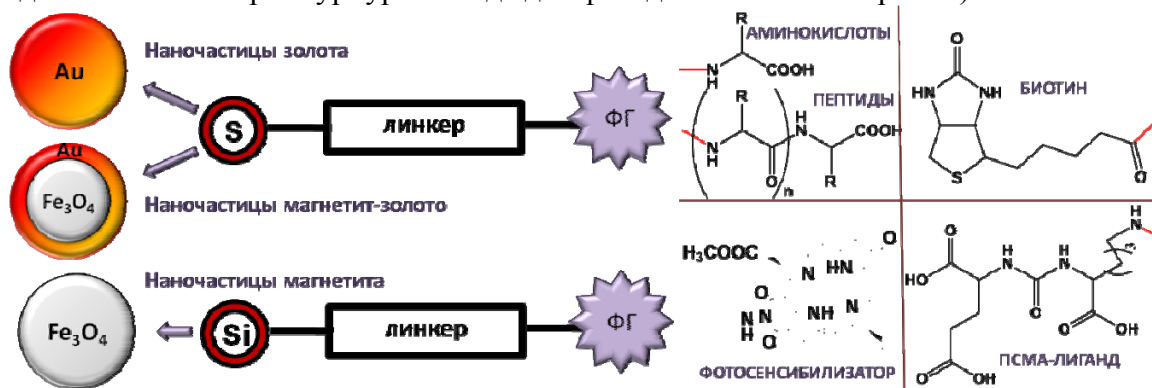
²Московский Технологический Университет, Москва, Россия

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

e-mail: polinaru@list.ru

Разработка новых материалов для биологии и медицины является актуальной задачей современной науки. Среди большого числа наночастиц особое внимание заслуживают наночастицы золота и магнетита. Их предложено использовать для лечения раковых заболеваний методом гипертермии, транспортировки и адресной доставки лекарств, получения контрастирующих агентов для магнитно-резонансной томографии. Эффективность биомедицинского применения наноматериалов достигается за счет введения в структуру материала органических функциональных лигандов, отвечающих за адресную доставку, визуализацию и терапию.

Важной научной задачей является объединение свойств наночастиц и функциональных органических молекул с целью получения потенциальных материалов для биологии и медицины. Таким образом, целями данной работы являлись получение бифункциональных органических лигандов, способных к адсорбции на поверхности наночастиц различной природы и имеющие в составе группы, отвечающие за функциональные биохимические свойства (адресную доставку – пептиды, биотин, простатический специфический мембранный антиген, терапевтическое действие – производное аминокислотопурпуринимида для фотодинамической терапии).



Вторая задача разработка и оптимизация методов синтеза наночастиц золота и магнетита. В результате работы были получены функциональные материалы для биомедицинского применения: контрастные агенты для магнитно-резонансной томографии, препарат для фотодинамической терапии, сорбенты для разделения энантиомеров - на основе наночастиц и органических лигандов и исследованы их физико-химические и биологические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 14-13-00731), Министерства Образования и Науки Российской Федерации №14.604.21.0007.

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ФОСФОР- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ДОНОРОВ МИХАЭЛЯ К НИТРОАЛКЕНАМ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II)

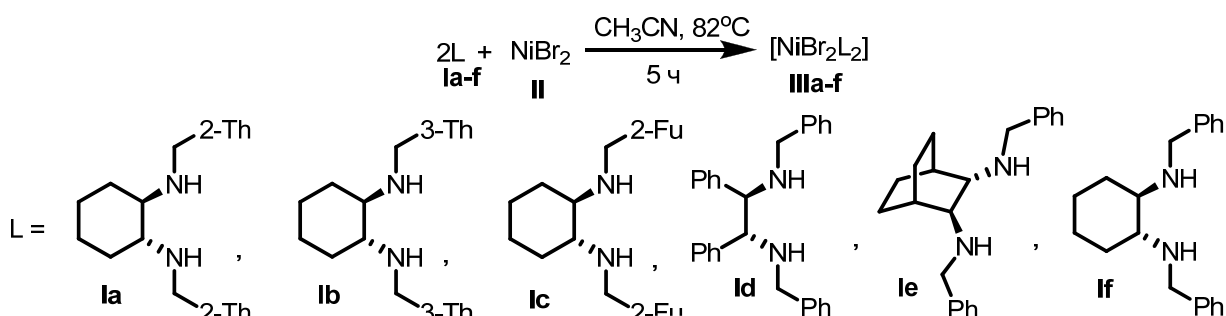
А.Э. Сибирякова, А.Н. Резников, Ю.Н. Климочкин

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия
e-mail: hom_92@mail.ru

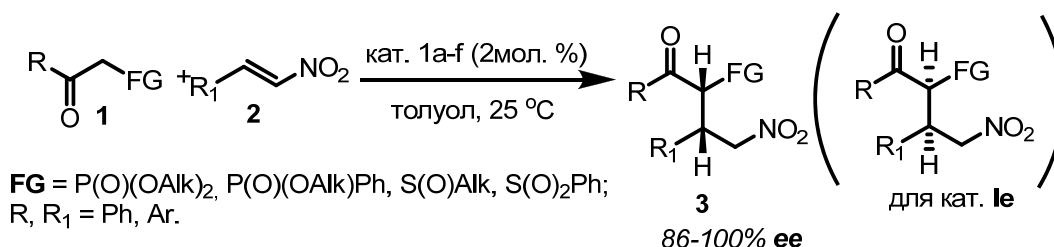
Полифункциональные хиральные фосфонаты и сульфоны представляют интерес в качестве интермедиатов в синтезе биоактивных молекул. Одним из возможных подходов к направленному синтезу подобных структур является асимметрическое присоединение по Михаэлю фосфор- и серосодержащих СН-кислот к электронодефицитным алкенам, однако на данный момент в литературе имеется незначительное количество примеров подобных реакций.

Ранее нами было показано, что эффективным катализатором подобных процессов является комплекс никеля(II) с (*R,R*)-*N,N'*-дибензилциклогексан-1,2-диамином (**1f**) [1].

Для дальнейшего изучения асимметрической реакции Михаэля нами был синтезирован ряд комплексов Ni(II) **IIIa-f** в соответствии с представленной схемой:



Полученные комплексы проявили высокую каталитическую активность в реакции присоединения по Михаэлю β -кетофосфонатов, β -кетофосфинатов, β -кетосульфов и β -кетосульфоксидов к ароматическим ω -нитроалкенам. Аддукты Михаэля **3** были получены с высоким энантиомерным избытком (86-100%) в виде индивидуальных диастереомеров.



Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания на НИР 2014/199 (код проекта 1078) и РФФИ (проект 14-03-97080 р_Поволжье_a).

Литература

[1] A.N. Reznikov, A.E. Sibiryakova, V.B. Rybakov, Y.N. Klimochkin. Asymmetric Michael additions of a β -oxophosphonate to nitroalkenes in the presence of chiral diamine complexes. *Tetrahedron: Asymmetry*. **2015**.

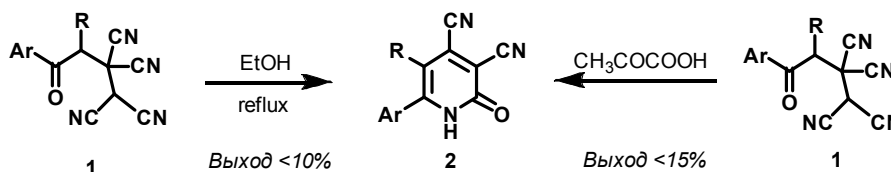
СИНТЕЗ 6-АРИЛ-2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-3,4-ДИКАРБОНИТРИЛОВ

С.В. Федосеев, М.Ю. Иевлев, А.С. Яцько, О.В. Ершов

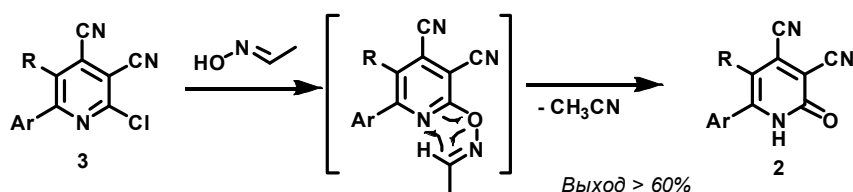
Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия
e-mail: 4ehov11@mail.ru

Ранее нами было выявлено, что 5 и 6 алкилзамещенные 2-оксо-1,2-дигидропиридин-3,4-дикарбонитрилы характеризуются высоким квантовым выходом флуоресценции, достигающим в пиридине 87% [1]. При этом максимум спектра лежит в синей области при длине волны 448-459 нм. С целью увеличения цепи сопряжения нами был разработан способ получения 6-арилзамещенных пиридонов **2**.

Первоначально было установлено, что известные методы синтеза пиридонов **2**, основанные на взаимодействии 4-арил-4-оксобутан-1,1,2,2-тетракарбонитрилов **1** с этиловым спиртом [2] и пировиноградной кислотой протекают [3] с выходами менее 15%, вместо заявленных более 50%. Кроме того, при использовании арильных производных **1** с донорными заместителями реакция протекает с выходом менее 5%, либо образуются нецелевые димидные производные. Применение способа получения, разработанного нами для получения алкилпроизводных пиридонов [1], не давал однозначных результатов. Он оказался применим только для пропиофеноновых производных, не содержащих донорные заместители в фенильном кольце.



В связи с этим был разработан способ получения, основанный на замещении галогена в доступных 2-хлорпиридин-3,4-дикарбонитрилах **3**. Использование гидроксид-аниона приводило к продуктам гидролиза цианогрупп. Поэтому был предложен метод «мягкого» замещения галогена с помощью оксима ацетальдегида. Выходы реакции при этом достигают 90%.



Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-43-02405 р_поволжье_a

Литература

- [1] O. V. Ershov, S. V. Fedoseev, M. Yu. Belikov, M. Yu. Ievlev. *RSC Adv.* **2015**, 5, 34191-34198.
 [2] C. L. Dickinson. *Cyanocarbon Chemistry*. XV. A New Synthesis of 3,4-Dicyano-2(1H)-pyridones. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4367-4369.
 [3] O. E. Nasakin, E. G. Nikolaev, P. B. Terent'ev, A. Kh. Bulai, V. Ya. Zakharov. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1985**, 21, 1019-1022.

СИНТЕЗ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РЯДА АНАЛОГОВ 2-АРИЛ-4-ТИАЗОЛИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ИХ МОДИФИКАЦИЯ И СРАВНЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ МУЛЬТИАКТИВНОСТИ С ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

С.Ю. Фролова^а, К.Р. Матевосян^б, А.В. Колотаев^а, В.Н. Осипов^{а,б}, А.Н. Балаев^а, М.А.

Барышникова^{а,б}, Д.С. Хачатрян^а

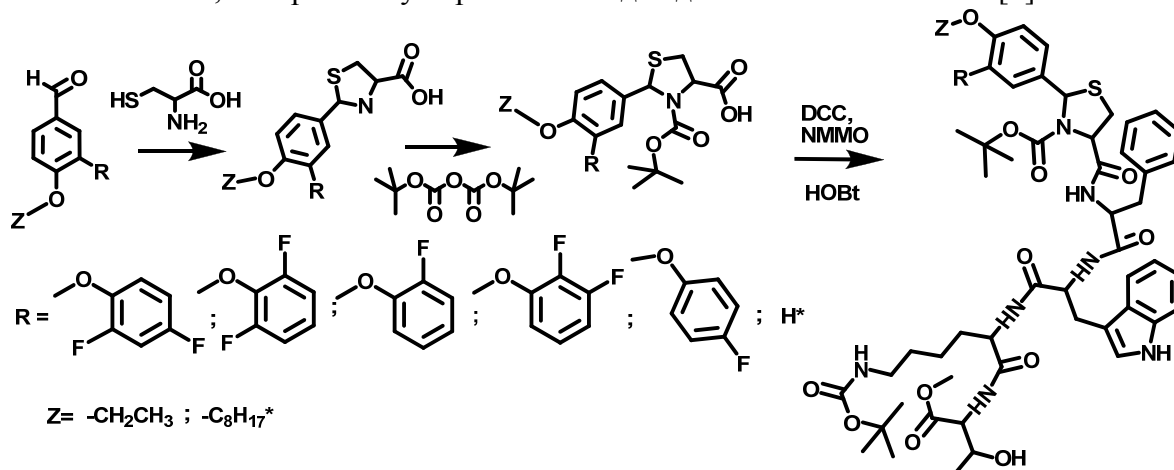
^аФГУП «ИРЕА», 107076, Москва, Богородский вал, 3

^бРХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9

^сФГБНУ «РОНЦ им. Н. Н. Блохина», 115478 Москва, Каширское ш., 24

e-mail: derenik-s@yandex.ru

Соединения, содержащие тиазолидиновый цикл, проявляют мультибиоактивность [1-4]. С целью выявления взаимосвязи структура-активность нами был синтезирован ряд аналогов 2-арил-4-тиазолидинкарбонновых кислот и изучена их ингибирующая способность. Для получения фармакофорного центра использовали реакцию конденсации L-цистеина и соответствующего альдегида, ацилирование 2-арил-4-тиазолидинкарбонновых кислот проводили в классических условиях реакции Шоттена-Баумана. На основе ВОС-аминокислот получили ряд пентапептидов, аналогов гормона Соматостатина, которые могут применяться для диагностики и лечения [5].



Противотуберкулезную активность исследовали в ИОГ им. Н.И. Вавилова РАН, антивирусную - в НИИ ГРИППа, антимикробную - в ФГБНУ НИИНА им. Г.Ф. Гаузе, противоопухолевую - исследовали при помощи МТТ-теста в РОНЦ им. Н. Н. Блохина. Наилучший противоопухолевый эффект наблюдался у четырех соединений. Активность против грамположительных бактерий штамма *B. subtilis* проявили два соединения. Одно из соединений проявило ярко выраженную активность как ингибитор *Mycobacterium tuberculosis*.

Работа выполнена при финансовой поддержке МинОбрНауки РФ (Соглашение № 14.576.21.0044 от 05.08.14, RFMEFI57614X0044).

Литература:

1. Young Mi Ha & others // Biochimie. 94. P. 533-540.
2. Parthiban Brindha Devi & others // DOI: 10.1002/cmdc.201402171
3. Yu Liu a, & others // Bioorg. Med. Chem. 19. P. 2342-2348
4. Zhong-Cheng Song & others // European Journal of Medicinal Chemistry. 44. P. 3903-3908
5. С.Е.Северин, Е.Ю.Москалева, Г.А.Посыпанова // Природа. 2013, 12, 71-77.

СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ КАМФОРЫ И ФЕНХОНА

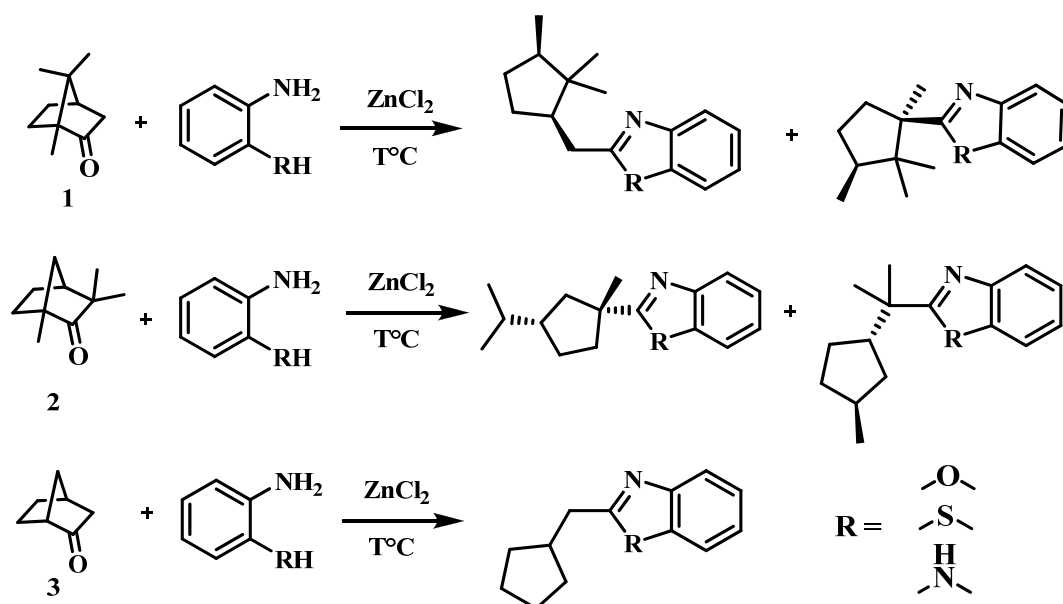
В.В.Чернышов^{1,2}, О.И.Яровая^{1,2}, Н.Ф. Салахутдинов¹

¹Лаборатория физиологически активных веществ НИОХ СО РАН

²Новосибирский государственный национально исследовательский университет,
Новосибирск, Россия

E-mail: vladimir.chernyshov2012@yandex.ru

Производные бензимидазолов обладают противоязвенной, противовирусной и гипоклемической активностью¹. Классическим методом синтеза такого типа соединений является взаимодействие альдегидов или кислот с *орто*-замещенными аминами. Нами было показано, что взаимодействие бициклических кетонов – камфоры (1) и фенхона (2) с замещенными аминами, проведенное при 190-210°C (без растворителя или в ДМСО, 5% ZnCl₂ б/в) приводит к образованию бензоксазольных, бензтиазольных и бензимидазольных производных соответствующего строения. В ходе реакции происходит разрыв бициклического остова с образованием замещенных циклопентанов. При взаимодействии замещенных анилинов в тех же условиях с простейшим бициклическим кетоном – норкамфорой (3), образуются соответствующие гетероциклические производные. Реакция протекает без образования структурных изомеров.



Ранее в литературе такого типа превращения описаны не были, все соединения полностью охарактеризованы физико-химическими методами.

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Яровая О.И.

¹ Roth, T.; Morningstar, M. L.; Boyer, P. L.; Hughes, S. H., Buckheit, R. W. Jr.; Michejda, C. J. J. Med. Chem. 1997, 40, 4199. [3] Horton, D. A.; Bourne, G. T.; Smythe, M. L. Chem. Rev. 2003, 108, 893

БЕНЗО [1,2-с] [1,2,5]ОКСАДИАЗОЛ N-ОКСИДЫ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ПРОТИВОМИКРОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Чугунова Е.А.,¹ Акылбеков Н.И.,² Гаврилов Н.В.,² Волошина А.Д.,¹ Зобов В.В.,¹ Бурилов А.Р.¹

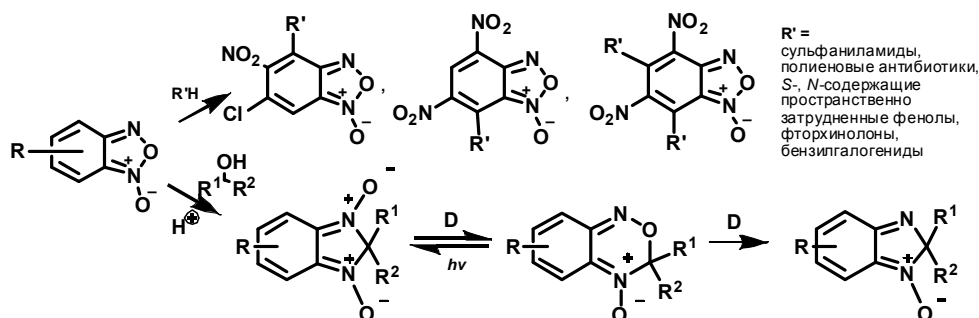
¹Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия

² ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия
e-mail: elena-chuginova@list.ru

Данная работа направлена на решение актуальной проблемы – создание новых гетероциклических соединений, содержащих NO-донорный фрагмент, потенциальных биологически активных соединений нового поколения, и изучение их биологической активности

Нами был осуществлен синтез новых «гибридных» соединений, проявляющих антимикробную активность на основе взаимодействия (ди)хлоро(ди)нитробензо[1,2-с][1,2,5]оксадиазол N-оксидов с сульфаниламидами, полиеновыми антибиотиками, N-, S-содержащими пространственно замещенными фенолами, фторхинолонами и бензилбромидами и другими биологически активными объектами [1,2].

Другим направлением наших исследований стало получение новых 2H-бензимидазол-1,3-диоксидов в результате реакций различных бензо[1,2-с][1,2,5]оксадиазол N-оксидов со спиртами в серной кислоте. Полученные соединения под действием температуры перегруппировываются в бензоксадиазины. На свету бензоксадиазины неустойчивы и легко изомеризуются в исходные 2H-бензимидазол-1,3-диоксиды (явление фотохромизма).



В результате исследования биологической активности продуктов реакций (ди)хлоро(ди)нитробензо[1,2-с][1,2,5]оксадиазол N-оксидов с различными нуклеофилами было обнаружено, что они проявляют высокую фунгистатическую и бактериостатическую активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке президента РФ (грант МК-4838.2016.3) и РФФИ (грант 15-43-02088).

Литература

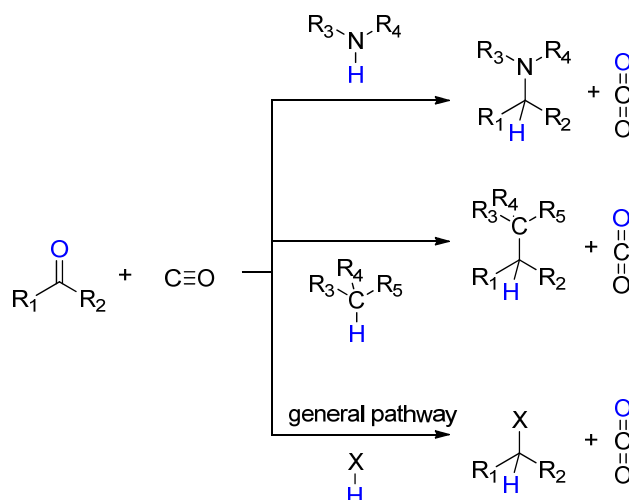
[1] E.A. Chuginova, A.D. Voloshina, R.E. Mukhamatdinova, I.V. Serkov, A.N. Proshin, E.M. Gibadullina, A.R. Burilov, N.V. Kulik, V.V. Zobov, D.B. Krivolapov, A.B. Dobrynin, R. Goumont The Study of the Biological Activity of Amino-Substituted Benzofuroxans. *Letters in Drug Design & Discovery*, **2014**, *11*, 502-512.

СТРАТЕГИЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Д.А. Чусов¹, О.И. Афанасьев¹, А.А. Цыганков¹, Н.З. Ягафаров¹, П.Н. Колесников¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
e-mail: chusov@ineos.ac.ru

В настоящей работе мы представляем новую стратегию атом-экономного подхода для реакций восстановительного присоединения. Подобный подход оказывается более селективным, чем традиционные реакции конденсации и последующего гидрирования. В частности, потому что в системе нет внешнего источника водорода, и другие функциональные группы не могут гидрироваться. Например, было показано, что для реакции восстановительного аминирования такой подход по селективности превосходит даже цианоборгидрид натрия. Кроме того, открывается возможность получать вещества, которые ранее получать было крайне сложно или невозможно. В частности, в работе продемонстрирован общий подход к синтезу третичных стереически затрудненных аминов.



Литература

- [1] D. Chusov, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 5199-5201.
 [2] P.N. Kolesnikov, N.Z. Yagafarov, D.L. Usanov, E.A. Barablina, V.I. Maleev, D. Chusov, *Org. Lett.*, **2014**, 16, 19, 5068-5071.
 [3] P.N. Kolesnikov, N.Z. Yagafarov, D.L. Usanov, V.I. Maleev, D. Chusov, *Org. Lett.*, **2015**, 17, 2, 173-175.
 [4] N.Z. Yagafarov, D.L. Usanov, A.P. Moskovets, N.D. Kagramanov, V.I. Maleev, D. Chusov, *Chem. Cat. Chem.* **2015**, 7, 17, 2590-2593.
 [5] N.Z. Yagafarov, P.N. Kolesnikov, D.L. Usanov, V.V. Novikov, Y.V. Nelyubina, D. Chusov, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 1397-1400.
 [6] O.I. Afanasyev, A.A. Tsyganov, D.L. Usanov, D.S. Perekalin, N.V. Shvydkiy, V.I. Maleev, A.R. Kudinov, Denis Chusov, *ACS Catal.* **2016**, 6, 3, 2043-2046.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ТИОЦИАНИРОВАНИЯ β -ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

М.Ю. Шарипов,^{1,2*} О.В. Василькова,¹ И.Д. Карпов,¹ Е.С. Жилин,³ А.О. Терентьев^{1,2}

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: mike_sharipov@mail.ru, terentev@ioc.ac.ru

Зерновое производство является стратегической отраслью национальной экономики. Его состояние определяет продовольственную безопасность страны, однако болезни зерновых культур являются мощным фактором снижения урожайности. В связи с постоянно растущей резистентностью к фунгицидам (более 70% из них - вещества одного класса), продолжается интенсивный поиск веществ с высокой противогрибковой активностью [1].

Экономически малозатратным решением данной проблемы может быть использование в качестве фунгицидов органических тиоцианатов. Большинство методов прямого тиоцианирования β -дикарбонильных соединений, представленных в литературе, применимы к довольно ограниченному кругу субстратов или связаны с использованием токсичных и дорогих реагентов [2].

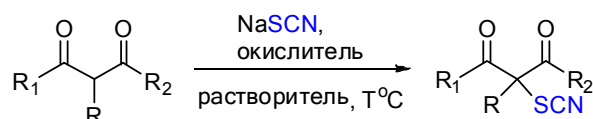


Схема 1

Таким образом, разработка новых универсальных методов прямого тиоцианирования β -дикарбонильных соединений и их гетероаналогов является важной и интересной задачей современной органической химии, особенно в контексте использования полученных соединений в качестве средств защиты растений.

Работа выполняется при финансовой поддержке гранта РФФИ 15-29-05820.

Литература

[1] Захаренко В.А. *Химическая защита растений в России в конце XX – начале XXI века/ Защита и карантин растений.* 2007, 6-10.

[2] Гайдаренко Д.В., Шарипов М.Ю., Терентьев А.О. Тиоцианирование β -дикарбонильных соединений // 10 Международный Конгресс молодых ученых по химии и химической технологии “МКХТ-2014 -УССТ” (сб. науч. трудов) - Т. 28, № 9. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 62-65.

НОВЫЙ ПОДХОД К 14-ЧЛЕННЫМ ЦИКЛИЧЕСКИМ БИС-СЕМИКАРБАЗОНАМ

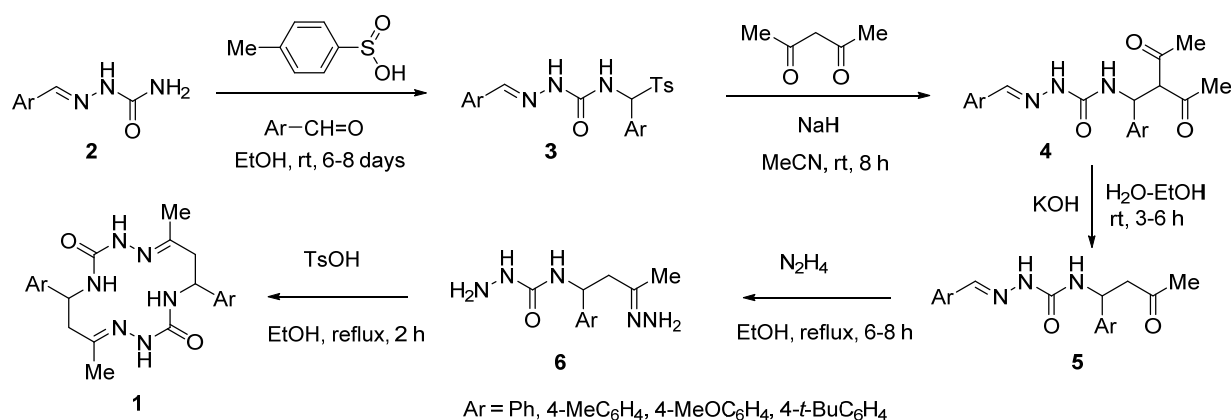
А.Н. Яньков, А.А. Фесенко, А.Д. Шуталев

Московский технологический университет, Москва, Россия

e-mail: yanek.92@mail.ru

Ранее нами был разработан пятистадийный метод синтеза ранее неизвестных 14-членных циклических бис-семикарбазонов **1** на основе этилкарбамата, представляющих интерес как новые перспективные лиганды [1]. Одним из недостатков этого метода являются сравнительно низкие общие выходы целевых макроциклов. В настоящей работе нами предложен новый эффективный подход к указанным соединениям на основе семикарбазонов ароматических альдегидов **2**.

Трехкомпонентной конденсацией соединений **2** с соответствующими альдегидами и *n*-толуолсульфиновой кислотой в этаноле с выходами до 97% были получены сульфоны **3**, которые при реакции с натриевым енолятом ацетилацетона в сухом ацетонитриле при комнатной температуре с выходами 91–97% были превращены в семикарбазоны **4**. При обработке последних водно-спиртовым раствором КОН при комнатной температуре протекала ретро-конденсация Кляйзена, в результате чего с высокими выходами были синтезированы 4-(3-оксобутил)семикарбазоны **5**.



Реакция соединений **5** с избытком гидразина при нагревании в этаноле с выходами 60–72% приводила к снятию арилиденовой защиты и образованию соответствующих гидразонов 4-(3-оксобутил)семикарбазидов **6**. При кипячении последних в этаноле в присутствии TsOH с высокими выходами были получены целевые макроциклические соединения **1**. Строение макроциклов **1** было доказано методами ИК-, ¹H- и ¹³C-ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, а также рентгеноструктурным анализом.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (грант 15-03-07564) и Министерству образования и науки Российской Федерации (проектная часть госзадания 4.1849.2014/К).

Литература

[1] Fesenko A. A., Shutalev A. D. Different modes of acid-catalyzed cyclization of 4-(γ-oxoalkyl)semicarbazide hydrazones: 7-membered versus 14-membered cyclic semicarbazones formation. *Tetrahedron*, 2015, Vol. 71, No. 51, 9528–9543.

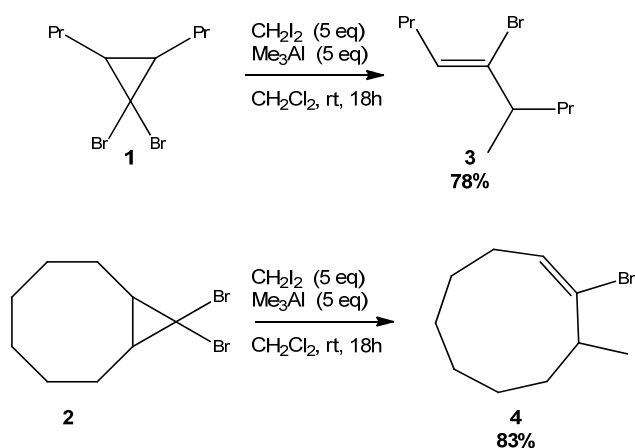
ЦИКЛОПРОПИЛ-АЛЛИЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА *гем*-ДИБРОМЦИКЛОПРОПАНОВ В РЕАКЦИИ С КАРБЕНОИДАМИ АЛЮМИНИЯ

А.В. Ярославова, И.Р. Рамазанов, У.М. Джемилев

*Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук
450075, Уфа, пр. Октября, 141
yaroslavova1985@gmail.com*

Карбеноиды металлов известны как высокореакционноспособные соединения и часто используются в качестве интермедиатов в органическом синтезе. Ранее нами было изучено взаимодействие карбеноидов алюминия, полученных *in situ* из CH_2I_2 и триалкилаланов, с ацетиленами и олефинами различного строения [1-3]. Известно, что активированные циклопропаны, как и ненасыщенные соединения, могут вовлекаться в реакции электрофильного присоединения. В этой связи нами было исследовано взаимодействие замещенных *гем*-дибромциклопропанов с карбеноидами алюминия.

Предварительными экспериментами нами показано, что 1,1-дибром-2,3-дипропилциклопропан **1** и 9,9-дибромбицикло[6.1.0]нонан **2** реагируют с 5 эквивалентами CH_2I_2 и Me_3Al в среде дихлорметана при комнатной температуре в течение 18 часов с образованием замещенных 1-бромалкенов **3**, **4** с хорошим выходом.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-03-00935) и ОХНМ (программа №1).

Литература

- [1] Ramazanov I.R., Yaroslavova A.V., Dzhemilev U.M., Nefedov O.M. The synthesis of 1,1-disubstituted bis-cyclopropanes by the reaction of substituted propargylic alcohols with CH_2I_2 - R_3Al . *Tetrahedron Letters*, **2009**, 50, 4233-4235.
- [2] Ramazanov I.R., Dilmukhametova L.K., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M., Nefedov O.M. The conversion of alkynes into substituted cyclopropanes effected by CH_2I_2 - R_3Al (R = Me, Et, *i*-Bu). *Journal of Organometallic Chemistry*, **2010**, 695, 1761-1767.
- [3] R.N. Kadikova, I.R. Ramazanov, T.P. Zosim, A.V. Yaroslavova, U.M. Dzhemilev, The synthesis of cyclopropyl amines and cyclopropanols by the reaction of enamines and trimethylsilyl enol ethers with CH_2I_2 and Et_3Al . *Tetrahedron*, **2015**, 71, 3290-3295.

**Секция
«Органическая Химия»**

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

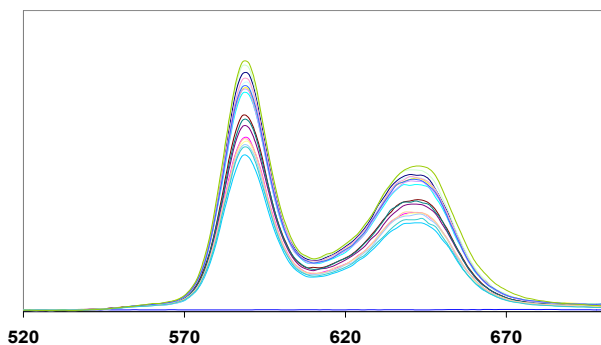
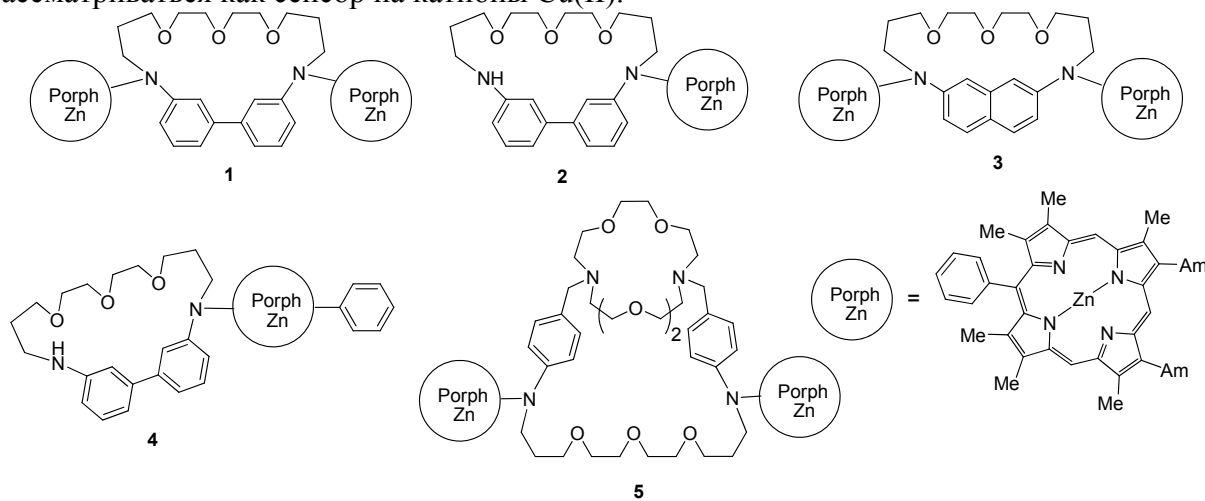
МОДИФИКАЦИЯ АЗОТ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ МАКРОЦИКЛОВ ПОРФИРИНОВЫМИ ФЛУОРОФОРАМИ И ОЦЕНКА ИХ В КАЧЕСТВЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕНСОРОВ

А.Д. Аверин¹, А.А. Якушев¹, С.А. Сырбу², О.И. Койфман², И.П. Белецкая¹

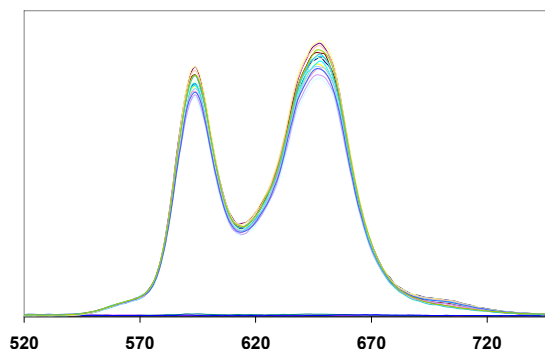
¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
e-mail: alexaveron@yandex.ru

Pd(0)-катализируемые реакции макроциклизации использованы для синтеза азот- и кислородсодержащих макроциклов на основе бифенила и нафталина и макробициклов на основе диазакраун-эфиров. Каталитическим способом в данные соединения были введены мезо-фенилпорфириновые фрагменты, в результате чего синтезированы лиганды **1-5**, обладающие устойчивой эмиссией в видимом диапазоне. С помощью каждого из вышеперечисленных соединений проведено детектирование катионов 18 металлов (Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Cr(III), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II)), взятых в виде перхлоратов, в ацетонитриле с помощью спектроскопии УФ и флуоресценции. Эмиссия биспорфиринзамещенного лиганда **1** намного эффективнее тушится такими металлами, как Cu(II) и Al(III), чем эмиссия монопорфиринсодержащего лиганда **2**, другое биспорфириновое производное **3** может выступать как сенсор на катионы меди, а соединение **4** – как молекулярная флуоресцентная проба на Cu(II), Al(III) и Cr(III). Тетрамакроциклический лиганд **5** может рассматриваться как сенсор на катионы Cu(II).



Спектры флуоресценции лиганда **3**



Спектры флуоресценции лиганда **4**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-04698).

КОНДЕНСАЦИЯ 3-НИТРОКУМАРИНА С ЕНАМИНАМИ

Е.И. Адиулин¹, А.В. Тарасов¹, В.С. Митянов^{1,2}, Б.В. Личицкий², А.А. Дудинов², А.Н. Комогорцев², М.М. Краюшкин²

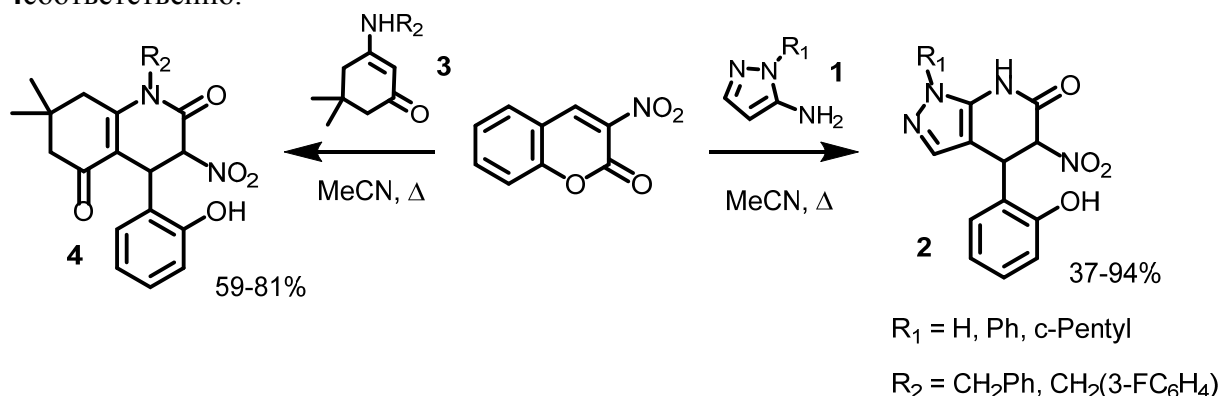
¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

e-mail: one.gin@list.ru

Производные кумарина проявляют широкий спектр фармакологических свойств, включая противоопухолевую, антибактериальную и противовирусную (в том числе анти-ВИЧ-1) активность, противовоспалительные свойства, некоторые из них являются перспективными агентами при лечении нейродегенеративных заболеваний, например болезни Альцгеймера [1,2]. Наличие в пирановом кольце электроноакцепторных заместителей повышает реакционную способность связи C3=C4 по отношению к нуклеофилам и делает такие кумарины ценными субстратами для получения более сложных гетероциклических систем. Особый интерес в этом отношении представляют 3-нитрокумарины, которые, благодаря наличию двойной связи, сопряженной с нитрогруппой, имеют наиболее высокую реакционную способность.

Нами было установлено, что взаимодействие 3-нитрокумарина с 5-аминопиразолами **1** и енаминами **3** приводит к 1-замещенным 4-(2-гидроксифенил)-5-нитро-1,4,5,7-тетрагидро-6*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридин-6-онам **2** и 1-замещенным 4-(2-гидроксифенил)-7,7-диметил-3-нитро-4,6,7,8-тетрагидрохинолин-2,5(1*H*,3*H*)-дионом **4** соответственно.



Литература

[1] Coumarins, Biology, Applications and Mode of Action, R. O'Kennedy, R. D. Thornes (Eds.), John Wiley and Sons, Chichester, 1997, p. 348.

[2] J. R. S. Hoult, M. Payá, Gen. Pharmacol., 27, 713 (1996).

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ХРОМЕНО[2,3-*b*]ПИРИДИНОВ

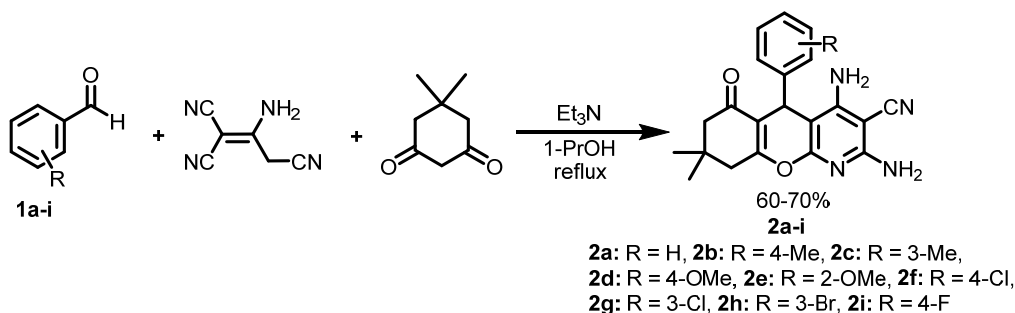
Ю.Е. Анисина, А.Н. Верещагин, М.Н. Элинсон

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
e-mail: julia4912@mail.ru

Хромено[2,3-*b*]пиридины ингибируют митоген-активируемые протеинкиназы (МК-2), подавляют экспрессию TNF- α в U937-клетках [1], а также способны понижать уровень фосфорилированного кофилина в HSA2-клетках, что делает их потенциальными лекарствами в лечении синдрома Вернера [2]. 2-Амино-7,7-диметил-5-оксо-4-арил-5,6,7,8-тетрагидро-4*H*-хромено-3-карбонитрилы применяются в лечении нейродегенеративных расстройств человека [3].

Известен метод синтеза 2,4-диамино-8,8-диметил-6-оксо-5-арил-6,7,8,9-тетрагидро-5*H*-хромено[2,3-*b*]пиридин-3-карбонитрилов **2** из 4-арил-2-аминобута-1,3-диен-1,1,3-трикарбонитрилов и димедона кипячением в спирте с основным катализатором [4].

Нами установлено, что мультикомпонентная реакция бензальдегидов **1a-i**, 2-аминопроп-1-ен-1,1,3-карбонитрила и димедона в присутствии триэтиламина в *n*-пропаноле приводит к функционально замещенным 2,4-диамино-8,8-диметил-6-оксо-5-арил-6,7,8,9-тетрагидро-5*H*-хромено[2,3-*b*]пиридин-3-карбонитрилам **2a-i** с выходами 60-70%:



Реакция проста в осуществлении, конечные соединения не требуют дополнительной очистки и выделяются простым фильтрованием с последующим промыванием небольшим количеством метанола.

Литература

- [1] D. R. Anderson, S. Hegde, E. Reinhard, L. Gomez, W. F. Vernier, L. Lee, S. Liu, A. Sambandam, P. A. Snider and L. Masih. Aminocyanopyridine inhibitors of mitogen activated protein kinase-activated protein kinase 2 (МК-2). *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. **2005**, *15*, 1587-1590.
- [2] T. Davis, M. C. Bagley, M. C. Dix, P. G. Murziani, M. J. Rokicki, C. S. Widdowson, J. M. Zayed, M. A. Bachler, D. Kipling. Synthesis and in vivo activity of MK2 and MK2 substrate-selective p38 α MAPK inhibitors in Werner syndrome cells. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. **2007**, *17*, 6832-6835.
- [3] C. S. Konkoy, D. B. Fick, S. X. Cai, N. C. Lan, J. F. W. Keana. PCT Int Appl, WO 0075123, 2000. *Chemical Abstracts*. **2001**, *134*, 29313a.
- [4] O. V. Ershov, E. A. Melekhin, I. N. Bardasov, Ya. S. Kayukov, A. V. Eremkin, O. E. Nasakin. Reaction of 4-aryl-2-aminobuta-1,3-диене-1,1,3-трикарбонитрилов с СН-нуклеофилами: I. Synthesis of 5-aryl-2,4-diamino-8,8-dimethyl-6-oxo-6,7,8,9-tetrahydro-5*H*-chromeno[2,3-*b*]pyridine-3-carbonitriles. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*. **2006**, *42*, 1395-1397.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cu(I) И Cu(II) С ФЕНИЛСУЛЬФАНИЛМЕТИЛ-3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛОМ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА

Ахмадиев Н.С.,¹ Нуртдинова Г.М.², Ахметова В.Р.¹, Ибрагимов А.Г.

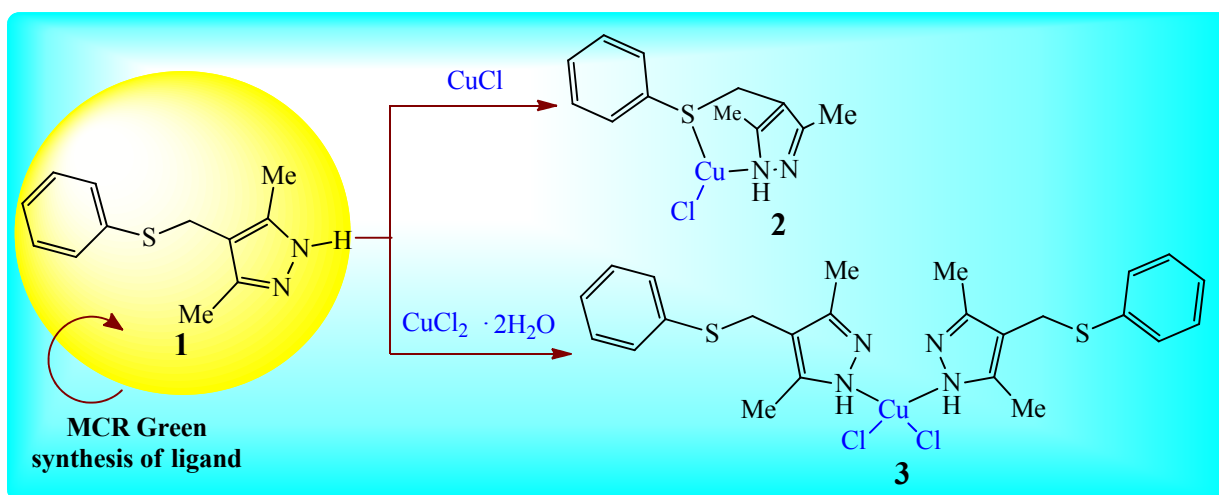
¹Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия
e-mail: vnirara@mail.ru

²Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Известно, что соединения, содержащие бис-пиразольные циклы, соединенные углеводородными или гетероатомными линкерами, способны образовывать хелатные комплексы с ионами переходных металлов. Получаемые металлохелаты могут обладать каталитическими, флуоресцентными свойствами, а также биологической активностью [1].

Целью настоящей работы являлось получение новых комплексов Cu(I) и Cu(II) с новым фенилсульфанильным производным пиразола **1**, перспективных в качестве биологически активных агентов.

Для синтеза комплексов Cu(I) и Cu(II) с лигандом **1** изучили реакцию в различных условиях. Установили, что взаимодействие CuCl и CuCl₂ · 2H₂O с реагентом **1** успешно реализуется с селективным образованием комплексов **2** и **3**, структура которых установлена методом ЯМР ¹H, ¹³C MALDI TOF и элементным анализом.



На основе данных ИК-, УФ-спектроскопии, показано, что координация ионов Cu(I) предпочтительнее происходит по атомам серы, тогда как ионы Cu(II) по атомам азота, что согласуется с принципом ЖМКО Пирсона [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 14-03-00210_A, 14-03-97023 р_Поволжье_a) и Гранта Республики Башкортостан молодым ученым и молодежным научным коллективам.

Литература

- [1] A.S. Potapov, G.A. Domina, A.I. Khlebnikov, V.D. Ogorodnikov. Facile synthesis of flexible bis(pyrazol-1-yl)alkane and related ligands in a superbasic medium. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, p. 5112-5116.
[2] Р.Д. Пирсон. Жесткие и мягкие кислоты и основания. *Успехи химии.* **1971**, 40. С. 1259-1282.

НОВЫЕ СОПРЯЖЕННЫЕ СТРУКТУРЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ФЕРРОЦЕНОВЫЙ И 1-АЗАИНДОЛИЗИНОВЫЙ ФРАГМЕНТЫ

Д. Р. Ахматзянова¹, Е.А. Комиссарова^{1,2}, Е. В. Шкляева³, Г. Г. Абашев^{1,2}

¹ Пермский Государственный Национальный Исследовательский Университет, Пермь, Россия

² Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

³ Естественнонаучный институт ПГНИУ, Пермь, Россия. e-mail: gabashev@psu.ru

Известно, что производные имидазо[1,2-а]пиридина (1-азаиндолизина) обладают широким спектром биологической активности [1]. Кроме того, в настоящее время эти соединения активно изучаются с точки зрения их применения в области органической оптоэлектроники, например, для получения белых органических светоизлучающих устройств для гибридной флуоресценции/ фосфоресценции (F/P-WOLED) [2]. Представляет интерес получить и изучить электрохимические и спектральные свойства 1-азаиндолизинов, включающих в свой состав ферроцен, который является наиболее распространённым металлоорганическим фрагментом, включаемым в состав различных электроактивных систем [3]. Для получения таких соединений нами первоначально синтезирован альдегид **2**, структура которого подтверждена методом РСА (рис. 1). Далее конденсацией этого альдегида с ацетилферроценом синтезирован не описанный в литературе халкон **3**, последующей циклизацией которого в различных условиях были получены 2-аминопиримидин **4** и пиридины **5-6**.

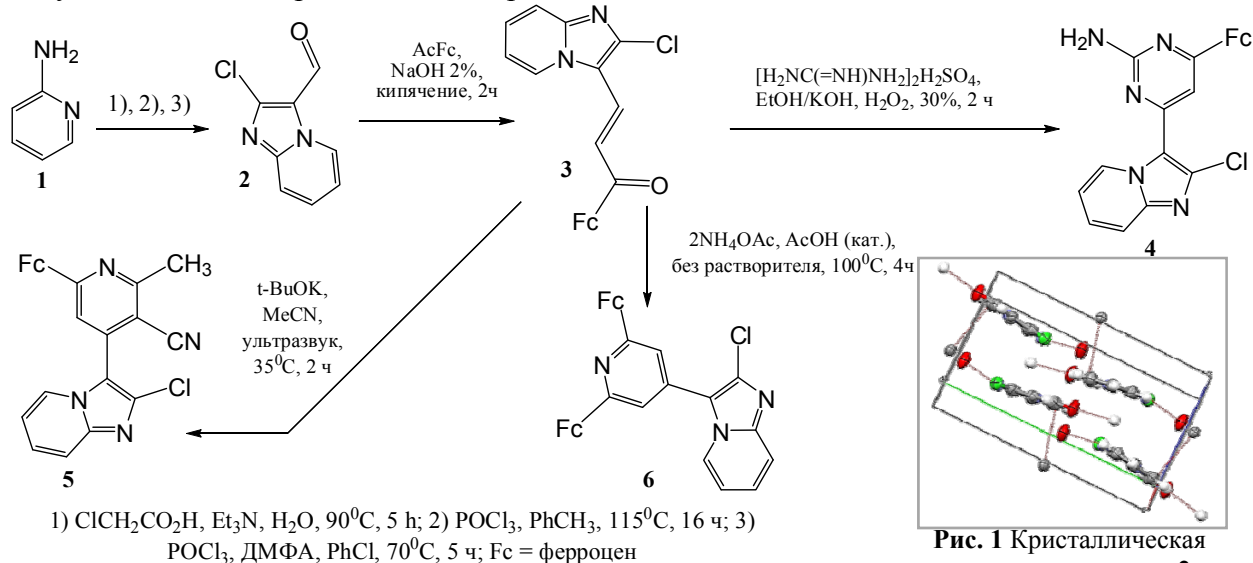


Рис. 1 Кристаллическая упаковка альдегида **2**

Схема 1

Изучены физико-химические, спектральные и электрохимические свойства всех синтезированных в работе соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (012011461916) и РФФИ (№№ 14-03-00341а, 14-03-96003р_урал_а). Инструментальные исследования выполнены на приборах, приобретенных за счет средств программы НИУ

Литература

- [1] G. C. Moraski, *et al.*, Bioorg. Med. Chem. 2012, 7, 2214; S. Kumar, D.P. Sahu, Arkivoc, 2008, 15, 88.
- [2] D. Firmansyah, *et al.*, Chem. Asian J., 2014, 9, 2483 – 2493.
- [3] Г.Г. Абашев и др., ЖПХ, 2010., 83, 8, 1330.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ГИДРОКСИ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛИНА

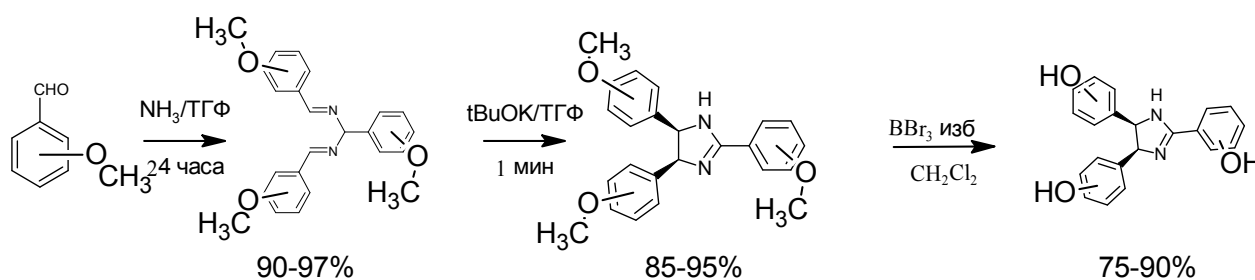
Д.Р. Базанов¹, Т.Д. Ксенофонтова¹, Н.А. Максимова¹, Н.А. Лозинская¹, О. В. Безнос², Н.Б. Чеснокова²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

²НИИ глазных болезней им. Гельмгольца Москва, Россия
e-mail: daniil_bazanov@mail.ru

В настоящее время вещества, обладающие антиоксидантными свойствами, широко востребованы в медицине, например, в терапии таких офтальмологических заболеваний как увеит и ретинопатия недоношенных. Несмотря на многообразие имеющихся в настоящее время антиоксидантов, многие из них плохо растворимы в воде или вызывают раздражение глаза, что мешает их применению в качестве лекарственных препаратов. Поэтому поиск новых легко синтезируемых и физиологически толерантных структур, обладающих высокой антиоксидантной активностью является актуальной задачей.

Нами был осуществлен синтез новых структур, обладающих антиоксидантной активностью по следующей схеме:



Антиоксидантная активность полученных производных имидазолинов со свободными гидроксигруппами была изучена в физиологической системе гемоглобин - перекись водорода – люминол с использованием известного антиоксиданта тролокса в качестве стандарта. Получены производные с антиоксидантной активностью в 3,5 раза превышающую активность тролокса и не вызывающие раздражения глаза в тестах *in vivo* на кроликах.

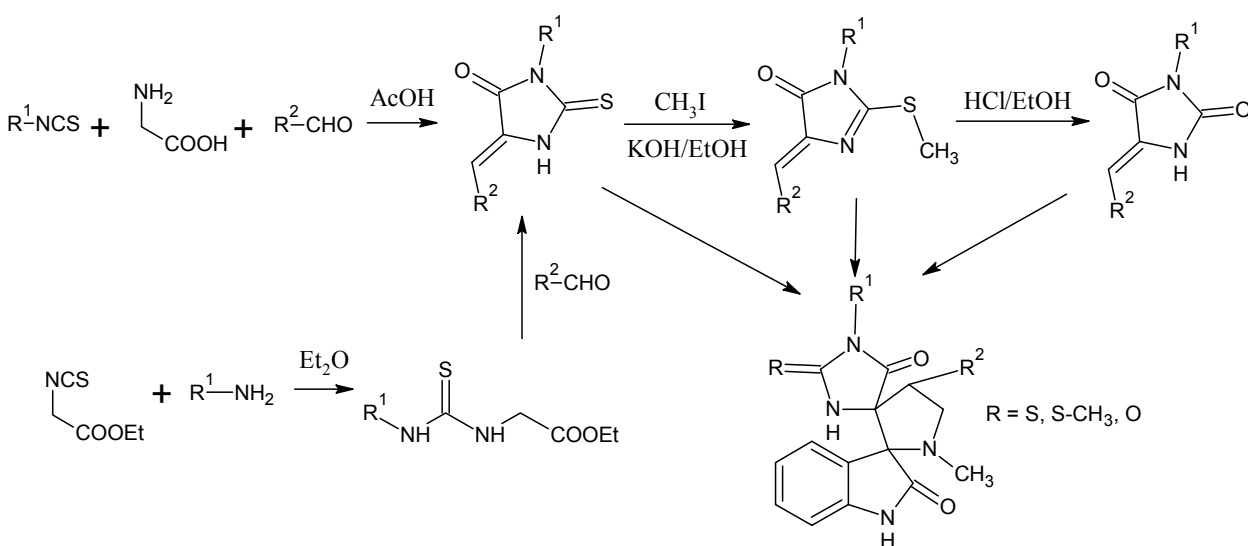
СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ ДИСПИРОИНДОЛИНОВ - ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ БЕЛОК-БЕЛКОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ P53-MDM2.

Барашкин А.А., Белоглазкина А.А., Кукушкин М.Е., Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Зык Н.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, стр. 1/3, Россия,

e-mail: aleksandr.barashkin@gmail.com

Белок MDM2 способен связывать генетический фактор p53, что может привести к образованию раковой клетки. В ранних исследованиях [1] обсуждается возможность создания эффективного препарата – ингибитора белок-белкового взаимодействия на основе спирооксидолонов. В данной работе разработан метод синтеза соединений-ингибиторов MDM2 на основе диспироиндолинонов. Приводится методика синтеза диспирозоединений исходя из коммерчески доступных реагентов, требуемые соединения получены с высоким выходом и не требуют особых методов очистки. Проведено исследование цитотоксичности полученных препаратов на клеточных линиях PC3, LNCap, HCT p53^(+,+) и HCT p53^(-, -).



Литература

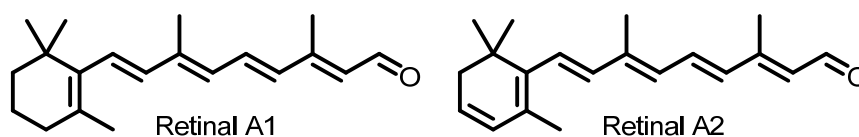
1. He J., Ouyang G., Yuan Z., Tong R., Shi J., Ouyang L.. A Facile Synthesis of Dispirooxindole Derivatives via a Three-Component 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction. *Molecules*, 2013, 18, 5142-5154

THE EFFECTIVE PROCEDURE FOR THE RETINOID ANALOGS Z-ISOMERS SYNTHESIS

N.E. Belikov, O.V. Demina, L.E. Petrovskaya, V.V. Chupin, A.Yu. Lukin, A.A. Khodonov

*N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, 4 Kosygina st., Moscow, Russia
e-mail: nikolay@belikov.me*

The determination of the exact structure of retinal derivatives in the chromophoric groups in retinal proteins is a complicated task, since possible retinal derivatives are present in the nanogram quantities, and the use of traditional identification methods is impossible. In our opinion, the comparison of retention time (t_R) values of the studied samples with t_R values of synthetic standards by analytical HPLC is the most suitable identification method for the retinal derivatives. However, the individual isomers preparation of retinal and its analogs as the standard samples is a highly sophisticated and labor-intensive task, because only few substances are commercially available. Therefore, the effective synthetic procedures for the preparation of retinal derivatives series as HPLC standards is required for such experiments, although their syntheses are quite complicated. All known synthetic routes could be divided into two groups: a) stereoselective synthesis of given retinoid isomers [1]; b) synthesis of the most available single isomer or isomer mixture followed by photo- or thermoisomerization and isolation of required isomers from the reaction mixture with preparative HPLC.



We studied HPLC separation process of natural retinal (A1) and its 3,4-didehydroderivative (A2) *Z*-isomers in the isocratic mode with use of single normal phase analytical HPLC column or a system of two such columns connected consistently. The photostationary *Z*-isomer mixtures were prepared by *all-E*-isomers photoisomerization in acetonitrile. The model mixtures for the separation were: 1) *all-E*-retinal and *all-E*-3,4-didehydroretinal mixture; 2) photostationary retinal *Z*-isomers mixture; 3) photostationary 3,4-didehydroretinal *Z*-isomers mixture. This method has been tested on retinal and 3,4-didehydroretinal model mixtures, and high reproducibility has been shown. The application of two sequentially connected columns was found to increase the difference in retention times of substances having similar chromatographic mobility and thus allows increasing the precision of HPLC peak correlation. The developed analytical protocol for the retinal derivatives structure determination by HPLC was successfully approved for the several visual pigments, bacteriorhodopsin, and tundra-rhodopsin [2].

This work was partly supported by RFBR Grant (project № 16-04-01264a).

References

- [1] Fomin M.A., Belikov N.E., Lukin A.Yu., Laptev A.V., Demina O.V., Khodonov A.A., Shvets V.I. Patent RF № 2417983. Publ. 10.05.2011. IPC C07C 403/14.
- [2] Belikov N., Yakovleva M., Feldman T., Demina O., Khodonov A., Lindström M., Donner K., Ostrovsky M. *PLoS ONE*, **2014**, 9(2), e88107.

СИНТЕЗ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ DBMBF₂

А.С. Белова^{1,2*}, Ю.Н. Кононевич¹, А.А. Анисимов¹,
О.И. Щеголихина¹, А.М. Музафаров^{1,3}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²Высший Химический Колледж РАН

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

*e-mail: belova.asya@gmail.com

Флуоресцентные красители на основе комплексов дифторида бора являются перспективными объектами для создания флуоресцентных материалов различного назначения на их основе. Исследование новых производных дибензоилметаната дифторида бора (DBMBF₂) с уникальными флуоресцентными свойствами является актуальной задачей в настоящее время.

Известно, что производные DBMBF₂ в растворах склонны к агрегации и образованию эксимеров в возбужденном состоянии. Такие эксимеры представляет особый интерес для материаловедения, в частности для органической электроники.

Одним из методов получения эксимерного свечения является фиксация флуорофоров в одной молекуле на близком расстоянии с возможностью внутримолекулярного π-π взаимодействия.

Удобными матрицами для получения эксимеров являются стереорегулярные циклические силоксаны, позволяющие расположить флуорофоры в одной плоскости, и таким образом способствовать π-π взаимодействию между флуорофорами и в возбужденном состоянии образовывать эксимеры.

Нами было получено тетрамерное производное DBMBF₂, в котором флуорофоры находятся в одной плоскости, и двенадцатизвенный циклический силоксан, в котором флуорофоры в плоскости чередуются с фенильными заместителями три через три. (Рис. 1).

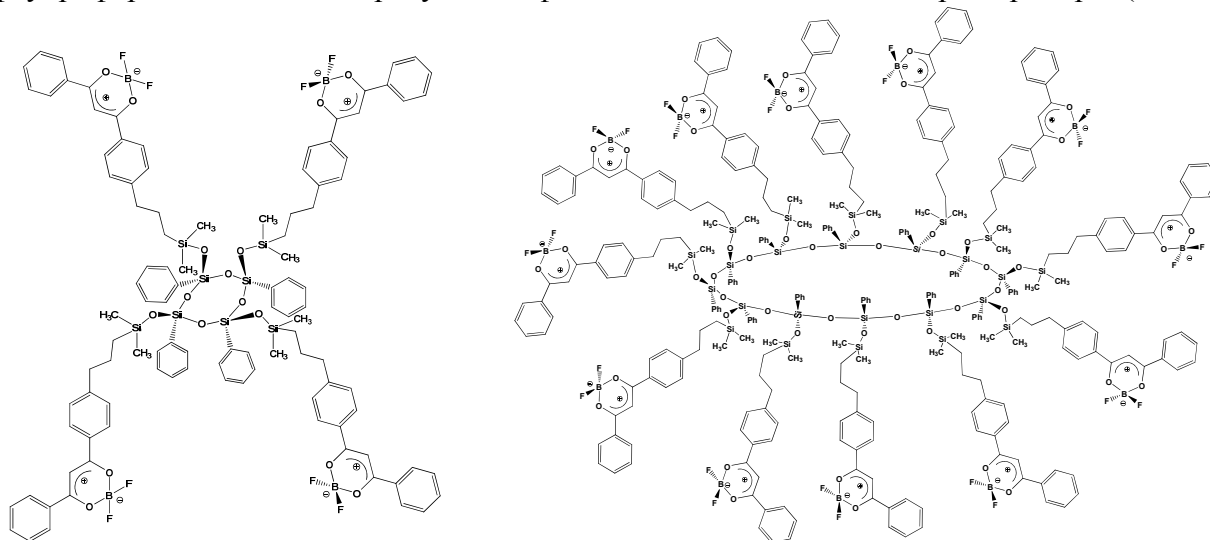


Рис. 1. Стереорегулярные DBMBF₂-содержащие циклосилоксаны

Строение полученных соединений подтверждено данными ¹H, ¹³C, ¹⁹F, ²⁹Si-ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI) и элементным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 15-13-00163).

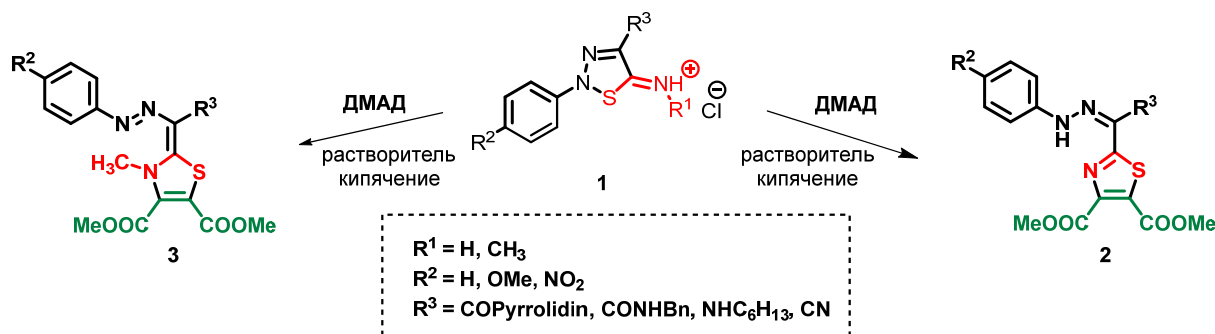
РЕАКЦИЯ 5-ИМИНО-1,2,3-ТИАДИАЗОЛОВ С ДИМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ АЦЕТИЛЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И УСЛОВИЙ

Береговская Ю.А., Овчинников А.И., Бельская Н.П.

ФГАОУ ВПО УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия, 620062
e-mail: yulechka.beregovskaya@mail.ru

Диметиловый эфир ацетилендикарбоновой кислоты (ДМАД) является хорошим циклизующим агентом, который используется для получения различных гетероциклических соединений [1,2].

Мы изучили реакцию ДМАД с 5-имино-1,2,3-тиадиазолами 1 в различных условиях и показали, что продуктами превращения являются тиазолы 2, 3. Структура полученных соединений 2, 3 показала, что наиболее вероятным механизмом превращения является 1,3-диполярное циклоприсоединение.



Литература

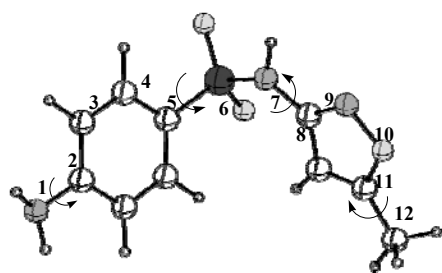
- [1] N. A. Danilkina, L. E. Mikhailov, and B. A. Ivin, *Zh. Org. Khim.*, **42**, 807 (2006). [*Russ. J. Org. Chem.*, **42**, 783 (2006).]
- [2] C.G., Zarganes-Tzitzikas, T., Stephanidou-Stephanatou, *J. Zh. Synthesis*, **46** (5), 537-585 (2014).

THE QUANTUMCHEMICAL STUDIES OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF SULFAMETHOXAZOLE IN COMPOSITION OF THE DRUG «BISEPTOL»

M.M. Biryukova, E.A. Genik, N.V. Zolotareva, D.R. Kemelbaeva, R.M. Khalilova
Astrakhan State University, Astrakhan, Russia
 e-mail: *biryukowamasha@yandex.ru, zoloto.chem@gmail.com*

«Biseptol» is a combined antimicrobial drug, which consists of sulfamethoxazole and trimethoprim in the ratio of 5:1. The biochemical activity of the drug is largely determined by the availability of the radical near the sulfonamide group $-\text{SO}_2\text{NH}-$ was found earlier. The information about the structure of sulfonamides, their conformational mobility for understanding of reactivity in the processes of a nucleophilic substitution occurring with of the break bonds $-\text{C}-\text{S}-\text{N}-$ [1], as well as participation of the molecules as the competitive antagonists against a number of enzyme systems are important.

We optimized the molecule of the sulfamethoxazole, calculated the partial atomic charges, forces, thermodynamic values, analyzed the configuration of molecular orbitals, in order to localize the reaction centers in the molecule which capable to participate in the competing reactions with inhibitor of secretion of pituitary hormones – melanostatin.



Calculations were completed for sulfamethoxazole by method of PM3 in the Hartree-Fock approximation. Also the hybrid functional B3LYP in the framework of functional theory of density is used. The polarization-split valence basis 6-31G* is used as basis set of atomic orbitals. The calculations are performed in the program GAMESS [2]. The atoms coordinates of molecule been received from the data bank Pubchem [3].

The potential energy surface several local minima, corresponding to the possible conformations of sulfamethoxazole were installed in the process of computing experiment. The received results do not contradict the information provided by authors in work [4] on the study of the sulfazin conformational mobility.

In the structure of sulfamethoxazole between the aromatic ring and the radical isoxazole are observed the most noticeable deformation changes torsion angles (of $52,0^\circ$ to $92,3^\circ$ for ${}^5\text{C}^6\text{S}^7\text{N}^8\text{C}$; of $37,5^\circ$ to $169,2^\circ$ for ${}^6\text{S}^7\text{N}^8\text{C}^9\text{N}$). We calculated that the most active centers of the nucleophilic attack are ${}^7\text{N}$ ($\Delta q = -0,57$ a.e.), ${}^{10}\text{O}$ ($\Delta q = -0,42$ a.e.), ${}^{20}\text{C}$ ($\Delta q = -0,27$ a.e.), ${}^2\text{C}$ ($\Delta q = -0,15$ a.e.), ${}^{15}\text{O}$, ${}^{16}\text{O}$ ($\Delta q = -0,14$ a.e.) and of the electrophilic attack ${}^6\text{S}$ ($\Delta q = 0,64$ a.e.). We are planning to investigate the competitive reaction between the sulfamethoxazole and the site Met-Glu-His-Phe-Arg-Trp-Gly melanostatin.

References

- [1] Giricheva N.I., Shkanova N.N., Ivanov S.N., Bardina A.V., Petrov V.M. Changing the structure of the molecules substituted aromatic sulfonamides during the transition «crystal – gas» // Quantum chemical calculations: The structure and reactivity of organic and inorganic molecules. – Ivanovo: *Ivanovo State University of Chemistry and Technology*, 2009. – pp. 31 – 36.
- [2] Electronic resource: <http://www.msg.ameslab.gov/>
- [3] Electronic resource: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- [4] Oganessian E.T., Tvorovskii D.E., Mutsueva S. Kh. Enzymic acetylation of xenobiotics: efficiency and side effects // *Bioorganic Chemistry*. vol. 25, № 8, 1999, pp. 603-610.

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF PROPYL-2,6-BIS(DIMETHOXYPHENYL)PIPERIDINE-4-ONES

O.T. Zhilkibaev¹, N.M. Bissenova¹

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

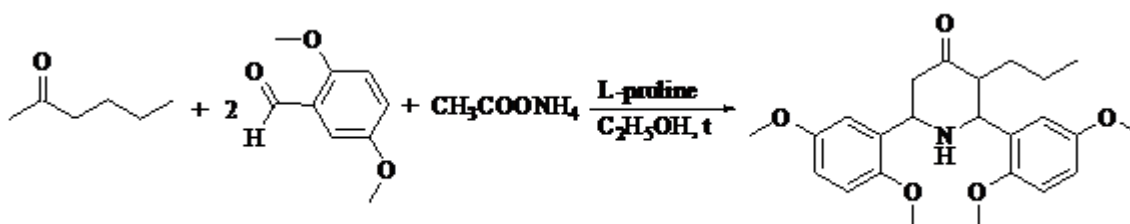
e-mail: *nurila.m@mail.ru*

Nitrogen-containing heterocycles are structural elements not only synthetic but also biological active substances, so this explains their variety and extensive of biological effects.

The important and interesting part of research of nitrogen-containing heterocycles – synthesis, conversation and biological activity of γ -piperidones. High pharmacological activity of γ -piperidones gives opportunity to use their as intermediates in synthesis of medical substances for instance opioid analgesics, antispasmodic agents, bactericidal, antifungal substances and herbicides.

Synthesis of 2,6-diarylpiperidin-4-ones contain following methods: one-pot synthesis from aldehyde, ketone and amines by method Mannich condensation, synthesis from divinylketones by cyclization with amines, (4+2) cyclization method, obtaining piperidones by formation chrome complex with initial aromatic benzaldehyde and etc.

The synthesis of 3-propyl-2,6-bis(2,5-dimethoxyphenyl)piperidine-4-ones is carried out by interaction of methylbutylketone, 2,5-dimethoxybenzaldehyde and ammonium acetate in the ratio 1:2:1, in boiling alcohol medium in the presence of *L*-Proline (20 mol %).



Therefore, for the first time were synthesized 3-propyl-2,6-bis(dimethoxyphenyl)piperidine-4-ones and their composition and spatial structure is identified by elemental analysis and IR and NMR methods respectively and we found that it is in conformation with equatorial substituents at C², C³ and C⁵ carbon atoms of the ring piperidines. It is also proved that in chemical transformations of 2,6-dimethylpiperidin-4-ones engages a functional carbonyl and amino groups and active methylene protons of the C³ and C⁵ carbon atoms of the ring piperidines.

For investigation of antibacterial properties of synthesized compounds water-soluble hydrochlorides are conveyed to Kazakh National Medical University named after S.D. Asfendiyarov.

РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО С-О СОЧЕТАНИЯ С УЧАСТИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ

О.В. Битюков, В.А. Виль, А.О. Терентьев

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
e-mail: bit-oleg@yandex.ru

Силикагель и материалы на его основе находят огромное применение в химической, строительной, пищевой и медицинской промышленности. Силикагель является одним из наиболее распространенных осушителей газов и жидкостей, адсорбентов для хроматографического анализа, подложек для реагентов и каталитических систем.

Силикагель нашел применение в качестве катализатора процессов окисления, галогенирования, нитрования, нуклеофильного замещения, конденсации и циклизации и в других процессах. В большинстве работ акцентируется значение кислотных Si-OH групп, отвечающих за каталитическую активность, однако понимание каталитических свойств силикагеля и нанесенных каталитических систем на его основе по-прежнему представляет актуальную фундаментальную проблему. Широта областей применения, высокая стабильность, низкая стоимость и токсичность делают силикагель перспективной основой для разработки гетерогенных каталитических систем, отвечающих современным требованиям зеленой химии.

В своих исследованиях мы продемонстрировали возможности использования силикагеля в роли подложки для солей меди (II) [1]. Такая система способна селективно катализировать пероксидирование β -дикетон и β -кетозэфиров **1** трет-бутилгидропероксидом в α -положение (Схема 1).

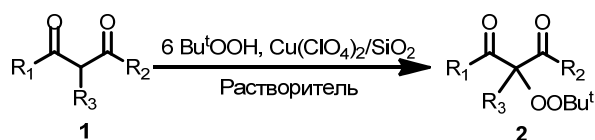


Схема 1.

Удалось раскрыть потенциал силикагеля в качестве катализатора окислительного С-О сочетания С-Н субстратов с диацил пероксидами (Схема 2).

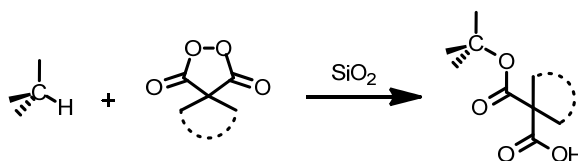


Схема 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-23-00150).

Литература

- [1] А. О. Терентьев, В. А. Виль, О. В. Битюков, Г. И. Никишин. Пероксидирование β -дикетон и β -кетозэфиров трет-бутилгидропероксидом в присутствии $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2/\text{SiO}_2$. Известия Академии наук. Серия химическая, 2014, № 11, 2461-2466.

СИНТЕЗ 2-(3-ПИРИДИЛ)-4-ГИДРОКСИ-6-ТРИФТОРМЕТИЛИНДОЛА ПОТЕНЦИАЛЬНОГО АНТИГРИБКОВОГО СРЕДСТВА.

Бобров Е.С.¹, Алексанян Д.Р.² Дутов М.Д.³, Кошелев В.Н.²

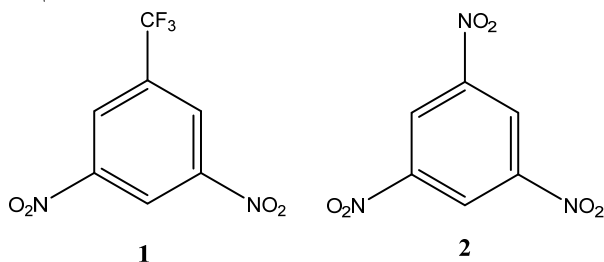
¹Российский Химико-технологический Университет им. Д.И.Менделеева.

²Российский Государственный Университет Нефти и Газа им. И.М.Губкина.

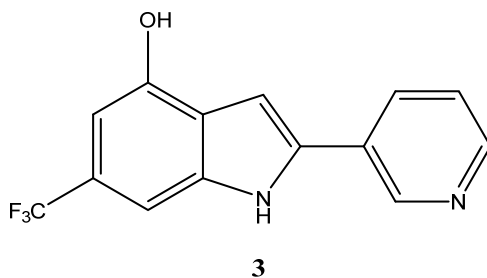
³Институт Органической Химии им. Н.Д.Зелинского РАН.

E-mail: egor8489@yandex.ru

Проблема утилизации взрывчатых веществ, накапливающихся вследствие демилитаризации, переоснащения армии и выхода из строя отслуживших свой срок боеприпасов до настоящего времени актуальна. Одним из перспективных путей утилизации полинитросоединений является синтез на их основе продуктов, имеющих потенциальное применение в промышленности, сельском хозяйстве или медицине. Ранее было показано, что 2-арил-4-гидроксииндолы обладают высокой фунгицидной активностью [1]. Данная работа, посвящённая синтезу 2-(3-пиридил)-4-гидрокси-6-трифторметилиндола, является частью исследований, направленных на изучение возможностей получения конденсированных гетероциклов на основе полинитросоединений ароматического ряда, обладающих потенциальной фунгицидной активностью. В качестве исходного вещества был использован 1-трифторметил-3,5-динитробензол (**1**), аналог 1,3,5-тринитробензола (**2**) — одного из требующих утилизации взрывчатых веществ.



В ходе работы на основе **1** и 1-(3-пиридил)-этан-1-она синтезирован 2-(3-пиридил)-4-гидрокси-6-трифторметилиндол (**3**), противогрибковая активность которого будет исследована в дальнейшем.



Литература

[1] Galina V. Kokurkina, Mikhail D. Dutov, Svyatoslav A. Shevelev, Sergey V. Popkov, Alexey V. Zakharov, Vladimir V. Poroikov. Synthesis, antifungal activity and QSAR study of 2-arylhydroxynitroindoles. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 4374-4382.

СИНТЕЗ И ФОТОЦИКЛИЗАЦИЯ ДИАРИЛЭТЕНОВ ИМИДАЗОЛЬНОГО РЯДА

Е.Ю. Булич¹, В.З. Ширинян², А.Г. Львов², А.В. Захаров², М.М. Краюшкин²

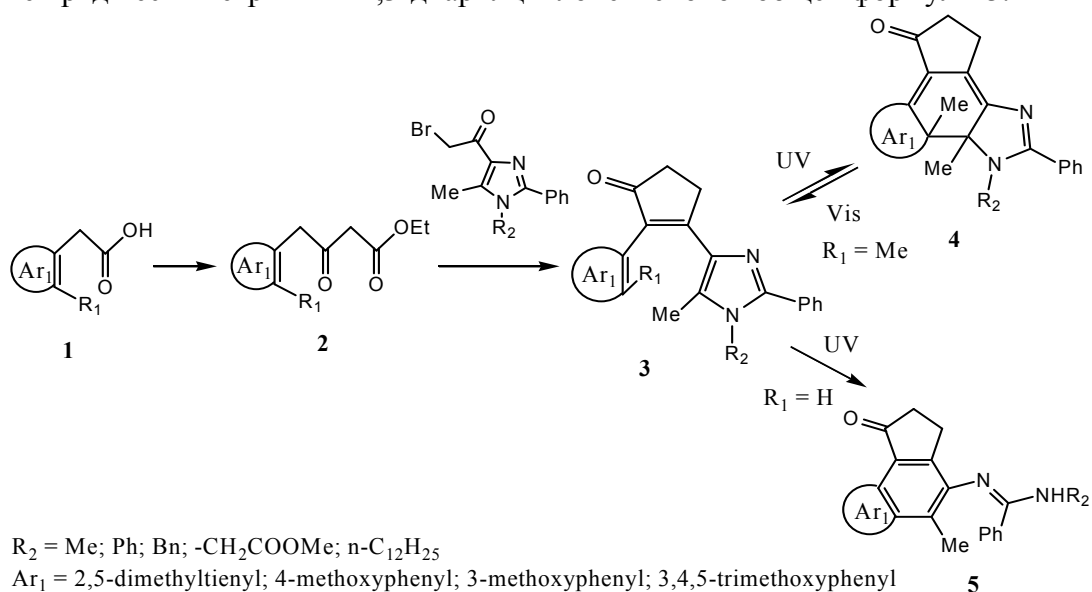
¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

e-mail: ekaterina.bulich@gmail.com

Органические фотохромы широко исследуются для создания высокотехнологичных материалов различного назначения. Среди них большой интерес представляют диарилэтенy благодаря цикличности и высокой термической стабильности фотоиндуцированной формы. Недавно в нашей лаборатории были разработаны первые фотохромные диарилэтенy циклопентенового ряда с азольными заместителями в качестве арильных остатков. Было найдено, что фотохромные свойства диарилэтенy сильно зависят от природы азольного остатка. В частности было показано, что введение имидазольного производного приводит к снижению термической стабильности.

Целью настоящей работы является синтез диарилэтенy имидазольного ряда и изучение их реакций фотоциклизации. Синтез диарилциклопентенонов имидазольного ряда включает реакцию получения кетозэфиров **2** с дальнейшим алкилированием их бромкетонами на основе производных имидазола и внутримолекулярной циклизацией. Был получен ряд несимметричных 2,3-диарилциклопентенонов общей формулы **3**.



В работе была изучена реакция фотоциклизации полученных диарилциклопентенонов, и было показано, что в зависимости от заместителя при реакционном центре диарилэтеновой молекулы (R_1) протекает либо реакция обратимой фотоизомеризации ($R_1 = \text{Me}$), либо реакция фотоперегруппировки ($R_1 = \text{H}$).

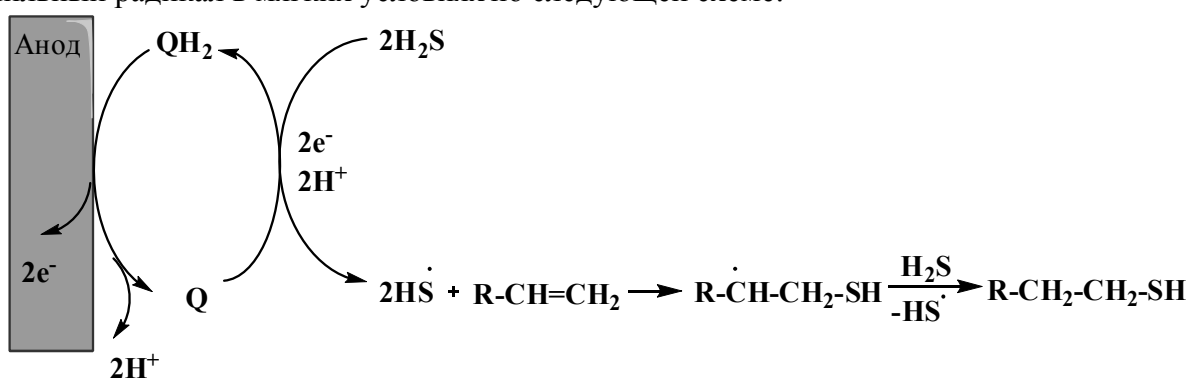
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-03-05546.

РЕДОКС-КАТАЛИЗАТОР QH₂/Q В РЕАКЦИЯХ СЕРОВОДОРОДА С АЛКЕНАМИ

Д.А. Бурмистрова, И.В. Смолянинов, Н.Т. Берберова

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
 e-mail: burmistrova.da@gmail.com

В работе предложено использование электрокатализатора – редокс-пары 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин/3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон (QH₂/Q) для окисления сероводорода и последующего его вовлечения в реакции с алкенами (гексен-1, гептен-1 и циклогексен) [1]. Использование данного электрокатализатора позволяет снизить анодное напряжение окисления H₂S в CH₂Cl₂ (Pt-анод; Ag/AgCl) на 0,42 В, а также генерировать тиильный радикал в мягких условиях по следующей схеме:



Реакция протекает по радикальному механизму и приводит к продуктам присоединения тиильного радикала. В реакционной среде образуются не только тиолы (RSH), но и дисульфиды (RSSR) (Таблица 1), выход которых обусловлен окислением тиолов, накапливающихся в растворе с увеличением времени электролиза.

Таблица 1 – Выход продуктов тиолирования алкенов в присутствии электрокатализатора QH₂/Q (t_{эл} = 120 мин)

Субстрат	Выход продуктов реакции, %		Соотношение RSSR/RSH
	RSH	RSSR	
Гексен-1	13,6	18,6	1,4
Гептен-1	5,8	9,5	1,6
Циклогексен-1	2,9	10	3,5

Выход сульфидов (RSSR) при тиолировании алкенов регулируется соотношением субстрата и H₂S. В результате электролиза (t = 120 мин), проведенного при избытке субстрата (гексена-1), помимо тиола (9,3 %) и дисульфида (14,3 %) фиксируется образование сульфида с выходом 7,1 %.

Литература

[1] Редокс-медиаторы окисления сероводорода в реакциях с циклоалканами / Н.Т.Берберова, Е.В. Шинкарь, И.В. Смолянинов, К.П. Пащенко // Доклады Академии наук. – 2015. - Т. 465. - №6. — С. 683.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №14-13-00967).

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ДИИНОВ

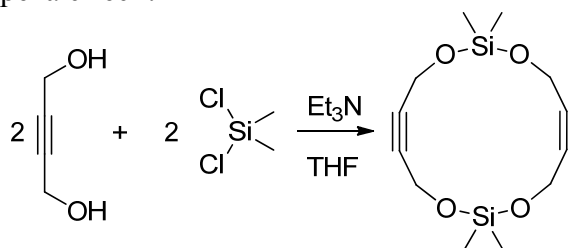
Д.С. Бурый, А.С. Левашов

Кубанский государственный университет, факультет химии
и высоких технологий, Краснодар, Россия
e-mail: buryu.ds@gmail.com

Циклические алкины и, в частности, диины представляют большой интерес ввиду их высокой активности в реакциях, сопровождающихся раскрытием тройной связи. Данные соединения легко вступают в реакции [2+2]-циклоприсоединения [1], а также склонны к сополимеризации с изоцианатами под действием металлокомплексных катализаторов [2].

Синтез макроциклических кремнийсодержащих диinov был описан в работе [3]. Данная методика предполагает трехстадийный синтез: на первой стадии проводят реакцию диорганилдихлорсилана с 2-алкин-1-олом, затем полученный диин металлируют бутиллитием и вводят во взаимодействие с 2 молями кетона, и на последней стадии осуществляют циклизацию с еще одним молекул диорганилдихлорсилана.

Нами был синтезирован 2,2,9,9-тетраметил-1,3,8,10-тетраокса-2,9-дисилатетрадека-5,12-диин из бутин-2-диола-1,4 и диметилдихлорсилана (ДМДХС) в одну стадию. Для этого к раствору триэтиламина в ТГФ одновременно прибавляли растворы бутиндиола и ДМДХС, не допуская перегрева смеси.



Продукта циклизации 1:1, содержащего семичленный цикл, в реакционной смеси обнаружено не было. Целевой кристаллический продукт был выделен с выходом 80.6%, структура подтверждена методом масс-спектрокопии.

Литература

- [1] Haberhauer G., Rominger F., Gleiter R. Threefold and Fourfold [2+ 2] Cycloadditions of Cyclic Diynes as a Consequence of Steric Effects: En Route to Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3376–3377.
- [2] Tsuda T., Hokazono H. New Synthesis of Soluble Ladder Polymers by Nickel (0) - Catalyzed Cycloaddition Copolymerization of Cyclic Diynes. *Macromolecules* **1993**, 26, 5528–5529.
- [3] Schaefer C., Gleiter R., Rominger F. Sterically Hindered Cyclic Diynes - Syntheses and Structures. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3051–3059.

СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.Н. Валяева, Р.С. Бегунов, С.А. Пирогова

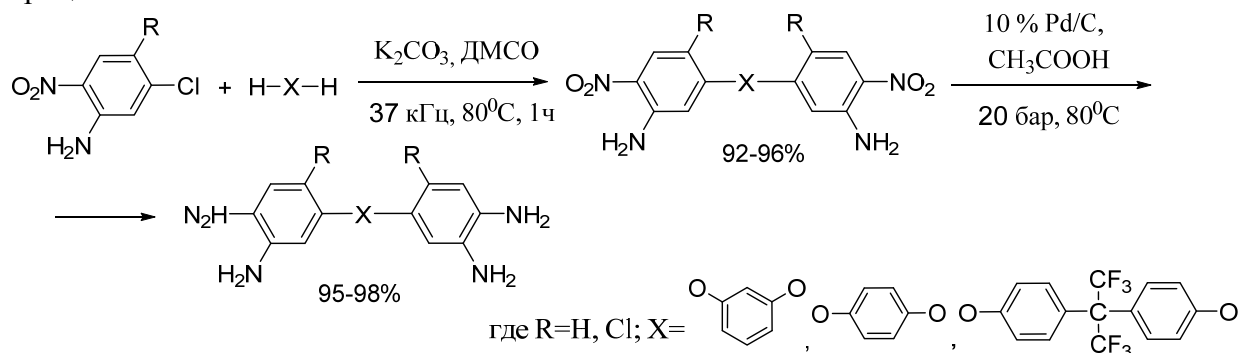
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия
e-mail: sud-asya@yandex.ru

В настоящее время наиболее существенные успехи достигнуты в создании твердополимерных электролитов для топливных элементов на основе тонких полимерных мембран. Широкий диапазон вырабатываемой мощности и рабочих температур, а также экологическая безопасность последних послужили причиной их широкого распространения в генераторах стационарных и мобильных установок для различных приложений.

В качестве современных материалов для создания полимерных электролитов используются комплексы термостойких полимеров с сильными неорганическими кислотами, способных эффективно проводить протоны при температурах свыше 100°C в отсутствие воды. В этом плане наиболее перспективными являются работы по разработке и созданию протонпроводящих мембран на основе комплексов полибензимидазолов (**ПБИ**) с H_3PO_4 .

Нами были проведены исследования по созданию эффективного способа синтеза высокочистых ароматических тетрааминов - новых мономеров для **ПБИ**. Синтез соединений осуществляли в 2 стадии по схеме. В качестве субстрата использовались 2-нитро-5-хлоранилин и его замещенные производные. Их взаимодействие с различными ароматическими бисфенолами в реакции S_NAr приводило к образованию полиядерных *орто*-нитроаминов. Данная стадия является наиболее проблемной, и требует использования очень жестких условий и длительного времени осуществления реакции, что может способствовать образованию побочных продуктов, снижению выхода и чистоты получаемых мономеров. Поэтому, нами была использована ультразвуковая активация процесса S_NAr , что позволило значительно сократить время синтеза и повысить выход, а также чистоту получаемых продуктов.

Восстановление *бис*-нитроаминоаренов проводили в условиях гетерогенного катализа с использованием реактора проточного гидрирования. Были подобраны условия проведения каталитического гидрирования: катализатор, давление и температура процесса.



Полученные ароматические тетраамины были использованы для получения **ПБИ**, данные полимеры демонстрировали высокие термомеханические характеристики и могут быть перспективными кандидатами для протонпроводящих мембран высокотемпературных топливных элементов.

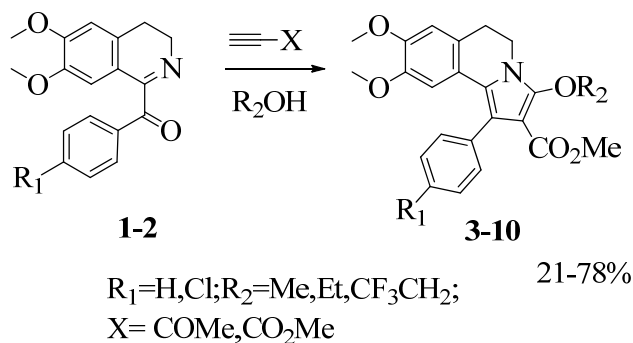
Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-3839.2015.3.

СИНТЕЗ ПИРРОЛО[2,1-*a*]ИЗОХИНОЛИНОВ С ПОМОЩЬЮ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИИ

А.Е. Варганова, Т.Н. Борисова, М.Д. Матвеева
 Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
 e-mail: *dubovaya3493@mail.ru*

Пирроло[2,1-*a*]изохинолины - гетероциклические системы, встречающиеся во многих природных соединениях. Близкую структуру к пирролоизохинолинам имеет класс алкалоидов *lamellarin*. Они обладают разнообразными биологическими свойствами. Например, *lamellarin D* ингибирует топоизомеразы [1].

В данной работе был разработан новый подход к синтезу пирроло[2,1-*a*]изохинолинов, основанный на взаимодействии метилпропиолата по фрагменту иминокетона в 1-ароил-3,4-дигидроизохинолинах **1-2**. Реакция проходит в спиртах и является трехкомпонентной. В качестве спиртов были использованы метанол, этанол и 2,2,2-трифторэтанол.



Реакция 3,4-дигидроизохинолинов **1-2** с алкином проходит при кипячении в течение 5-7 дней. Наличие электронодонорных заместителей в ароильном фрагменте, которые увеличивают электронную плотность на атоме азота, оказывает благоприятное влияние на ход реакции. Isoхинолин **1** реагирует медленнее и со значительным осмолением.

Строение пирроло[2,1-*a*]изохинолинов **3-10** установлено комплексом спектральных данных.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-33-20187)

Литература

[1]. D. Pla, A. Marchal, C.A. Olsen, F. Albericio, M. Ivarez. Modular Total Synthesis of Lamellarin D. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 8231-8234.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ К НИТРОЗАМЕЩЕННЫМ ИЗОКСАЗОЛАМ

Д.А. Василенко, К.С. Садовников, Е.Б. Аверина, Т.С. Кузнецова, Н.С. Зефилов.

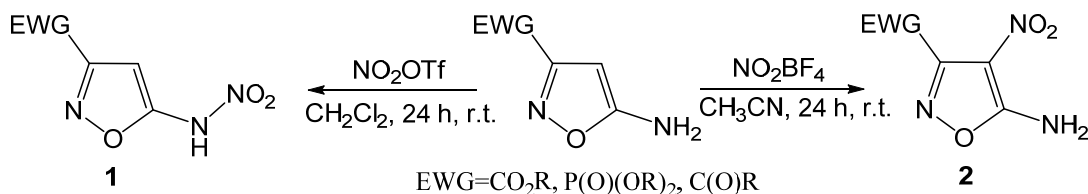
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: VDA-GA@yandex.ru

Разработка оригинальных синтетических подходов к различным производным изоксазолов представляет значительный интерес, поскольку известно, что фрагмент изоксазола присутствует в ряде коммерчески доступных лекарственных препаратов, таких как эдонентан (сосудорасширяющее средство), сульфизоксазол (антибиотик), изокарбоксазид (антидепрессант), вальдекоксиб (анальгетик), лефлуномид (противоревматический препарат) и др. Наличие нескольких функциональных групп в изоксазольном цикле облегчает введение в молекулу необходимых заместителей и фармакофорных фрагментов и позволяет осуществлять целевой синтез соединений заданной структуры из доступных реагентов.

Недавно в нашей лаборатории был разработан общий препаративный метод синтеза 5-нитро- и 5-аминоизоксазолов, содержащих дополнительную функциональную группу в 3-положении гетероцикла [1]. В настоящей работе производные изоксазолов были изучены в реакциях нитрования с целью введения нитрогруппы в 4-положение гетероцикла. В ходе изучения различных нитрующих реагентов было найдено, что 5-аминоизоксазолы под действием трифлата нитрония образуют 5-(нитроамино)замещенные гетероциклы **1**, а при использовании в качестве нитрующего реагента борфторида нитрония образуются 4-нитроизоксазолы **2** с сохранением незамещенной аминогруппы.



Было также показано, что при обработке 5-аминоизоксазолов церий аммоний нитратом в уксусном ангидриде происходит одновременное ацилирование аминогруппы и нитрование 4-положения изоксазольного цикла.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-00469-а) и Президиума РАН (Программа 8П)

Литература

- [1] (a) Volkova Y.A., Averina E.B., Grishin Yu.K., Bruheim P., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *J. Org. Chem.*, **2010**, 75 (9), 3047-3052; (b) Averina E.B., Volkova Y.A., Samoilichenko Y.V., Grishin Y.K., Rybakov V.B., Kutateladze A.G., Elyashberg M.E., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *Tetrahedron Lett.*, **2012**, 53 (12), 1472-1475. (c) Averina E.B., Vasilenko D.A., Samoilichenko Y.V., Grishin Y.K., Rybakov V.B., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *Synthesis* **2014**, 46 (8), 1107-1113.

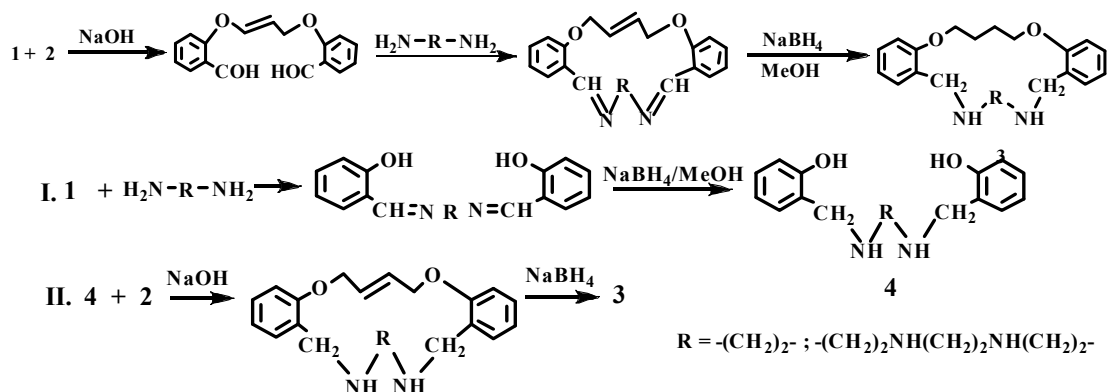
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ДИАЗАКРАУН ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА С ДИАМИНАМИ

Л. З. Везирова, У.А. Гасанова, З.О. Гахраманова

Научно-исследовательский Институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», Баку, Азербайджан
e-mail: vazirova.leyla@gmail.com

Нами были синтезированы новые диазакраун эфиры реакцией макроциклизации салицилового альдегида (1) с 1,4-дибромбутеном-2 (2) с образованием 1,4-бис(2-формилфенокси)-бутен-2, который при дальнейшей конденсации с диамино соединениями и последующим восстановлением соответствующих производных бис-имины тетрагидроборатом натрия, приводило к образованию диазакраун эфиров.

Альтернативный синтез был проведен также двухстадийным способом, включающим на первой стадии - конденсацию салицилового альдегида с соответствующими диаминами, с последующим восстановлением производных бис-имины натрия тетрагидроборатом. Вторая стадия синтеза представляла собой реакцию замыкания кольца соответствующего производного с 1,4-дибромбутеном-2 (4), приводящее к образованию диазакраун эфира [1].



Было выявлено, что при проведении реакции макроциклизации в трехкомпонентной системе в одну стадию, наблюдался более высокий выход (30-35%), тогда как, альтернативный двухстадийный синтез был отмечен меньшим выходом целевого продукта (20-25%). Полученные диазакраун соединения были тестированы на наличие антимикробной активности в отношении Грам отрицательных *Klebsiella* spp., *Enterobacteriaceae* и Грам положительных *Staphylococcus Aureus*. Было выявлено, что диазакраун эфиры проявляют значительный антимикробный эффект в отношении *Klebsiella* spp., тогда как в отношении *Staphylococcus Aureus* эффект был значительно менее выраженным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант ЕИФ № 2013-9 (15) 46/18/1).

Литература

[1] U. Hasanova, M. Ramazanov, A. Maharramov, Z. Gakhramanova, S. Hajiyeva, Q. Eyvazova, L. Vezirova, F. Hajiyeva, M. Hasanova, N. Guliyeva. Synthesis of Macrocycle (MC) – Mimics the Properties of Natural Siderophores and Preparation the Nanostructures on the Basis of MC and Magnetite Nanoparticles. *Chemical Engineering Transactions* **2016**, vol. 47.

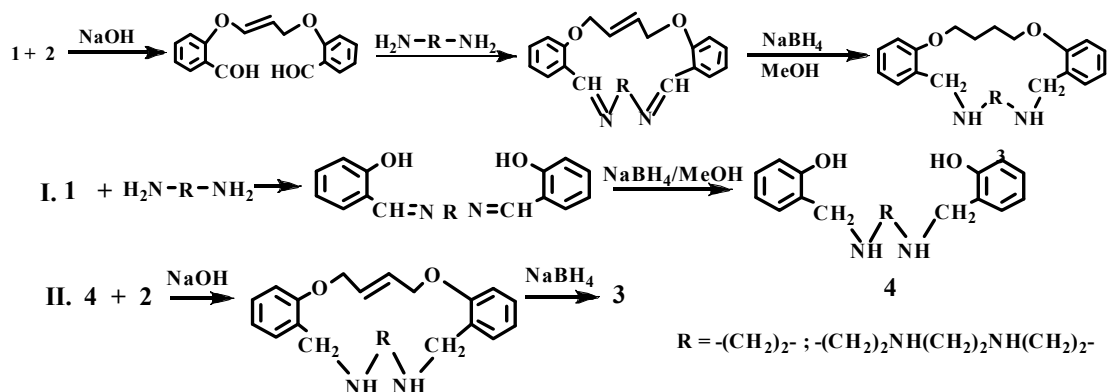
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ДИАЗАКРАУН ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА С ДИАМИНАМИ

Л.З. Везирова, У.А. Гасанова, З.О. Гахраманова

Научно-исследовательский Институт «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», Баку, Азербайджан
e-mail: vazirova.leyla@gmail.com

Нами были синтезированы новые диазакраун эфиры реакцией макроциклизации салицилового альдегида (1) с 1,4-дибромбутеном-2 (2) с образованием 1,4-бис(2-формилфенокси)-бутен-2, который при дальнейшей конденсации с диамино соединениями и последующим восстановлением соответствующих производных бис-имины тетрагидроборатом натрия, приводило к образованию диазакраун эфиров.

Альтернативный синтез был проведен также двухстадийным способом, включающим на первой стадии - конденсацию салицилового альдегида с соответствующими диаминами, с последующим восстановлением производных бис-имины натрия тетрагидроборатом. Вторая стадия синтеза представляла собой реакцию замыкания кольца соответствующего производного с 1,4-дибромбутеном-2 (4), приводящее к образованию диазакраун эфира [1].



Было выявлено, что при проведении реакции макроциклизации в трехкомпонентной системе в одну стадию, наблюдался более высокий выход (30-35%), тогда как, альтернативный двухстадийный синтез был отмечен меньшим выходом целевого продукта (20-25%). Полученные диазакраун соединения были тестированы на наличие антимикробной активности в отношении Грам отрицательных *Klebsiella* spp., *Enterobacteriaceae* и Грам положительных *Staphylococcus Aureus*. Было выявлено, что диазакраун эфиры проявляют значительный антимикробный эффект в отношении *Klebsiella* spp., тогда как в отношении *Staphylococcus Aureus* эффект был значительно менее выраженным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант ЕИФ № 2013-9 (15) 46/18/1).

Литература

[1] U. Hasanova, M. Ramazanov, A. Maharramov, Z. Gakhramanova, S. Hajiyeva, Q. Eyvazova, L. Vezirova, F. Hajiyeva, M. Hasanova, N. Guliyeva. Synthesis of Macrocycle (MC) – Mimics the Properties of Natural Siderophores and Preparation the Nanostructures on the Basis of MC and Magnetite Nanoparticles. *Chemical Engineering Transactions* **2016**, vol. 47.

ИК ИНДЕНТИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

К.А. Веселова, С.Д. Хижняк, В.М. Никольский.

Тверской государственной университет, Тверь, Россия

e-mail: Ksenko_3425@mail.ru

Особенности структуры оптических изомеров аминокислот обуславливают их роль в живом организме и являются определяющим фактором их функциональности в биологических процессах [1].

В связи с этим актуальными являются пути установления индивидуальности изомеров. При анализе органических соединений широко используются спектральные исследования в ИК области для установления и подтверждения строения молекул веществ. ИК спектроскопия позволяет также определить конфигурацию и конформацию молекул.

В основном для целей идентификации служит область «отпечатков пальцев» (от 650 см^{-1}) и более высоких частот (до 3800 см^{-1}). Подлинность соединений определяется путем эмпирического сравнения ИК спектров исследуемых соединений. Наличие функциональных групп в молекулах устанавливается по характерному поглощению в определенной области спектра. С помощью ИК спектров нами предпринята попытка различить D- и L- изомеры глутаминовой кислоты.

При сравнении ИК спектров порошкообразных L-глутаминовой кислоты и D,L – глутаминовой кислоты фирмы «Reanal» (Венгрия) было установлено, что в твердом состоянии они имеют бетаиновую структуру. Это подтверждается полосой поглощения, присутствующей в спектрах обоих изомеров при 1615 см^{-1} . Более выраженная полоса поглощения при 1376 см^{-1} у L-изомера подчеркивает наличие цвиттер-иона $^+\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{COO}^-$ способного образовывать водородные связи. Наличие полосы поглощения при 1710 см^{-1} [2] и двух полос поглощения при 3468 см^{-1} и 3572 см^{-1} в D-изомере свидетельствуют о том, что в его составе присутствует первичная аминогруппа и карбоксильная группа в недиссоциированной форме, тогда как у L-изомера указанные полосы поглощения исчезают. Это может быть в том случае, когда образуется замкнутый цикл за счет ионизированной α -карбоксильной группы и протонированной аминогруппы за счет образования внутримолекулярных водородных связей через молекулы воды [3].

Литература

[1] O. Yamauchi, A. Odani, M. Takani // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2002, 3411

[2] Н.Д. Митрофанова. Исследование процесса комплексообразования редкоземельных элементов с нитрилтриуксусной кислотой. Автореф. канд. хим. наук, МГУ, 1966, 5-7.

[3] В.П. Храмов. Комплексоны редкоземельных элементов. Изд. Саратовского университета. 1974, 27-31.

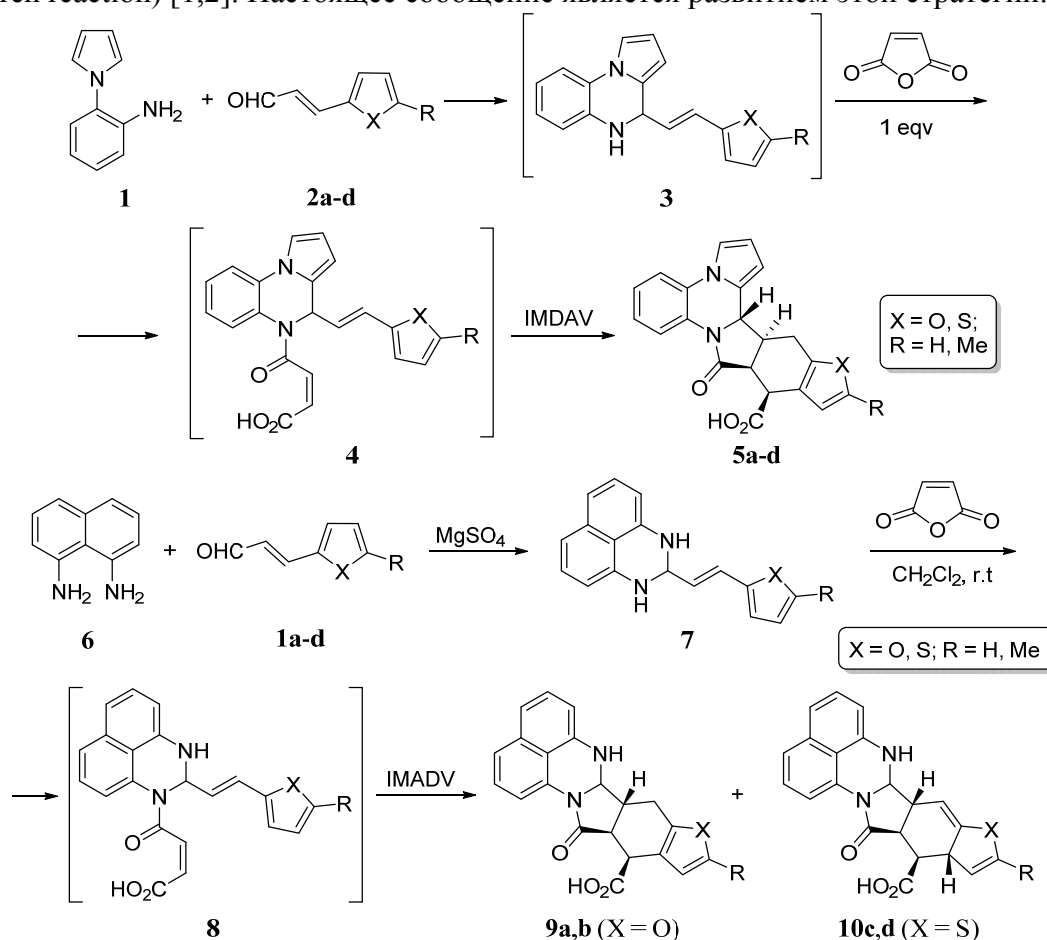
2-ФУРИЛ(ТИЕНИЛ)ВИНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ХИНОКСАЛИНЫ И ПЕРИМИДИНЫ В РЕАКЦИИ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

А. А. Воронов, Ф. И. Зубков, Д. Н. Лисовая

РУДН, Москва, Россия

E-mail: alexwein07@gmail.com; fzubkov@sci.pfu.edu.ru

В прошлом году нашей группой предложен новый эффективный подход к бензоконденсированным изоиндолам, основанный на тандемной реакции ацилирования / [4+2]-циклоприсоединения ангидридов α,β -непредельных кислот с 3-арил(гетарил)аллиламинами – IMDAV реакция (от *англ.* IntraMolecular Diels–Alder Vinylaren reaction) [1,2]. Настоящее сообщение является развитием этой стратегии.



IMDAV реакция протекает через первоначальное ацилирование атома азота в соединениях **3**, **7** с последующим внутримолекулярным [4+2]-циклоприсоединением малеинамидного диенофила к виниларильному диеновому фрагменту в амидах **4**, **8**. Следует отметить, что в случае с перимидами **7** только для аддуктов, содержащих фурановые кольца (X = O), реакция сопровождается последующим спонтанным 1,3-сдвигом протона и восстановлением ароматичности фуранового кольца, приводя к 7H-фуро[3',2':5,6]изоиндоло[2,1-a]перимидин-12-карбоновым кислотам **9a,b**. В случае X = S, реакция останавливается на стадии образования аддуктов **10c,d**.

Литература

- [1] Horak, U. I.; Lytvyn, R. Z.; Homza, Y. V. *et al. Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4499-4501.
 [2] Zubkov, F. I.; Zaytsev, V. P. *et al. Tetrahedron* **2016**, *72*, doi: 10.1016/j.tet.2016.03.023

2H-БЕНЗИМИДАЗОЛ 1,3-ДИОКСИДЫ. СИНТЕЗ И ФОТОХРОМИЗМ

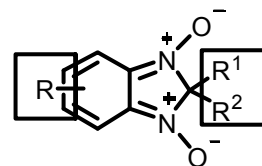
Гаврилов Н.В.,¹ Чугунова Е.А.,² Самсонов В.А.,³ Акылбеков Н.И.,¹ Бурилов А.Р.²

¹Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия

²ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия

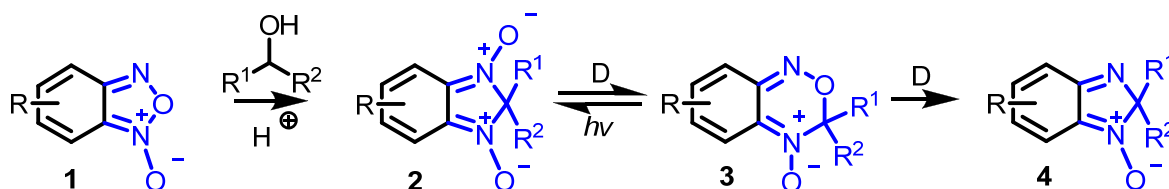
³Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук Российская федерация, Новосибирск, Россия
e-mail: beemir@ya.ru

Бензо[1,2-с][1,2,5]оксадиазол *N*-оксиды и их производные не только зарекомендовали себя как биологически активные вещества различного спектра действия, но и привлекают внимание как предшественники для синтеза целого ряда гетероциклических соединений. В результате проведенных реакций бензо[1,2-с][1,2,5]оксадиазол *N*-оксидов **1** со спиртами в серной или хлорной кислотах были получены новые 2*H*-бензимидазол-1,3-диоксиды **2**, строение которых зависит от строения применяемого в реакции спирта. Найдено, что при взаимодействии бензо[1,2-с][1,2,5]оксадиазол *N*-оксидов, имеющих электроноакцепторные заместители, также гладко образуются 2*H*-бензимидазол-1,3-диоксиды. Способ позволяет получать широкий ряд этих производных и хорошо дополняет известный метод синтеза этих соединений исходя из нитроалканов [1].



Нами было обнаружено, что если в реакции возможно образование нескольких карбокатионов, то образуется смесь продуктов. Также впервые были изучены реакции нуклеофильного присоединения и замещения различных 2*H*-бензимидазол-1,3-диоксидов.

Для полученных производных 2*H*-бензимидазол-1,3-диоксидов **2** было изучено явление фотохромизма под действием света и тепла. Показано, что 2*H*-бензимидазол-1,3-диоксиды при нагревании изомеризируются в 3*H*-[2,1,4]бензоксадиазин-4-оксиды **3** и при продолжительном нагревании теряют один атом кислорода, давая моно-*N*-оксиды 2*H*-бензимидазола **4**, которые являются конечными продуктами термической реакции при умеренной температуре. Наличие электроноакцепторных заместителей повышает устойчивость бензоксадиазинов. На свету полученные бензоксадиазины **3** очень неустойчивы и легко изомеризируются в исходные 2*H*-бензимидазол-1,3-диоксиды **2**.



Работа выполнена при финансовой поддержке президента РФ (грант МК-4838.2016.3) и РФФИ (грант 15-43-02088).

Литература

[1] D.W.S. Latham, O. Meth-Cohn, H. Suschitzky, J. A. L. Herbert *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions, I*. 1977, 470-478.

СИНТЕЗ НОВЫХ 3-НИТРО-10Н-ПИРИДО[1,4]БЕНЗОАЗИНОВ

А.О. Герасева, М.А. Бастраков, А.М. Старосотников

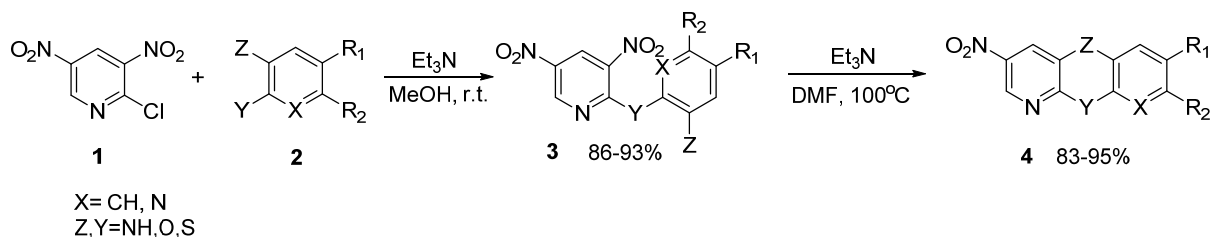
Институт Органической Химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

e-mail: b_max82@mail.ru

Данная работа является частью исследований по применению доступных (гет)ароматических нитросоединений в качестве прекурсоров для разнообразных конденсированных гетеросистем с использованием разностороннего синтетического потенциала ароматической нитрогруппы.

Настоящая работа посвящена изучению реакций 2-хлор-3,5-динитропиридина с различными соединениями, содержащими два нуклеофильных центра (например, орто-аминофенолами, орто-аминотиофенолами, орто-диаминами и т.д.). Такого рода взаимодействия могут привести к образованию нитросодержащих азабензоазинов (азафеноксазинов, азафенотиазинов и т.д.). Хорошо известно, что многие представители из указанных классов соединений проявляют высокую биологическую активность и широко применяются в качестве терапевтических средств. [1-4]. В связи с этим представляется актуальной задача по разработке методов синтеза новых поликонденсированных пиридинов с различными функциональными заместителями.

Нами найдено, что при взаимодействии 2-хлор-3,5-динитропиридина **1** с соответствующим бинуклеофилом **2** (о-аминотиофенолы, о-аминофенолы и т.д.) в присутствии триэтиламина в метаноле происходит замещение атома хлора с образованием соединений **3**.



При нагревании **3** в DMF в присутствии основания происходит внутримолекулярная циклизация за счет нуклеофильного замещения *орто*-нитрогруппы, что приводит к трициклам **4**.

Таким образом, на основе 2-хлор-3,5-динитропиридина нами разработан метод синтеза новых 3-нитро-10Н-пиридо [1,4]бензоазинов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых (грант МК-3450.2015.3).

Литература

- [1] Z. Tu, R. Mach, L. Yu, P. Kotzbauer, US Patent US 2013/0315825 A1, **2013**.
- [2] A. Sun, Th. Ganesh, J. Min, Ph. Thepchatry, Y. Du, J. P. Snyder, D.C. Liotta, US Patent US 2009/059658 A2, **2010**.
- [3] A.B. Hendrich, K. Stanczak, M. Komorowska, N. Motohashi, M. Kawase, K. Michalak, Bioorg. Med. Chem., **2006**, 14, 5948.
- [4] В.Г. Граник «Основы медицинской химии», Москва, изд. «Новая Волна», **2006**

БИЯДЕРНОЕ КООРДИНАЦИОННОЕ СОЕДИНЕНИЕ Cu(II),(I) НА ОСНОВЕ 2-ТИОКСО-ТЕТРАГИДРО-4Н-ИМИДАЗОЛ-4-ОНА: МОДИФИКАЦИЯ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ К ОПУХОЛЕВЫМ ТКАНЯМ

Д.А. Гук, В.М. Малинников, О.О. Красновская, А.Г. Мажуга, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра органической химии,
Москва, Россия*

e-mail: dmh200949@gmail.com

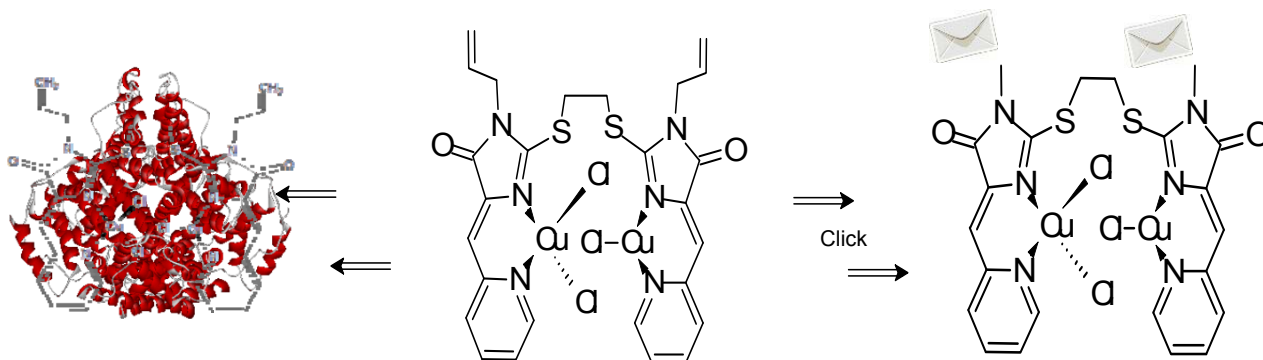
Токсичность терапевтических агентов при терапии злокачественных новообразований является одной из важнейших проблем современной медицины. В настоящее время первостепенной задачей медицинской химии является поиск путей снижения токсичности уже известных препаратов, а также дизайн новых молекул, обладающих высокой селективностью к опухолевым клеткам по отношению к здоровым тканям. Один из перспективных путей снижения общей токсичности противоопухолевых препаратов – это введение в молекулу фрагмента, отвечающего за направленную доставку терапевтического агента к опухолевым клеткам.

Также, большое число публикаций посвящено исследованиям по использованию человеческого сывороточного альбумина как средства доставки лекарств к воспаленным и опухолевым тканям.

Ранее в нашей лаборатории было получено координационное соединение Cu(II), (I) на основе 2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она, обладающее противоопухолевой активностью *In vitro* и *In vivo*. Для снижения общей токсичности препарата было предложено модифицировать структуру, путем введения векторного фрагмента, отвечающего за направленную доставку к опухолевым клеткам. Также, было предложено исследовать способность координационного соединения связываться с белком-переносчиком альбумином.

Для модификации соединения – лидера были синтезированы его азидсодержащие аналоги, и введены в click – реакции с различными векторными фрагментами. Были получены конъюгаты, содержащие фрагменты биотина и углеводов.

Также, была показана способность координационного соединения образовывать устойчивые комплексы БСА, что открывает путь к получению селективных высокомолекулярных конъюгатов.



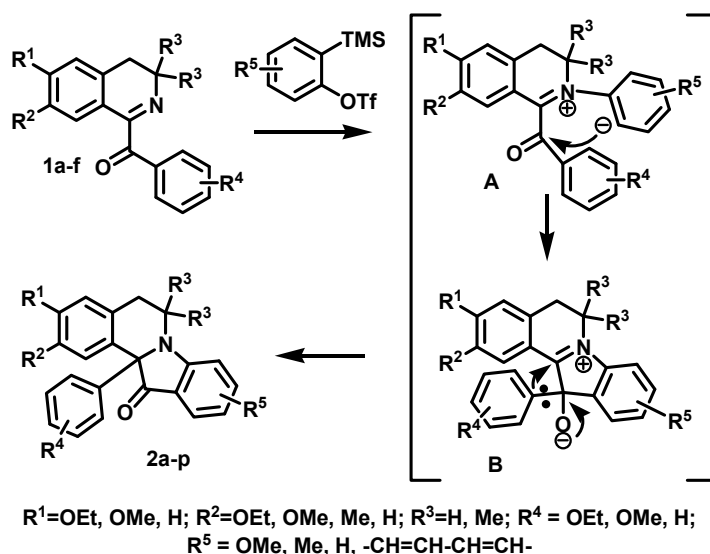
СИНТЕЗ ИНДОКСИЛИЗОХИНОЛИНОВ ПОСРЕДСТВОМ АРИН-ИНДУЦИРУЕМОЙ ДОМИНО-РЕАКЦИИ

Н.И. Гуранова¹, Т.Н. Борисова¹, А.В. Варламов¹

¹Российский университет дружбы народов, 117198, ул. Миклухо-Маклая, д.6, Москва, Россия
e-mail: nansynight@yandex.ru

Реакционноспособные интермедиаты, такие как радикалы, нитрены, карбены и другие находят широкое применение в органической химии. В последнее десятилетие арины – чрезвычайно реакционноспособные интермедиаты – превратились из объекта чисто теоретического интереса в реагент для создания сложных гетероциклов [1]. Реакции нуклеофильного присоединения к аринам часто используют в синтезе алкалоидов и биологически активных соединений.

Нами был предложен эффективный метод синтеза индоло[2,1-*a*]изохинолинонов **2a-p** из 1-арилоксизамещённых 3,4-дигидроизохинолинов **1a-f** посредством элегантной домино-реакции, включающей в себя последовательность присоединения по Михаэлю/миграцию арил-аниона.



Полученные новые 12*a*-арилзамещённые индоксилизохинолины **2a-p** проявляют флуоресцентные свойства и характеризуются сдвигом в зелёную область спектра. Соединения обладают умеренным квантовым выходом [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-00311).

Литература

- [1] A. V. Dubrovskiy, N. A. Markina, R. C. Larock, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 191-218.
 [2] A. Bhunia, S. R. Yetra; A. T. Biju, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3140-3152.
 [3] A. V. Varlamov, N. I. Guranova, R. A. Novikov, V. V. Ilyushenkova, V. N. Khrustalev, N. S. Baleeva, T. N. Borisova, L. G. Voskressensky, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 12642-12646.

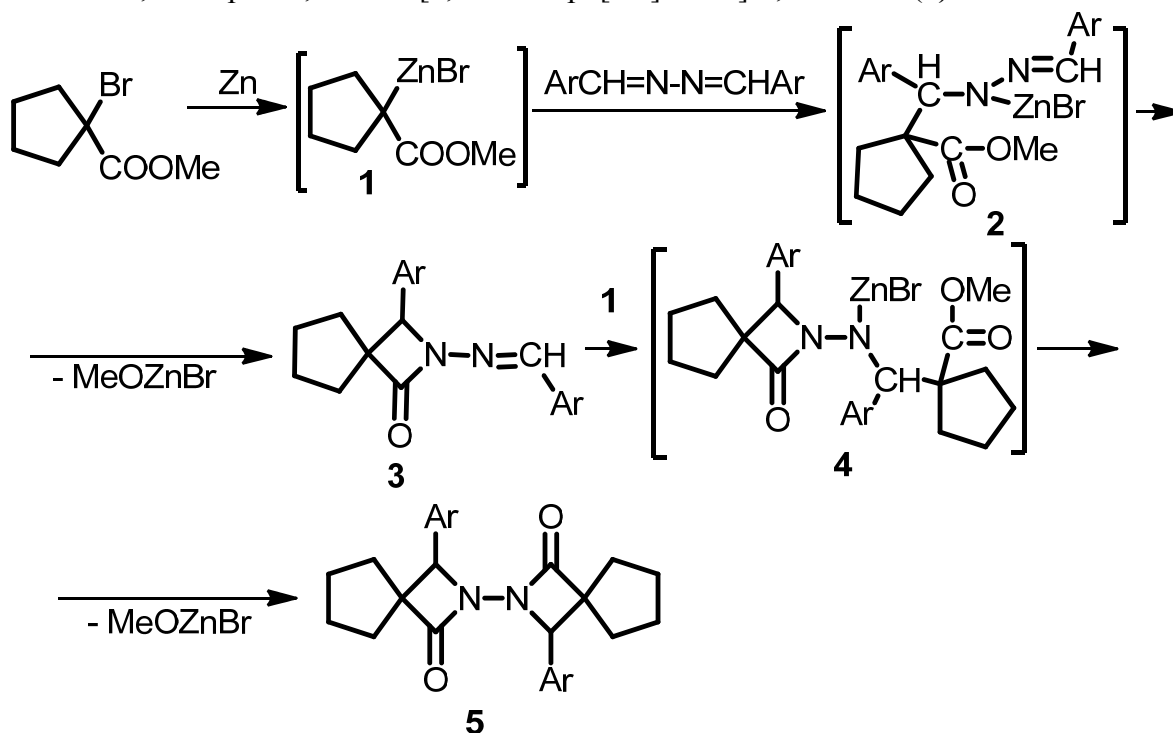
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛ 1-БРОМЦИКЛОПЕНТАНКАРБОКСИЛАТА С ЦИНКОМ И АЗИНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ

Л.С. Гусев, Е.А. Никифорова, Н.Ф. Кириллов

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия, 614990, ул. Букирева, 15. E-mail: kirillov@psu.ru*

Ранее было установлено, что реактив Реформатского, полученный из метилового эфира 1-бромциклогексанкарбоновой кислоты и цинка, присоединяется к двойным связям азинов ароматических альдегидов с образованием 3,3'-диарил-2,2'-диаза[2,2'-биспиро[3.5]нонан]-1,1'-дионов [1].

Нами было исследовано взаимодействие реактива Реформатского **1**, полученного из метил 1-бромциклопентанкарбоксилата и цинка, с азинами ароматических альдегидов. Как показали наши исследования, реактив Реформатского **1** присоединяется к одной двойной углерод – азотной связи азинов с образованием интермедиатов **2**, которые вследствие атаки атома азота на карбонильную группу циклизуются с выделением бромцинкметилата с образованием соединений **3**. Затем присоединяется вторая молекула реактива Реформатского, образуя промежуточные соединения **4**, и после циклизации были выделены 3,3'-диарил-2,2'-диаза[2,2'-биспиро[3.5]октан]-1,1'-дионы (**5**).



Доказательством ступенчатого протекания процесса служит тот факт, что при проведении реакции с эквимолекулярными количествами исходных веществ был выделен 2-(бензилиденамино)-3-фенил-2-азаспиро[3.4]октан-1-он (**3**, $\text{Ar} = \text{Ph}$) и не обнаружено соединение **5**. Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР ^1H спектроскопии, а также данными рентгеноструктурного анализа.

Литература

[1] Н.Ф. Кириллов, В.В. Щепин. Взаимодействие реактивов Реформатского, полученных из метиловых эфиров 1-бромциклоалканкарбоновых кислот и цинка, с азометинами или азинами. *ЖОХ* **2005**, 75(4), 629–631.

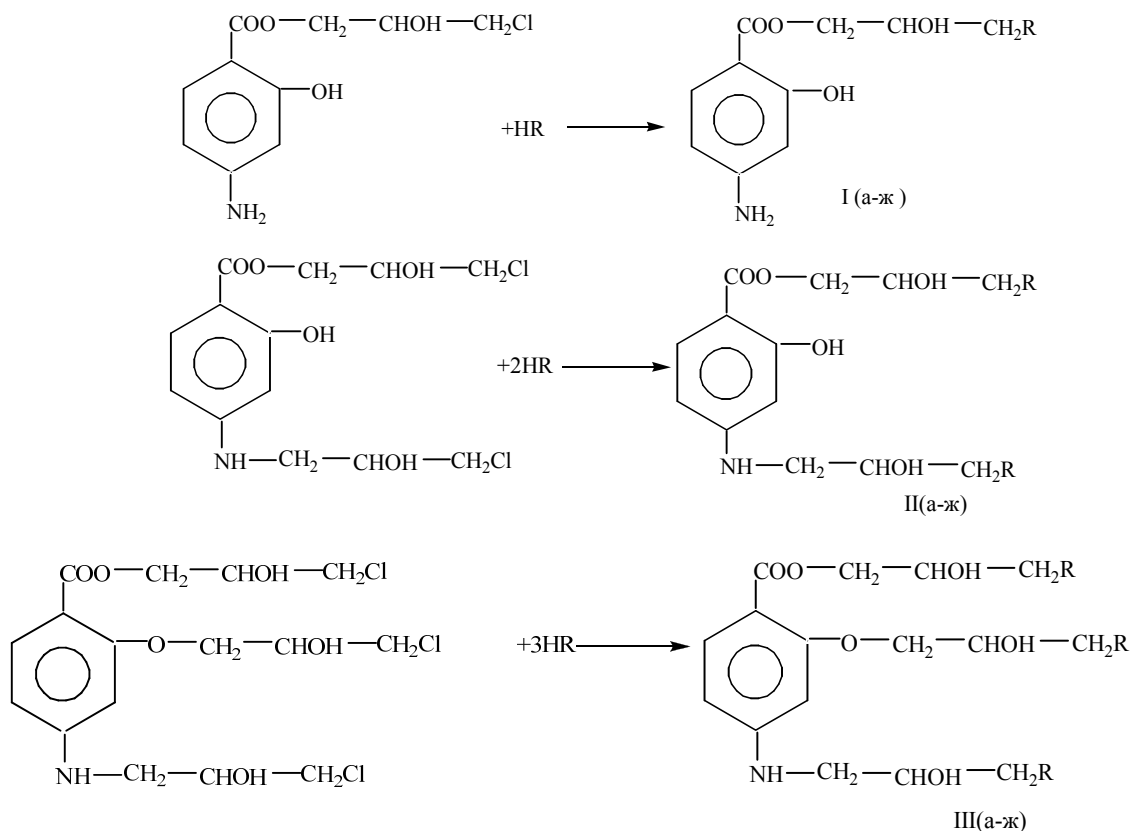
ГИДРОКСИАМИНОЗАМЕЩЕННЫЕ ЭФИРЫ ПАРА--АМИНОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Гусейнов Э.Р., Зейналов С.Б., Шарифова С.К., Зейналов С.Б., Шарифова А.К.,
Абдуллаева Ф.А., Лютвелизаде Н.С.

*Институт Катализа и Неорганической Химии имени академика М. Нагиева
Национальная Академия Наук Азербайджана
AZ-1143, г. Баку, проспект Г. Джавида-113
e-mail: chem@science.az*

Гидроксиаминозамещенные эфиры ароматических кислот являются биологически активными веществами, на основе которых созданы лекарственные средства.

Реакцией синтезированных моно – и полихлоргидриновых эфиров пара-аминосалициловой кислоты с алифатическими, ароматическими и гетероциклическими аминами синтезированы соответственно моно-, ди -и –тригидроксиаминозамещенные эфиры по (I а-ж, II а-ж, III а-ж) схемам:



где R=N(CH₃)₂ (а), N(C₂H₅)₂ (б), NC₄H₈O(в), NC₅H₁₀ (г), C₆H₅NH(д),
2-CH₃C₆H₄NH (е), NHC₄H₉(ж)

Соединения (I а-ж, II а-ж, III а-ж) являются биологически активными веществами и могут быть использованы в качестве полупродуктов для изготовления лекарственных препаратов.

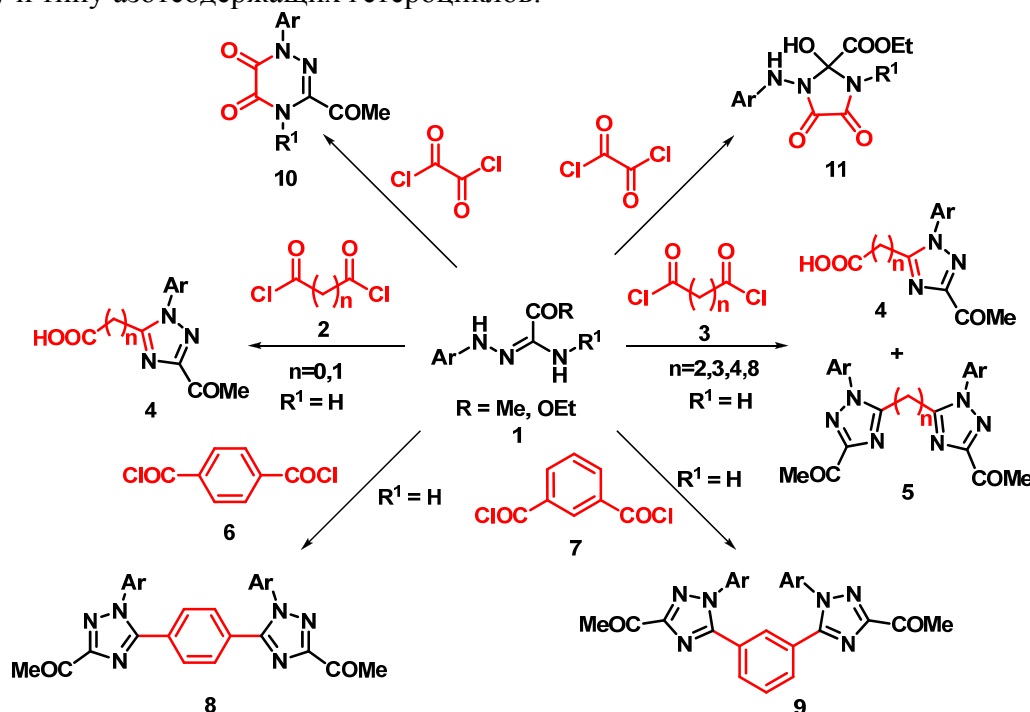
РЕАКЦИИ АМИНОГИДРАЗОНОВ С БИС(АЦИЛХЛОРИДАМИ)

А.И. Елисеева, Н.П. Бельская

ФГАОУ «Уральский Федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина», Россия, Екатеринбург
e-mail: eliseeva-aleksandra@yandex.ru

Амидразоны широко используются как удобные билдинг-блоки для синтеза различных азосодержащих гетероциклов [1]. В литературе известны реакции ацилирования амидразонов с кислотами и ангидридами монокарбоновых кислот, приводящие в основном к 1,2,4-триазолам [2].

Мы изучили взаимодействие амидразонов **1** с бис(ацилхлоридами) и показали, что в зависимости от строения исходных соединений происходит образование различных по размеру и типу азотсодержащих гетероциклов.



Строение полученных моно- и бис(1,2,4-триазолов), а также триазинов и имидазолов было подтверждено спектральными данными, а также данными элементного анализа и РСА, изучены особенности их строения.

Литература

- [1] G. Drutkowski, C. Donner, I. Schulze and P. Froberg, *Tetrahedron*. **2002**, 58, 5317-5326
[2] D. G. Neilson, R. Roger, J. W. M. Heatlie, L. R. Newlands, *Chem. Rev.* **1970**. 70. 1. P. 151-170.

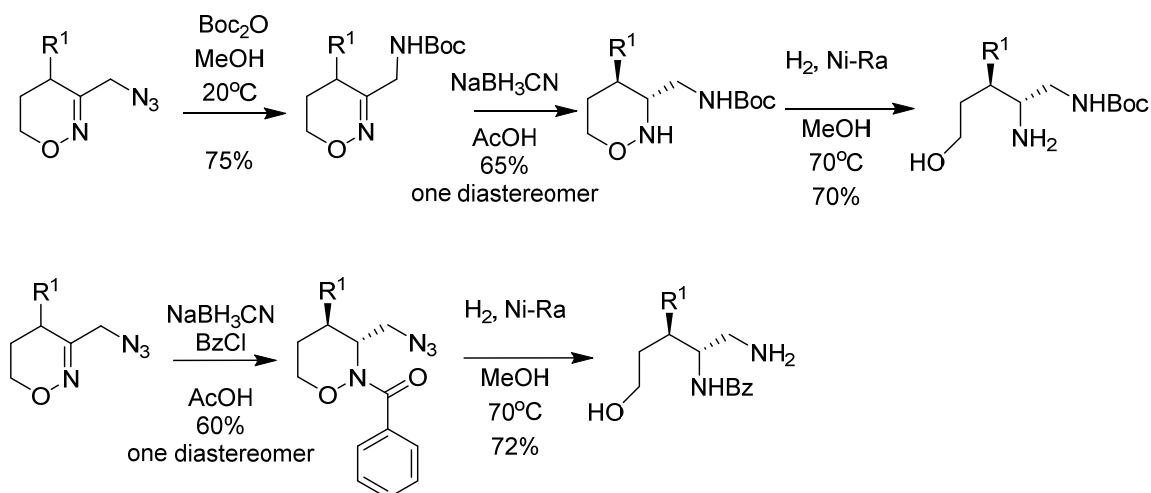
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЭФИРОВ α -АЗИДООКСИМОВ КАК НОВЫЙ ПОДХОД К СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОМУ СИНТЕЗУ НЕСИММЕТРИЧНЫХ 1,2-ДИАМИНОВ

П.А. Жмуров, А.Ю. Сухоруков, С.Л. Иоффе

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
PAZhmuov@gmail.com

1,2-Диамины и их производные получили широкое распространение среди фармакологических препаратов и природных соединений [1]. Нами предложена новая стратегия, основанная на восстановлении циклических эфиров α -азидооксимов, полученных ранее в нашей лаборатории.

Были изучены реакции восстановления шестичленных циклических эфиров α -азидооксимов в различных условиях и проведён синтез серии 1,2-диаминов, также были найдены условия десимметризации аминогрупп [2].



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-33-01063 мол_а.)

Литература

1. Lucet D., Le Gall T., Mioskowski C. The chemistry of vicinal diamines. *Angewandte Chemie International Edition*. **1998**, 37, 2580-2627.
2. Zhmurov, P.A., Sukhorukov, A.Yu., Chupakhin, V.I., Khomutova, Y.V., Ioffe, S.L., Tartakovsky, V.A. *Organic & Biomolecular Chem.* **2013**, 11, 8082-8091.

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ БЕНЗАННЕЛИРОВАННЫХ ТЕТРАГИДРОИНДОЛИЗИНОВ

В.В. Заседателева¹, И.А. Санин¹, А.А. Зубарев¹, И.В. Борисова², В.Н. Хрусталеv², Л.А. Родиновская¹, А.М. Шестопалов¹

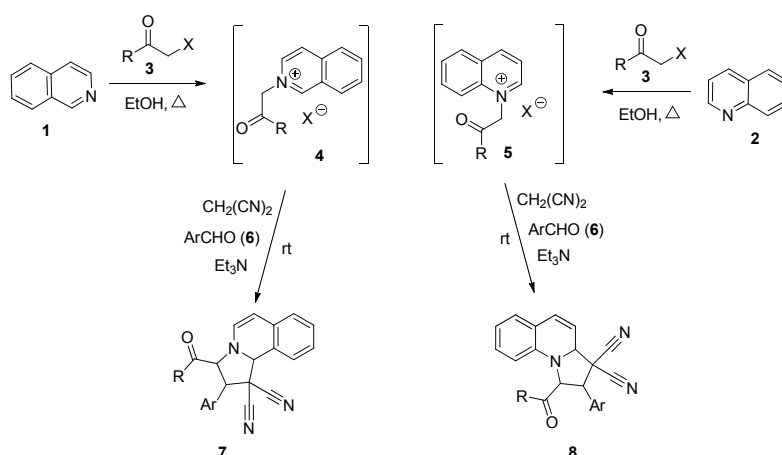
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Москва, Россия

²Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

e-mail: mecsulfureux@yahoo.com

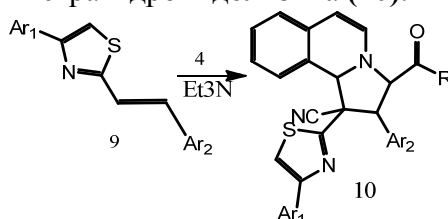
Ранее нами был разработан удобный метод синтеза бензаннелированных 1,1-дицианотетрагидроиндолизинов (**7,8**) на основе илидов изохинолиния и арилзамещенных 1,1-дицианоэтенон [1].

В настоящей работе мы предложили мультикомпонентный подход к синтезу данных соединений, без выделения промежуточных продуктов, исходя изохинолина (**1**) и хинолина (**2**), различных алкилаторов (**3**) (галогенкетон, бромацетамида), ароматических альдегидов (**6**), малонитрила. Также в некоторых случаях применялись готовые соли изохинолиния (**4**) и хинолиния (**5**).



Илиды генерировались *in situ* при комнатной температуре в среде этилового спирта. Выходы тетрагидроиндолизины (**7**) и (**8**) составили 30-80%.

Введение в аналогичную реакцию тиазолилсодержащих нитрилов (**9**) привело к получению ряда производных тетрагидроиндолизина (**10**).



Исследование полученных аддуктов (**7, 8, 10**) методом двумерной ЯМР ¹H спектроскопии NOESY показало, что процесс образования данных соединений протекает стереоселективно.

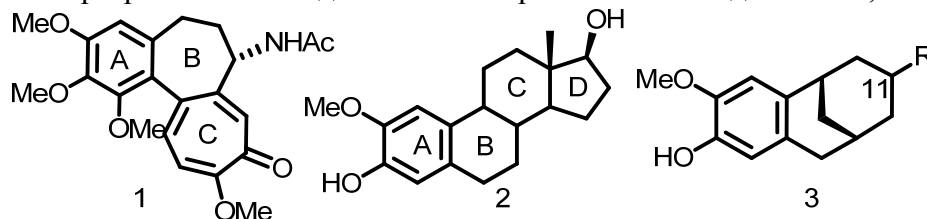
Литература

[1] A. M. Shestopalov, Yu. A. Sharanin, V.N. Nesterov, L. A. Rodinovskaya, V.E. Shklover, Yu. T. Struchkov, V.P. Litvinov, Chem. Het. Comp., 1991, 27(9), pp 1006-1011.

СИНТЕЗ АНАЛОГОВ 2-МЕТОКСИЭСТРАДИОЛА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА, АННЕЛИРОВАННОГО С ГВАЯКОЛОМ

Н.А. Зефирова, И.В. Кузнецова, А.В. Мамаева, Е.В. Нуриева, О.Н. Зефирова
Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: olgaz@org.chem.msu.ru

В рамках работ по созданию аналогов природных веществ колхицина (1) и 2-метоксиэстрадиола (2) с противоопухолевой активностью нами предложены структуры общей формулы 3 и разработана методика синтеза простейшего соединения 3, R=H [1].



По данным компьютерного наложения структур 2 и 3 в качестве заместителя при C¹¹ в 3 желательное введение гидроксильного заместителя, моделирующего гидроксил при C¹⁷ молекулы 2, или алкильного заместителя определенной длины, который моделирует гидрофобный участок, соответствующий кольцу D исходного стероида. В данной работе представлен синтез соединений 3 с R=*n*-Bu и R=-C₂H₄OH.

Синтез целевых веществ осуществили по схеме 1 с использованием в качестве ключевых стадий эпексидирование по Кори–Чайковскому и внутримолекулярную циклизацию по Фриделю–Крафтсу. При этом в ходе восстановительного раскрытия эпексида в присутствии эфира BF₃ образовывался продукт циклизации, отщепление защитной группы в котором привело к целевым соединениям 3, R=*n*-Bu и R=-C₂H₄OH.

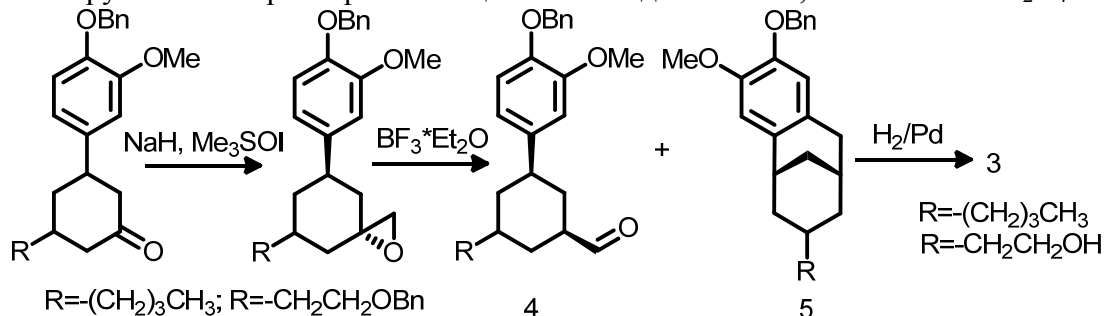


Схема 1. Последняя стадия проведена для соединения 5.

Тестирование полученных веществ в стандартном колориметрическом МТТ тесте показало, что соединение 3, R=-C₂H₄OH нецитотоксично (EC₅₀>50 μM), а его *n*-бутильный аналог проявляет заметную цитотоксичность (EC₅₀=4.0±0.9 μM) по отношению к культуре клеток легочной эпителиальной карциномы человека A549 (EC₅₀ 2-метоксиэстрадиола = 0.10±0.05 μM). Таким образом, синтезированный в работе 11-бутил-4-метокситрицикло[7.3.1.0^{2,7}]тридека-2,4,6-триен-5-ол представляет интерес для дальнейшего изучения механизма его цитотоксического действия и последующей структурной оптимизации.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-03-00720) и ОХНМ РАН (№ 9).

Литература

[1] D.V. Shishov, E.V. Nurieva, N.A. Zefirov, A.V. Mamaeva, O.N. Zefirova. Synthesis of 5-hydroxy-4-methoxytricyclo[7.3.1.0^{2,7}]trideca-2,4,6-trien-8-one – precursor of putative bioisosteric colchicine analogues. *Mendeleev Commun.* **2014**, 24, 370–371.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФТАЛОЦИАНИНАТА МЕДИ

К.В. Зуев^{1,2}, В.П. Перевалов¹, Е.Г. Винокуров¹, Ф.Н. Жигунов¹, И.В. Тимшина¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
e-mail: zuev.kirill@inbox.ru

Фталоцианины (Pc), их производные и металлокомплексы в настоящее время находят чрезвычайно широкое применение: для окрашивания материалов; при создании фотоэлементов солнечной энергетики; как катализаторы демеркаптанизации нефти; в качестве эффективных агентов фотодинамической терапии онкозаболеваний; как наполнители при получении композиционных материалов и покрытий [1]. При этом основной трудностью использования Pc остается их несовместимость с водными средами.

Для облегчения введения частиц Pc в водные среды используются различные методы гидрофилизации их поверхности: обработка поверхностно-активными веществами [2], инкапсулирование в полимеры [3], синтез Pc из замещенных функциональными группами фталогенов [4], химическое модифицирование поверхности [5].

Нами был исследован метод химического модифицирования поверхности частиц фталоцианината меди (CuPc), включающий: 1) катализируемое ацетат-ионом образование арильных радикалов из солей бензолдиазония, замещенных ионогенными функциональными группами (-COOH, -SO₃H и др.); 2) механическую активацию поверхности за счет образования большого количества наночастиц CuPc с избытком поверхностной энергии, проходящую в условиях жесткого диспергирования материала в бисерной мельнице; 3) арилирование находящихся на поверхности частиц CuPc ароматических фрагментов с закреплением новых функциональных групп.

Было показано, что, по сравнению с необработанным материалом, для образцов модифицированных CuPc значительно увеличивается электрокинетический потенциал водных суспензий (от -24 до -40 мВ), а также существенно уменьшается средний размер агломератов частиц (от 500 до 280 нм), что в итоге обеспечивает многократное увеличение стабильности частиц CuPc в водной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-13-00126).

Литература

- [1] K. Sakamoto, E. Ohno-Okumura. *Materials* **2009**, 2, 1127-1179.
- [2] Н.Ф. Гольдшлегер, В.Е. Баулин, А.Ю. Цивадзе. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, **2014**, 50, 117-155.
- [3] F. Shaohai, D. Changsen, Z. Mingjun, T. Anli, Z. Xia. *Progress in Organic Coatings*, **2012**, 73, 149-154;
- [4] Г.П. Шапошников, В.П. Кулинич, В.Е. Майзлиш. *Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги* (Под ред. О.И. Койфмана). Москва, Красанд, 2012, 480;
- [5] К.В. Зуев, В.А. Смрчек, М.С. Федосеева, Т.Ю. Колдаева, В.П. Перевалов. *Химическая промышленность сегодня*, **2015**, 8, 24-30.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИАНОТИОАЦЕТАМИДА С АРИЛИДЕНДИМЕРАМИ МАЛОНОНИТРИЛА

С.М. Иванов², А.А. Зубарев¹, А.М. Шестопапов¹

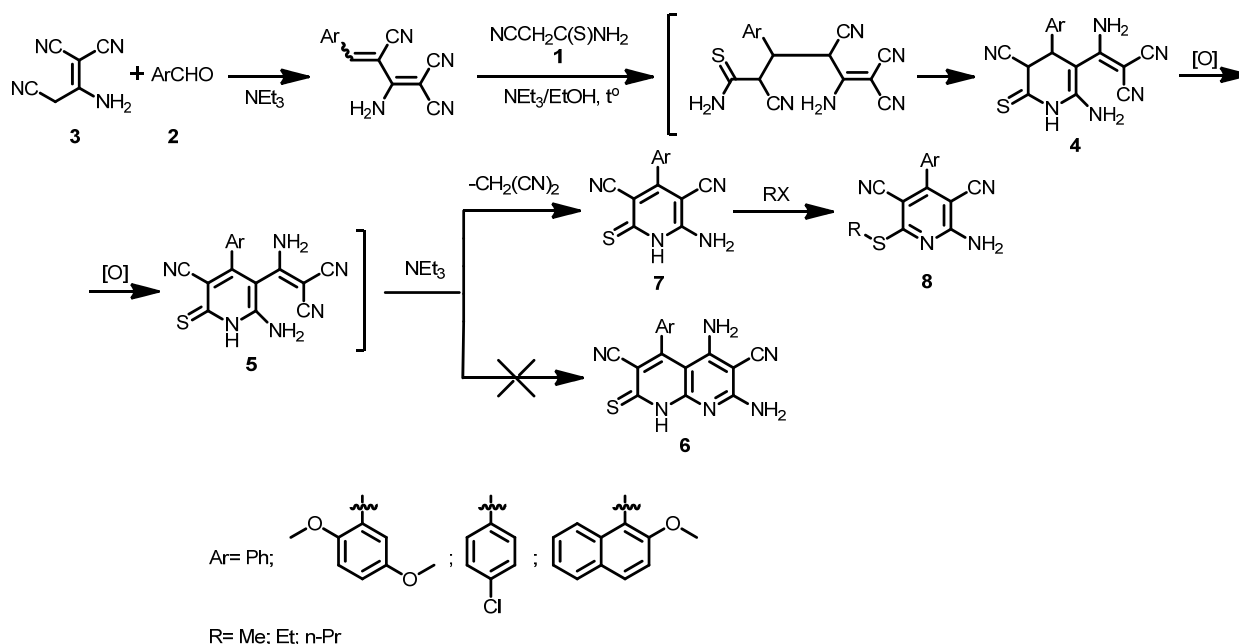
¹Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047

e-mail: sergey13iv1@mail.ru

Цианотиоацетамид широко используют для получения гетероконденсированных систем различного строения. На его основе получают производные нафтиридина, пиридина. Скелет пиридина, 1,8-нафтиридина встречается во многих веществах, выделенных из природных объектов, проявляющих различную биологическую активность. Поэтому разработка новых методов их получения, а также исследование реакционной способности является актуальной задачей.

Нами, при кипячении в спирте, в результате трехкомпонентного взаимодействия цианотиоацетамида **1**, замещенных бензальдегидов **2**, димерного малононитрила **3** в присутствии триэтиламина, вместо ожидаемых производных нафтиридина **6**, в качестве продуктов реакции были выделены 6-амино-4-арилпиридин-2-тион-3,5-дикарбонитрилы **7**. На выход продуктов **7** оказывает влияние вода, вызывающая осмоление, поэтому реакции и очистку проводили в безводных растворителях.



Предполагаемый механизм процесса, приводящий к соединениям **7**, включает образование промежуточного 1,4-дигидропиридина **4**, который окисляется в ходе реакции до соединения **5**. Соединение **5** имеет фрагмент енаминодинитрила, структура которого идентична соответствующему фрагменту димерного малононитрила, который может циклизоваться с образованием производных 1,8-нафтиридина **6**. Однако проходит катализируемое основанием отщепление молекулы малононитрила с выделением соединения **7**. Алкилирование галоидалкилами 6-амино-4-арилпиридин-2-тион-3,5-дикарбонитрилов **7** в водно-спиртовом растворе щелочи приводит к соответствующим продуктам алкилирования по сере **8**.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ D-A-D-A-D ХРОМОФОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ 3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНОВЫЕ И N-АЛКИЛКАРБАЗОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТЫ

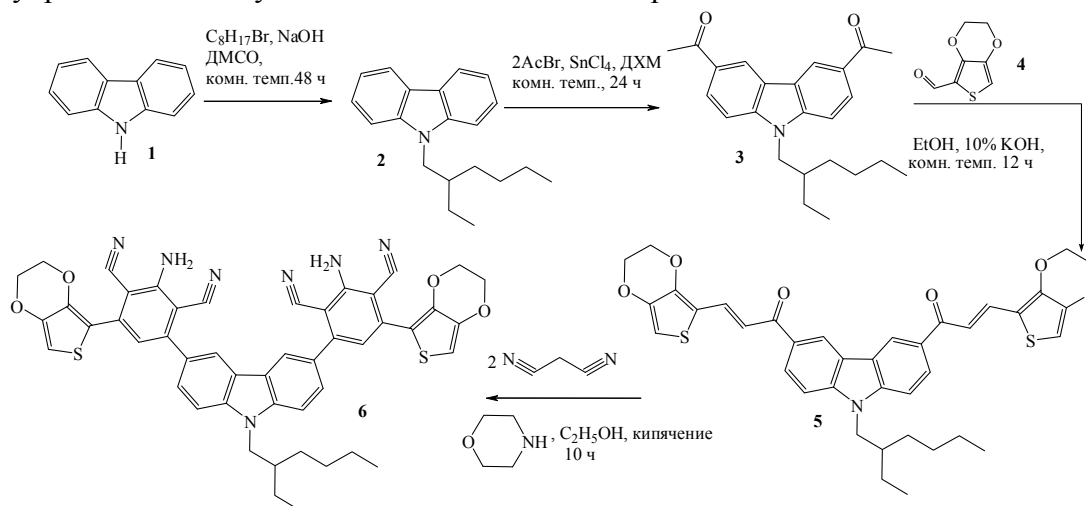
А.Н. Игнашевич¹, Д.Г. Селиванова², Е.В. Шкляева^{1,3}, Г.Г. Абашев^{1,2}

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

² Институт технической химии, УрО РАН, Пермь, Россия

³ Естественнонаучный институт. ПГНИУ, Пермь, Россия, e-mail: gabashev@psu.ru

В последнее время уделяется большое внимание сопряженным системам, содержащим электронодонорные (D) и электроноакцепторные (A) фрагменты последовательно соединенных друг с другом (D-A-D, A-D-A), для которых характерен эффективный внутримолекулярный перенос заряда, что позволяет использовать их как материалы для органической электроники [1]. 1,3-Диарилзамещенные проп-2-ен-1-оны – это важные промежуточные продукты, используемые, в частности, для получения разнообразных гетероциклов [2]. Известно, что введение в структуру молекулы CN-групп приводит к снижению энергий граничных орбиталей [3]. Взаимодействием малонодинитрила и соответствующего дихалкона **5**, содержащего в качестве донорных групп 3,4-этилендиокситиофеновые и N-алкилкарбазольный фрагменты, нами получен новый 4,6-диарилзамещенный 2-аминобензол-1,3-дикарбонитрил **6**, представляющий собой, как и исходный халкон, D-A-D-A-D сопряженную систему. Соединения **5** и **6** – желтые кристаллические вещества, растворы которых обладают желто-зеленой (**5**) и синей (**6**) флуоресценцией. Изучены их оптические и электрохимические свойства.



Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (012011461916) и РФФИ (№№ 14-03-00341а, 14-03-96003р_урал_а). Инструментальные исследования выполнены на приборах, приобретенных за счет средств программы НИУ

Литература

- [1] J. Roncali, P. Blanchard, P. Leriche, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3821.
 [2] N. Nandedkar, et al., *Indo Am. J. pharm. res.* **2013**, *3* (9), 7493–7505.
 [3] R. Fitzner, Ch. Elschner, M. Weil et. al. // *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 675–680.

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ ПЕРИМИДИНАМИ

Е. Г. Каболова, Т. М. Чигорина

ФГБОУ ВПО «Северо-Осетинский государственный университет им. К. Л. Хетагурова»,
Владикавказ, Россия
E-mail: tmchigorina@list.ru

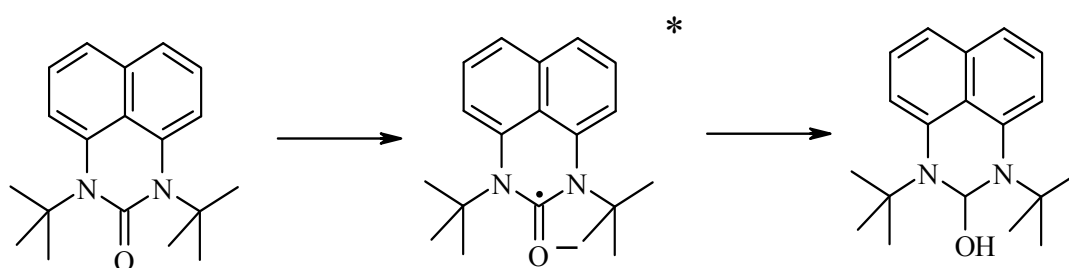
Полимерные композиции на основе термопластических полимеров требуют дополнительной модификации поверхностного слоя фотосенсибилизаторами для применения их в качестве самосмазывающихся антифрикционных материалов.

Работа посвящена исследованию возможности применения производных пространственно-затрудненных перимидинов в полимерных антифрикционных композициях на основе полиэтилена.

Синтезирован ряд новых пространственно-затрудненных перимидинов, которые испытаны в качестве фотохимических модификаторов при создании антифрикционных материалов. Считаем, что наиболее эффективна фотохимическая модификация с использованием сенсибилизаторов. Защитное действие их состоит в том, что они ускоряют процесс сшивания при действии УФ-, γ -излучений, и образующаяся, главным образом, в поверхностных слоях трехмерная макромолекулярная сетка препятствует дальнейшему окислению полимера в присутствии кислорода воздуха.

Показано, что фотохимическая модификация полиэтилена заключается в генерации радикалов при облучении в поверхностном слое композиции. Кислород является фотоинициатором реакции генерирования радикалов, исполняя роль переносчика электронов от донора (полиэтилен) на акцептор (пространственно-затрудненный перимидин).

Образование перимидинокетольного радикала объясняется быстрым протонированием анион-радикала - кетоперимидина: донором протона является сам пластмассовый композит.



С помощью методов ЭПР- и ИК-спектроскопии исследованы редокс-реакции, протекающие в разработанных композициях под действием УФ-облучения.

Результаты испытаний разработанных композиций показали, что добавки пространственно-затрудненных перимидинов, наряду со стабилизирующим действием, обладают одновременно сенсибилизирующим эффектом и позволяют получать новые полимерные материалы, которые улучшают пусковые характеристики покрытий с рабочим слоем композиции.

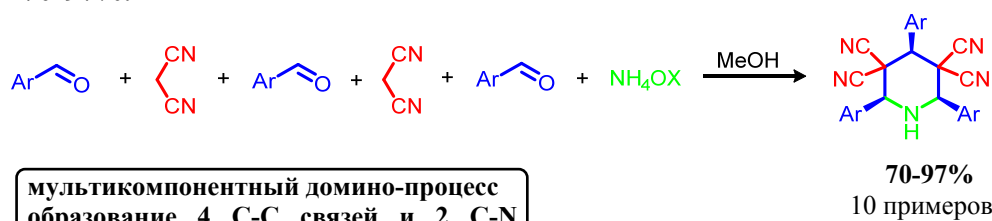
ДОМИНО-РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗИЛИДЕНМАЛОНОНИТРИЛОВ, БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ И МАЛОНОНИТРИЛА: 'ONE-POT' ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 2,4,6-ТРИАРИЛ-3,3,5,5-ТЕТРАЦИАНОПИПЕРИДИНОВ

К.А. Карпенко, А.Н. Верещагин, М.Н. Элинсон

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
e-mail: karpenkok_09@mail.ru

Пиперидинсодержащие соединения нашли применение в качестве синтетических лекарственных средств широкого фармакологического действия. Известны производные пиперидина, проявляющие противовирусную активность (*N*-метил-2,4,6-трифенилпиперидин эффективен против вируса оспы) [1]. Также в настоящее время известны производные пиперидина, обладающие гербицидным действием [2]. На данный момент в литературе известны единичные примеры мультикомпонентного синтеза замещенных пиперидинов [3, 4]. Разработка экономически оправданных методов синтеза производных пиперидина является актуальной задачей современной органической химии.

Нами установлено, что домино-реакция замещенных бензилиденмалонитрилов, бензальдегидов и малонитрила в присутствии ацетата аммония или водного аммиака в метаноле приводит к образованию 2,4,6-триарил-3,3,5,5-тетрацианопиперидинов с выходами 70-97%:



Реакция проста в осуществлении, конечные соединения не требуют специфической очистки: выделяются простым фильтрованием.

Литература

- [1] П.В. Решетов, А.П. Кривенько, Е.И. Бореко, Г.В. Владыко, Л.В. Коробченко. Синтез и противовирусная активность замещенных пиперидинов и пергидрохинолинов. *Химико-фармацевтический журнал*, **1990**, *12*, 27-29.
- [2] Pat. Appl. EP 2336104 A1. Ortho-substituted haloalkylsulfonanilide derivative and herbicide / Kudou Takao, Tanima Daisuke, Masuzawa Yoshihide, Yano Titsuhiro. **2011**.
- [3] Hui Liu, Zhengquan Zhou, Qian Sun, Yun Li, Yan Li, Jinliang Liu, Peiyun Yan, Dandan Wang, and Cunde Wang. Synthesis of Polysubstituted 2-Piperidinones via a Michael Addition/Nitro-Mannich/Lactamization Cascade. *Combinatorial Science*, **2012**, *14*, 366–371.
- [4] Hui Liu, Qian Sun, Zhengquan Zhou, Juanjuan Liu, Jing Yang, Cunde Wang. One-pot synthesis of polysubstituted 2-piperidinones from aromatic aldehydes, nitromethane, ammonium acetate, and dialkyl malonates. *Monatsh Chem*, **2013**, *144*, 1031–1041.

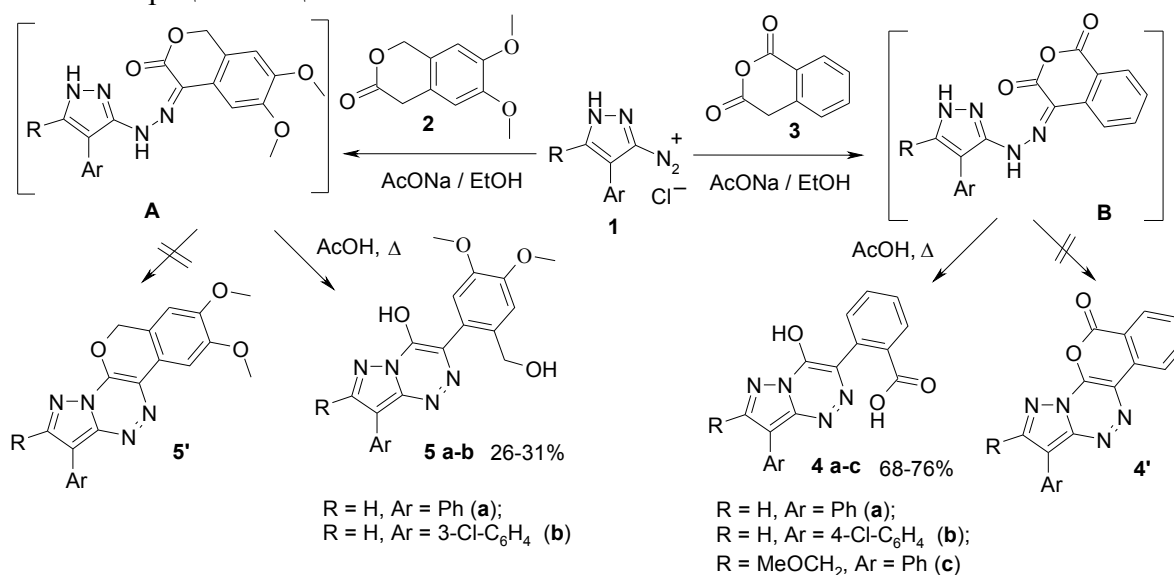
РЕАКЦИИ РЕЦИКЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ ПИРАЗОЛ-3(5)-ДИАЗОНИЯ С ИЗОХРОМАН-1,3-ДИОНОМ И 6,7-ДИМЕТОКСИ-3-ИЗОХРОМАНОНОМ

П.А. Картавец¹, И.В. Леденева¹, Х.С. Шихалиев¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
e-mail: kartavtsev_pavel@mail.ru

Использование гетероциклических азосоединений в реакциях с солями пиразол-3(5)-диазония открывает широкие возможности для синтеза новых полигетероциклических систем. Ранее были предприняты успешные попытки введения в подобные реакции шестиатомных СН-активных гетероциклов, таких как производные пиридин-2,4-диона, пиран-2,4-диона, пиримидин-2,4-диона, барбитуровая и тиобарбитуровая кислоты [1]. В продолжение исследований нами были изучены реакции хлоридов пиразол-3(5)-диазония с изохроман-1,3-дионом и 6,7-диметокси-3-изохроманоном.

Так, взаимодействие солей **1** с изохроманонами **2** и **3**, вероятно, протекало через стадию образования линейных гидразонов **A** и **B**, выделить и охарактеризовать которые не удалось в связи с протеканием дальнейших внутримолекулярных превращений при попытке их перекристаллизации. Данные масс-спектрометрии позволили исключить образование тетрациклических систем типа (**4'** и **5'**). Спектроскопические исследования (ЯМР на ядрах ¹H и ¹³C и их двумерные корреляции; ИКС) выделенных продуктов позволили установить, что в результате реакций получены новые производные пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов **2 a-c** (вых. 68-76 %) и **3 a-b** (вых. 26-31%). Очевидно, внутримолекулярные превращения интермедиатов осуществляются за счет атаки эндоциклического атома азота пиразола по лактонному фрагменту O-гетероцикла с дальнейшей рециклизацией.



Литература

- [1] I. V. Ledenyova, V. V. Didenko, A. S. Shestakov, Kh. S. Shikhaliev. Synthesis of new azocompounds and fused pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazines using heterocyclic components. *J. Heterocycl. Chem.* **2013**, *50*, 573-578.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ 1,4:5,8-ДИЭПОКСИНАФТАЛИНОВ

К. К. Борисова, Е. А. Квятковская

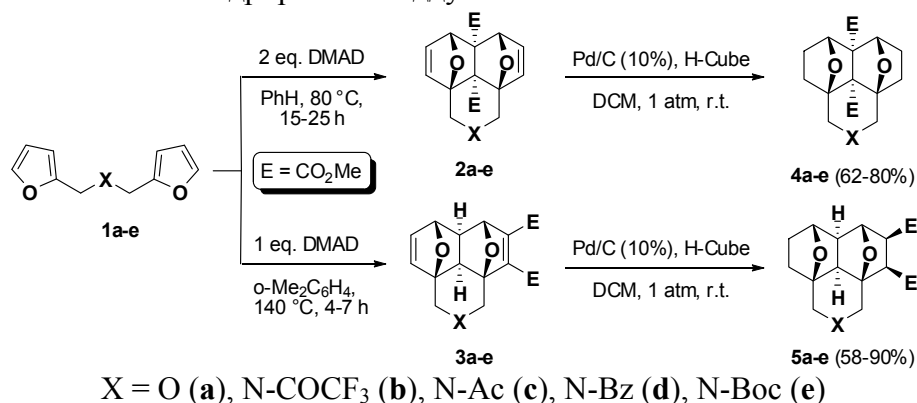
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия, ул. Миклухо-Маклая, 6,
117198

e-mail: borisova_ks67@mail.ru, liza_kv3094@mail.ru

Настоящее сообщение является продолжением исследований нашей группы в области тандемного внутримолекулярного [4+2]-циклоприсоединения в производных фурана [1-3].

Ранее [4] было показано, что бис-фурфурилдиены (**1**) при комнатной температуре вступают в реакцию циклоприсоединения с диметилацетилендикарбоновым эфиром (DMAD) с образованием аддуктов кинетического контроля **2**. Недавно нами было установлено, что осуществление той же реакции при 140 °С приводит к продуктам термодинамического контроля типа **3**.

В предыдущих публикациях [1-3] были подробно описаны синтезы и химические превращения моноэпоксиналогов соединений **2** и **3**. В настоящем сообщении приводятся данные о каталитическом гидрировании аддуктов **2** и **3**.



Растворы эпоксиафталинов **2** и **3** в дихлорметане пропускали через систему проточного гидрирования H-Cube[®], в качестве катализатора использовали 7 см картридж с 10% Pd/ C. Реакцию проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении. Продукты реакции гидрирования **4a-e** и **5a-e** – белоснежные кристаллы, были выделены с выходами близкими к количественным (на схеме представлены выходы после перекристаллизации). N-Защитные группы и эпоксифрагменты молекул остаются инертными в процессе гидрирования. Гидрирование несимметричных афталинов **3** протекает диастереоспецифично, с образованием исключительно экзо-продуктов гидрирования **5**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №16-03-00125 и №15-33-50016).

Литература

- [1] Zubkov, F. I.; Ershova, J. D.; Orlova, A. A. *et al. Tetrahedron* **2009**, *65*, 3789-3803.
- [2] Zubkov, F. I.; Zaytsev, V. P. *et al. Tetrahedron* **2011**, *67*, 9148-9163.
- [3] Zubkov, F. I.; Nikitina, E. V. *et al. Tetrahedron* **2014**, *70*, 1659-1690.
- [4] Lautens, M.; Fillion, E. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4418-4427.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА МЕЗО-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ

Е.Н. Кириченко, В.С. Тюрин

Московский Государственный Университет им. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
e-mail: kirichenko_elen@mail.ru

Для изучения экзокоординационных свойств порфириновых структур мы синтезировали ряд тетракис-мезо-(замещенных-фенил)порфиринов и их соответствующих металлокомплексов. Все полученные порфирины были синтезированы из пиррола и соответствующих ароматических альдегидов. Можно выделить три основных метода получения порфиринов из таких исходных соединений. Метод Линдсея, проведение реакции в хлористом метиле с использованием трихлоруксусной кислоты или BF₃ в качестве катализатора в атмосфере аргона, с последующим применением хлоранила или DDQ как окислителя [1]. Метод монопиррольной конденсации Адлера-Лонга, кипячение в пропионовой, уксусной или др. органических кислотах [2]. Синтез в мицеллах [3].

Выходы таких функционализированных порфиринов зависят от выбранного метода синтеза. Так, например, по методу Линдсея с хорошим выходом и в значительных количествах получают порфирины, содержащие эфирные, сложноэфирные группы. Синтез галоген, пиридин содержащих порфиринов удачно проходит в пропионовой или уксусной кислоте. В мицеллах лучше всего получают гидроксиды содержащие порфирины.

Метод / R-	1. Метод Линдсея	2. Метод Адлера-Лонга	3. Конденсация в водно-мицеллярной среде
-O-alk	+	-	+
-O-C(O)alk	+	-	-
-OH	-	-	+
-O-(CH ₂) _n -CO ₂ H	-	-	+
-CO ₂ H	-	+	+
-NO ₂	+	+	+
-Py	-	+	-
-CO ₂ alk	+	-	-
Br-	-	+	-

«+» - выход 40 – 80%, «-» - выход 0 – 20%.

Значение данной работы заключается в отработке и оптимизации методов синтеза и очистки, а также масштабировании представленных порфириновых структур. Полученные порфирины могут быть использованы для дальнейших исследований в области фотодинамической терапии и для формирования супрамолекулярных ансамблей.

Литература

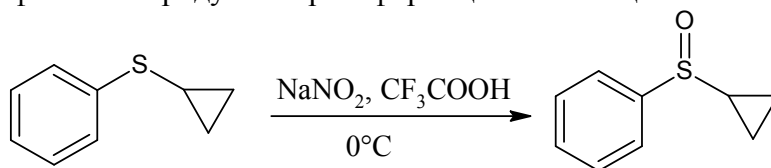
- [1] J.S. Lindsey, I. G. Schereiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz. Rothemund and Adler-Longo reactions revisited: synthesis of tetraphenylporphyrins under equilibrium conditions *J. Org. Chem.* **1987**, 827-836.
 [2] Н.А. Брагина, К. А. Мишкина, К. А. Формировский, А. Ф. Миронов. Синтез амфифильных мезо-арилзамещенных порфиринов в органической и водно-мицеллярной средах. *Макрогетероциклы / Macroheterocycles* **2011**, 4(2), 116-121.
 [3] R.P. Bonar-Law. Porphyrin Synthesis in Surfactant Solution: Multicomponent Assembly in Micelles. *J. Org. Chem.* **1996**, 61(11), 3623-3634.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СУЛЬФИДОВ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ НИТРОЗИРОВАНИЯ

Л.Б. Коблова, Т.Т. Магкоев, Р.А. Газзаева

ФГБОУ ВПО «Северо-Осетинский государственный университет имени К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия, e-mail: lara_koblova@mail.ru

Ранее было установлено, что фенилциклопропилсульфид в условиях реакции нитрозирования с хорошим выходом превращается в фенилциклопропилсульфоксид [1]. Образования сульфона или продуктов трансформации малого цикла не наблюдалось.



В представленной работе обсуждаются результаты исследования поведения ряда серосодержащих соединений в реакции с азотистой кислотой, образующейся *in situ*. В частности изучалось поведение S-[2-(4-нитрофенил)-2-оксоэтил]-О-этилдитиокарбоната.

Было исследовано влияние кислотности среды, времени, температуры и соотношения реагирующих компонентов. Отмечено, что основным направлением реакции является гетероциклизация ксантогената в *para*-нитрофенилоксотиол-2-он.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания «Проведение научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок)», проект № 2870, 01.01.2014.

Литература

[1] Газзаева Р.А., Царгасов А.Д., Федотов А.Н., Мочалов С.С. Превращения фенилциклопропилсульфида и феноксициклопропана под действием азотистой кислоты. *Вестник Моск. ун-та. Серия 2. Химия.* **2011**, 52, 372-374.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БИОТИНА, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ АМИНОКИСЛОТ

М.В. Ковальчук, П.Г. Рудаковская

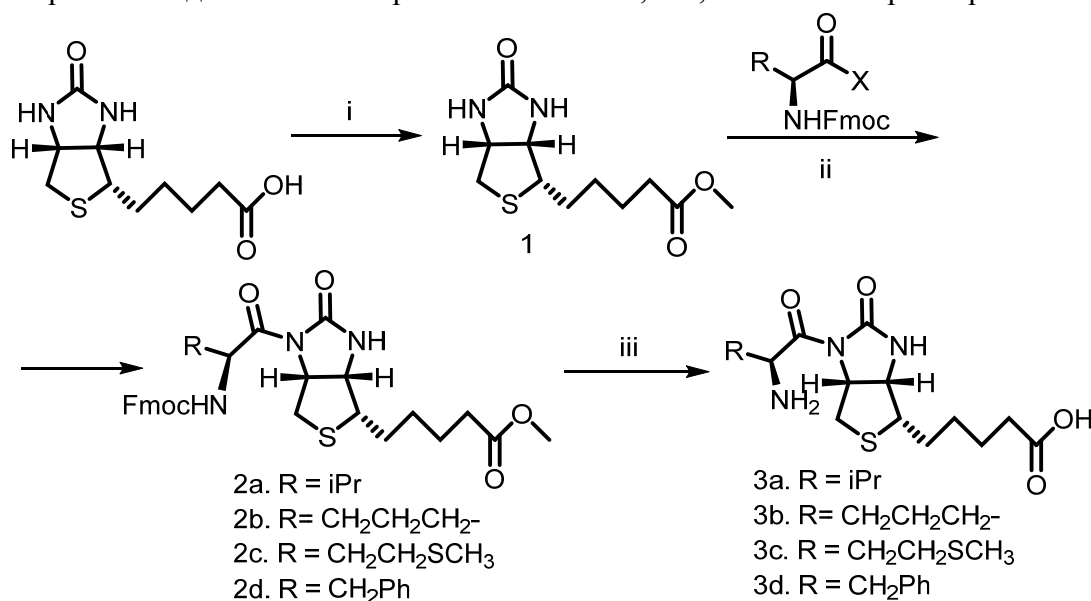
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, г. Москва, Россия

E-mail: lazulay1993@gmail.com

В последние годы в медицинской химии большое внимание уделяется адресной доставке биологически активных соединений. Преимущество направленной доставки лекарств в определенные органы и ткани состоит в увеличении эффективности и снижении токсичности.

Показано, что клетки некоторых типов злокачественных опухолей, например, рака легкого, содержат на поверхности повышенное количество натрий-зависимого мультивитаминового транспортера [1]. Этот рецептор ответственен за поступление биотина (витамина Н) в клетки, что делает возможным создание молекулярных векторов на основе производных биотина [1]. Интересен синтез N-ацилированных производных биотина, т.к. несмотря на имеющиеся данные о наличии биологической активности подобных соединений [2], эта область остается мало исследованной.

В рамках данной работы была исследована возможность N-ацилирования биотина различными производными аминокислот. Целевые соединения **3a-3d** были получены трехстадийным синтезом согласно представленной схеме. Полученные соединения охарактеризованы данными спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , и масс-спектрометрии.



Реагенты и условия: RCH(NHFmoc)COX – активированное производное Fmoc-аминокислоты: X = Cl, OBt, OSu; (i) SOCl₂, MeOH; (ii) CH₂Cl₂; (iii) LiOH, H₂O-MeOH

Разработка метода N-ацилирования биотина аминокислотами открывает путь к синтезу новых потенциально биологически активных органических соединений.

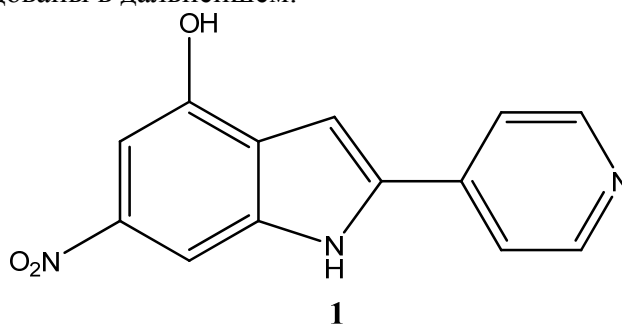
Литература

- Chen S. et al. Mechanism-based tumor-targeting drug delivery system. Validation of efficient vitamin receptor-mediated endocytosis and drug release // *Bioconjugate Chem.* **2010**, *21*, 979-987.
- Amspacher D. R. et al. Synthesis of a reaction intermediate analogue of biotin-dependent carboxylases via a selective derivatization of biotin // *Org. Lett.* **1999**, *1*, 99-102.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ 4-ГИДРОКСИ-6-НИТРО-2-ПИРИДИН-4-ИЛ-1Н-ИНДОЛАКолвина Е.В.,¹ Алексаян Д.Р.,¹ Кошелев В.Н.,¹ Дутов М.Д.²¹ РГУ Нефти и Газа им. И.М.Губкина, Москва, Россия² Институт Органической Химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва, Россия.

E-mail: kolvinaevgeniya@yandex.ru

К настоящему моменту многие взрывчатые вещества ароматического ряда можно рассматривать в качестве многоцелевых синтонов полезных с точки зрения химии полимеров, присадок к топливам и маслам, а также биологически активных веществ. Ранее предпринимались попытки синтеза конденсированных бензофуранов и индолов на основе 1,3,5-тринитробензола [1] причем было найдено, что 2-арилгидроксиинтроиндолы обладают высокой фунгицидной активностью. Учитывая эти данные, было бы перспективным оценить активность соединений содержащих вместо 2- ароматического фрагмента гетероциклический остаток. Однако оказалось, что замена арила на пиридиновый фрагмент приводит к значительному увеличению количества побочных продуктов. Невзирая на это, нам с помощью колоночной хроматографии удалось выделить 4-гидрокси-6-нитро-2-пиридин-4-ил-1Н-индол **1**, фунгицидные свойства которого будут исследованы в дальнейшем.

**Литература**

[1] Galina V. Kokurkina, Mikhail D. Dutov, Svyatoslav A. Shevelev, Sergey V. Popkov, Alexey V. Zakharov, Vladimir V. Poroikov. Synthesis, antifungal activity and QSAR study of 2-arylhydroxyindoles. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 4374-4382.

СИНТЕЗ ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОКСАЗОЛОВ НИТРОЗИРОВАНИЕМ 2-АЛКИЛ-3-ФЕНИЛ-1,1-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВ И УСТАНОВЛЕНИЕ ИХ СТРОЕНИЯ

А.И. Комаров¹, И.А. Тарасов¹, О.Б. Бондаренко¹, Зык Н.В.^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, РФ

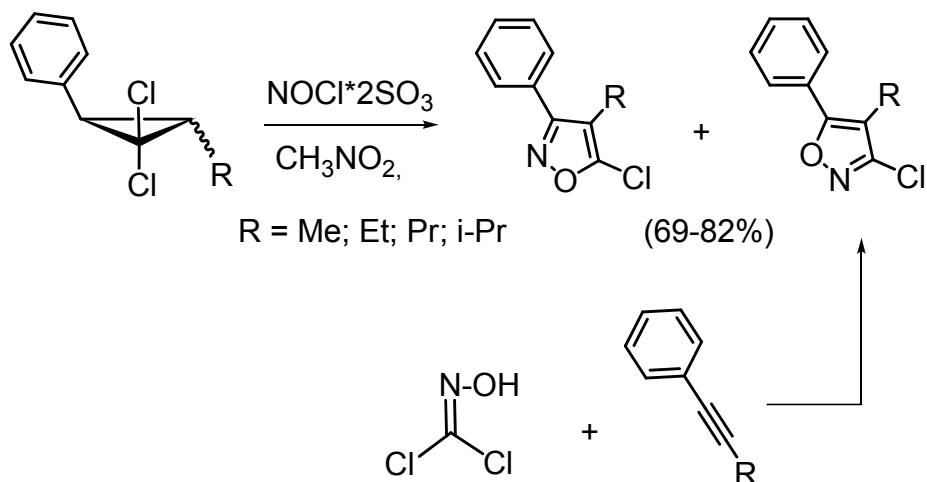
²Институт физиологически активных веществ РАН, г. Черноголовка, РФ

e-mail: arс-chemistry@yandex.ru

Изоксазолы являются важными гетероциклическими соединениями, которые проявляют широкий спектр биологических активностей, включая анальгетическую, антибиотическую, противораковую. Изоксазольный фрагмент входит в состав соединений, являющихся действующим веществом ряда лекарственных препаратов различного назначения.

Удобным подходом к синтезу изоксазолов является реакция нитрозирования-гетероциклизации циклопропанов. Известно [1], что нитрозирование арилированных 1,1-дигалогенциклопропанов протекает высоко региоселективно через образование дихлорметильного катиона и приводит к 3-арил-5-галогенизоксазолам. В то же время при нитрозировании алкилзамещенных 1,1-дигалогенциклопропанов образуются региоизомерные 3- и 4-алкил-5-хлоризоксазолы [2]. Строгое определение строения соединений в случае образования смесей изомеров особенно важно при решении задач медицинской химии.

В настоящей работе показано, что в случае нитрозирования 2-алкил-3-фенил-1,1-дихлорциклопропанов образуется смесь 4-алкил-3-фенил-5-хлоризоксазолов и 4-алкил-5-фенил-3-хлоризоксазолов. Строение изоксазолов доказывали методом масс-спектрометрии и встречного синтеза.



Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант № 15-03-04260 и Президиума Российской Академии Наук (программа фундаментальных исследований «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»).

Литература

[1] S.T. Lin, S.H. Kuo, F.M. Yang. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5229.

[2] Н.В. Зык, О.Б. Бондаренко, А.Ю. Гаврилова, А.О. Чижов, Н.С. Зефирова. *Известия РАН. Серия химическая.* **2011**, 321.

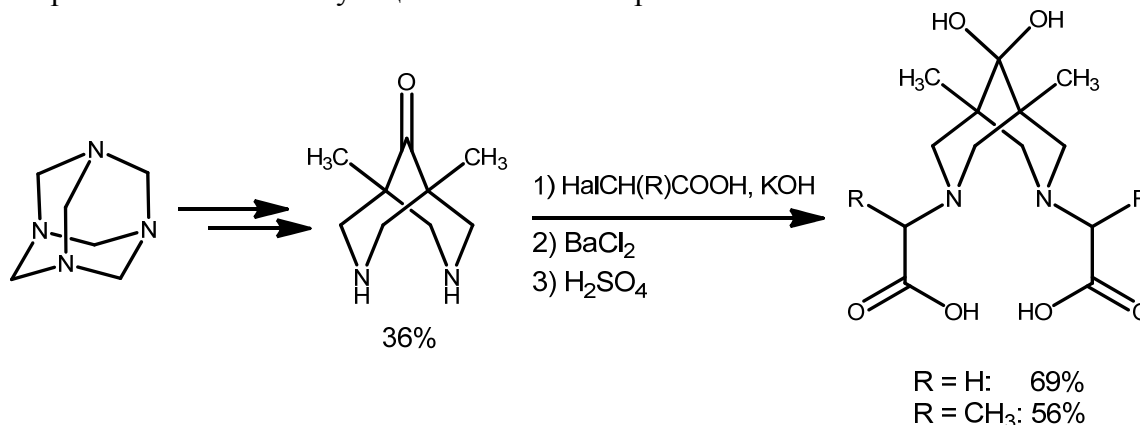
СИНТЕЗ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 3,7- ДИАЗАБИЦИКЛОНОНАНОВ ДЛЯ ПОЗИТРОННО-ЭМИССИОННОЙ ТОМОГРАФИИ

А.А. Комарова, А.В. Медведько, Д.П. Крутько, С.З. Вацадзе

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: zurabych@gmail.com

Позитронно-эмиссионная томография является одним из самых перспективных методов диагностики раковых опухолей. Среди прочих источников позитронов широко используется радионуклид ^{64}Cu . Относительно долгий период полураспада позволяет синтезировать препараты на его основе и даёт необходимое время для их оптимального биораспределения в организме. Хорошо известная координационная химия меди обеспечивает широкий спектр хелатных систем, которые впоследствии могут быть связаны с антителами, белками или наночастицами. В качестве одной из систем, связывающих медь, могут выступать замещённые 3,7-диазабициклононаны. Они имеют высокопредорганизованную структуру с двумя атомами азота, находящимися в наилучшей позиции для хелатирования катиона переходного металла. В положения 3 и 7 могут быть помещены различные заместители с дополнительными координирующими группами. Также полученная система может быть функционализирована для дальнейшего связывания с биологическими объектами.

Нами были синтезированы лиганды на основе замещённого 3,7-диазабициклононана. Каркас целевых соединений был построен на основе уротропина с последующими ацилированием с раскрытием трицикла, деацилированием и алкилированием соответствующими α -галоген-карбоновыми кислотами.



В процессе работы были получены 2,2'-(9-оксо-1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-3,7-диил)диуксусная и 2,2'-(9-оксо-1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-3,7-диил)дипропионовая кислоты. С помощью ЯМР-спектроскопии показано, что обе кислоты, содержащие кето-группу в положении 9, в водных растворах находятся в равновесии с соответствующими гем-диолами (ср. с [1]). Все полученные лиганды хорошо растворимы в воде, что открывает путь к дальнейшему изучению связывания их с медью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 16-33-00114)

Литература

[1] Semashko, V. S.; Vatsadze, S. Z.; Zyk, N. V.; Godovikov, I. A. An NMR study of quaternary ammonium salts of 5,7-dimethyl-1,3-diazaadamantan-6-one. *Russ. Chem. Bull.* 2008, 57, 2207–2209.

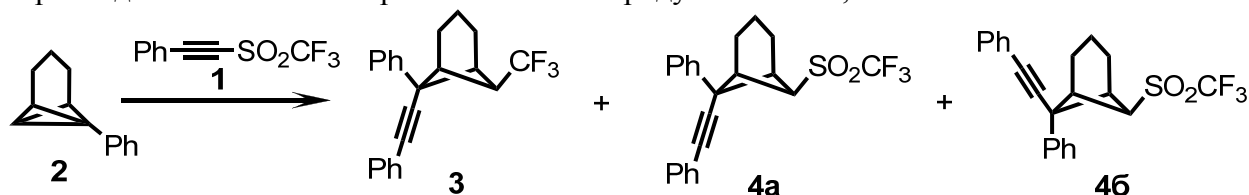
О РЕАКЦИИ 1-ФЕНИЛТРИЦИКЛО[4.1.0.0^{2,7}]ГЕПТАНА С ТРИФТОРМЕТИЛ(ФЕНИЛЭТИНИЛ)СУЛЬФОНОМ

Д.Ю. Коровин, И.Н. Кильдеев, В.А. Васин

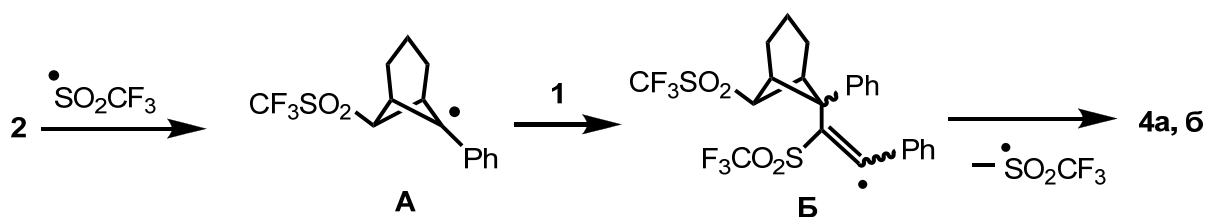
*Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск,
ул. Большевистская, 68. Россия
e-mail: orgchem@mrsu.ru*

Известно [1], что ацетиленовый сульфон **1** (трифлон) в условиях радикального инициирования способен распадаться по связи C_{sp}-S и присоединяться к алкенам с потерей сульфо-группы. Учитывая определенное сходство строения и реакционной способности центральной бициклобутановой связи C-C и π-связи алкенов, можно было ожидать, что и бицикло[1.1.0]бутаны, в частности, углеводород трицикло[4.1.0.0^{2,7}]гептанового ряда **2** будет реагировать с трифлоном **1**.

Мы нашли, что при облучении галогенной лампой накаливания (500 Вт, пирекс) смеси эквимольных количеств соединений **1** и **2** в бензоле в течение 4 ч при 20 °С получаются норпинановые продукты **3** и **4а, б** в соотношении 3.5:5.6:1 с общим выходом 55 %. Кипячение в бензоле смеси соединений **1** и **2** с каталитической добавкой дибензоила пероксида в течение 2.5 ч привело к тем же продуктам **3** и **4а, б** в соотношении 1.1:1:0.9.



Норпинаны **3** и **4а, б** выделены в индивидуальном виде флеш-хроматографией на силикагеле и охарактеризованы ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектрами. Возможный механизм каскадных превращений, идущих по пути присоединения-отщепления, включает промежуточное образование углеродцентрированных радикалов **A** и **Б**.



По нашему мнению, отличие трициклогептана **2** от алкенов, для которых не удастся получить аддукты с сульфо-группой, состоит в том, что образование радикала **A** в силу особенностей его пространственного строения является необратимым процессом. К алкенам же сульфонильный радикал CF₃SO₂• присоединяется обратимо, и большая его часть успевает потерять диоксид серы и превратиться в радикал CF₃•, который далее и участвует в необратимом присоединении. В нашем случае инициированию радикалом CF₃• раскрытия центральной связи C¹-C⁷ в трициклогептане **2** отвечает образование норпинана **3**, относительное содержание которого увеличивается при термокатализе по сравнению с фотолизом из-за невысокой термической стабильности радикала CF₃SO₂•.

Литература

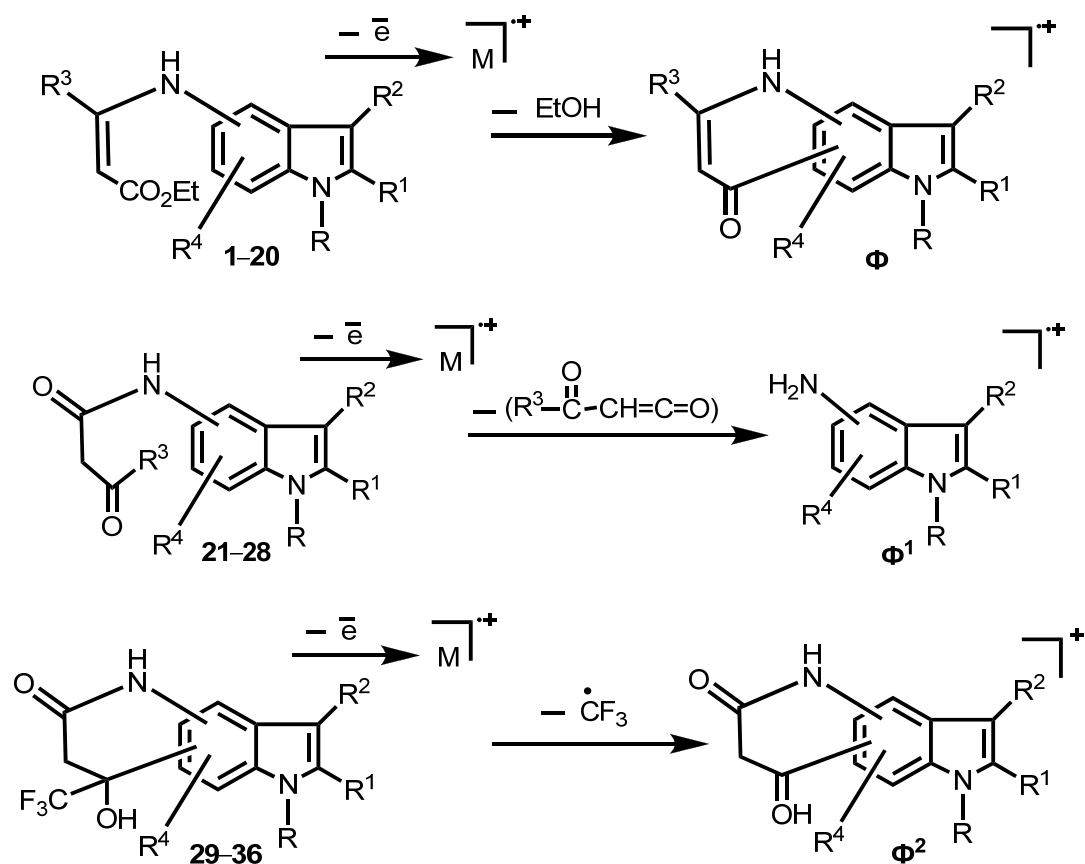
[1]. Gong J., Fuchs P. L. Alkynylation of C-H Bonds via Reaction with Acetylenic Triflones. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4486-4487.

АНАЛИЗ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО РАСПАДА ИНДОЛИЛЕНАМИНОКЕТОЭФИРОВ И ИНДОЛИЛАМИДОВ

А.И. Котыкин, И.С. Степаненко, С.А. Ямашкин

Мордовский государственный педагогический институт имени М. Е. Евсевьева,
Саранск, Россия, ул. Студенческая 13а
e-mail: 19aleksey90@mail.ru

Проводятся испытания по выявлению биологической активности продуктов первичной реакции (енаминокетозэфиров и амидов) ряда замещенных аминоиндоллов с β -кетозэфирами. При этом обнаружено, что некоторые из них обладают достаточно высокой антимикробной активностью. Поскольку реакции аминов с β -кетозэфирами могут приводить либо к индолиленаминокетозэфирам, либо к индолиламидам (в ряде случаев к циклическим) необходимо было определиться с наиболее эффективным методом доказательства их структуры. В настоящем сообщении проведен анализ и выявление основных относительных особенностей в поведении 36 индолиленаминов, индолиламидов (циклических и нециклических) под действием электронного удара и возможность использования масс-спектрометрического метода при доказательстве их строения.



Литература

- [1]. Степаненко И.С., Котыкин А.И., Ямашкин С.А. Изучение противомикробной активности фторзамещенных пирролхинолинов. *Фундаментальные исследования*. 2013, 1406-1410.

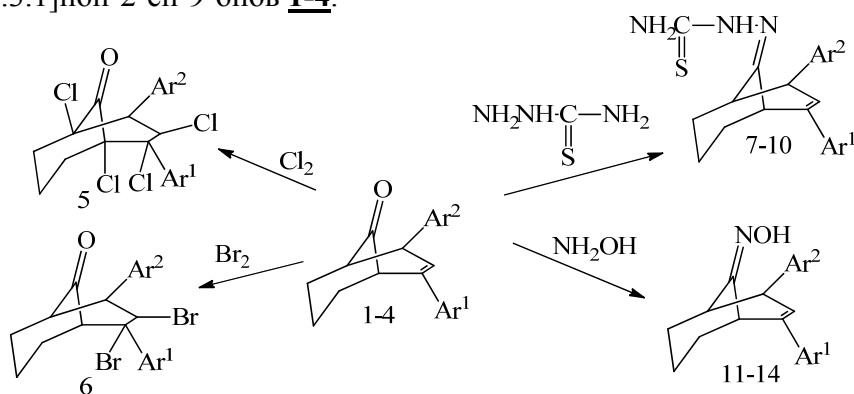
2,4-ДИАРИЛБИЦИКЛО[3.3.1]НОН-2-ЕН-9-ОНЫ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Я.Г. Крылатова, Н.В. Пчелинцева

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»,
Институт химии, 410012, г. Саратов, Астраханская 83,
e-mail: yana.krylatova@yandex.ru

Производные бицикло[3.3.1]нонана [1] обладают антидепрессантными, ростстимулирующими свойствами и находят широкое применение в качестве биологически активных веществ.

Нами были синтезированы соединения различных рядов **1-14** на основе 2,4-диарилбицикло[3.3.1]нон-2-ен-9-онов **1-4**.



1,5,7,11 $Ar^1=Ar^2=C_6H_5$, **2,6,9,13** $Ar^1=C_6H_5$, $Ar^2=4-ClC_6H_4$, **3,8,12** $Ar^1=C_6H_5$, $Ar^2=4-CH_3OC_6H_4$, **4,10,14** $Ar^1=4-ClC_6H_4$, $Ar^2=C_6H_5$

2,3-Дибромкетон **6** и кетон **4** были подвергнуты скринингу на антимикробную активность по отношению к стандартным штаммам грамположительных (*Staphylococcus aureus*) и грамотрицательных (*Escherichia coli*). Установлено, что исследуемые соединения **6** и **4** проявляют антимикробную активность в отношении штамма *Staphylococcus aureus* (минимальная задерживающая концентрация (МЗК) соединений 50 и 100 мкг/мл), в отношении штаммов *Escherichia coli* их антимикробная активность была умеренной, и МЗК составляет 50 и 150 мкг/мл соответственно.

Проведен компьютерный скрининг с помощью программы PASS [2], которая позволяет связывать данные о молекулярной структуре соединения со свойствами и выдает результаты о вероятности проявления того или иного вида активности.

Для 2,4-диарилбицикло[3.3.1]нон-2-ен-9-онов **1-4** прогнозируется антисеборейная (75-81%), для 1,2,3,5-тетрахлор-2,4-дифенилбицикло[3.3.1]нон-9-она **6** антиаллергическая (80-85%), токсическое (70-76%), эмбриотоксическое (74%) и тератогенное (70%) действие, для тиосемикарбазонов **7-10** противовирусная (грипп) (56-69%), противотуберкулезная (50-52%) активность, для оксимов **11-14** антидепрессантное (73-75%) действие.

Литература

[1] Bystrov N.S., Chernov B.K., Dobrynin V.N., Kolosov M.N. The structure of hyperforin // *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2791-2794.

[2] Филимонов Д.А., Лагунин А.А., Поройков В.В. Виртуальная система предсказания спектра биологической активности химических соединений // *Хим.-фарм. журнал* **2002**, 21-26.

СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ 15-КРАУН-5-ЭФИРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1-ГИДРОКСИ-9,10-АНТРАХИНОН-9-ИМИНОВ

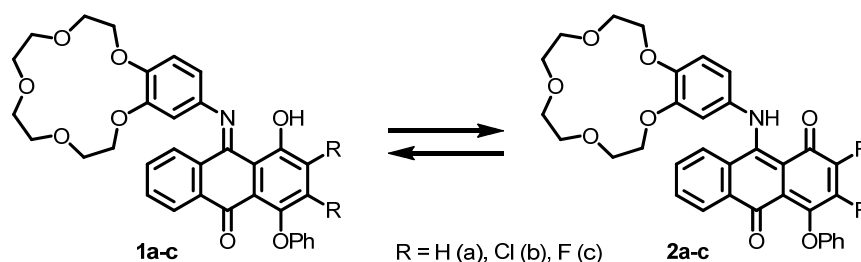
А.А. Кудреватых¹, Т.П. Мартьянов², Л.С. Клименко¹

¹Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
e-mail: a_kudrevatih@ugrasu.ru

Как было показано нами ранее [1], краунсодержащие производные 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-иминов являются представителями редкого класса таутомерных хромоионофоров, принцип действия которых основан на катион-индуцированном смещении таутомерного равновесия. Они характеризуются прототропной таутомерией имин \rightleftharpoons енамин, причем комплексообразование с катионами металлов по краун-эфирному фрагменту приводит к смещению таутомерного равновесия в сторону иминной формы.

В данной работе при совместном облучении 4-аминобензо-15-краун-5-эфира и соответствующего фотохромного 1,2-дифенокси- и 1,2-дифенокси-3,4-дихлор(дифтор)-9,10-антрахинона с высокими выходами были синтезированы новые краун-эфирные производные 1-гидрокси-9,10-антрахинон-9-имина (**1a-c**).



Комплексообразование полученных лигандов изучали методом спектрофотометрического титрования. Добавление перхлоратов щелочных и щелочноземельных металлов к ацетонитрильным растворам лигандов **1a-c** приводило к существенному изменению формы спектра поглощения: интенсивность полосы енаминной формы понижалась, а иминной – возрастала. Исследование показало, что введение в положения 3 и 4 антрахинонового ядра атомов фтора и хлора значительно увеличивает катион-индуцированные спектральные изменения. Различие в ионохромных свойствах соединений **1a-c** может быть объяснено изменением соотношения таутомерных форм и разницы между максимумами полос поглощения таутомеров под действием заместителей. Для галогенпроизводных, согласно спектральным данным, енаминная форма **2b,c** является преобладающей. Таким образом, в работе экспериментально показано влияние атомов галогенов в хромофорном фрагменте на процессы комплексообразования краунсодержащих иминов антрахинона, количественно оценены различия в спектральных изменениях и устойчивости комплексов.

Литература

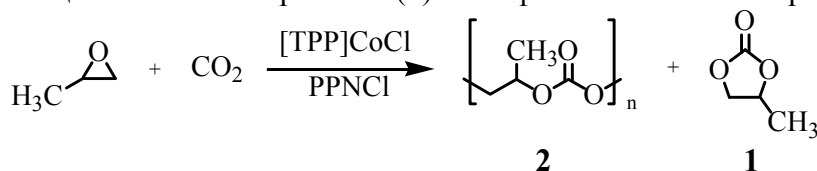
[1] Martyanov T.P., Ushakov E.N., Klimenko L.S. Effect of Interchromophoric Stacking Interactions on the Stability of the Sandwich-Type Complexes of 1-Hydroxy-9,10-anthraquinone-9-iminobenzo-15-crown-5 ether with Metal Cations. *Macroheterocycles*. **2013**, 3, 240-244.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА 1,2 - ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА НА ЕГО ВЫХОД

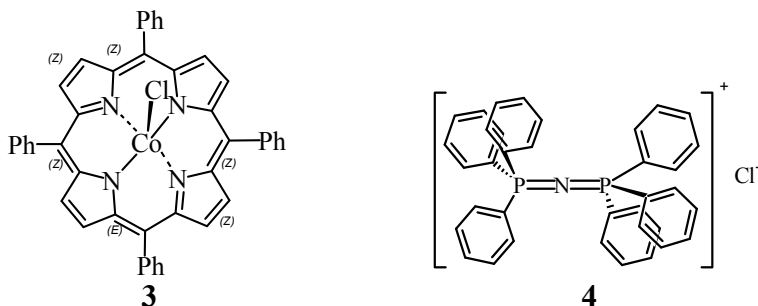
Е.В. Кудрявцева¹, О.М. Чуканова², И.В. Седов²¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

e-mail: elenakudryavts@yandex.ru

Известно [1], что циклические карбонаты широко применяются в качестве «зелёных» полярных растворителей в химическом синтезе, в процессах очистки, а также как электролиты для Li-ионных батарей. Это связано с тем, что данные соединения имеют высокие температуры кипения и воспламенения, низкое давление паров, а кроме того, нетоксичны. Синтез циклических карбонатов по реакции диоксида углерода с эпоксидами в настоящее время вызывает большой интерес, что объясняется появлением эффективных каталитических систем, позволяющих проводить реакцию в мягких условиях, при низком давлении и комнатной температуре. Реакция CO₂ с эпоксидами протекает с образованием двух продуктов: циклического карбоната (1) и алифатического поликарбоната (2).



В данной работе реакцию CO₂ с пропиленоксидом проводили при температуре 35°C, давлении CO₂ 0.6 МПа. В качестве катализатора использовали порфириновый комплекс кобальта (TPP)CoCl (3) в сочетании с солью четвертичного аммония в роли сокатализатора PPnCl (4). В работе исследовали влияние условий проведения реакции на селективность процесса и его скорость, изучая кинетику по поглощению CO₂ в ходе реакции.



Состав продуктов реакции определяли по спектрам ЯМР ¹H. Селективность процесса оценивали, рассчитывая количество молей пропиленоксида в циклическом карбонате и алифатическом поликарбонате. В результате были получены данные о влиянии на выход 1,2-пропиленкарбоната таких параметров, как соотношение [PPnCl] / [(TPP)CoCl] и давление CO₂ в реакторе. Так, при варьировании соотношения [PPnCl] / [(TPP)CoCl] наблюдалось значительное изменение селективности процесса (от 60% до 20% по 1,2-пропиленкарбонату). Таким образом, можно отметить, что при изменении условий проведения реакции применение порфириновых комплексов кобальта позволяет получать как циклический карбонат, так и полимерный продукт.

Литература

[1] B. Schäffner, F. Schäffner, S. Verevkin, A. Börner. Organic Carbonates as Solvents in Synthesis and Catalysis. *Chemical Reviews*. 2010, 110, 8, 4554-4581.

СИСТЕМА СЕРА-СЕРОВОДОРОД В ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИСУЛЬФАНОВ

В.В. Кузьмин, И.В. Смолянинов, Н.Т. Берберова

*ФГБОУ ВПО «АГТУ», Российская федерация, Астрахань
e-mail: beewon@mail.ru*

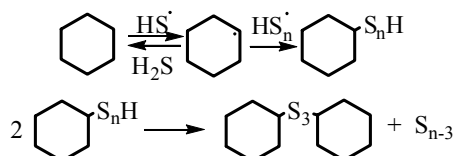
Недавно показано, что окисленная форма сероводорода способна вступать в реакции с циклоалканами в условиях анодной активации серосодержащего реагента [1]. Проведен электросинтез органических полисульфанов с использованием системы сера-сероводород (1:1) в присутствии циклоалканов (0,3-0,5 М) в дихлорметане на платиновом аноде.

Обнаружено, что проведение электролиза сероводорода с циклоалканами в присутствии серы приводит к повышению выхода органических полисульфанов. Среди продуктов реакции преобладают полисульфаны с длиной полисульфидной цепи от трех (RS_3R) и более атомов серы (RS_nR).

Зависимость выхода (на сероводород) продуктов электролиза (1,80 В) системы сера-сероводород (1:1) в присутствии циклоалканов (0,3-0,5 М) в дихлорметане на платиновом аноде от продолжительности процесса представлена в таблице.

Соединение	Выход по току продуктов реакции, %					
	1 ч			1,5 ч		
	RS_3R	RS_nR	RS_nH	RS_3R	RS_nR	RS_nH
Циклопентан	29	–	–	48	–	–
Циклогексан	52	38	–	–	54	–
Циклогептан	63	41	–	50	39	8
Циклооктан	38	36	–	52	85	18

Окислительная активация сероводорода при введении серы в раствор ведет к раскрытию восьмичленного цикла и генерации в растворе гидрополисульфидных радикалов HS_n^\bullet :



Из таблицы следует, что в течение 1 часа электролиза выход трисульфанов увеличивается в ряду циклоалканов C_5 - C_7 ; содержание RS_nR мало отличается для циклоалканов C_6 - C_8 . Минимальная концентрация продуктов реакции наблюдается для циклопентана, максимальная – для циклогептана. Увеличение времени реакции до 1,5 ч способствует снижению концентрации целевых продуктов реакции, что связано с установленным значением потенциала электролиза, при котором происходит электрохимическое окисление образующихся серосодержащих соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда Проект №14-13-00967

Литература

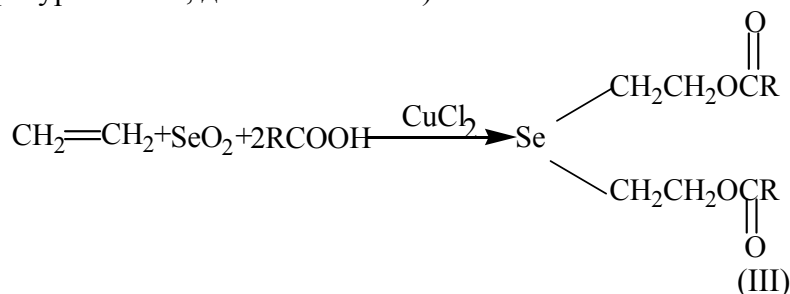
[1] Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкарь, И.В. Смолянинов, В.Ф. Абдулаева Анодная активация сероводорода в реакции с циклопентаном// *ЖОХ*, 2015. Т.85, №4, С.697-699.

СИНТЕЗ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Т.С. Кулибекова, Э.Ш. Мамедов, Д.С. Велиева, С.Э. Гусейнова, Ф.М. Ибрагимова, С.Д. Дадашова

*Институт Катализа и Неорганической Химии имени академика М. Нагиева
Национальная Академия Наук Азербайджана
AZ-1143, г. Баку, проспект Г.Джавида-113
e-mail: chem@science.az*

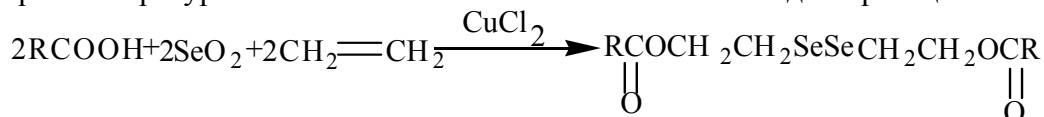
Селенсодержащие сложные эфиры, обладающие свойствами акарицидов, относятся к числу малоизученных органических соединений. В литературе описаны единичные примеры получения этих соединений с невысоким выходом целевого продукта (до 35% от теории) и в жестких условиях проведения реакции (высокая температура- 200°C, давление 50 атм).



Где R=CH₃; C₂H₅; C₃H₇
(I) (II) (III)

Реакцию проводили при молярности соотношений исходных компонентов этилен:двуокись селена:кислота 0,4:0,1:0,25 в среде абсолютного бутанола, в атмосфере инертного газа, в присутствии 0,07-0,13 г хлористой меди в качестве катализатора, при температуре 117-120°C, продолжительности реакции 5-7 часов. Применение бутилового спирта в качестве растворителя позволило проводить реакцию в гомогенной среде, так как в кипящем бутаноле хорошо растворялась двуокись селена. Выход синтезированных сложных эфиров- диацетоксиэтилселенида (I) β,β'-дипропионилоксиэтил селенида (II) и β,β'-дибутионилоксиэтил селенида (III) составил 52,6%, 63,5%, 71% от теории соответственно.

При замене катализатора хлористой меди на двухвалентную медь удалось почти полностью изменить направление реакции в сторону образования диселенидов. Реакция протекает при температуре 120-170°C в зависимости от взятой исходной реакции.



Где R=CH₃; C₂H₅; C₃H₇
(IV) (V) (VI)

Получены соединения с хорошим выходом (60,8; 64,2; 72,9%) соответственно.

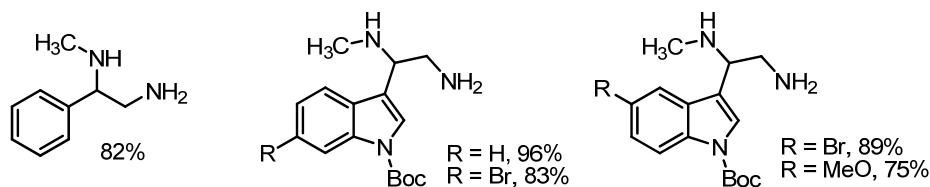
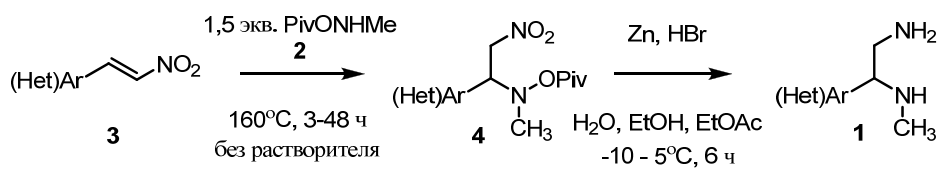
Были определены физико-химические константы полученных соединений, проведен элементарный анализ их состав, структура подтверждена данными ИК-, ПМР-спектроскопии.

НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА N¹-МЕТИЛ-1-АРИЛЭТАН-1,2-ДИАМИНОВ

А.И. Кураченков, Д.А. Енина, Н.Е. Голанцов, А.В. Варламов, Л.Г. Воскресенский

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
e-mail: aidosik112233@yandex.ru

Этан-1,2-диаминовый фрагмент встречается в структуре значительного количества физиологически активных веществ и алкалоидов различного происхождения [1]. Вицинальные диамины могут служить удобными синтетическими предшественниками таких соединений. За последние 20 лет из морских организмов выделена целая серия вторичных метаболитов, имеющих в своей структуре (индол-3-ил)этан-1,2-диаминовый фрагмент, кроме того, ряд алкалоидов данного класса содержит метильную группу при одном из атомов азота [1]. Введение в структуру молекулы всего лишь одной метильной группы может приводить к резкому изменению физиологических свойств. Мы предлагаем удобный препаративный метод синтеза N¹-метил-1-арилэтан-1,2-диамина (1), основанный на восстановлении продуктов присоединения N-метил-O-пивалоилгидроксиламина (2) к нитровиниларенам 3



Исходные α,β-ненасыщенные нитросоединения 3 могут быть с лёгкостью получены из соответствующих альдегидов по реакции Анри. Образование аддуктов 4 протекает при комнатной температуре и не требует растворителя и катализатора, что является несомненным преимуществом с позиции зелёной химии. O-Ацилгидроксиламины представляют значительный интерес для тонкого органического синтеза благодаря повышенной лабильности связи N-O. В частности, как было нами показано, восстановительное расщепление этой связи, в отличие от аналогичной в N-алкил гидроксиламинах, легко протекает уже при пониженной температуре. Предложенный нами метод допускает наличие в структуре полученных диаминов индольного фрагмента, галоидов, трет-бутоксикарбонильной защитной группы, что делает разработанный подход перспективным для синтеза природных соединений, содержащих в своей структуре (индол-3-ил)этан-1,2-диаминовый фрагмент.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00190 а).

Литература

[1] Golantsov, N.E., Festa, A.A., Karchava, A.V., Yurovskaya, M.A. *Chem. Heterocycl. Compds.* **2013**, 49 (2), 203.

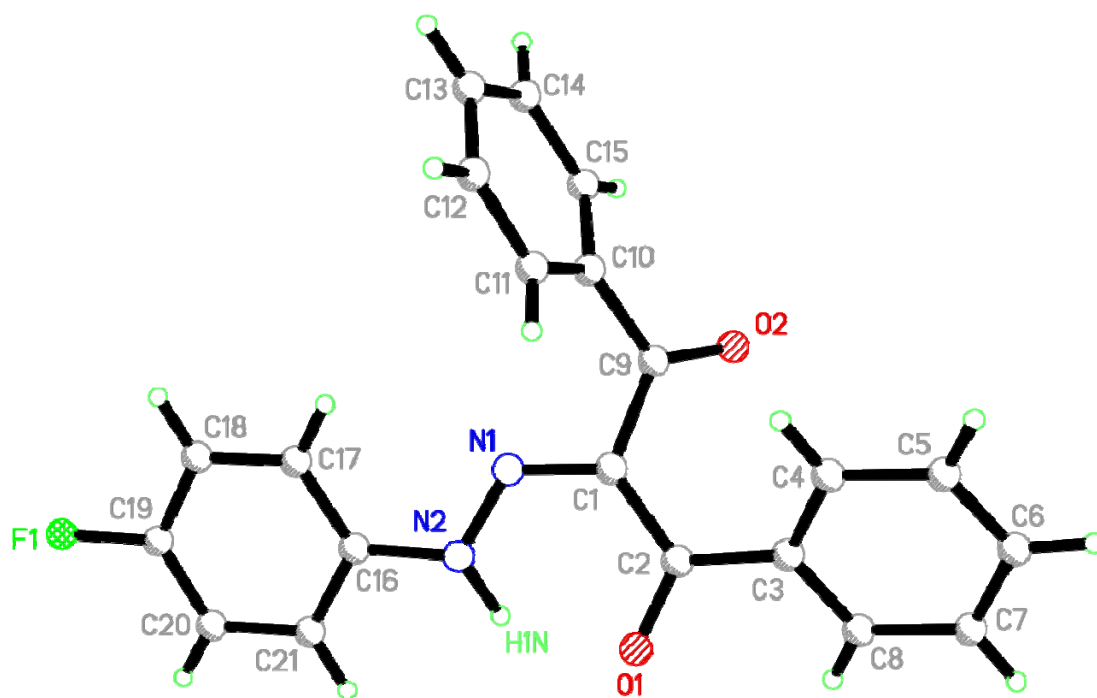
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ АЗО-ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОИЛАЦЕТОФЕНОНА

М.М. Курбанова, А.З. Садыхова, А.М. Магеррамов, Г.З. Мамедова, Ф.М. Чырагов
 Бакинский государственный университет
 e-mail: gunka479@mail.ru

Как известно, производные β -дикетонов и комплексы, полученные на их основе, широко применяются как биологически активные вещества. А также известно, что β -дикетоны и их производные широко используются для фотометрического и экстракционно-фотометрического определения ряда металлов. Производные β -дикетонов широко применяются в экстракционном анализе Ag, Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cu, Fe(III), Ga, Hg, In, La, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Se, Th, Ti, Tl(III), U(IV), Zn и Zr, а также в спектрофотометрическом и гравиметрическом анализе урана. Хелатные комплексы β -дикетонов с Cu и Al проявляют каталитическую активность при полимеризации бутадиенов, при получении полиуретанов.

Учитывая вышеизложенное синтез новых производных бензоилацетофенона и изучение их кристаллической структуры является актуальной задачей. Нами было синтезировано азо-производное бензоилацетофенона и методом РСА доказана структура этого соединения.

Кристаллы триклинные $a = 8,384(7) \text{ \AA}$, $b = 24,42(2) \text{ \AA}$, $c = 8,676(8) \text{ \AA}$. $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99,94(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1750(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$



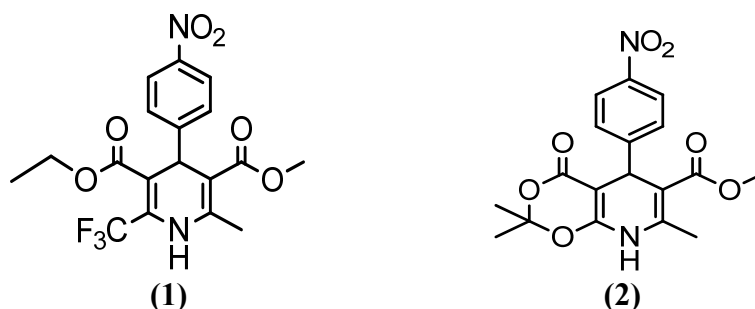
АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-ДИГИДРОПИРИДИНОВ

М.М. Курбанова, А.М. Магеррамов, И.М. Ахмедов, Э.З. Гусейнов, А.С. Сафарова, А.З. Садыхова

Бакинский государственный университет
e-mail: gunka479@mail.ru

Как известно, проведенная в XIX веке реакция Ганча не теряет своего практического значения на сегодняшний день. Синтезированные на базе этой реакции различные производные 1,4-дигидропиридина применяются при лечении ряда болезней. Основу таких важнейших лекарственных препаратов, как амлодинин, нифедипин, нимодипин, фелодинин, нерадинин и ниджаринин, применяющихся долгие годы, составляют 1,4-дигидропиридины.

Учитывая вышеизложенное большинством исследователей применяются усовершенствованные методы реакции Ганча с использованием различных катализаторов. С этой целью нами были синтезированы 3-этил 5-метил 6-метил-4-(4-нитрофенил)-2-(трифторметил)-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилат (1) и метил 2,7,7-триметил-5-(4-нитрофенил)-5-оксо-5,8-дигидро-4Н-[1,3]диоксино[4,5-б] пиридин-6-карбоксилат (2) и исследованы антимикробные свойства синтезированных соединений:



Антимикробные свойства соединений были исследованы путем серийного разбавления. Приготовленный для каждого вещества в этиловом спирте 1% раствор был разбавлен дистиллированной водой в следующих соотношениях 1:100, 1:200, 1:400, 1:800. Антимикробные свойства соединений 1 и 2 были изучены в сравнении с фурацилином, спиртом, риванолом и нитрофунином. В качестве тест-культуры были взяты золотистые стафилококки (*St. Aureus*) из грамм-положительных, кишечные палочки (*E. Coli*) из грамм-отрицательных, пигментообразующие синегнойные палочки (*Ps. aeruginosa*) и грибы *Cand. albicans* из рода *Kandida*. В качестве питательной среды для выращивания бактерий было взято МПА, а для грибов питательная среда-Sabigo. Результаты исследований показывают, что синтезированные соединения 1 и 2 при соотношении 1:400 уничтожают золотистых стафилококков и кишечных палочек за 10 минут. Также данные соединения уничтожают грибов рода *Kandida* в течение 10 минут при соотношении 1:200.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Развития науки при Президенте Азербайджанской Республики. Грант N: EIF-2013- 9(15)-46/23/4.

НОВЫЙ БИЯДЕРНЫЙ ФТОРСОДЕРЖАЩИЙ БИС-САЛИЦИЛИДЕНИМИННЫЙ КОМПЛЕКС ЦИРКОНИЯ: СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА

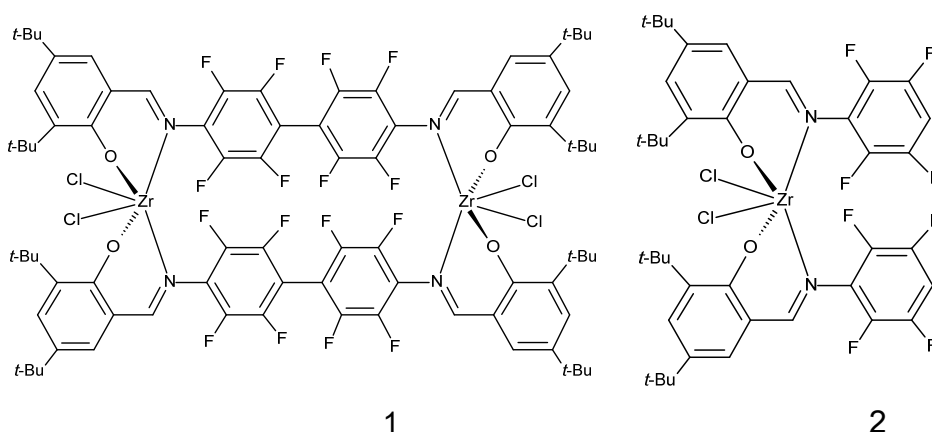
А.В. Курьлев, В. А. Тускаев, С. Ч. Гагиева

Химический факультет, МГУ имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы д. 1, стр. 3

E-mail: sgagieva@rambler.ru

Феноксииминные хелатные комплексы металлов IVB группы являются промышленно важным классом пост-металлоценовых катализаторов, имеющих высокую каталитическую активность, возможность получения различных стереоизомеров полипропилена (синдио-обогащенный, изотактический или высокомолекулярный атактический), блок-сополимеров и т.д.

Получен новый биядерный дихлоридный комплекс циркония(IV) с хелатирующим лигандом 4,4'-бис-имино-(3,5-дитретбутилсалицилиден)октафтордифенилом (соединение 1).



Комплекс в присутствии полиметилалюмоксана (МАО) является активным катализатором полимеризации этилена (образуется высокомолекулярный ($M_n \sim 2500000$) линейный полиэтилен, $M_w/M_n \sim 7.0$, $T_{пл} = 142$ °С). Полимеризация пропилена приводит к получению высокомолекулярного атактического эластомера. Катализатор способен катализировать реакцию сополимеризацию этилена с гексен-1 (доля сомономера составляет до 10%).

Изучены каталитические свойства полученных комплексов в реакции полимеризации этилена, и сополимеризации этилена с пропиленом и гексен-1. Показано, что активность катализатора при активации его МАО уменьшается с увеличением мольного отношения Al_{MAO}/Zr (кг ПЭ/(моль Zr ч атм): 1800 (500), 1200 (1000), 980 (1500)) и значительно ниже, чем при активации катализатора “сухим” МАО (2700 (1000)).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 14-03-00904, 16-03-00643).

ОКСИМИНОПРОИЗВОДНЫЕ 5Н-ТИАЗОЛО[3,2-а]ПИРИМИДИНА

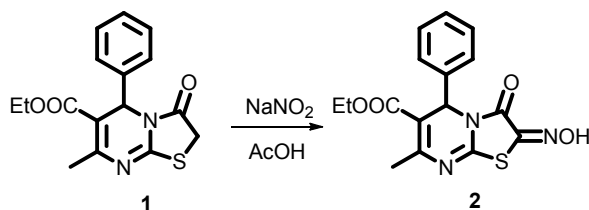
Е.А. Лашманова, А.К. Ширяев

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

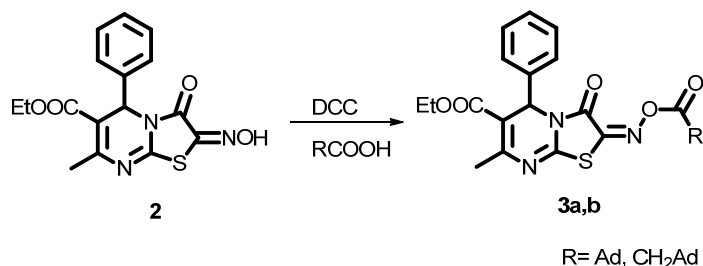
e-mail: lashmanovaea@gmail.com

Производные тиазоло[3,2-а]пиримидина обладают широким спектром биологической активности - противовоспалительной, противогрибковой, противопаркинсонической, противоопухолевой, что предопределяет их использование в качестве лекарственных препаратов. В связи с этим, разработка новых методов синтеза разнообразных функционально замещенных тиазолопиримидинов является перспективным направлением исследований.

С целью получения оксииминопроизводных нами было проведено нитрозирование этил-7-метил-3-оксо-5-фенил-2,3-дигидро-5Н-[1,3]тиазоло[3,2-а]пиримидин-6-карбоксилата **1**. 2-Гидроксиимино производное тиазолопиримидина **2** получено нитрозированием нитритом натрия в уксусной кислоте; выход продукта почти количественный, и полученный оксиимин **2** не требует какой-либо дополнительной очистки [1].



При взаимодействии гидроксииминопроизводного 5Н-тиазоло[3,2-а]пиримидина с 1-адамантанкарбоновой и 1-адамантилуксусной кислотой в присутствии дициклогексилкарбодиимида были получены соответствующие эфиры **3a** и **3b**. Реакция протекает по атому кислорода гидроксиимино группы, а не по кислороду в 3м положении гетероциклической системы. В спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР присутствует лишь один набор сигналов, что свидетельствует в пользу образования одного изомера производного тиазолопиримидина.



Литература

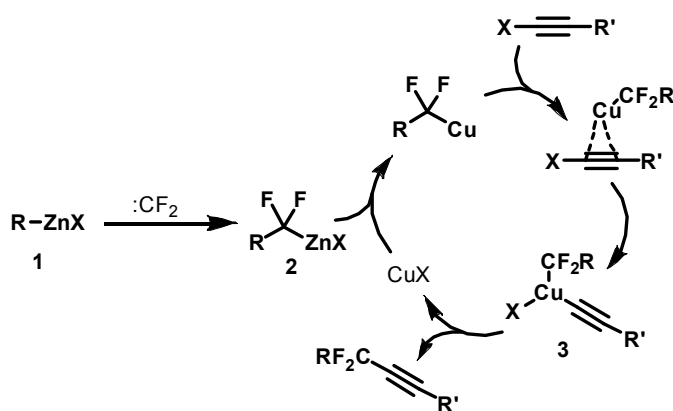
[1] Е.А. Лашманова, А.К. Ширяев. Нитрозирование 5Н-тиазоло[3,2-а]пиримидин-3(2Н)-онов. ХГС. 2015, 51 (4), 1812-1817.

РЕАКЦИИ 1,1-ДИФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ЦИНКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ СОЛЯМИ ОДНОВАЛЕНТОЙ МЕДИ

В. В. Левин, А. А. Земцов, А. Д. Дильман

Институт Органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
e-mail: levit@hotmail.ru

Фторированные металлорганические соединения – важные реагенты, позволяющие вводить фторированные фрагменты в органическую молекулу. Среди них чаще других используются производные кремния, бора и цинка. В нашей лаборатории был найдена необычная реакция взаимодействия цинкорганических соединений **1** с эквивалентом дифторкарбена, приводящая к 1,1-дифторзамещенным цинковым производным **2** [1]. Однако в результате акцепторного характера фторных атомов и низкой активности связи С–Zn эти реагенты обладают низкой реакционной способностью. Сами по себе они подвергаются лишь к протонированию, электрофильному галогенированию и нитрозированию [2]. Однако было показано, что в присутствии каталитического количества солей одновалентной они способны вступать во взаимодействие с кратными С–С-связями в аллил- и пропаргилгалогенидах [3], 1-галогеналкинах [4]. Такое увеличение активности обуславливается тем, что образующееся после переметаллирования медное производное способно комплексоваться с кратными связями, далее образовывать интермедиат на основе трёхвалентной меди **3**, который после восстановительного элиминирования приводит к целевому продукту и регенерации катализатора.



Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-6724.2016.3).

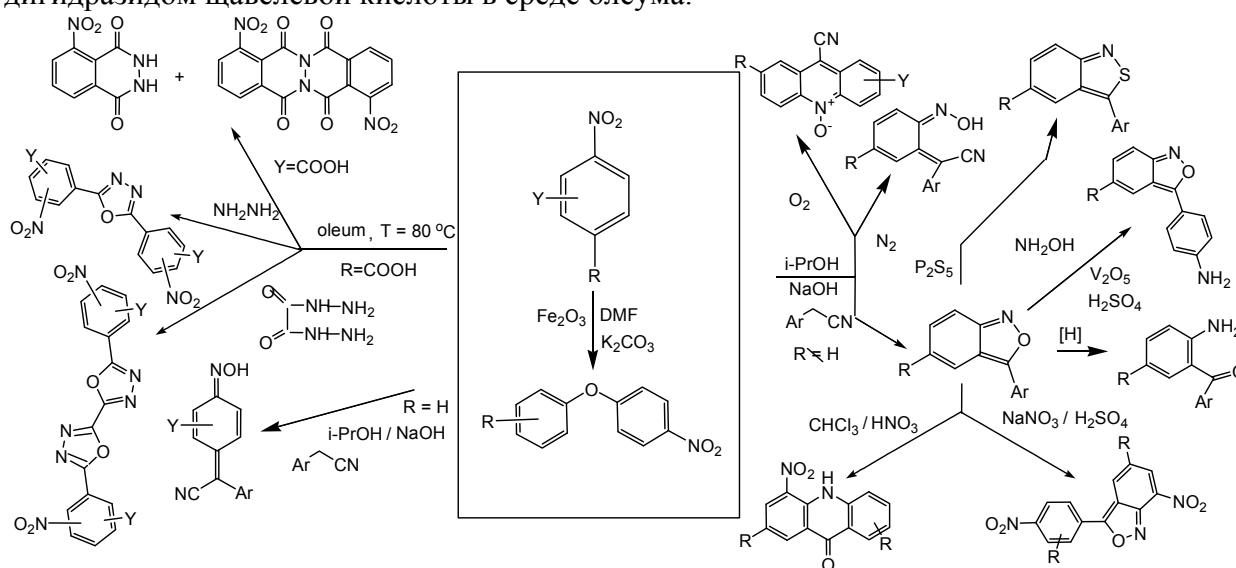
Литература

- [1] Levin, V. V.; Zemtsov, A. A.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D., Reactions of Difluorocarbene with Organozinc Reagents, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 917–919.
 [2] Smirnov, V. O.; Struchkova, M. I.; Arkhipov, D. E.; Korlyukov, A. A.; Dilman, A. D., Synthesis of gem-Difluorinated Nitroso Compounds, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11819–11823.
 [3] Zemtsov, A. A.; Kondratyev, N. S.; Levin, V. V.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D., Copper-Catalyzed Allylation of α,α -Difluoro-Substituted Organozinc Reagents, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 818–822.
 [4] Zemtsov, A. A.; Volodin, A. D.; Levin, V. V.; Struchkova, M. I.; Dilman, A. D., Coupling of α,α -difluoro-substituted organozinc reagents with 1-bromoalkynes, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 2145–2149.

РАСШИРЕНИЕ СТРУКТУРНОГО РАЗНООБРАЗИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ТРАНСФОРМАЦИЕЙ НИТРОАРЕНОВ

А.С. Люткин, В.Ю. Орлов, А.Д. Котов, Е.М. Волков, А.В. Цивов, А. Е. Антонова
Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, г. Ярославль, ул. Советская, 14, andrewstudent@rambler.ru

Использование реакций конденсации, ароматического нуклеофильного и электрофильного замещения позволяет из нитроаренов конструировать разнообразные азотсодержащие гетероциклические вещества, которые находят применение как полупродукты для фармацевтических препаратов. Изучались возможности эффективного формирования нитроаренов разнообразной структуры, особенности взаимодействия нитроаренов с арилацетонитрилами, модификация образующихся продуктов, а также реакции конденсации нитробезойных и нитрофталевых кислот с гидразином и дигидразидом щавелевой кислоты в среде олеума.



Изучен процесс образования нитродифенилоксидов в условиях каталитической активации и в присутствии твердофазной добавки на основе оксидов железа (III). Направление взаимодействия нитроаренов с арилацетонитрилами зависит от строения реагентов и условий реакции. Нами получены данные по влиянию целого ряда факторов (температура, растворитель, основание, структура реагентов и др.) на протекание процесса. На основании квантово-химического моделирования промежуточных частиц и переходных состояний изучаемых процессов даны объяснения полученным экспериментальным закономерностям. Сделано заключение по механизму процесса.

Осуществлено непосредственное аминирование 5-R-3-арил-2,1-бензизоксазолов в реакционной системе сернокислый гидросиламин / концентрированная серная кислота / оксид ванадия (V) (катализатор) и исследованы закономерности процесса нитрования 5-R-3-арил-2,1-бензизоксазолов. В работе предложены эффективные методы синтеза 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов, 1,2,3,4-тетрагидро-1,4-фталазиндиона и 5,7,12,14-тетрагидрофталазино[2,3-b]фталазин-5,7,12,14-тетраона взаимодействием нитробезойных и нитрофталевых кислот с гидразином и дигидразидом щавелевой кислоты в среде олеума.

Строение и чистота всех продуктов доказаны физико-химическими методами анализа (ТСХ, ГЖХ, ЯМР ^1H , УФ-, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия).

Работа выполнена при поддержке проекта № 178 в рамках базовой части государственного задания на НИР ЯрГУ.

2,2'-БИСПЕРИМИДИНЫ КАК ПРЕКУРСОРЫ В СИНТЕЗЕ 2,2'-БИС-1,3,6,8-ТЕТРААЗАПИРЕНОВ

Магамадова М. Х.,¹ Аксенов А. В.,¹ Смирнов А.Н.,¹ Абакаров Г. М.²

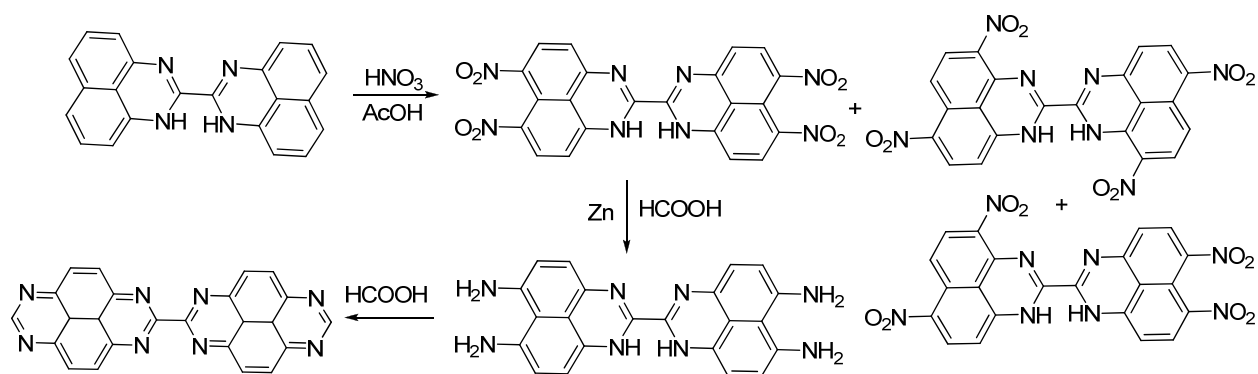
¹ Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1а, Ставрополь, 355009, Россия

e-mail: radioanimation@rambler.ru

² Дагестанский государственный технический университет, просп. Имама Шамиля, д. 70, г. Махачкала, 367015, Республика Дагестан, Россия

Наблюдаемый в последнее десятилетие повышенный интерес к химии органических полисопряжённых структур связан в первую очередь с огромным потенциалом использования этих соединений в электронике и оптоэлектронике. В частности, растёт интерес к азотистым аналогам пиренов, которые в силу особенностей строения кристаллической решётки и благодаря необычно низкому окислительно-восстановительному потенциалу представляются весьма перспективными материалами для производства органических полупроводниковых устройств: светодиодов, полевых транзисторов и фотоэлементов. Кроме того, пристальное внимание, уделяемое полиазапиренам, связано с потенциалом их использования в качестве интеркаляторов ДНК, возможностью конструирования на их основе так называемых молекулярных устройств, а также их применением в координационной и супрамолекулярной химии.

В настоящей работе мы предлагаем подход к синтезу неизвестного ранее класса подобных соединений - 2,2'-бис-1,3,6,8-тетраазапиренов. В основе подхода лежит нитрование 2,2'-бисперимидинов и последующее восстановление нитросоединений.

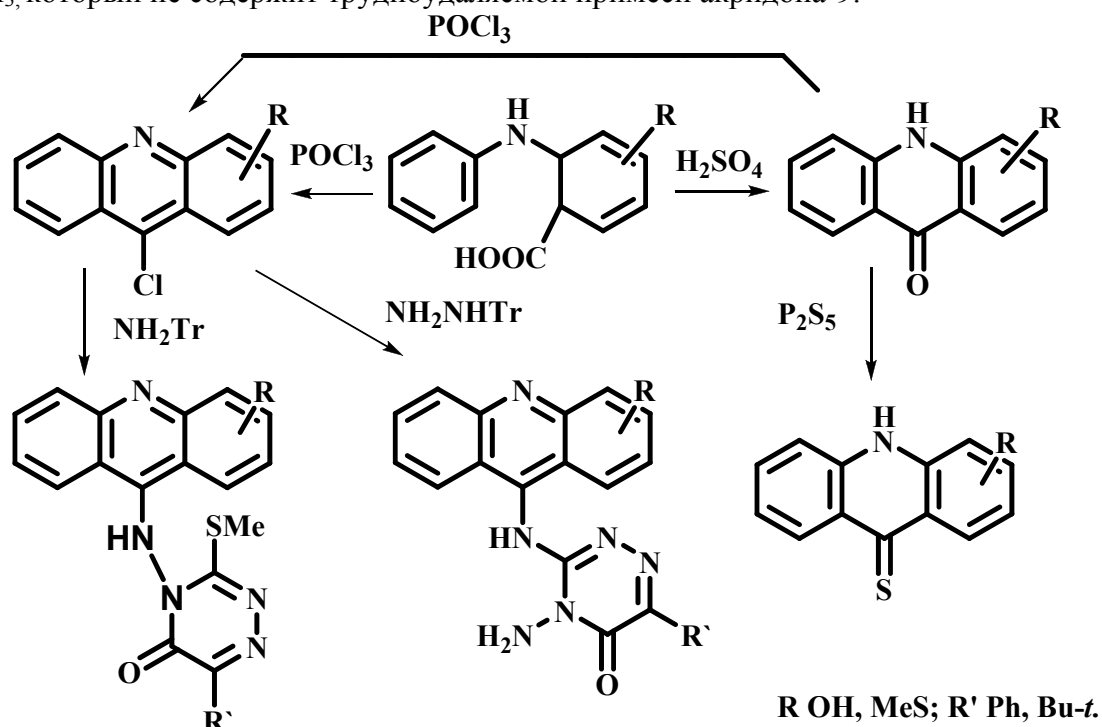


Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты: 16-03-00177а и 16-33-00483 мол_а).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИДИНА

Т.А. Макарова, А.А. Сизова, И. А. Евстратикова, Л.М. Миронович
 ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, Россия
 e-mail: write.letters.ps.t.a@yandex.ru

Производные акридина и 1,2,4-триазина проявляют выраженную фармакологическую активность. Нами получены акридоны-9 классическим методом. Исследована его реакционная способность в реакциях нуклеофильного замещения. Кипячение с пентасульфидом фосфора приводит к производным акридтионам-9, а кипячение с POCl_3 позволяет получить 9-хлоракридин [1]. Встречным синтезом 9-хлоракридин получен циклизацией соответствующей фенилантраниловой кислоты с POCl_3 , который не содержит трудноудаляемой примеси акридона-9.



Исследовано нуклеофильное замещение хлора в 9-хлоракридине амино(гидразино)-1,2,4-триазинами. Реакции проводили в среде ДМФА в присутствии Na_2CO_3 в условиях микроволнового излучения в системе MARS фирмы SEM Corporation с параметрами: мощность 400 Вт; температура 153 °С; время 2,5 ч. Выделили кристаллические вещества, нерастворимые в воде. Во всех спектрах ЯМР ^1H соединений при 7.0-8.9 м.д. присутствует мультиплет протонов акридинового кольца интенсивностью 8H.

Строение синтезированных соединений установлено по совокупности данных элементного анализа, ИК-, ЯМР ^1H -, масс-спектрометрии.

Литература

1 Миронович Л.М. Синтез производных акридина в условиях микроволнового излучения /Л.М. Миронович, И.М. Лепина, Е.Г. Лях, Я.Б. Громова/ Известия ЮЗГУ. Серия Физика и химия. 2014. №1. –С.38-40.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Cu(I,II) НА ОСНОВЕ 2-ТИОКСО- ТЕТРАГИДРО-4Н-ИМИДАЗОЛ-4-ОНОВ: IN VITRO ИССЛЕДОВАНИЯ СВЯЗЫВАНИЯ С ПРОТЕИНАМИ И ДНК

В.М. Малинников, Д.А. Гук, О.О. Красновская, А.Г. Мажуга, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра органической химии, Москва,
Россия
e-mail: vladmalff@gmail.com

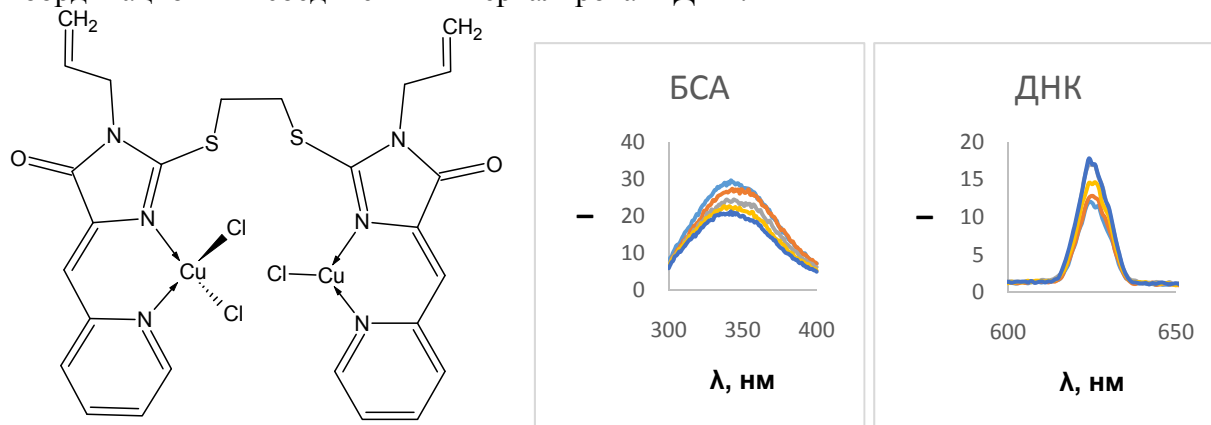
Терапия злокачественных новообразований является магистральной проблемой современной медицины. В настоящее время большинство используемых в клинической практике противоопухолевых препаратов обладает высокой токсичностью и тяжелыми побочными эффектами. В связи с этим внимание ученых направлено на разработку низкотоксичных терапевтических агентов, а также детальное изучение механизма их действия с целью улучшения фармакокинетических свойств.

В качестве биологических мишеней для препаратов могут выступать различные биологические молекулы, такие как ДНК и ферменты.

Сывороточный альбумин является основным белком-переносчиком в плазме крови, большое число публикаций посвящено исследованиям по использованию альбумина как средства доставки лекарств к воспаленным и опухолевым тканям. Способность терапевтического агента образовывать устойчивые комплексы с альбумином положительно сказывается на биодоступности и устойчивости препарата в организме.

Многие изученные противоопухолевые препараты действуют как ДНК – оперирующие агенты: путем ковалентного связывания или интеркаляции. Определение типа связывания координационных соединений с ДНК необходимо для понимания механизмов действия потенциальных противоопухолевых препаратов, а также предсказания возможных побочных эффектов.

Ранее в нашей лаборатории был обнаружен новый класс препаратов – координационных соединений Cu(I,II) на основе производных 2-тиоксо-тетрагидро-4Н-имидазол-4-онов, обладающих противоопухолевой активностью. В данной работе было проведено *in vitro* исследование взаимодействия полученных соединений с ДНК и БСА методом флуориметрии. Показано, что полученные координационные соединения способны образовывать устойчивые комплексы с БСА, что открывает путь к получению селективных высокомолекулярных конъюгатов. Также показана способность координационных соединений интеркалировать ДНК.



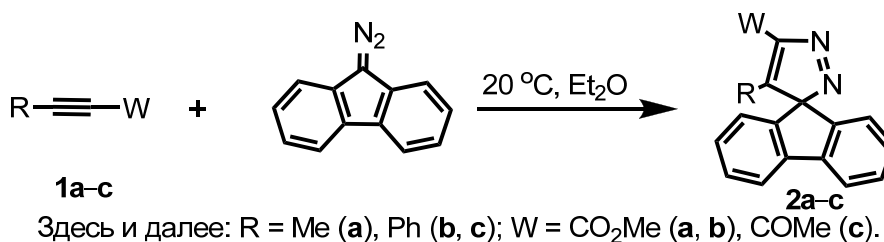
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №14-34-00017

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АДДУКТОВ 9-ДИАЗОФЛУОРЕНА С АЦЕТИЛ(ФЕНИЛ)АЦЕТИЛЕНОМ И МЕТИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ ТЕТРОЛОВОЙ И ФЕНИЛПРОПИОЛОВОЙ КИСЛОТ

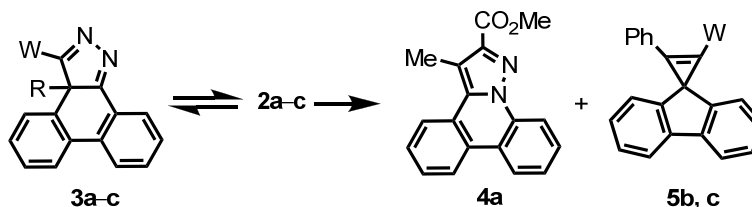
Ю.А. Маркелова, В.А. Васин

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск,
ул. Большевистская, 68. Россия
e-mail: orgchem@mrsu.ru

Ранее [1] впервые было установлено, что аддукты 9-диазофлуорена с (фенилэтинил)сульфонами – соответствующие спироциклические 3*H*-пиразолы – испытывают термическую перегруппировку Ван-Альфена–Хюттеля, обратимо превращаясь при температуре 60–80 °С в 4*H*-пиразолы – производные индазола. При более высокой температуре (120 °С и выше) происходит их необратимый переход в 1*H*-пиразолы – соединения фенантридинового ряда. В продолжение этих исследований нами осуществлен синтез новых 3*H*-пиразолов в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения 9-диазафлуорена к дизамещенным ацетиленам **1a–c** и изучен их термолит. Реакции проводили при 20 °С в диэтиловом эфире в течение 7–14 дней. В каждом случае был получен единственный продукт присоединения по правилу Ауверса – спироциклический 3*H*-пиразол **2a–c** с выходом 70–84 %.



При кипячении в толуоле течение 2 ч 3*H*-пиразол **2a** превратился в производное 4*H*-пиразола – индазол **3a**. Аналогичный переход соединений **2b, c** в индазолы **3b, c** происходит при меньшей температуре (кипящий метанол, 4 ч). При повышении температуры (запаянная ампула, бензол, 190 °С, 40 мин) 3*H*-пиразол **2a** дает производное 1*H*-пиразола – фенантридин **4a**. В тех же условиях превращение в 1*H*-пиразол **4a** наблюдалось и для 4*H*-пиразола **3a**. Соединения **2b, c** при 190 °С испытывают деазотирование и дают циклопропены **5b, c**.



Литература

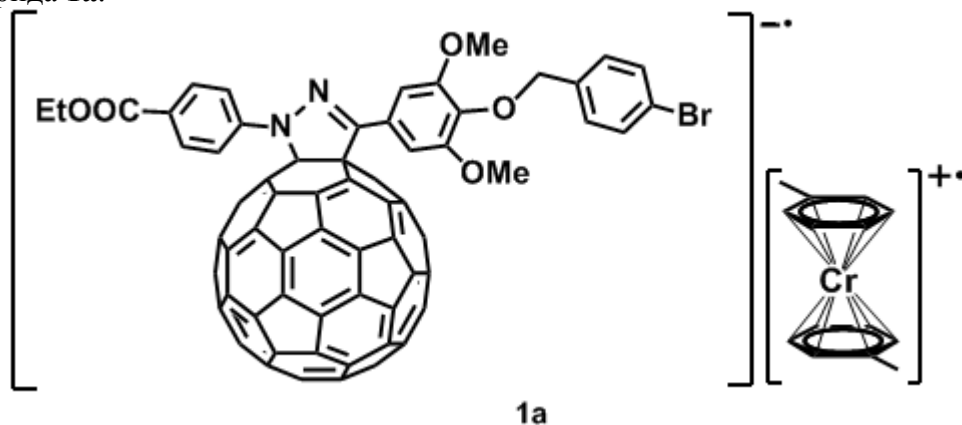
[1]. Васин В.А., Мастерова Ю.Ю., Разин В.В., Сомов Н.В. Термические, кислотнокатализируемые и фотолитические превращения спироциклических 3*H*-пиразолов – продуктов реакций метил-, фенил- и *n*-толил(фенилэтинил)сульфонов с 9-диазофлуореном. *ЖОрХ*. 2014, 50, 1339–1349.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПИРАЗОЛИНОВОГО ПРОИЗВОДНОГО [60]ФУЛЛЕРИДА
БИС(ТОЛУОЛ)ХРОМА СОДЕРЖАЩЕГО 4-БЕНЗИЛОКСИФЕНИЛЬНУЮ
ГРУППУ В БОКОВОЙ ЦЕПИ ПИРАЗОЛИНОВОГО КОЛЬЦА**

Г.В. Маркин, С.Ю. Кетков, М.А. Лопатин, А.С. Шавырин, В.А. Куропатов, Г.А. Домрачев

*ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии
Наук, Нижний Новгород, Россия
e-mail: mag@iomc.ras.ru*

Найдено, что (1'-(4-этоксикарбонилфенил)-3'-(4-(4-бромбензилокси)-3,5-диметоксифенил)-2'-пиразолино)[4',5':1,2][60]фуллерид бис(толуол)хрома (**1a**) получается при взаимодействии бис(толуол)хрома с 1'-(4-этоксикарбонилфенил)-3'-(4-(4-бромбензилокси)-3,5-диметоксифенил)-2'-пиразолино[4',5':1,2][60]фуллереном (**1b**) в растворе толуола при комнатной температуре в виде коричневого осадка. Фуллерид **1a** слабо растворим в ароматических углеводородных растворителях, нерастворим в алифатических углеводородных растворителях, хорошо растворим в тетрагидрофуране. ЭПР и NIR спектры свидетельствуют об ион – радикальном, солеобразном строении фуллерида **1a**.



Исходный новый пиразолино[60]фуллерен содержащий 4-бензилоксифенильную группу - фуллерен **1b** впервые получен из фуллерена C₆₀ циклоприсоединением соответствующего производного 1,3-дифенилнитрилимина полученного *in situ* из соответствующего гидразона и NBS с последующей обработкой трибутиламином по методике описанной в работе¹ и очищен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (фракция фуллерена **1b** следует после фракции непрореагировавшего [60]фуллерена) с использованием смеси толуола с дихлорметаном в соотношении 7.5 : 1 соответственно в качестве элюента.

Получение и исследование фуллерида **1a** проведено в инертной атмосфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-13-00832.

Литература

[1] M.V. Reinov, M.A. Yurovskaya, D.V. Davydov, and A.V. Streletskii. Heterocyclic derivatives of fullerene C₆₀. 1. Synthesis of new fulleropyrazolines by the 1,3-dipolar cycloaddition of nitrile imines. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2004, 40, No. 2, 188-193.

НОВЫХ СИНТЕЗ 2,3,4,6-ЗАМЕЩЕННЫХ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Е.А. Мартышко, П.В. Петунин, П.С. Постников, М.Е. Трусова

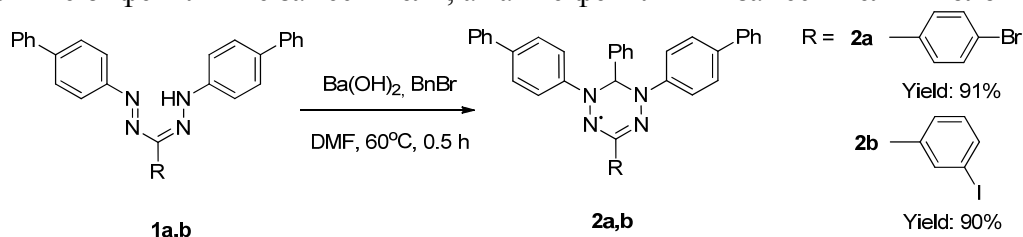
Томский Политехнический университет, 634050, Томск, Россия

e-mail: ekaterina.martyenko@gmail.com

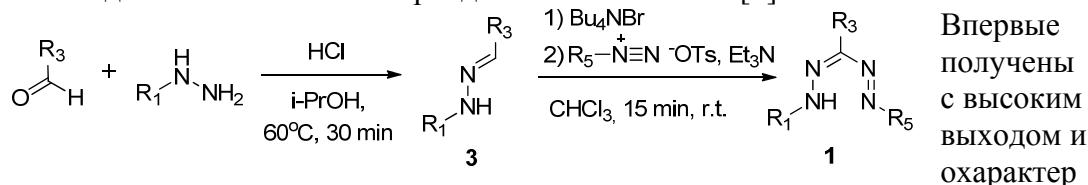
Одним из динамично развивающихся направлений современной органической химии является изучение синтеза и свойств стабильных радикалов, которые находят применение как органические магнитные материалы [1], лиганды в комплексных соединениях [2], спин-метки [3]. Одним из типов стабильных радикалов являются вердазильные радикалы, отличающиеся кислородо- и влагостойкостью [4].

В настоящее время актуальной задачей является создание молекул, содержащих сопряженные спиновые системы [1]. Наиболее удобным методом их получения является одностадийная модификация радикал-содержащими строительными блоками. Такая модификация может быть проведена с помощью палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания (например, реакции Сузуки). В этом случае радикал должен содержать галогенированные (-Br, -I) арильные заместители. В настоящий момент не существует эффективных методов получения радикал-содержащих строительных блоков для реакций кросс-сочетания.

Вердазильные радикалы **2a,b** были синтезированы по реакции алкилирования соответствующих формазанов **1a,b** с последующей циклизацией [5]. Для дополнительной стабилизации в положения 2 и 4 вердазильного кольца были введены объёмные сопряженные бифенильные заместители, а также фенильный заместитель в положение 3.



1,3,5-замещенные формазаны **1** были получены из гидразонов **3** с использованием нового класса стабильных диазониевых солей – арендиазоний тозилатов [6].



изованы вердазильные радикалы с 6-(4-бромфенил) и 6-(3-иодфенил) заместителями. В дальнейшем данные радикалы могут быть использованы как building blocks для одностадийной модификации органических молекул по реакции кросс-сочетания.

Литература

- [1] B.D. Koivisto, R.G. Hicks *Coordination Chemistry Reviews*, **2005**, 249, 2612;
 [2] D.J.R. Brook, C.J. Richardson, B.C. Haller, M. Hundley, G.T. Yee. *Chemical Communications*, **2010**, 46, 6590;
 [3] S. Sato, M. Yamaguchi, A. Nagai, R. Onuma, M. Saito, R. Sugawara & T. Ogata. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2014**, 124, 322-327;
 [4] I. Ratera, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 303;
 [5] A. R. Katritzky, S.A. Belyakov, H.D. Durst, R. Xu, N.S. Dalal. *Canadian journal of chemistry*, **1994**, 72(8), 1849-1856;
 [6] V.D. Filimonov, M.E. Trusova, P.V. Postnikov, E.A. Krasnokutskaya, Y.M. Lee, H.Y. Hwang, H. Kim, K.-W. Chi, *Org. Lett.*, **2008**, 10, 3961.

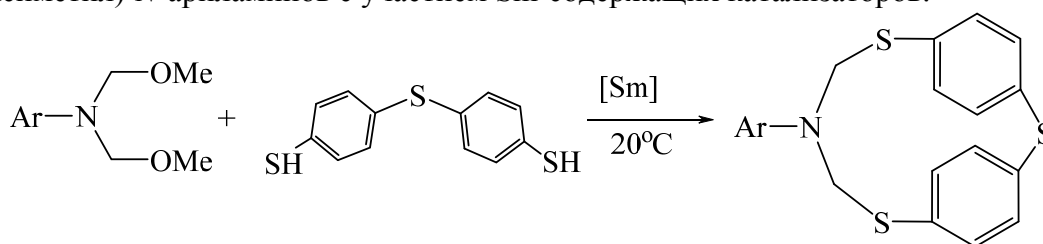
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА 6-АРИЛ-2,4,8-ТРИТИА-6-АЗА-1,3(1,4)-ДИБЕНЗОЦИКЛООКТАФАНОВ

Н.Н. Махмудиярова, Г.М. Киямутдинова, А.Г. Ибрагимов, У.М. Джемилев

*Институт нефтехимии и катализа Российской Академии наук,
Уфа, Российская Федерация, 450075, просп. Октября, 141. E-mail: natali-mnn@mail.ru*

Каталитическая гетероциклизация первичных алкил(арил, гетарил)аминов, является эффективным способом селективного синтеза новых N-замещенных 1,5,3-дитиазамакроциклов (дитиазоканов, дитиазонанов, дитиазеканов, дитиазациклоундеканов), перспективных в качестве биологически активных соединений, селективных сорбентов и экстрагентов благородных и драгоценных металлов. Сведения о синтезе N-замещенных тритиазидибензоциклофанов на момент начала наших исследований в литературе отсутствовали.

В развитие проводимых исследований по синтезу новых N,S-макрогетероциклов, а также с целью разработки эффективного способа синтеза N-арилзамещенных тритиазидибензоциклофанов, мы изучили каталитическую гетероциклизацию первичных ариламинов с участием ароматических дитиолов. Проведенные эксперименты позволили установить, что синтез целевых 6-арил-2,4,8-тритиа-6-аза-1,3(1,4)-дибензоциклооктафанов с наиболее высокими выходами и селективностью может быть осуществлен циклоаминометилированием 4,4'-димеркаптодифенилсульфида с помощью N,N-бис(метоксиметил)-N-ариламинов с участием Sm-содержащих катализаторов.



Ar = *p*-CH₃OC₆H₄, *o*-CH₃OC₆H₄, *o*-CH₃C₆H₄, *o*-ClC₆H₄, *m*-ClC₆H₄, *p*-ClC₆H₄,
o-BrC₆H₄, *m*-BrC₆H₄, *p*-BrC₆H₄, *o*-FC₆H₄, *m*-FC₆H₄, *p*-FC₆H₄

В разработанных условиях с участием 5 мол % Sm(NO₃)₃ · 6H₂O в реакцию циклоаминометилирования с 4,4'-димеркаптодифенилсульфидом были вовлечены N,N-бис(метоксиметил)-N-арил(*o*-метоксифенил-, *o*-метилфенил-, *o*-,*m*-,*n*-хлорфенил-, *o*-,*m*-,*n*-бромфенил- и *o*-,*m*-,*n*-фторфенил)амины с образованием соответствующих 6-арил-2,4,8-тритиа-6-аза-1,3(1,4)-дибензоциклооктафанов с выходами 70 – 85%. В отсутствие катализатора реакция не проходит.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №14-03-00240-а, №14-03-97023 р_поволжье_a, СП-951.2015.4).

СИНТЕЗ НОВОГО ВОДОРАСТВОРИМОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО КРАСИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ BODIPY С АЦЕТИЛЕНОВОЙ КОНЬЮГИРУЮЩЕЙ ФУНКЦИЕЙ

В.Б. Миронюк^{1,2,3}, Ю.Н. Кононевич¹, А.А. Пахомов³, А.М. Музафаров^{1,4}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

³Институт биоорганической химии имени М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН

⁴Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

*e-mail: veronikamironiuk@gmail.com

Флуоресцентные метки широко используются в молекулярной биологии, биотехнологии и биохимии для изучения различных клеточных структур. Такими метками выступают флуоресцентные белки и низкомолекулярные органические красители. В отличие от белков, где флуоресцентные свойства появляются благодаря автокаталитическому синтезу хромофорной группы, в структуре низкомолекулярного красителя сразу содержится готовый флуоресцирующий фрагмент.

Дифторидные комплексы дипирролилметена (BODIPY) обладают высоким коэффициентом экстинкции и высоким квантовым выходом флуоресценции. Они отличаются фотостабильностью и устойчивостью в средах с различным pH.

Так как большинство биохимических процессов протекает в водных средах, существенным, но устранимым недостатком красителей на основе BODIPY является их низкая растворимость в воде. В качестве способа улучшения водорастворимости применяют введение таких полярных групп как сульфогруппы.

Удобной моновалентно конъюгирующей с биологическими объектами группой, является ацетиленовая функция.

В данной работе нами было синтезировано водорастворимое флуоресцентное дисульфопроизводное BODIPY, содержащее ацетиленовый фрагмент в своей структуре (5).

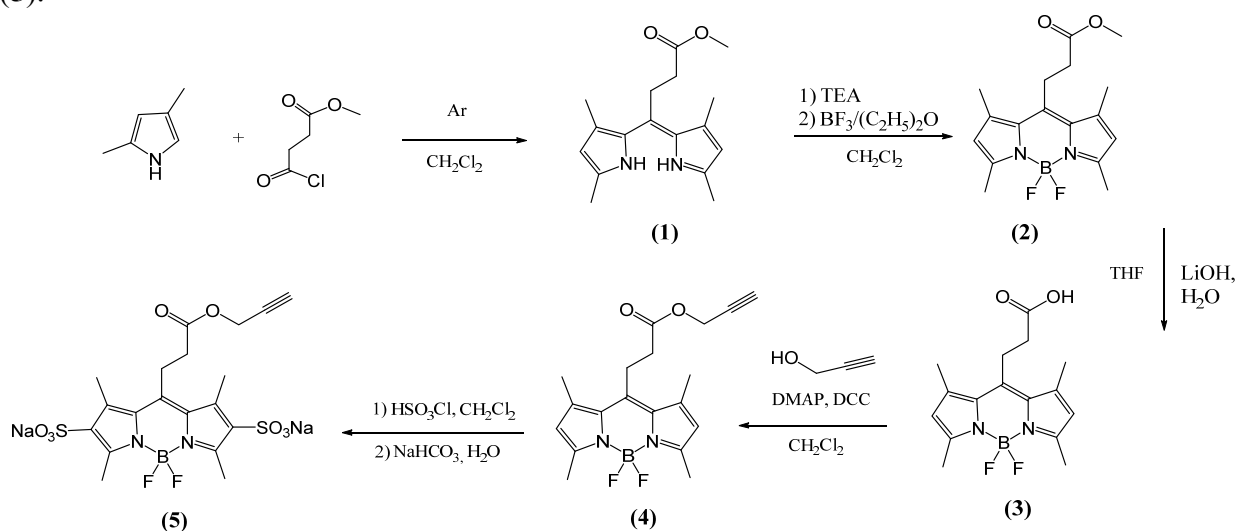


Схема 1. Синтез дисульфопроизводного BODIPY с ацетиленовым.

Строение полученных соединений подтверждено данными ^1H , ^{13}C , ^{19}F -ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (ESI) и элементным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 14-13-01478).

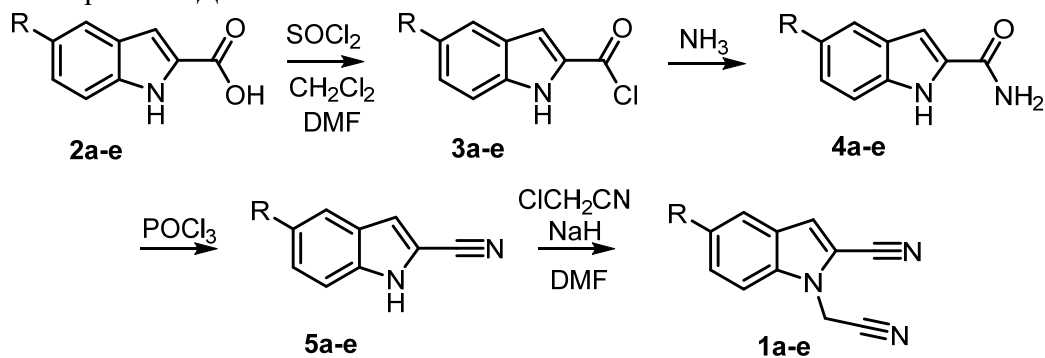
ПОЛУЧЕНИЕ 1-(ЦИАНОМЕТИЛ)ИНДОЛ-2-НИТРИЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В ОСНОВНОЙ СРЕДЕ

О.П. Михеева, М.Т. Горбачева

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

e-mail: blessthefall666.olesya@gmail.com

Изучение реакционной способности соединений, имеющих две нитрильные группы представляет интерес с точки зрения их высокого синтетического потенциала для получения новых гетероциклических соединений. В настоящей работе был осуществлен синтез 1-(цианометил)индол-2-нитрилов **1a-e**. Схема синтеза включает 4 стадии. Первоначально исходные индол-2-ил карбоновые кислоты **2** превращают в хлорангидриды **3** действием тионил хлорида в хлористом метиле в присутствии небольшого количества ДМФА. Далее обработка раствором аммиака полученных хлорангидридов дает карбоксамиды **4**, которые затем превращают в нитрилы **5** действием оксихлорида фосфора. Последняя стадия представляет собой алкилирование индолов **5** по N(1) атому азота хлорацетонитрилом в ДМФА.



R= **2-6a** Cl, **2-6b** Br, **2-6c** Me, **2-6d** OEt, **2-6e** OMe

Соединение	R	Выход, %
4	a	90
	b	85
	c	89
	d	77
	e	69
5	a	84
	b	80
	c	80
	d	64
	e	60
6	a	79
	b	31
	c	64
	d	52
	e	58

СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 2-ТИЕНИЛХИНАЗОЛИНА

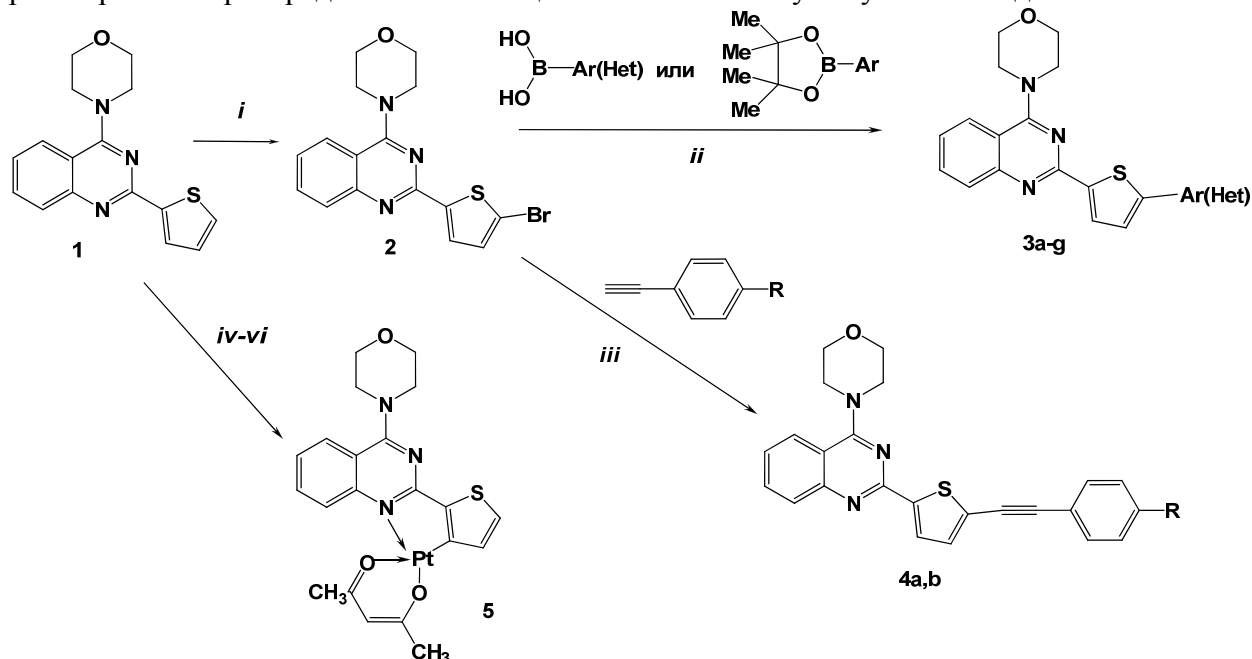
Т.Н. Мошкина¹, Э.В. Носова¹, Г.Н. Липунова², В.Н. Чарушин^{1,2}

¹ Кафедра органической и биомолекулярной химии ХТИ Уральского федерального университета, 620002 Екатеринбург, ул. Мира 19.

² Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН
e-mail: tan.moshckina@yandex.ru

Тиенил-замещенные диазины получили широкое распространение благодаря их привлекательным электрохимическим и оптическим свойствам [1]; производные пиримидина становятся все более востребованными в качестве калориметрических рН-сенсоров [2].

2-Тиенилхиназолин **1** функционализирован путем введения арильных и арилэтинильных фрагментов в положение 5'. Для синтеза хиназолинов **3** и **4** были реализованы бромирование и последующие реакции палладий-катализируемого кросс-сочетания Сузуки и Соногаширы. Исследовано влияние природы заместителя, растворителя и рН среды на люминесцентные свойства пуш-пульных соединений **3** и **4**.



3: Ar(Het) = Ph (**a**), 2-тиенил (**b**), 4-метоксифенил (**c**), 3,4,5-триметоксифенил (**d**), 4-(диэтиламино)фенил (**e**), 4-(дифениламино)фенил (**f**), 4-(9'-Н-карбазол-9'-ил)фенил (**g**);
4: R = H (**a**); OMe (**b**).

Реагенты и условия: i) N-бромсукцинимид, ДМФА, 20 °С, 36 ч; ii) PdCl₂(PPh₃)₂, PPh₃, K₂CO₃, толуол, t, 10 ч; iii) Pd(OAc)₂, PPh₃, CuI, толуол, 80 °С, 6 ч; vi) K₂PtCl₄, AcOH, t, 10 ч; v) ДМСО, t, 5 мин; vi) ацетилацетонат натрия, ацетон, t, 16 ч.

Впервые получен циклометаллированный комплекс Pt(II) на основе 2-тиенилхиназолина **1**, строение комплекса **5**, который проявляет малоинтенсивную флуоресценцию (λ_{abs} 584 нм), подтверждено данными ЯМР ¹H, масс-спектров и РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-00340).

- R.P. Ortiz, J. Casado, V. Hernández et al. *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 5023.
- S. Achelle, J. Rodrigues-Lopez, F.R. Gue. *J. Org. Chem.*, **2014**, 79, 7564.

**ИЗУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) С
ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ РЯДА 2-ТИОКСО-ТЕТРАГИДРО-4Н-
ИМИДАЗОЛ-4-ОНА**

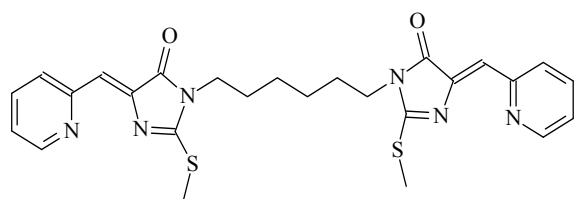
М.Е. Муратова, К.И. Тищенко, М.А.Проскурнин, Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга, Н.В. Зык

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: *frau.muratova@gmail.com*

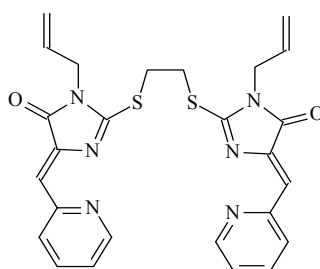
Ранее показано, что комплексы лигандов ряда 2-тиогидантоинов с переходными металлами проявляют высокую эффективность при лечении различных форм рака [1]. В связи с этим актуальной задачей является их всеобъемное исследование.

Нами получены низкомолекулярные координационные соединения меди(II), которые проявили высокую активность по отношению к ферменту теломераза, поэтому актуальной задачей является изучение поведения этих соединений в организме и их устойчивость.

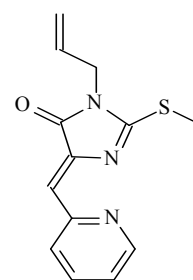
Для исследований выбраны три модели координационных соединений Cu(II) с лигандами рассматриваемого ряда с различной структурой, синтезированных методом эфирной диффузии и полученных в растворе ДМСО-вода на основе следующих лигандов:



(5Z,5'Z)-3,3'-гексан-1,6-диилбис[5-(2-пиридилметилден)-2-метилтиотетрагидро-4Н-имидазол-4-он]



(5Z,5'Z)-2,2'-(этан-1,2-диилдисульфанилдиил)бис(5-(2-пиридилметилден)-3-аллил-3,5-дигидро-4Н-имидазол-4-он)



3-аллил-5-((Z)-2-пиридилметилден)-2-метилмеркаптотетрагидро-4Н-имидазол-4-он

Для определения возможных вариантов доставки координационных соединений в организм оценена растворимость выбранных комплексов в различных смесях вода-ДМСО, изучена устойчивость комплексов в диапазоне рН, соответствующем физиологическим значениям, и оценены константы устойчивости выбранных комплексов. С использованием метода изомольных серий определен состав комплексов, который составил 1 : 1 для всех выбранных соединений.

Литература

[1] I. Romero-Canelon, P.J. Sandler, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 12276-12291.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТОЗИЛХЛОРИДА С N-(ФУРИЛАЛКИЛ)АЛЛИЛАМИНАМИ

М.А. Надирова¹, В.П. Зайцев¹, М.А. Рябов¹, П.В. Страшнов²

¹ *Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, Миклухо-Маклая, 6.*

² *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, В-334, Вавилова, 28*

e-mail: vzeitsev@sci.pfu.edu.ru, maryabov@mail.ru

Известно, что сульфамидные производные пирролидина, пиперидина и азепана имеют широчайшую область применения в качестве лекарственных препаратов и биологически-активных веществ. С другой стороны производные 7-оксабицикло[2.2.1]гептена – продукты внутримолекулярного циклоприсоединения аллильного остатка к фурановому фрагменту – удобные синтоны для дальнейших химических модификаций.

В настоящей работе методом DFT/B3LYP/def2-SV(P) [1-4] осуществлено квантово-химическое моделирование взаимодействия тозилхлорида с рядом N-(фурилалкил)аллиламинов **1a-d**, способное привести к образованию целевых эпоксиизоиндолов, эпоксиизохинолинов и эпоксибензазепинов **2a-d**.

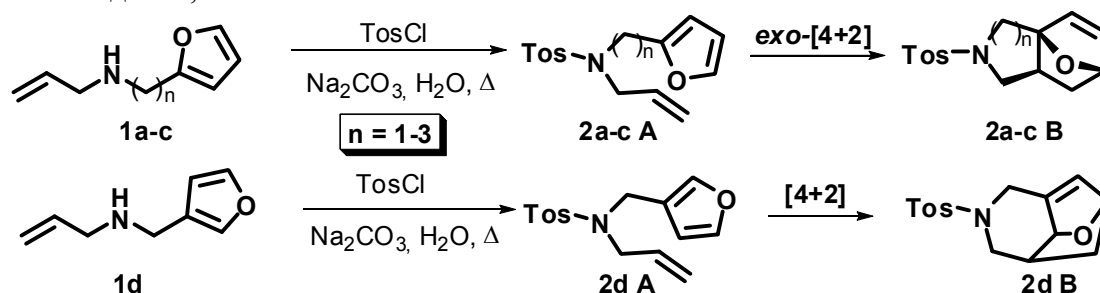


Таблица. Относительные энергии (кДж/моль) ациклической (А) и циклической (В) форм продуктов взаимодействия аминов **1a-d** с тозилхлоридом в газовой фазе и в водном растворе.

Амин	газовая фаза		вода	
	А	В	А	В
1a (n = 1)	0	+1.14	+8.65	0
1b (n = 2)	0	+2.80	+1.44	0
1c (n = 3)	0	+13.46	0	+9.10
1d	0	+15.40	0	+8.46

Из приведенных результатов следует, что в случае аминов **1a** и **1b** в водном растворе следует ожидать образования циклических форм **В**, а в случае аминов **1c** и **1d** – ациклических форм **А**, что хорошо коррелируется с экспериментальными данными. Так, при взаимодействии N-аллилфурфуриламина **1a** (n=1) с тозилхлоридом в присутствии соды в кипящей воде образуется 2-тозил-3а,6-эпоксиизоиндол **2aB** [5] с выходом 64%. В свою очередь амины **1c** и **1d** дают только продукты ацилирования **2c,dA** (выхода 87 и 81% соответственно).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-33-00389 и 16-03-00125).

Литература

- [1] A.D. Becke. J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648-5652.
 [2] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. Phys. Rev. 1988, B37, 785-789.
 [3] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, et al. J. Phys. Chem. 1994, 98, 11623-11627.
 [4] A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs. J. Chem. Phys. 1994, 100, 5829-5835.
 [5] R.S. Mkrtychyan, et al. *Armjanskii Khimicheskii Zhurnal*. 1977, 30, 573-576.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-АРИЛ-4-(3-АРИЛАКРИЛОИЛ)-5-МЕТОКСИКАРБОНИЛ-1Н-ПИРОЛ-2,3-ДИОНОВ С 2-ГИДРОКСИНАФТАЛИН-1,4-ДИОНОМ

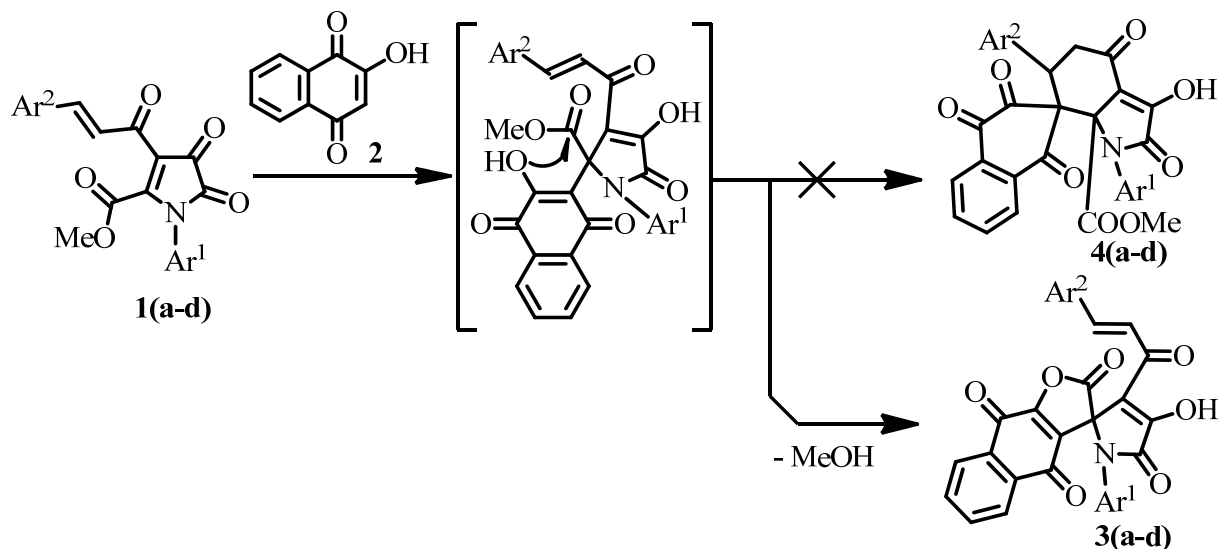
М.А. Назаров, П.С. Силайчев, А.Н. Масливец

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь,
Россия

e-mail: mihail_nazarov_93@mail.ru

Ранее нами было показано, что взаимодействие 1-арил-4-(3-арилакрилоил)-5-метоксикарбонил-1Н-пиррол-2,3-дионов с пятичленными енолами (1Н-инден-1,3(2Н)-дионом, 3-метилизоксазол-5-олом, 1-арил-3-метил-1Н-пиразол-5-олами) протекает с участием акрилоильного фрагмента и приводит к образованию замещенных 3-гидроксииндолин-2,4-дионов [1]. Взаимодействие этих пирролдионов с шестичленными енолами ранее не изучалось.

Нами установлено, что реакция 1-арил-4-(3-арилакрилоил)-5-метоксикарбонил-1Н-пиррол-2,3-дионов (1) с 2-гидроксиафталин-1,4-дионом (2) приводит к образованию 1'-арил-3'-(3-арилакрилоил)-4'-гидрокси-2Н-спиро[нафта[2,3-*b*]фуран-3,2'-пиррол]-2,4,5',9(1'Н)-тетраонов (3), вместо ожидаемых соединений (4). Продукты (3) образуются, по-видимому, вследствие присоединения атома С3 2-гидроксиафталин-1,4-диона (2) к атому С5 1Н-пиррол-2,3-дионов (1) и последующей внутримолекулярной циклизации с участием метоксикарбонильной группы.



Ar¹ = C₆H₄OMe-4, Ar² = Ph (a); Ar¹ = C₆H₄Me-4, Ar² = Ph (b), Ar¹ = C₆H₄Me-4, Ar² = C₆H₄OMe-4 (c); Ar¹ = Ph, Ar² = Ph (d).

Описанная реакция является примером реализации нового направления взаимодействия 1-арил-4-(3-арилакрилоил)-5-метоксикарбонил-1Н-пиррол-2,3-дионов с енолами, а также удобным способом синтеза замещенных спиро[нафта[2,3-*b*]фуран-3,2'-пирролов].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 14-03-96014).

Литература

[1] Pavel S. Silaichev, Valeriy O. Filimonov, Pavel A. Slepukhin, Michael Rubin, and Andrey N. Maslivets. Eur. J. Org. Chem. 2015, 2739–2744.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ТИЕТАНСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ

В.А. Небогатова, Г.А. Тараканова, Е.Э. Клен.

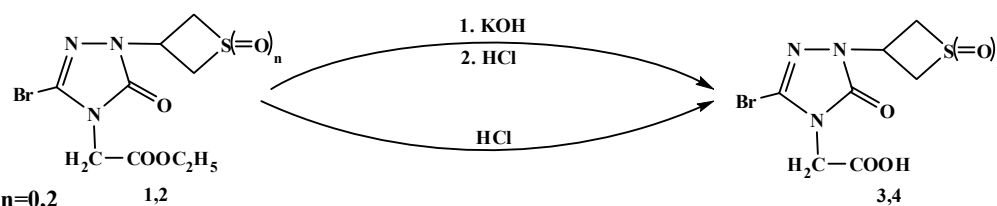
ГБОУ ВПО «Башкирский Государственный Медицинский Университет» МЗ РФ,
Уфа, Россия

e-mail: neb-veronika@inbox.ru

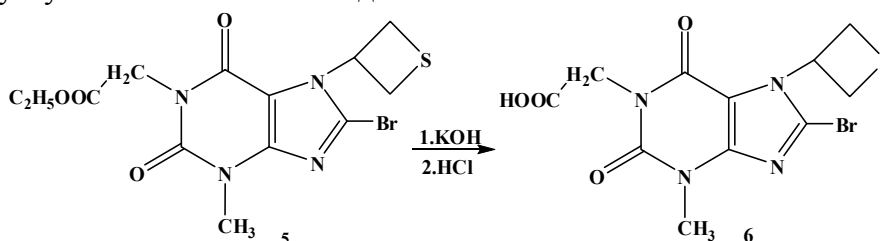
Гетерилуксусные кислоты обладают разнообразной биологической активностью [1]. Кроме того, тиетансодержащие (гетерилтио)уксусные кислоты проявляют антиагрегационную, гемореологическую активности [2].

С целью синтеза неизвестных ранее тиетансодержащих гетерилуксусных кислот нами исследованы реакции гидролиза этиловых эфиров [5-бром-3-оксо-2-(тиетанил-3)-1,2,4-триазолил-4]уксусной **1**, [5-бром-3-оксо-2-(1,1-диоксотиетанил-3)-1,2,4-триазолил-4]уксусной **2** и [8-бром-3-метил-7-(тиетанил-3)ксантинил-1]уксусной кислот **5** в различных условиях.

Установлено, что эфир **1** под действием гидроксида калия в водно-спиртовой среде при комнатной температуре гидролизуется до [5-бром-3-оксо-2-(тиетанил-3)-1,2,4-триазолил-4]уксусной кислоты **3** с выходом 58%. Гидролиз эфира **2** в схожих условиях приводит к образованию [5-бром-3-оксо-2-(1,1-диоксотиетанил-3)-1,2,4-триазолил-4]уксусной кислоты **4** с выходом 30,6%, а проведение реакции при кипячении с концентрированной хлористоводородной кислотой приводит к увеличению выхода до 72,1%.



В условиях щелочного гидролиза получена [8-бром-3-метил-7-(тиетанил-3)-ксантинил-1]уксусная кислота **6** с выходом 53%.



Индивидуальность синтезированных соединений была подтверждена методом ВЭЖХ, а строение доказано с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Литература

[1] P.R. Schmitzer, P.R. Graupner, E.L. Chapin [et al.]. Ribofuranosyl triazolone: a natural product herbicide with activity on adenylysuccinate synthetase following phosphorylation // J.Nat.Prod. – 2000. – Vol. 63. – P. 777 – 781.

[2] Е.Э. Клен, Ф.А. Халиуллин, А.А. Спасов [и др.]. Синтез и гемореологические свойства новых производных 1,2,4-триазола // Химико-фармацевтический журнал. - 2008. – Т. № 42, № 9. – С. 15 -17.

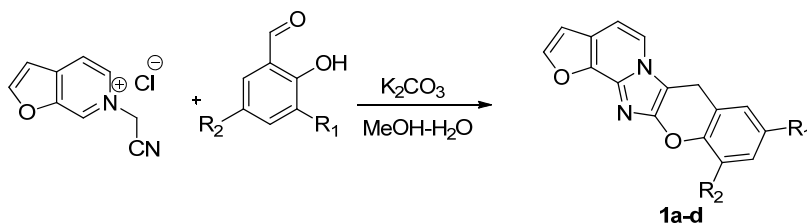
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ БЕНЗОТИЕНО[2,3-с]ПИРИДИНОВ С АКТИВИРОВАННЫМИ АЛКИНАМИ

А.А. Невская¹, А.А. Феста¹, О.А. Стороженко¹, Л.Г. Воскресенский¹, А.В. Варламов¹

*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
e-mail: nevskaya.alisa@gmail.com*

На кафедре органической химии РУДН изучаются домино-подходы к синтезу азагетероциклов. Например, было показано, что домино-реакции изохинолиниевых солей с салициловыми альдегидами приводит к образованию хроменоимидазоизохинолинов. В таком процессе могут быть использованы гидроксизамещенные изохинолиниевые соли, превращающиеся в полигетероцикл. [1]

Аналогичным образом может проходить домино-реакция четвертичной фуropyридиниевой соли с различными замещенными салициловыми альдегидами. Результатом становятся хроменоимидазофуropyридины **1a-d**.



№	R ₁	R ₂	Выход, %
1a	H	H	68
1b	Br	H	60
1c	OCH ₃	H	74
1d	H	OEt	38
1f	Cl	Cl	66
1d	Cl	H	50

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №08-03-90451 Укр-а).

Литература

[1] Voskressensky, L. G.; Festa, A. A.; Sokolova, E. A.; Varlamov A. V. Synthesis of chromeno[2',3':4,5]imidazo[2,1-a]isoquinolines via a novel domino reaction of isoquinolinederived immonium salts. *Tetrahedron*. **2012**, 68, 5498-5504.

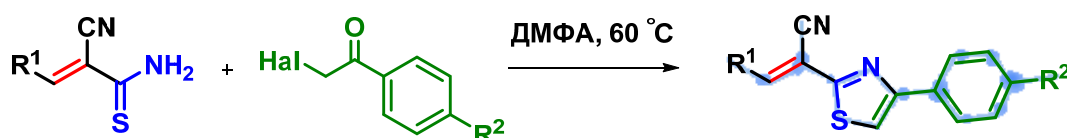
СИНТЕЗ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ 2-СТИРИЛТИАЗОЛОВ

О.О. Нестеренко, П.О. Сунцова, Н.П. Бельская

Уральский Федеральный Университет, (620002), Россия, Екатеринбург, Мира, 19
e-mail: p.o.sun@mail.ru

Тиазолы и их производные являются важными гетероциклическими флуорофорами. Они часто входят в состав соединений, обладающих выраженными фотофизическими свойствами [1-2]. Тиазол является ключевым гетероциклом люциферина, светоизлучающего биологического пигмента, обнаруженного в организмах светлячков [3], цианинового красителя тиазола оранжевого, который используется в качестве ДНК-маркера в биологических исследованиях. Поэтому поиск и изучение новых производных этого гетероцикла представляет несомненный интерес для получения новых флуорофоров и исследования их оптических свойств.

Удобным методом конструирования тиазольного цикла является реакция Ганча, которая представляет взаимодействие галогенокарбонильных соединений с тиамидами. Используя, этот метод мы синтезировали серию тиазолов, содержащих в боковой цепи кратные связи.



Исследование фотофизических свойств показало, что синтезированные соединения обладают флуоресценцией. Это создает перспективы для их применения в биологии и медицине.

Литература

- [1] E. Täuscher, D. Weiß, R. Beckert, R. Fabian, A. Assumpsao, H. Görls. Classical heterocycles with surprising properties: The 4-hydroxy-1,3- thiazoles. *Tetrahedron Letters*. **2011**, 52, 2292-2294.
- [2] K. Stippich, D. Weiß, A. Güther, H. Görls, R. Beckert. Novel luminescence dyes and ligands based on 4-hydroxythiazole. *Journal of Sulfur Chemistry* **2009**, 30, 109-118.
- [3] E. Täuscher, L. Calderón-Ortiz, D. Weiß, R. Beckert, H. Görls. Bis(4-hydroxythiazoles): Novel Functional and Switchable Fluorophores. *Synthesis* **2011**, 14, 2334-2339.

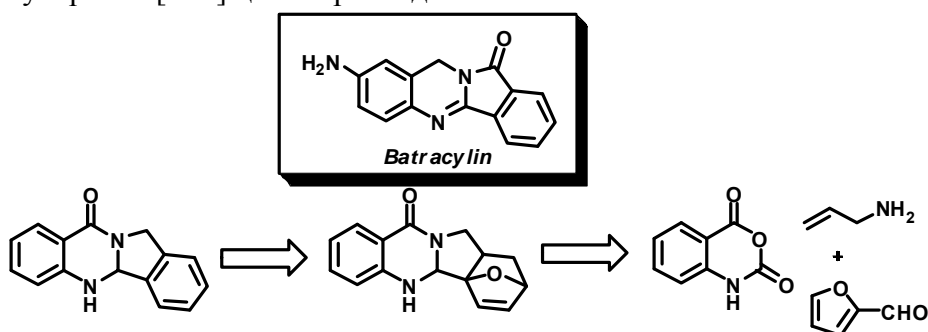
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ИЗОИНДОЛО[1,2-*b*]ХИНАЗОЛИНОВ

Т.В. Никанорова, В.П. Зайцев

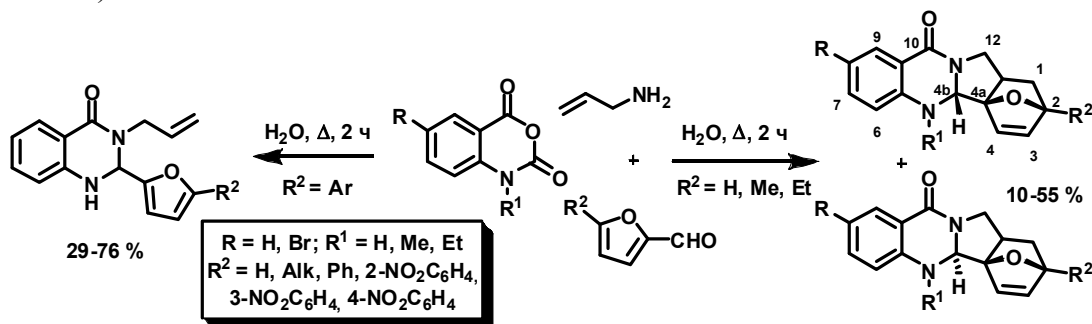
Российский университет дружбы народов

Россия, Москва, ул. Миклухо-Маклая, дом 6, 117198. e-mail: vzaitsev@sci.pfu.edu.ru

Как известно, изоиндолохиназолины – гетероциклические системы с различной биологической активностью. Скелет изоиндоло[1,2-*b*]хиназолина является каркасом нескольких алкалоидов, например, *Batracylin* (*Daniquidone*) [1]. Методы синтеза таких структур немногочисленны, и, как правило, многостадийны. В настоящем исследовании предлагается новый подход к изоиндолохиназолинам на основе реакции внутримолекулярного [2+4] циклоприсоединения.



Мы попытались разработать трехкомпонентный одnoreакторный синтез изоиндоло[1,2-*b*]хиназолинов на основе взаимодействия различных изатовых ангидридов, аллиламина и замещенных фурфуролов [2]. Кипячение указанных выше реагентов в воде в присутствии уксусной кислоты в результате термического внутримолекулярного циклоприсоединения аллильного фрагмента к фурановому кольцу дает эпоксиизоиндоло[1,2-*b*]хиназолины в виде смеси двух изомеров по расположению 2,4а-эпоксидного мостика и протона Н-4b (для $R^1 = H$) или единственного изомера (в случае для $R^1 = Alk$).



Примечательно, что данная реакция с участием 5-арилзамещенных фурфуролов из-за стерических препятствий останавливается на стадии образования 3-аллилхиназолинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-33-00389 и 16-03-00125).

Литература

- [1] Kabbe. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. **1978**, 398-404.
 [2] В.П. Зайцев, Ф.И. Зубков, Е.Л. Моторыгина, М.Г. Горбачева, Е.В. Никитина, А.В. Варламов. *ХГС*. **2011**, 12, 1909-1913.

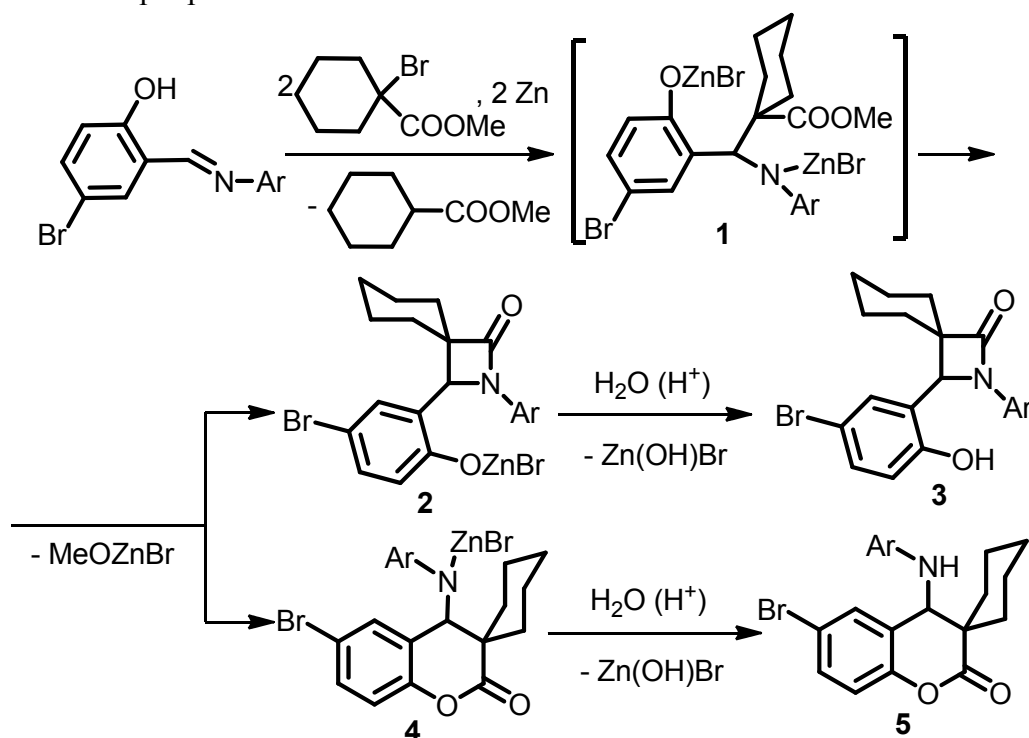
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛ 1-БРОМЦИКЛОГЕКСАНКАРБОКСИЛАТА С ЦИНКОМ И 4-БРОМ-2-(АРИЛИМИНОМЕТИЛ)ФЕНОЛАМИ

Е.А. Никифорова, Е.А. Казарина, Н.Ф. Кириллов

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия, 614990, ул. Букирева, 15
e-mail: vikro@ya.ru*

Ранее было установлено, что карбоциклические реактивы Реформатского взаимодействуют с основаниями Шиффа с образованием замещенных спироазетидинов [1]. Нами была изучено взаимодействие реактива Реформатского, полученного из метил 1-бромциклогексанкарбоксилата и цинка, с 4-бром-2-(арилиминометил)фенолами.

Как показали наши исследования, реактив Реформатского присоединяется по двойной связи углерод-азот азометинов с образованием промежуточных соединений **1**. Последние способны циклизоваться двумя способами: а) в результате нуклеофильной атаки атома азота на карбонильный атом углерода сложноэфирной группы через интермедиаты **2** возможно образование замещенных спироазетидин-2-онов **3**; б) в результате нуклеофильной атаки атома кислорода бромцинкфенолята на карбонильный атом углерода сложноэфирной группы через интермедиаты **4** возможно образование замещенных спирохроман-2-онов **5**.



Данные ИК и ЯМР ^1H спектроскопии и рентгеноструктурного анализа показали, что в результате реакции образуются 2-арил-3-(5-бром-2-гидроксифенил)-2-азаспиро[3.5]нонан-1-оны (**3**), что связано, вероятно, с более высокой нуклеофильностью атома азота по сравнению с фенолятным атомом кислорода в интермедиате **1**.

Литература

[1] Н.Ф. Кириллов, В.В. Щепин. Взаимодействие реактивов Реформатского, полученных из метиловых эфиров 1-бромциклоалканкарбоновых кислот и цинка, с азометинами или азинами. *ЖОХ*. **2005**, 75(4), 629–631.

РЕАКЦИЯ ТЕТРААМИНОНАФТАЛИНА С НИТРОСОЕДИНЕНИЯМИ КАК ИСТОЧНИК 1,3,6,8-ТЕТРААЗАПИРЕНОВ

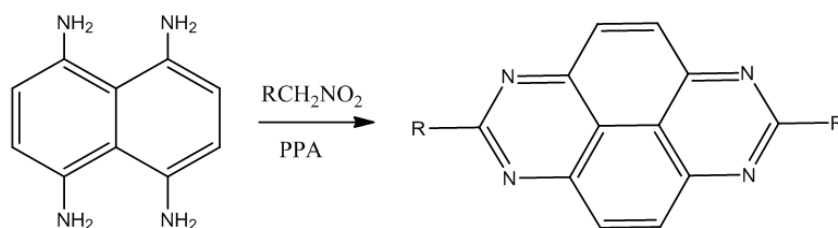
Овчаров Д.С., Аксенов Н.А., Смирнов А.Н., Аксенов А.В.

Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1а, Ставрополь, 355009,
Россия
e-mail: alexaks05@rambler.ru

Имеются десятки работ, посвященных разработке методов синтеза полиядерных ароматических и гетероароматических соединений, типа полиазапиренов и аналогично построенных систем. Малая доступность таких соединений определяется, в первую очередь, отсутствием удобных методов пери-аннелирования карбоциклических и гетероциклических ядер к феналенам и азафеналенам.

Недавно, в нашей лаборатории был показан новый метод аннелирования пятичленных азотсодержащих гетероциклов на основе реакции орто-замещенных анилинов с нитроалканами в среде ПФК. Данная реакция протекает с хорошими выходами и в относительно мягких условиях, что позволило получить различные бензооксазолы и бензоимидазолы.

Увеличение расстояния между аминогруппами, например, использование пери-замещенного нафталина может служить методом аннелирования шестичленных гетероциклов. Действительно, реакция 1,4,5,8-аминонафталина с нитроалканами в ПФК приводит к образованию соответствующих 2,7-замещенных 1,3,6,8-тетраазапиренов. Последовательное добавление двух нитросоединений приводит к образованию несимметричнозамещенных тетраазапиренов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты: 16-03-00177а и 16-33-00483 мол_а).

СИНТЕЗ НОВЫХ 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АНТИМИКРОБНЫХ АГЕНТОВ

А.Т.Осипян¹, А.А.Шетнев¹, М.Ю.Красавин², М.В.Дорогов¹

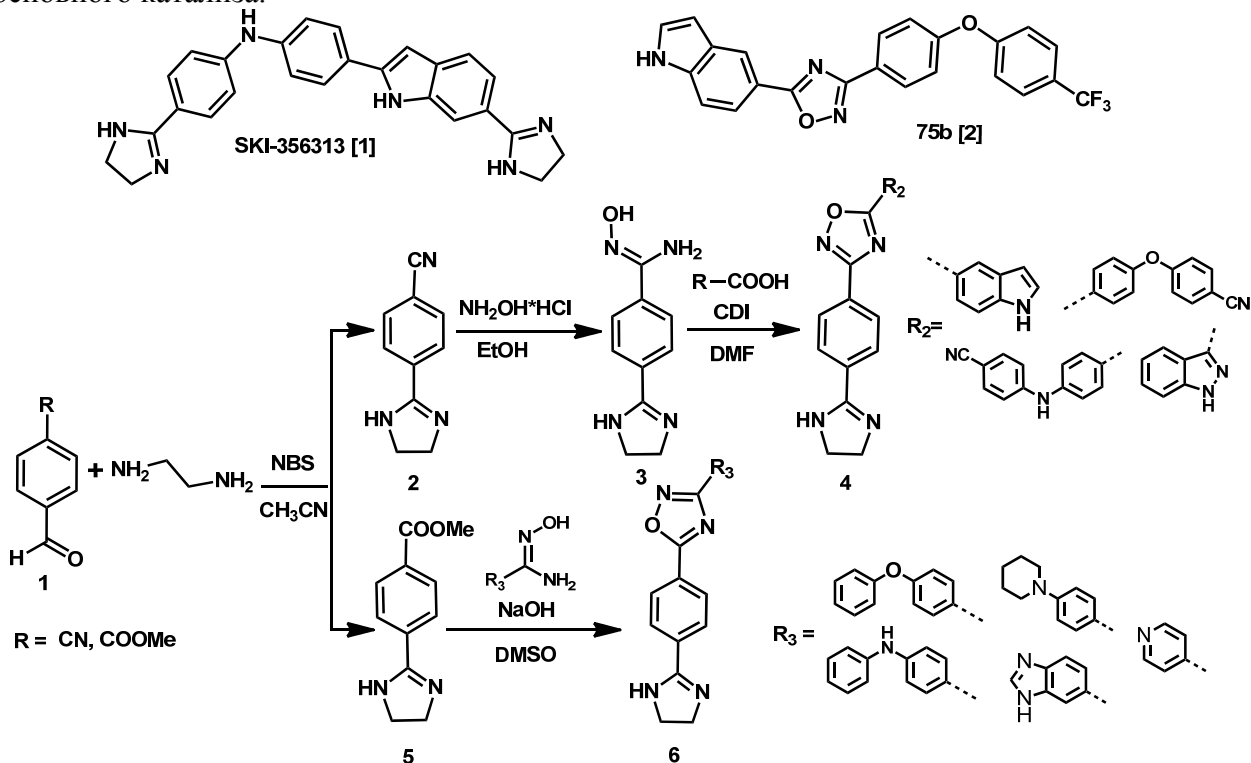
¹ Ярославский Государственный Педагогический Университет им. К.Д. Ушинского, Россия, 150000, Ярославль, Республиканская улица, 108

² Санкт-Петербургский Государственный университет, институт химии, Россия, 198504, Петергоф, Университетский пр.26

E-mail: a.shetnev@yspu.org, angelina_yar@mail.ru

Последние работы по поиску новых антибиотиков привели к открытию ряда перспективных лекарственных кандидатов, фармакологическое действие которых связано со способностью ингибировать репликацию бактериальной ДНК [1,2]. Характерной особенностью строения выявленных соединений-лидеров было наличие плоской линейной полициклической структуры, содержащей концевые фрагменты 2-имидазолина (SKI-356313), и 1,2,4-оксадiazольные циклы (75b). В данной работе в рамках стратегии “me too” нами были изучены подходы к построению подобных структур на основе 4-циано- и 4-карбоксиметил-фенил-2-имидазолинов (2,5).

Исходные соединения синтезированы по методу [3] реакцией конденсации альдегидов **1** с этилендиамином в присутствии *N*-бромсукцинимид. Нитрил **2** был превращен в соответствующий амидоксим **3** и введен в реакцию с серией кислот с образованием 1,2,4-оксадiazолов **4**. Изомерные оксадiazолы **6** получены реакцией конденсации эфира **5** с рядом ароматических и алифатических амидоксимов в условиях суперосновного катализа.



Литература

1. Kendra K. Harris, Allison Fay, Han-Guang Yan, *et al.* Novel Imidazoline Antimicrobial Scaffold That Inhibits DNA Replication with Activity against Mycobacteria and Drug Resistant Gram-Positive Cocci // *ACS Chem. Biol.*, 2014, 9 (11) 2572–2583
2. Edward Spink, Derong Ding, Zhihong Peng, *et al.* Structure–Activity Relationship for the Oxadiazole Class of Antibiotics // *J. Med. Chem.*, 2015, 58 (3) 1380–1389
3. P. Mujumbar, M. Krasavin, A. Shetnev *et al.*, *Tetrahedron Letters* 56 (2015) 2827–2831.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ C₄H₉SH В ПРИСУТСТВИИ СТИРОЛА В СРЕДЕ [1-BU-3-MEIM]BF₄

А.В. Охлобыстина, Д.А. Бурмистрова, А.О. Охлобыстин, Н.Т. Берберова

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
e-mail: sanikohl@gmail.com

Поиск новых эффективных способов синтеза ароматических соединений серы является актуальным направлением в органической химии. В первую очередь, это связано с высокой практической значимостью данных соединений в фармацевтике, косметологии и промышленности. Существующие способы синтеза требуют достаточно жестких термобарических условий и использования дорогостоящих катализаторов.

В работе предложена реакция одноэлектронного электрохимического окисления C₄H₉SH в среде [1-Bu-3-MeIm]BF₄ с добавлением субстрата – стирола. Продолжительность электросинтеза составила 30 минут при потенциале окисления бутилмеркаптана E_{эл} = 2,25 В. На циклической вольтамперограмме окисления продуктов электролиза наблюдается образование нового пика при E = 2,5 В, который соответствует продукту взаимодействия винилбензола с бутилмеркаптаном (Рис.1). Продукты реакции идентифицированы методом хромато-масс-спектрометрии.

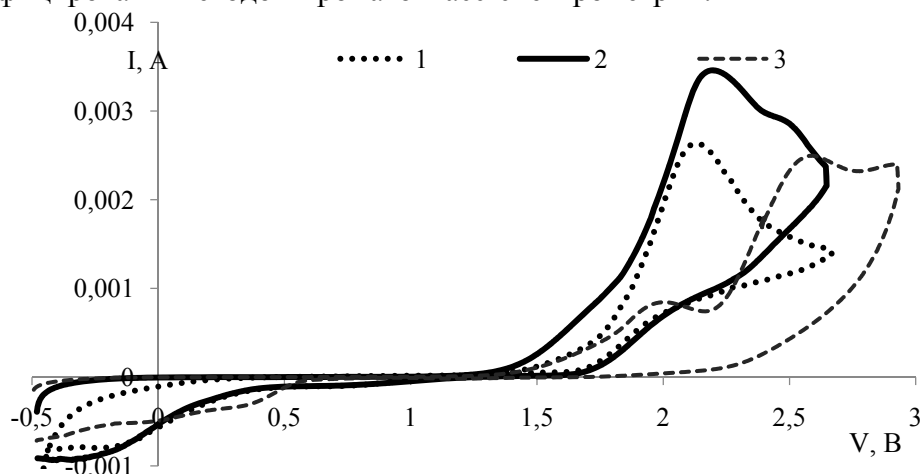


Рис.1. Циклическая вольтамперограмма окисления продуктов электролиза C₄H₉SH и стирола при E = 2,25 В (CH₃CN: [1-Bu-3-MeIm]BF₄ 1:1; Pt-анод; Ag/AgCl).

1 – C₄H₉SH до электролиза, 2 – смесь стирола и C₄H₉SH до электролиза, 3 – продукты электролиза.

Предположительный механизм реакции:



Таким образом, предлагаемая реакция протекает при энергетически выгодных условиях – при комнатной температуре и без использования катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта президента РФ № МК-2943.2015.3.

НОВЫЙ ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСАТИАЗЕПИНДИОНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

В.А. Панова, Е.Ю. Реуцкая, А.В. Сапегин

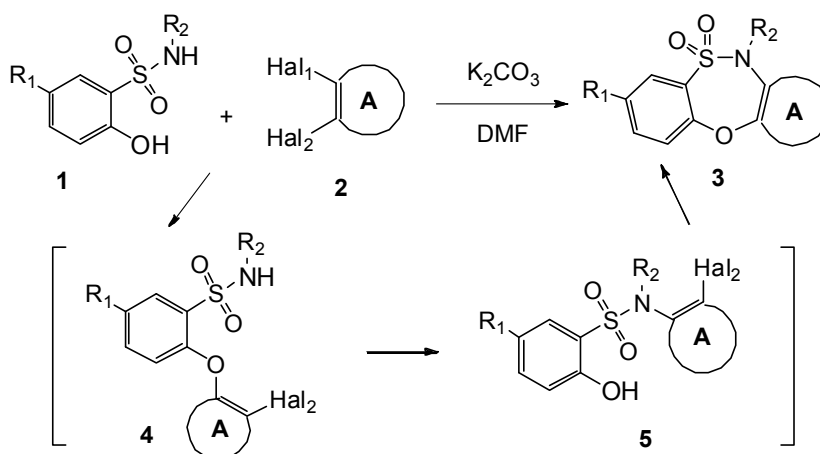
Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского,
Ярославль, Россия, 150051

e-mail: panova.v.a@yandex.ru

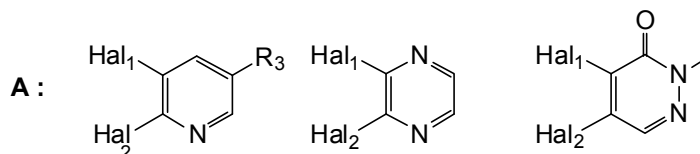
Известно, что конденсированные системы, содержащие в своем составе оксатиазепиндионовый фрагмент проявляют антиретровирусную активность [1], в этой связи поиск простых и удобных путей синтеза биоизостерных аналогов оксатиазепиндиона является интересной задачей химии гетероциклических соединений.

Ранее нами было показано, что синтетический путь, основанный на использовании в тандемных реакциях S_NAr бифункциональных N -, O -нуклеофилов, позволяет с хорошими выходами получать широкий круг три- и тетра-циклических систем, конденсированных с оксазепиновым фрагментом [2,3].

В продолжении данных исследований нами изучено взаимодействие o -гидроксисульфонамидов **1** с замещёнными o -дигалогенаренами (пиридинами, пиразанами и пиридазинами) **2**. Показано, что протекающая в мягких условиях тандемная реакция S_NAr , приводит к формированию оксатиазепиндионовой системы. Выходы соединений **3** составили 47-69%.



$R_1 = F$ or Cl ; $R_2 = Me, Et, i-Pr$; $Hal_{1,2} = Br$ or Cl



Строение синтезированных соединений **3** доказано данными ЯМР 1H и ^{13}C спектроскопии.

Литература

- [1] HIV replication inhibitor. // WO 2014119636
 [2] Sapegin A.V., Kalinin S.A., Smirnov A.V., Dorogov M.V., Krasavin M. // Tetrahedron. 2014. Vol. 70. N 5. P. 1077-1083.
 [3] Karamysheva K., Reutskaya E., Sapegin A., Dorogov M., Krasavin V. // Tetrahedron Lett. 2015. Vol. 56. N 41. P. 5632-5636.

АЛКИЛ-3-БРОМ-3-НИТРОАКРИЛАТЫ В РЕАКЦИЯХ С СЕМИКАРБАЗИДОМ

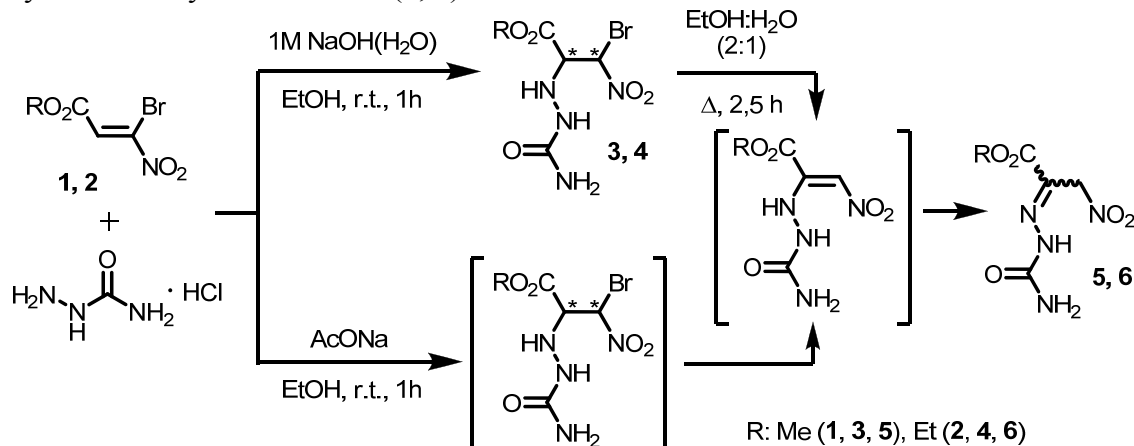
В.В. Пелипко, В.Ю. Музыка, В.Ю. Егорова, С.В. Макаренко

Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена
Россия, 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48; e-mail: kohrgpu@yandex.ru

Повышенный интерес к алкил-3-бром-3-нитроакрилатам [1] обусловлен наличием в их молекуле нескольких реакционных центров и высокой активностью в реакциях с нуклеофилами. На их основе получены аддукты Михаэля [2, 3], β -нитроенамины [4], α -индолил- и α -пирролил- β -нитроакрилаты [3, 5], а также представитель гетероциклов – нитровинилсодержащий 1,4-бензотиазинон [6].

Представлялось целесообразным изучить поведение алкил-3-бром-3-нитроакрилатов в реакциях с семикарбазидом, которые могут привести к синтезу новых нитроенаминов, а также к гетероциклическим структурам.

Проведенные исследования показали, что алкил-3-бром-3-нитроакрилаты (1, 2) реагируют с семикарбазидом (получаемым из его гидрохлорида под действием 1М водного раствора NaOH) очень легко – в растворе этанола при комнатной температуре и образуют *аза*-аддукты Михаэля (3, 4) с выходами до 72%.



Кипячение веществ (3, 4) в водно-спиртовом растворе в отсутствие основания сопровождается отщеплением HBr, изомеризацией промежуточного нитроенамина в азометин и завершается образованием алкил-2-(2-карбамоилгидразинилиден)-3-нитропропаноатов (5, 6) с выходами до 77%. Синтез этих соединений с выходами до 95% удалось осуществить и одnoreакторно при выдержке смеси бромнитроакрилата с избытком гидрохлорида семикарбазида и избытком ацетата натрия (в соотношении 1:2:2,8) в растворе этанола при комнатной температуре.

Синтезированные *аза*-аддукты (3, 4) представляют собой смеси диастереомеров в соотношении 1:1.3, а семикарбазоны (5, 6) существуют в растворе DMSO-*d*₆ в виде смеси двух *син*- и *анти*-геометрических изомеров, один из которых удастся выделить путем двукратной перекристаллизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части Государственного задания.

Литература

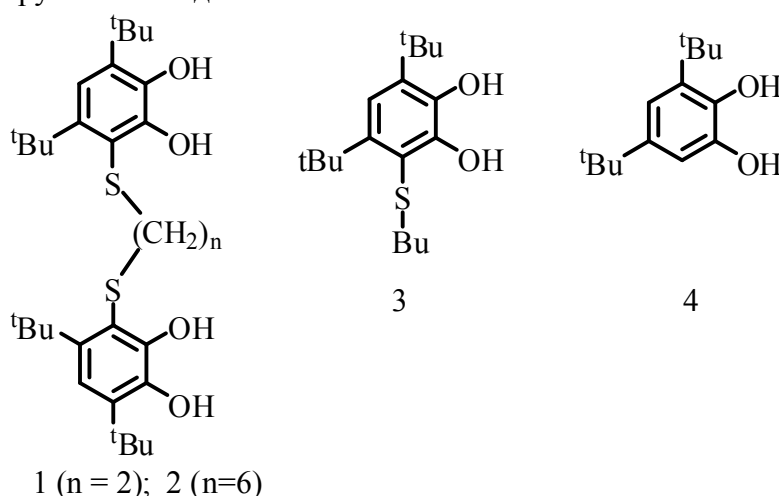
- [1]. Саркисян З.М. и др. *ЖОрХ*. **2004**, 40(6), 944.
- [2]. Смирнов А.С. и др. *ЖОрХ*. **2006**, 42(8), 1259.
- [3]. Берестовицкая В.М. и др. *ЖОХ*. **2008**, 78(5), 820.
- [4]. Садиков К.Д. и др. *ЖОрХ*. **2004**, 40(10), 1591.
- [5]. Смирнов А.С. и др. *ЖОХ*. **2007**, 77(1), 163.
- [6]. Берестовицкая В.М. и др. *ЖОХ*. **2006**, 76(1), 137.

СИНТЕЗ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ТИОЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННОГО ПИРОКАТЕХИНА

О.В. Питикова, Е.С. Рычагова, Е.О. Корчагина, В.В. Кузьмин, И.В. Смолянинов, Н.Т. Берберова

«Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
e-mail: ivsmolyaninov@gmail.com

Ранее нами было показано, что пространственно-затрудненные *o*-аминофенолы, пирокатехины и комплексы сурьмы(V) на их основе проявляют антиоксидантную активность [1]. В работе получены тиоэфиры (1-3) по реакции 1,6-диполярного нуклеофильного присоединения (ди)тиолов к 3,5-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинону. Выход соединений варьируется от 33 до 56%.



Проведена оценка антирадикальной, антиоксидантной активности соединений (1-4) в реакции с дифенилпикрилгидразильным радикалом (ДФПГ), в аутоокислении олеиновой кислоты, в процессе прототированного 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлоридом окисления глутатиона.

Показатели антиоксидантной активности соединений 1-4

Соединение	пДФПГ	EC ₅₀ , μмоль	AE·10 ⁻³	C _{LOOH} , %	C _{глутатион} , %
1	4.0	6.5	1.71	14.3	46,8
2	4.9	5.5	0.96	14.4	72,8
3	1.3	19.5	0.38	18.6	69.0
4	2.0	12.5	1.33	16	121.0

Обнаружено, что бис-пирокатехины 1,2 проявляют высокую антирадикальную активность в реакции со стабильным радикалом, способны эффективно ингибировать процесс аутоокисления олеиновой кислоты при 60°C, значительно снижая концентрацию гидропероксидов в системе. Показано, что соединения 1-3 оказывают ингибирующее влияние на окисление глутатиона в отличие от пространственно-затрудненного пирокатехина 4, выступающего в роли промотора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-5285.2016.3), гранта РФФИ (№16-33-00027).

Литература

[1] I.V. Smolyaninov, A.I. Poddel'sky, N.A. Antonova, S.A. Smolyaninova, V.P. Osipova, N.T. Berberova Radical scavenging activity of sterically hindered catecholates and *o*-amidophenolates complexes of LSb^VPh₃ type. *J. Organometall. Chem.* **2011**, 696, 2611-2620.

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ БИС-КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ПАРА-ДИСТИРИЛБЕНЗОЛОВ

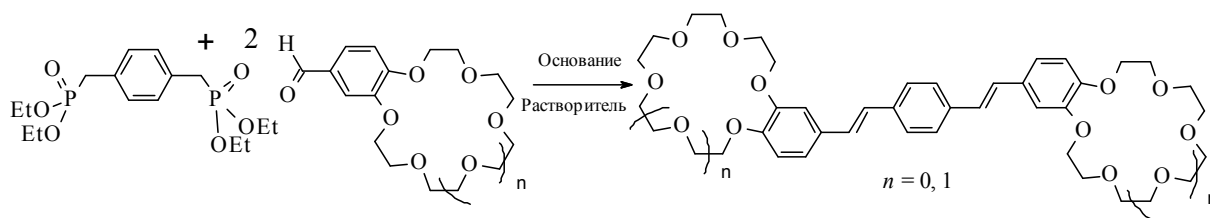
Е.С. Подъячева¹, В.Н. Нуриев¹, О.В. Федоров¹, А.И. Ведерников², С.П. Громов^{1,2}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

²Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

E-mail: evgeniya_podyacheva@mail.ru

Пара-дистириловые красители благодаря протяженному сопряженному фрагменту обладают высокими квантовыми выходами флуоресценции, а наличие в их структуре двух двойных связей С=С приводит также к появлению дополнительных возможностей для молекулярного фотоперехода. Эти особенности сделали 1,4-дистирилбензолы привлекательными объектами для создания на их основе фотоактивных материалов: органических светоизлучающих диодов, компонентов солнечных батарей, нелинейно-оптических материалов, химических сенсоров [1].



В рамках этого исследования с хорошими выходами были получены моно- и дистирилбензолы, содержащие 15-краун-5- и 18-краун-6-эфирный фрагмент. Строение соединений было установлено спектральными методами, подтверждено данными масс-спектрометрии и элементного анализа. Результаты исследования симметричных бис-краунсодержащих дистирилбензолов показали значительные изменения интенсивности флуоресценции при изменении концентрации «гостя», то есть они проявляют свойства флуоресцентных молекулярных сенсоров для ионов щелочных, щелочноземельных металлов и катиона-аммония.

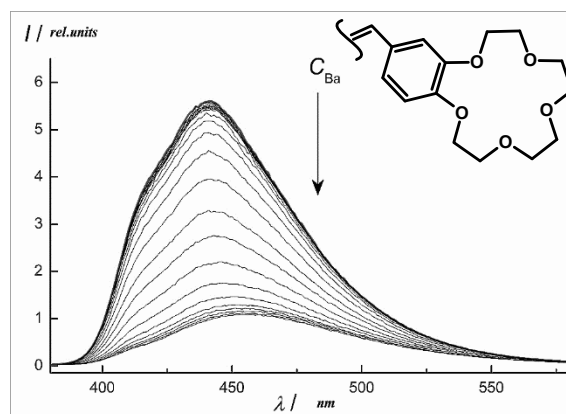


Рис.1. Изменение интенсивности флуоресценции *n*-ДСБ при добавлении Ba(ClO₄)₂

Литература

1. M. Kim, et al. A distyrylbenzene based highly efficient deep red/near-infrared emitting organic solid.//J. Mater. Chem. C, 2015, V.3, p.231-234.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -ФУРИЛЗАМЕЩЁННЫХ АМИНОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

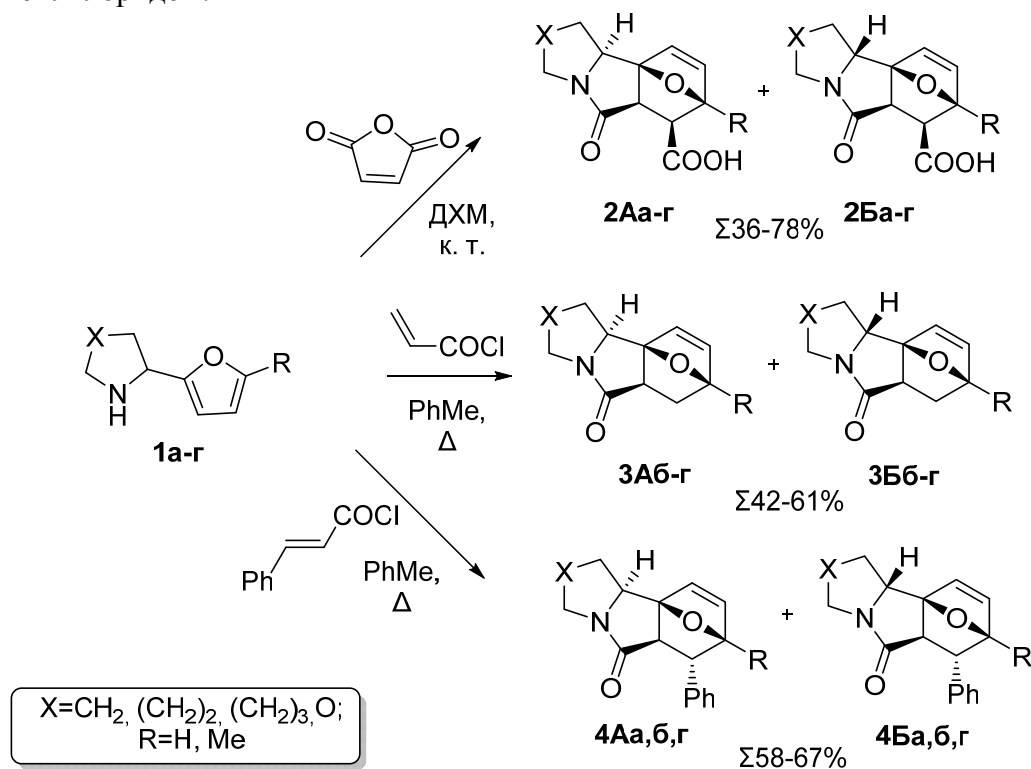
Д. С. Поплевин, И. Митео, Ф. И. Зубков, М. С. Кузнецова

Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, д.6, Москва, Россия.

E-mail: dimpole@gmail.com

На кафедре органической химии РУДН активно изучается реакция внутримолекулярного циклоприсоединения различных производных непредельных карбоновых кислот к фурилзамещённым аминам [1].

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия α -фурилзамещённых аминов с малеиновым ангидридом, акрилоилхлоридом и *транс*-циннамоилхлоридом.



Реакция начинается с ацилирования атома азота, а последующее внутримолекулярное [2+4] циклоприсоединение приводит к образованию конечного продукта. В большинстве случаев происходит образование смеси *эндо*- и *экзо*-изомеров.

Исключением является пирролидиновый цикл, который даёт продукт циклоприсоединения только с малеиновым ангидридом с низким выходом. Повышение температуры реакционной смеси на выход продукта не влияет.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №13-03-00105)

[1] F. I. Zubkov, E. V. Nikitina, T. R. Galeev, V. P. Zaytsev, V. N. Khrustalev, R. A. Novikov, D. N. Orlova, A.V. Varlamov. *Tetrahedron* **2014**, 70, 1659-169.

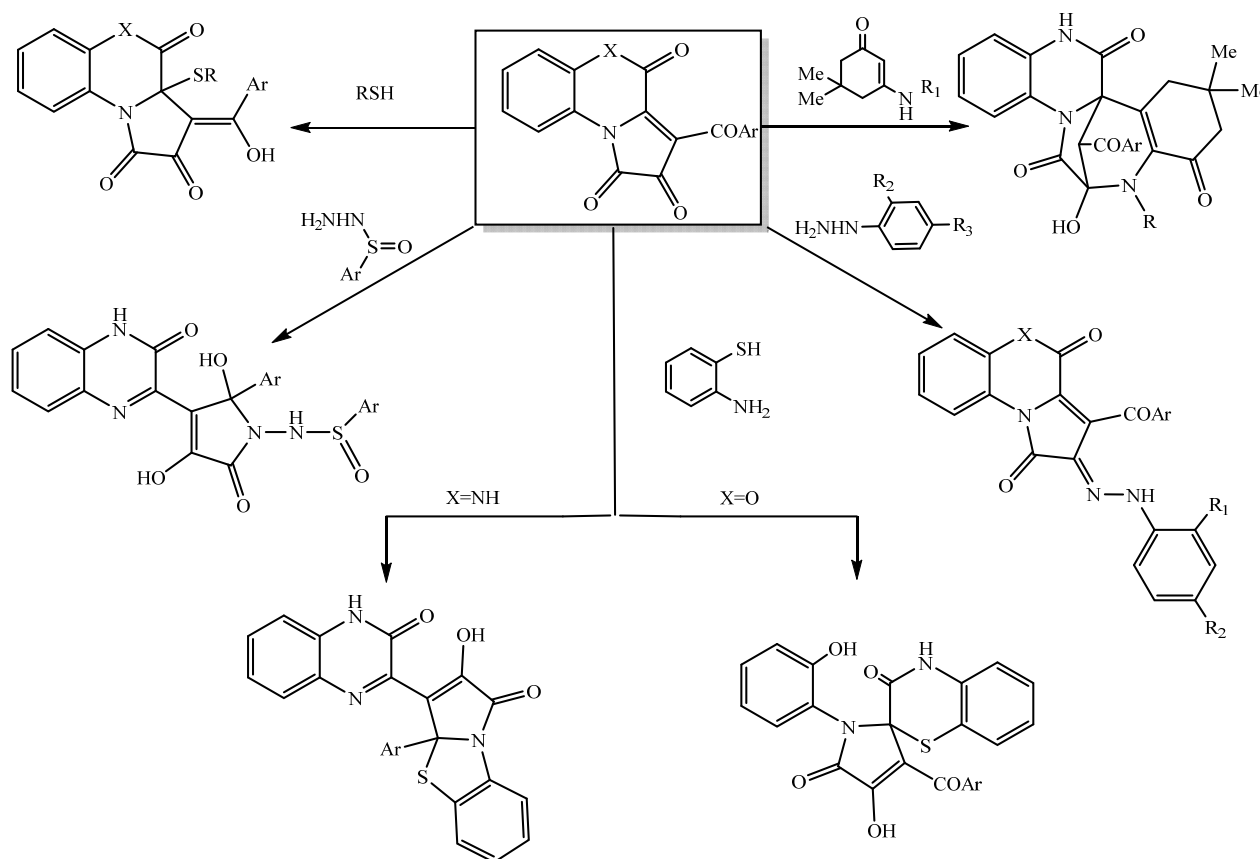
ГЕТАРЕНО[е]ПИРРОЛ-2,3-ДИОНЫ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКИЕ АКТИВНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Я.И. Приходько, Н.В. Сучкова, Д.И. Пчелинцева, Р.Р. Махмудов, И.В. Машевская, А.Н. Масливец

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия, jaroslavprk@gmail.com

Одной из важнейших проблем современной синтетической органической химии является поиск синтонов с высокой реакционной способностью, реакции которых приводили бы к синтезу новых биологически активных соединений.

Реакции гетарено[е]пиррол-2,3-дионов с рядом моно- и бинуклеофильных реагентов предоставляют широкие возможности для молекулярного дизайна соединений, содержащих в своем составе важнейшие фармакофорные фрагменты и группы.



В числе продуктов нуклеофильных превращений гетарено[е]пиррол-2,3-дионов обнаружены физиологически активные соединения, проявляющие высокую анальгетическую, противомикробную и противовоспалительную активности при очень низкой токсичности. Эти показатели сопоставимы, а в некоторых случаях превосходят активность используемых в медицинской практике препаратов. В настоящее время проводятся исследования антиоксидантной и противодиабетической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-«Урал» (проект 14-03-96005).

ХИНОЛИНОВЫЙ ГЕТЕРОЦИКЛ КАК НОВЫЙ ЛИГАНД АСИАЛОГЛИКОПРОТЕИНОВОГО РЕЦЕПТОРА

Пугач А.В., Маклакова С.Ю.

студент 5 курса

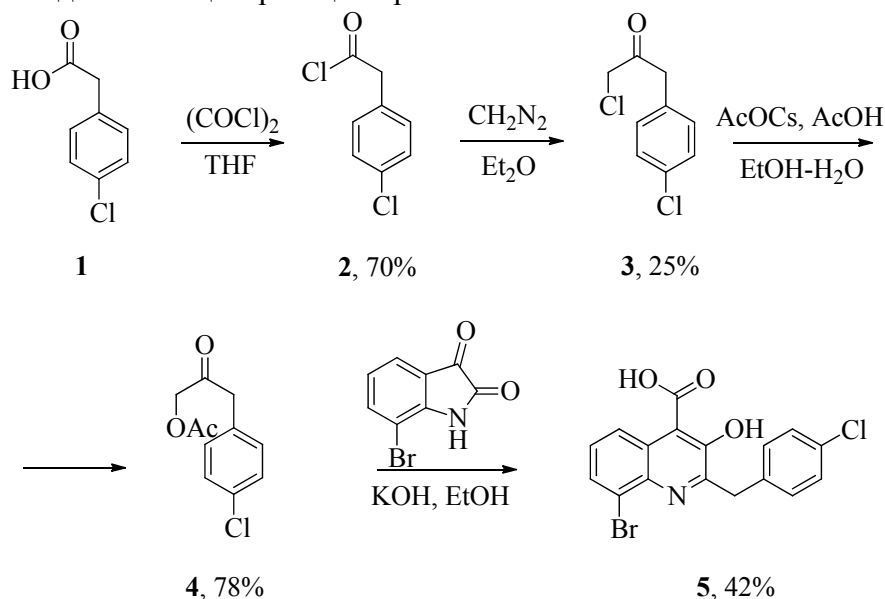
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: pugamen@mail.ru

Асиалогликопротеиновый рецептор (ASGPr) [1] – новая перспективная мишень для направленной доставки лекарственных препаратов в клетки печени. Интерес к нему вызван способностью рецептора, переносить большие молекулы через клеточную мембрану, а также преимущественным расположением на поверхности гепатоцитов. Большинство известных лигандов ASGPr содержат в своем составе фрагменты галактозы или *N*-ацетилгалактозамина [2], поэтому отдельной задачей является поиск структур-векторов неуглеводной природы.

Исследование строения сайта связывания асиалогликопротеинового рецептора и Р-селектина позволило выявить между ними значительное сходство. Ранее в работе [3] в качестве низкомолекулярных лигандов Р-селектина (белка, расположенного в основном на поверхности тромбоцитов) были предложены хинолины, содержащие в 4-м положении карбоксильную, а в 3-м гидроксильную группы.

Таким образом, целью данной работы был синтез 8-бром-3-гидрокси-2-(*n*-хлорбензил)-хинолин-4-карбоновой кислоты (**5**). Атом брома в 8ом положении хинолиновой системы необходим для возможности дальнейших модификаций полученного лиганда с помощью реакций кросс-сочетания.



В рамках данной работы были исследованы условия синтеза целевого вещества **5**. Полученные промежуточные и конечное соединения охарактеризованы данными спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант №14-34-00017.

1. Ashwell G., Harford J. Carbohydrate-specific receptors of the liver // *Annu. Rev. Biochem.* 1982. V.51. P.531–554.
2. D'Souza A.A., Devarajan P.V., Asialoglycoprotein receptor mediated hepatocyte targeting – Strategies and applications // *J. Control. Release.* 2015. V.203. P.126–139.
3. Kaila N., et al., 2-(4-chlorobenzyl)-3-hydroxy-7,8,9,10-tetrahydrobenzo[*H*]quinoline-4-carboxylic acid (PSI-697): identification of a clinical candidate from the quinoline salicylic acid series of P-selectin antagonists // *J. med. Chem.* 2007. V.50. P.40–64.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, APPLICATION OF SCHIFF BASES AND ITS METAL COMPLEXES

A. R. Rahimova¹, Z. I. Ismayilov¹, M. N. Aliyeva¹.
Baku State University, Baku, Azerbaijan,
e-mail: rahimova_aysel@mail.ru

One of the main methods for forming machine parts is machining. As noted above, it is advisable to process components metal cutting are cutting fluids (coolant). Metal working process temperature in the cutting zone can reach 960 °C or more. So far as coolants for metal cutting proposed various compositions of organic and inorganic compounds, most of which are liquids based on mineral oils [1]. The main risk factor for the health of workers with a coolant oil flow into the airways aerosol oil formaldehyde, acrolein and other products of thermal oxidative degradation of the composition used. In this connection it is important to know the molecular composition of the oil-based coolant to identify individual compounds of potential environmental pollutants [2].

Preparation of the ligand .The ligand was synthesized by the condensation of 2-hydroxynaphthaldehyde with 3-aminopropanol in 1:1 molar ratio using absolute alcohol as the reaction medium. The mixture was refluxed on a water bath for 1 and a half hour and then allowed to stand overnight at room temperature. The product were crystallized from the same solvent, yield 65%.

The complexes of Cu (2), Ni (2) have been prepared by reacting ethanolic solution of metal acetates with ethanolic solutions of the ligand in the molar ratio 1:2. The solid coloured complexes which is separated on cooling were filtered, washed with ethanol, dried in oven, yield in all cases 60 %.

It was reported that ligands and their metal complexes are active against *Fuherica Coli*, *Barilum sp* and *Pseudomanan acurtuginan*, while that Cu are more effective. Moreover, Cu complexes of ligands were reported to be inhibiting active agents against bacteria and fungus. It was also determined that ligands could produce an inhibiting effect on the development of *Aspergillus niger*, *Penisilum rubium* and *Augergillus ferreus*. Furthermore, it was also established that ligands had an antibacterial effect at 100 ppm concentration and they had an antifungisid effect.

Antimicrobial activity of the compounds of tested against using *Pseudomonas Aeruginosa*, *Mycobacterium lacticolium*, *Aspergillus niger*, *Cladasporium resinale*, *Penicillium Chrosegenum*, *Chastomium gloloodium* *Trichoderma viride*. The sterilized (autoclaved 121⁰ C for 15 min) medium (40-50 °C) was poured into the Petri dishes to give a depth of 3-4 mm and allowed to solidify. The suspension of the microorganism the steaked on plates. The paper discs impregnated with the test compounds was placed on the solidified medium. The plates were pre-incubated forth at room temperature and incubated at 37 °C for 24 hour. From the result of antimicrobial effect we can conclude that all compounds exhibited strong to moderate activity. Metal complexes have been found to be more effective than their ligands as the process of complexation dominantly affects the overall biological behavior of. The compound also the zone of inhibition increases with the concentration. The result suggest to chemical entities with potential for industrial use.

References

- [1] S. Chakraborty, T. Bhattacharye, T.N. Patel, and K.K. Tiwari. *J. Environmental Biology*, **2010**, 293-296.
[2] M. Tuomela, M. Vikmen, A. Hatakka, M. Itavara. *Bioresurce Technology* **2000**, 72, 169-183.

СИНТЕЗЫ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ 1,3-ДИОКСОЦИКЛОАЛКАНОВ

Г.З. Раскильдина, В.Ф. Валиев, Н.Н. Михайлова, С.С. Злотский

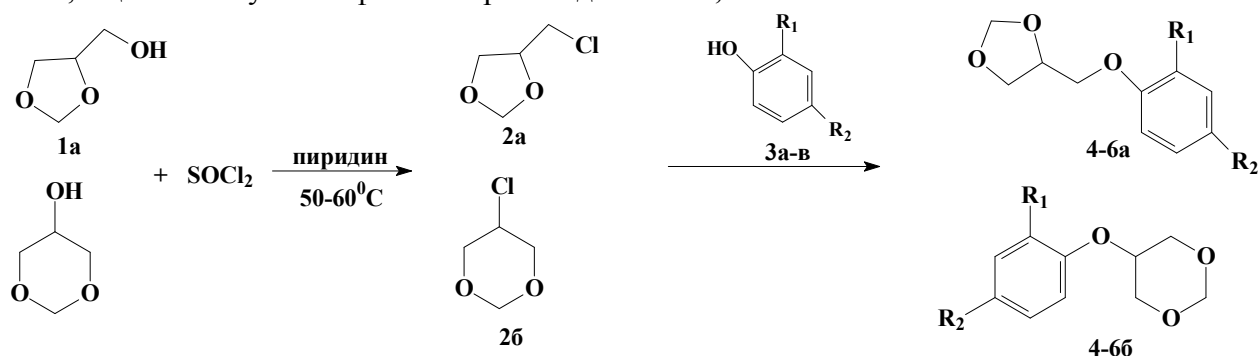
ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Уфа, Россия, e-mail: graskildina444@mail.ru

Соединения класса циклических ацеталей широко используются в тонком органическом синтезе [1,2].

Важное значение имеют функциональные циклические ацетали, содержащие гидроксильные группы. Различные варианты модификации циклоацеталей как с сохранением, так и с разрушением ацетального фрагмента позволяют получать широкую гамму полифункциональных соединений, обладающих совокупностью ценных свойств.

С целью изучения различных путей трансформации и функционализации оксиалкил-1,3-диоксацикланов было проведено взаимодействие смеси циклических спиртов **1a,б** с хлористом тионилем. В результате реакции была получена изомерная смесь хлоридов оксиметил-1,3-диоксацикланов **2a,б** с общим выходом 55% и соотношением продуктов **2a:2б** = 1,5:1.

Полученные хлорсодержащие гетероциклы были вовлечены в реакцию с фенолами **3a-в**, с целью получения феноксипроизводных **4-6a,б**.



$\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$ (**3a, 4a,б**), $\text{R}_1=\text{Cl}$; $\text{R}_2=\text{H}$ (**3б, 5a,б**), $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Cl}$ (**3в, 6a,б**)

В результате полученных экспериментальных данных выявлено, что при термическом нагреве в ДМСО и в присутствии катализатора реакция хлорсодержащих 1,3-диоксацикланов **2a,б** с фенолами **3a-в** протекает с конверсией не более 20%. Использование микроволнового излучения позволяет повысить выход целевых эфиров **4-6a,б** до 80-90% и сократить время реакции даже в отсутствие катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (стипендия Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-1960.2015.4 на 2015-2017 гг.).

Литература

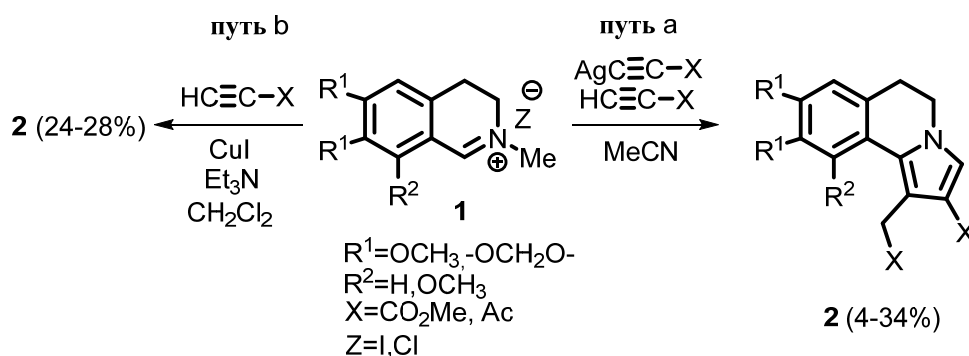
- [1] А.А. Богомазова, Н.Н. Михайлова, С.С. Злотский, Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, **2012**, 87.
[2] M.J. Climent, A. Corma and A. Veltry, *Appl. Catal. A.* **2004**, 263, 155.

СИНТЕЗ ПИРРОЛО[2,1-*a*]ИЗОХИНОЛИНОВ ИЗ 3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ И АЛКИНОВ

Реза Самавати, А.А. Титов, М.С. Джанказиев, М.И. Додокина, А.В. Варламов

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
e-mail: Samavati_Reza@pfur.ru

Пирроло[2,1-*a*]изохинолины и их гидрированные по изохинолиновому фрагменту производные проявляют высокую и разнообразную биологическую активность – ингибируют фосфодиэстеразу 10А [1], проявляют цитотоксическую активность [2]. В природе можно встретить класс алкалоидов, содержащих пирроло[2,1-*a*]изохинолиновый фрагмент, - *lamellarin*. Например, ламелларин D является ингибитором топоизомеразы I, ламелларин α -20 сульфат ингибирует фермент интегразу вируса иммунодефицита человека. Поэтому разработанный нами подход синтеза функциональноразмещенных пирроло[2,1-*a*]изохинолинов **2** на основе многокомпонентных реакций 3,4-дигидроизохинолиниевого солей **1**, ацетиленидов и алкинов является оригинальным и актуальным.



Реакции проводили по двум методам: взаимодействием изохинолиниевого солей **1** с алкинами, содержащими электроноакцепторные группы, и соответствующими предварительно полученными ацетилендами серебра в кипящем ацетонитриле (*путь а*); а также взаимодействием солей **1** с активированными алкинами в присутствии йодида меди (I) и триэтиламина в дихлорметане (*путь б*). В обоих случаях выделение целевых продуктов реакции осуществляли с помощью колоночной хроматографии, их выходы оказались невысокими. При этом *путь б* выглядит предпочтительнее, так как не требует предварительного синтеза из активированных алкинов соответствующих ацетилендов серебра.

Строения функциональноразмещенных пирроло[2,1-*a*]изохинолинов **2** подтверждены данными ЯМР спектроскопии (^1H , ^{13}C), ИК спектроскопии и ВЭЖХ-МС, ключевая структура доказана методом РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-33-20187)

Литература

1. Beavo J.A., Reifsnnyder D.H., Lipkin V.M. Trends in Pharm. Sci., **1990**, *11*, 150-155
2. Ван С.Н.К. Рене, Герритема Г. Резина, Ван дер В.Л. Андерс. Производные дегидропиридина. **2010**. Патент РФ № 2372337.

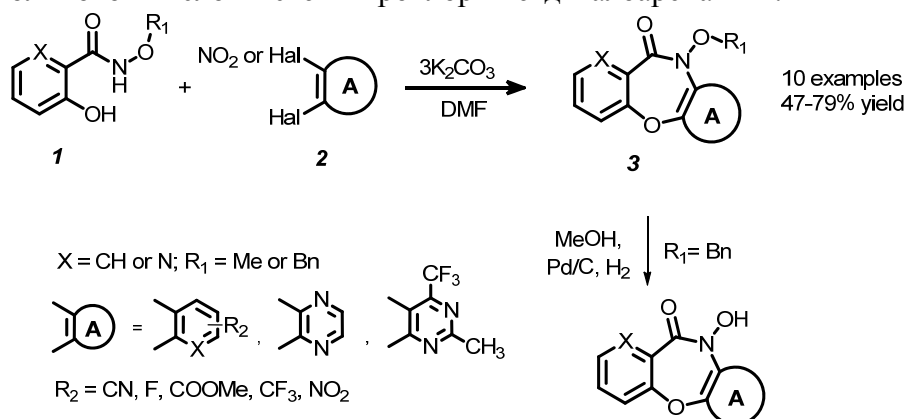
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ N-АЛКОКСИЗАМЕЩЁННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ САЛИЦИЛОВОЙ И 3-ГИДРОКСИПИКОЛИНОВОЙ КИСЛОТ С o-НИТРОХЛОР- И o-ДИГАЛОАРЕНАМИ

Е.Ю. Реуцкая, В.А. Панова, А.В. Сапегин

Ярославский Государственный Педагогический Университет им. К.Д. Ушинского,
Ярославль, Российская Федерация
e-mail: Elenochka_Yurjevna@mail.ru

Известно, что полициклические системы, содержащие в своем составе N-алкоксиоксазепиновый фрагмент, проявляют широкий спектр биологической активности [1-3]. Однако, методы получения данных производных весьма ограничены, и характеризуются низкими выходами целевых соединений.

Ранее было показано, что амиды салициловой кислоты, вступая в тандемную реакцию S_NAr с o-нитрохлор- и o-дигалобензолами и пиридидами, приводят к получению широкого круга замещённых производных дибензокса- и пиридобензоксазепинов [4]. В продолжении данных исследований нами изучена реакция взаимодействия N-алкоксизамещённых производных салициловой и 3-гидроксипиколиновой кислот **1** с o-нитрохлор- и o-дигалоаренами **2**.



Было показано, что при использовании в качестве исходных субстратов o-нитрохлорбензолов параллельно тандемной реакции S_NAr протекает побочная реакция замещения атома хлора в молекуле субстрата на OH-группу, приводящая к образованию замещённых o-нитрофенолов и к существенному уменьшению выхода целевых трициклических систем **3**. Наилучшие выходы арилбензоксазепинов **3** были достигнуты при использовании в качестве исходных субстратов o-дигалоаренов **2**.

Состав и строение синтезированных трициклических систем доказаны данными элементного анализа, спектроскопии ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии.

Литература

- [1] Zhou, Yu et al.//Journal of Medicinal Chemistry (2016), 59(2), 707-720.
- [2] Katz, Adriana et al.//Journal of Biological Chemistry (2014), 289(30), 21153-21162.
- [3] He, Yi-Ren et al.//Chemistry & Biodiversity (2013), 10(4), 584-595.
- [4] Sapegin, A. V. et al.//Mendeleev Commun. 2008, 18, 28

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТАБИЛЬНЫХ АЗИНИЕВЫХ ИЛИДОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СУЛЬФОНАМИ

А.Ю. Руденко¹, И.А. Санин¹, А.А. Зубарев¹, И.В. Борисова², В.Н. Хрусталеv², Л.А. Родиновская¹, А.М. Шестопалов¹

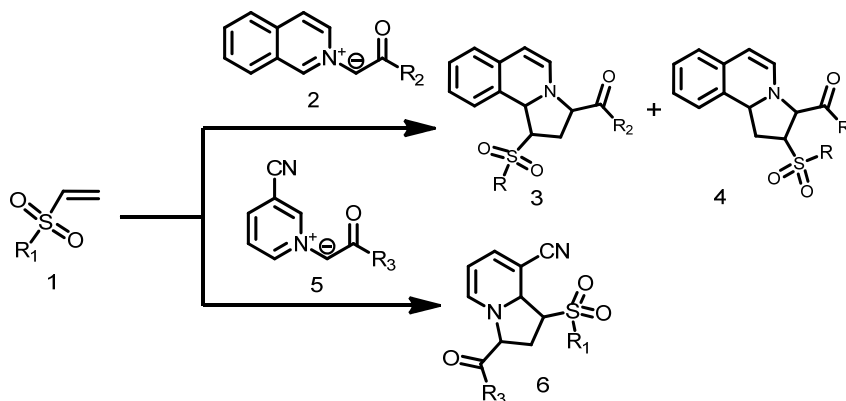
¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Москва, Россия

²Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

e-mail: mecsulfureux@yahoo.com

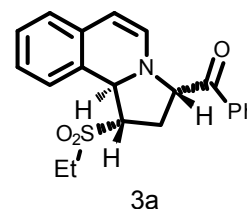
Ранее был найден эффект влияния растворителя на характер реакции между пиридиновыми илидами и 1,2-(диалкилсульфонил)-1,2-дихлорэтенами, что привело к получению различных гетероциклических систем [1].

В продолжение исследования особенностей взаимодействия азиниевых илидов с сульфонилалкенами, в настоящей работе рассмотрена региоселективность реакций илидов изохинолиния (2) и 3-цианопиридиния (3) с алифатическими, ароматическими винилсульфонами (1).



Илиды изохинолиния (2), взаимодействуя с сульфонами (1), преимущественно давали смеси региоизомерных бензаннелированных тетрагидроиндолизинов (3) и (4) с преобладанием региоизомера (3). Тогда как реакции винилсульфонов (1) с илидами N-фенацил-3-цианопиридиния (5) проходили региоселективно с образованием тетрагидроиндолизиновых производных (6). Для установления структур полученных соединений были использованы методы одно- и двумерной (COSY, NOESY) ¹H ЯМР спектроскопии.

Результаты исследования пространственной структуры аддукта (3a, R₁=Et, R₂=Ph) методами 2D ЯМР спектроскопии ¹H NOESY и рентгеноструктурного анализа показали, что его образование протекает стереоселективно и является результатом присоединения антиформы илида (2) к винилсульфону.



Литература

[1] N.E. Dontsova, V.N. Nesterov, A.M. Shestopalov, *Tetrahedron* 2013, 69, 5016-5021.

**'ON-SOLVENT' ДОМИНО-РЕАКЦИИ ИЗАТИНОВ, МАЛОНОНИТРИЛА И
КУМАРИНА: 'ONE-POТ' ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ СПИРО[ИНДОЛИН-3,4'-
ПИРАНО[3,2-с]ХРОМЕНОВ]**

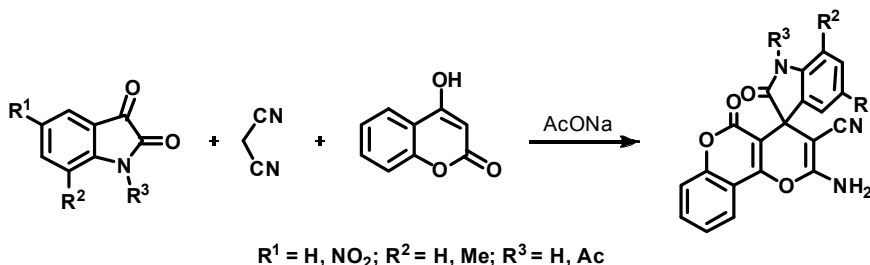
Ф.В. РЫЖКОВ¹, М.Н. ЭЛИНСОН¹

¹ *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
e-mail: ryzhkov.fe@ya.ru

Функциональные пиранохромены являются привилегированными медицинскими структурами, перспективными для лечения аденокарциномы груди и аденокарциномы легких [1]. Пиранохромены – гетероциклические соединения с широкой биологической активностью, проявляющие активность против рака кожи [2].

В органическом синтезе в последнее десятилетие все большее внимание уделяется методам каталитической активации соединений в условиях проведения реакции в условиях минимального количества растворителя ('on-solvent'). Такая методика проведения превращений позволяет повысить скорость и селективность мультикомпонентных процессов. Роль 'on-solvent' процессов в будущем должна возрасти в еще большей степени, так как проведение реакций в условиях минимального количества растворителя минимизирует отходы и отвечает современным требованиям «зеленой химии».

Нами установлено, что домино-реакция изатинов, малононитрила и 4-гидроксикумарина в присутствии ацетата натрия (10 мол. %) в качестве основания с добавлением небольшого количества этанола (до 2 мл) приводит к функционально замещенным 2'-амино-2,5'-диоксо-5'*H*-спиро[индолин-3,4'-пирано[3,2-с]хромен]-3'-карбонитрилам с выходами 91-95%:



Реакция проста в осуществлении, конечные соединения не требуют специфической очистки: выделяются простым фильтрованием с промыванием небольшим количеством воды.

Литература

- [1] N. R. Emmadi, K. Atmakur, G. K Chityal, S. Pombala, J. B. Nanubolu. Synthesis and cytotoxicity evaluation of highly functionalized pyranochromenes and pyranopyrans. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. **2012**, 22, 7261-7264.
- [2] H. Nishino, T. Okuyama, M. Takata, S. Shibata, H. Tokuda, J. Takayasu, T. Hasegawa, A. Nishino, H. Ueyama, A. Iwashima. Studies on the anti-tumor-promoting activity of naturally occurring substances. IV. Pd-II [(+)-anomalin, (+)-praeruptorin B], a seselin-type coumarin, inhibits the promotion of skin tumor formation by 12-*O*-tetradecanoylphorbol-13-acetate in 7,12-dimethylbenz[*a*]anthracene-initiated mice.. *Carcinogenesis*. **1990**, 11, 1557-1561.

АНТИОКСИДАНТНАЯ, АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ АМИНО(ТИО)ФЕНОЛОВ

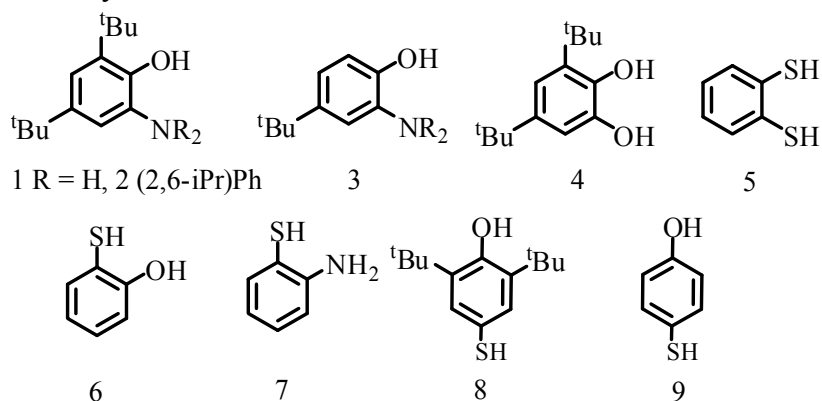
И.В. Смолянинов^{1,2}, Е.С. Рычагова¹, Е.О. Корчагина¹, О.В. Питикова¹,
Н.Т. Берберова¹, Ю.Т. Пименов¹

¹Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

²ФГБУН Южный научный центр Российской академии наук, Астрахань, Россия

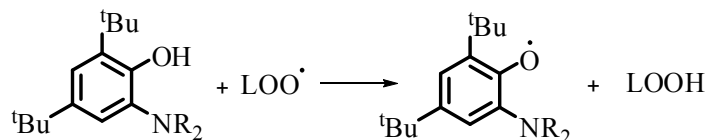
e-mail: ivsmolyaninov@gmail.com

Изучена антиоксидантная, антирадикальная активность пространственно-затрудненных *o*-аминофенолов (1-3), пирокатехина (4), бензол-1,2-дитиола (5), (амино)-тиофенолов (6-9) в реакциях со стабильным дифенилпикрилгидразильным радикалом (ДФПГ), в процессе аутоокисления олеиновой кислоты.



Обнаружено, что в тесте с ДФПГ максимальную активность проявляют *o*-аминофенолы (1,2), показатели которых EC₅₀ (12-20 μмоль) и AE (>1.5) (эффективность антирадикального действия) сравнимы, а в некоторых случаях превышают, результаты, полученные для фенольных антиоксидантов – витамина Е, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола. Замена amino- на SH-группу практически не оказывает значительного эффекта, тогда как для соединения 6 активность снижается практически вдвое. При введении электроакцепторного атома хлора в положение 4 фенильного кольца *o*-аминотиофенола реакция со стабильным радикалом не протекает. Реакционная способность пирокатехина 4 в тесте с ДФПГ аналогична действию α-токоферола.

В процессе аутоокисления олеиновой кислоты при 60°C исследуемые органические соединения 1-9 проявляют антиоксидантную активность за счет взаимодействия с активными LOO-радикалами.



Наибольшую эффективность ингибирования проявляют соединения 1-3,8, образующие при окислении стабильные радикальные частицы и *o*-аминотиофенол (7), вторичная активность которого в реакции с LOO-радикалами обусловлена образованием соответствующего дисульфида. Для некоторых соединений обнаружен не только эффект ингибирования реакции аутоокисления олеиновой кислоты, но активность в процессе деструкции гидропероксидов.

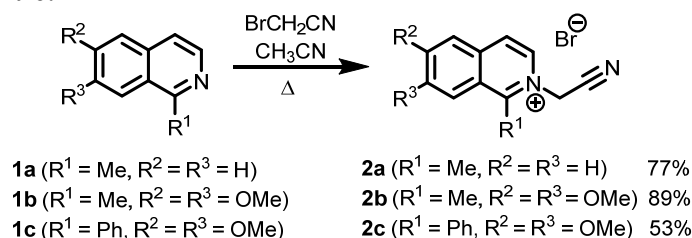
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№14-03-00578).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-ЦИАНОМЕТИЛЬНЫХ СОЛЕЙ 1-ЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОХИНОЛИНОВ С o-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДАМИ

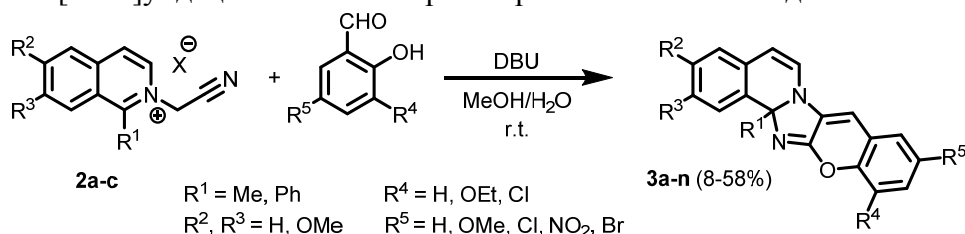
Е.А. Соколова, А.А. Феста, А.В. Варламов

Российский университет дружбы народов
e-mail: soko-katya@mail.ru

Ранее нами была изучена домино-реакция *N*-(цианометил)изохинолиниевых солей с салициловыми альдегидами, которая позволяла получать 8*H*-хромено[2',3':4,5]имидазо[2,1-*a*]изохинолины продукты циклизации по первому положению изохинолиниевой соли.¹ Исходя из полученных результатов, нам было интересно изучить направление циклизации, при наличии заместителя в первом положении изохинолина. Для этого нами были получены исходные четвертичные соли изохинолиния **1** кватернизацией соответствующего изохинолина бромацетонитрилом в кипящем ацетонитриле:



Полученные четвертичные соли **2** вводились в реакцию с различными замещенными салициловыми альдегидами. Нами было показано, что данное взаимодействие эффективнее всего протекает при использовании в качестве катализатора 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ена в смеси растворителей метанол-вода.



Нами было показано, что наличие заместителя в первом положении *N*-(цианометил)изохинолиниевой соли не изменяет регионаправленность домино-циклизации и в результате домино-реакций с *o*-гидроксибензальдегидами образуются 14*aH*-хромено[2',3':4,5]имидазо[2,1-*a*]изохинолины.

Кроме того, нами была осуществлена попытка получить *N*-цианометильную соль 1-бензилизохинолиния. Реакция проводилась в условиях, аналогичных описанным выше для солей изохинолиния **2**. Однако в данном случае происходит образование многокомпонентной смеси, которую не удалось разделить. Замена растворителя на менее полярный (толуол, тетрагидрофуран) и проведение реакции в инертной атмосфере также приводит к образованию многокомпонентных смесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-33-00640 мол_а.

Литература

[1] Voskressensky, L.G.; Festa, A.A.; Sokolova, E.A.; Varlamov, A.V. *Tetrahedron*. **2012**, *68*, 5498.

ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ СОЛИ ТИЕНОПИРИДИНОВ В ДОМИНО РЕАКЦИИ С *o*-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДАМИ

О.А. Стороженко¹, Д.Р. Ндутум Бэлла¹, А.А. Феста¹, Truong Hong Hieu², Л.Г. Воскресенский¹, А.В. Варламов¹

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

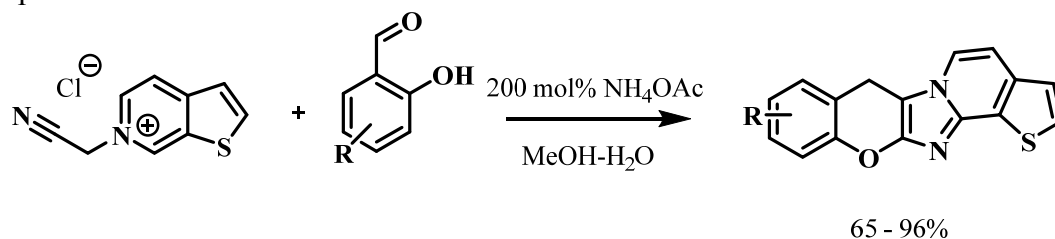
²Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

e-mail: sirene_inside@mail.ru

Имидазотиенопиридины проявляют полезную биологическую активность¹, а также обладают интересными физическими свойствами², что делает разработку новых подходов к синтезу подобных структур актуальной задачей.

Ранее было показано, что взаимодействие *N*-цианометильных солей изохинолина с альдегидами салицилового типа в основной среде приводит к образованию пентациклических хроменоимидазоизохинолинов³.

Представлялось интересным расширить данную методологию на другие гетероциклические системы, так объектом нашего исследования стали пирролопиридины, взаимодействие солей которых с *o*-гидроксибензальдегидами также приводило к пентациклическим производным⁴ и тиенопиридины, превращения которых рассмотрены в данной работе.



Нами установлено, что взаимодействие *N*-цианометильных солей четырех изомерных тиенопиридинов приводит к образованию хроменоимидазотиенопиридинов с высокими выходами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-53-540004) и VAST.

Литература

1. J. Liu, Y. Yue, J. Wang, X. Yan, R. Liu, Y. Sun, X. Li, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2015**, 145, 473 – 481.
2. L. Zheng, R. Hua, *J. Org. Chem.*, **2014**, 79, 3930 – 3936.
3. L. G. Voskressensky, A. A. Festa, E. A. Sokolova, A. V. Varlamov, *Tetrahedron*, **2012**, 68, 5498-5504.
4. L. G. Voskressensky, O. A. Storozhenko, A. A. Festa, V. N. Khrustalev, T. T. Anh Dang, V. Tuyen Nguyen, A. V. Varlamov, *Tet. Lett.*, **2015**, 56 (46), 6475–6477.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЁННЫХ 2-БЕНЗИЛИДЕНЦИКЛОАЛКАНОНОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФОТОУПРАВЛЯЕМЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

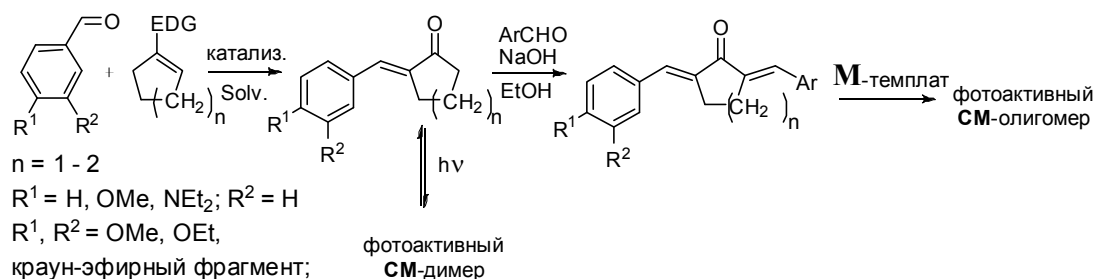
С.С. Татевосян¹, В.Н. Нуриев¹, С.З. Вацадзе¹, А.И. Ведерников², Ф.С. Зюзькевич², С.П. Громов²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Центр фотохимии
Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: stepan.voski@gmail.com

Моноеноны циклических кетонов с небольшим размером цикла обладают уникальным набором фотофизических спектральных характеристик и фотохимических свойств, таких как возможность, вступать в реакции [2+2]-циклоприсоединения, цис-транс-фотоизомеризации. Моноеноны служат удобным синтетическим темплатом для получения несимметричных кросс-сопряженных диенонов, хорошо зарекомендовавших себя в качестве супрамолекулярных (СМ) тектонов [1].



В нашей работе с хорошими выходами были получены и полностью охарактеризованы моноеноны циклопентанона и циклогексанона, содержащие в ароматическом кольце донорные заместители, такие как алкоксильные и диалкиламино-группы на основе которых были полученные ряд несимметричных диенонов. Были исследованы зависимость спектральных свойств полученных моно- и диенонов от природы заместителей в ароматическом фрагменте.

Показано, что наиболее интенсивная флуоресценция наблюдается для диенонов, содержащий атом диалкиламино-группу в *para*-положении ароматических кольца, что позволяет использовать такие диеноны в качестве основы для создания флуоресцентных сенсоров. Таким образом, моно- и диеноны, имеющие донорные заместители в *para*-положении, представляются перспективными для создания фотоуправляемых супрамолекулярных ансамблей.

Литература

[1] Анаников В.П., и др. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью. *Успехи Химии*, 2014, Т. 83(10), с. 885-985.

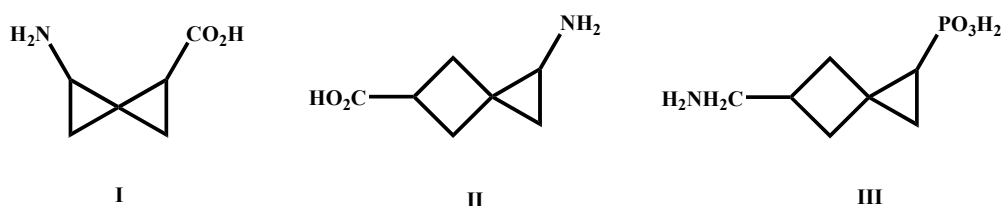
СИНТЕЗ НОВЫХ АМИНОМЕТИЛСПИРОГЕКСАНФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ – КОНФОРМАЦИОННО-ЖЕСТКИХ БИОИЗОСТЕРНЫХ АНАЛОГОВ ГАМК

Тихомирова Н.Е.¹, Яшин Н.В.^{1,2}, Аверина Е.Б.^{1,2}, Кузнецова Т.С.¹, Зефилов Н.С.^{1,2}

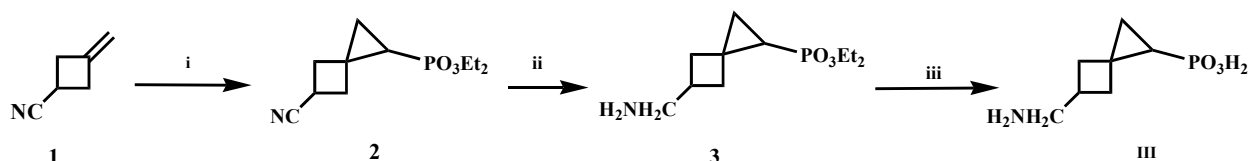
¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы 1-3, Москва, 119991, Россия

² ФГБУН Институт физиологически активных веществ РАН, Северный проезд, д. 1, г. Черноголовка, Московская область, 142432, Россия
e-mail: tihomirova94@inbox.ru

В настоящее время актуальной проблемой медицинской и органической химии является разработка методов получения неприродных полициклических аминокислот и их ближайших биоизостерных аналогов [1, 2]. Ранее нами был разработан подход к получению спиранных аминокислот **I** и **II**, которые по результатам тестирования биологических свойств показали высокую анксиолитическую и транквилизирующую активности [3, 4]. Цель настоящей работы заключалась в разработке методов синтеза нового конформационно-жесткого биоизостерного фосфонового аналога γ -аминомасляной кислоты (ГАМК) – аминокислоты **III**.



Синтез аминокислоты **III** включал каталитическое присоединение диазофосфонового эфира по двойной связи 3-метиленициклобутанкарбонитрила **1** в присутствии тетраацетата диродия, восстановление нитрильной группы аддукта **2** в аминотимильную и расщепление PO_3Et_2 -группы полученного аминифосфоната **3** под действием TMSBr с последующей обработкой пропиленоксидом в этаноле.



i: $\text{N}_2\text{CHPO}_3\text{Et}_2$, Rh(II) , CH_2Cl_2 ; ii: $[\text{H}]$; iii: 1) TMSBr , CH_2Cl_2 ; 2) пропиленоксид, этанол.

Литература

1. N.V. Yashin, T.N. Chmovzh, E.B. Averina, T.S. Kuznetsova, N.S. Zefirov. *Rev. J. Chem.*, 2014, **4** (4), 253.
2. Н.В. Яшин, Е. Б. Аверина, К. Н. Седенкова, Т. С. Кузнецова, Н. С. Зефилов. *Изв. АН Сер. Хим.*, 2013, (4), 929.
3. Н.В. Яшин, Е.Б. Аверина, А.В. Чемагин, М.Э. Запольский, Ю.К. Гришин, Т.С. Кузнецова, Н.С. Зефилов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2015, (9), 2178.
4. N.V. Yashin, A.V. Chemagin, T.S. Kuznetsova, N.S. Zefirov, M.E. Zapolsky. Пат. WO2012RU00146 20120229.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН (Программа №9 «Медицинская химия»).

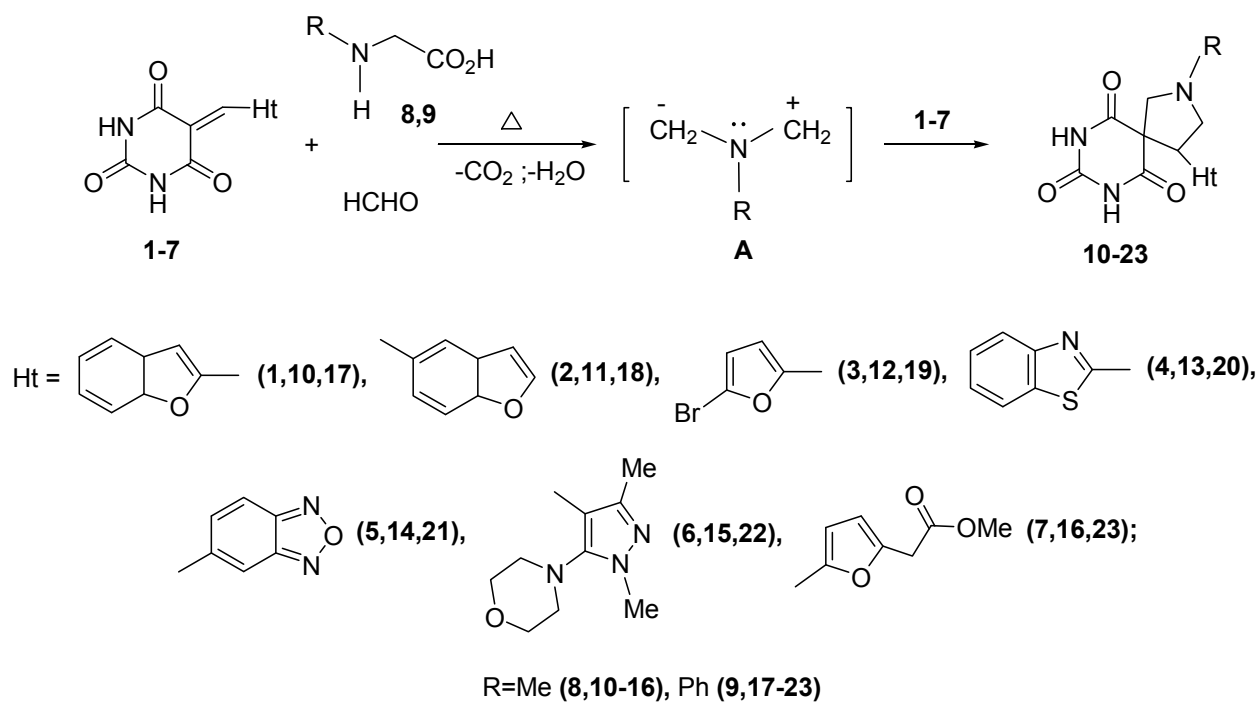
**5-(ГЕТАРИЛМЕТИЛИДЕН)-2,4,6-ПИРИМИДИН-2,4,6(1H,3H,5H)-ТРИОНЫ В
РЕАКЦИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ С АЛЬДЕГИДАМИ
И ИМИНОКИСЛОТАМИ**

А.Г. Тырков¹, С.Б. Носачев¹, Е.А. Юртаева²

¹Астраханский государственный университет, Астрахань, Россия, 414000, пл. Шаумяна
1

²НИИ по изучению лепры МЗ РФ, Астрахань, Россия, 414057, пер. Н. Островского 3.
e-mail: tyrkov@rambler.ru

Реакции 5-(гетарилметилен)-2,4,6-пириимидин-2,4,6(1H,3H,5H)-трионов **1-7** с азометинидами **A**, генерированными из α -аминокислот **8,9** и формальдегида привели к серии ранее неизвестных гетарильных производных 2,7,9-триазаспиро[4.5]декан-6,8,10-трионов **10-23**.



Структура соединений установлена методами ИК, ЯМР¹H, ¹³C, масс-спектрометрией, а состав данными элементного анализа. В сообщении обсуждается возможный механизм генерации азометинилов **A**.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Развитие инновационной инфраструктуры в Российских вузах» (грант № 13G.637.31.0038) и Министерства образования и науки РФ (грант 01201259085).

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ 2,4-ДИФЕНИЛТИОПИРАНО[3,2-С]ХРОМЕН-5(4Н)-ОНА С УЧАСТИЕМ АКТИВИРОВАННОГО СЕРОВОДОРОДА

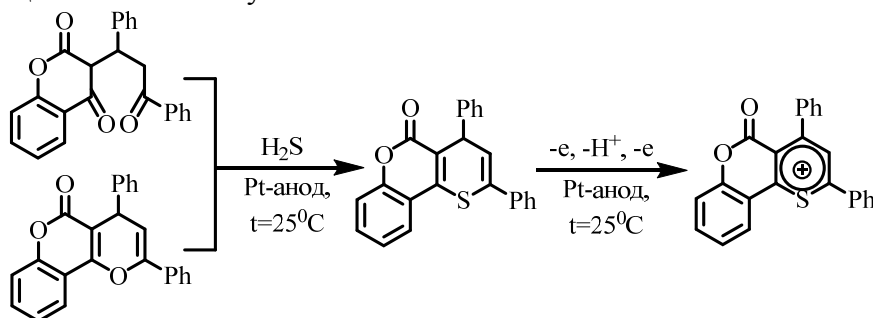
Т.Г. Уталиев¹, Е.В. Шинкарь¹, О.В. Федотова², Н.Т. Берберова¹

¹Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

²Национальный исследовательский Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия
e-mail: timur-utaliev@mail.ru

Электросинтез, несмотря на высокие энергозатраты, является достаточно эффективным, удобным и экологически приемлемым способом получения органических соединений. В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии исследованы электрохимические превращения 3-(3-оксо-1,3-дифенилпропил)хромен-2,4-диона (**I**), 2,4-дифенилпирано[3,2-с]хромен-5(4Н)-она (**II**) на платиновом аноде. Установлено, что редокс-свойства субстратов **I**, **II** зависят от природы органического растворителя, в качестве которого использовали CH₃CN, CH₂Cl₂ и смесь CH₃CN:CH₂Cl₂ в соотношении 1:1. Для редокс-процессов соединений **I**, **II** выявлен постадийный механизм, включающий совокупность электрохимических (*E*) и химических (*C*) стадий.

Ранее нами был успешно проведен электросинтез (арил-)алкилзамещенных тиопиранов и солей тиопирилия с участием активированного H₂S без традиционного использования условий кислотного катализа [1,2]. Электролиз смеси (соединение **I** + H₂S) при потенциале окисления реагента позволил получить продукт S-циклизации субстрата. В результате реакции соединения **II** с сероводородом в условиях электрохимической активации только реагента или одновременной активации H₂S и субстрата получен продукт его S-рециклизации. Сущность разработанного подхода к электросинтезу 2,4-дифенилтиопирано[3,2-с]хромен-5(4Н)-она с участием H₂S и последующей ароматизацией продукта реакции по механизму *ECE* описывается схемой:



Для рассмотренных электрохимических превращений выявлена зависимость выхода 2,4-дифенилтиопирано[3,2-с]хромен-5(4Н)-она от природы органической среды, продолжительности реакции и значения потенциала электролиза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-03-00730)

Литература

- [1] Берберова Н.Т., Летичевская Н.Н., Фоменко А.И., Милаева Е.Р., Шинкарь Е.В., Прокофьев А.И. Катион-радикал сероводорода и реакции циклизации 1,5-дикетонс с его участием. *Электрохимия*. **2000**, 36, 203.
- [2] Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В. Катион-радикал сероводорода и органические реакции с его участием. *Известия РАН, Серия химическая*. **2000**, 7, 1182.

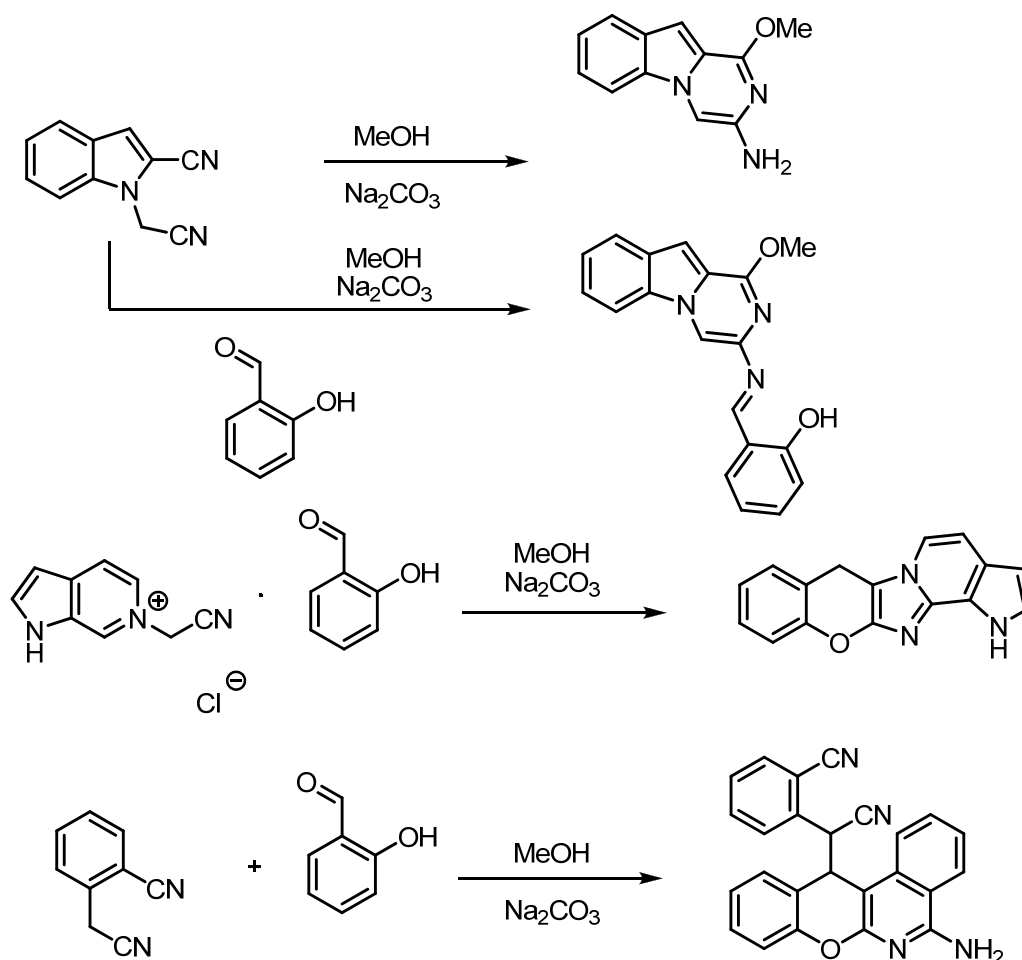
ЦИАНОМЕТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.А. Феста, М.Т. Горбачева, О.П. Михеева, Л.Г. Воскресенский, А.В. Варламов

Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

e-mail: festa_aa@pfur.com

В докладе рассматриваются синтетические возможности соединений, имеющих цианометильную группу на примере цианометильных солей азагетероциклов, 1-(цианометил)индол-2-карбонитрилов и α -циано-*o*-толунитрила.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Москвы (грант № 15-33-70034 мол_а_мос) и Гранта Президента РФ для молодых ученых (МК-5319.2016.3).

ОБРАТИМАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА КОРНФОРТА 1,2,3-ТИАДИАЗОЛ-4-КАРБОКСИМИДАМИДОВ

В.О. Филимонов, К.А. Галата, Т.В. Березкина, Л.Н. Дианова, И.В. Ефимов, В.С. Берсенева,
В.А. Бакулев

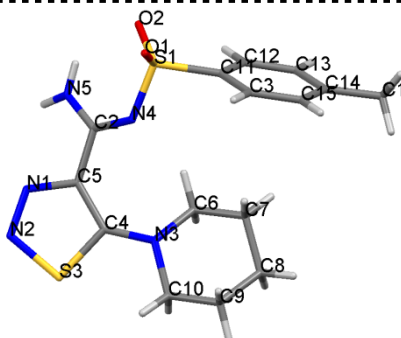
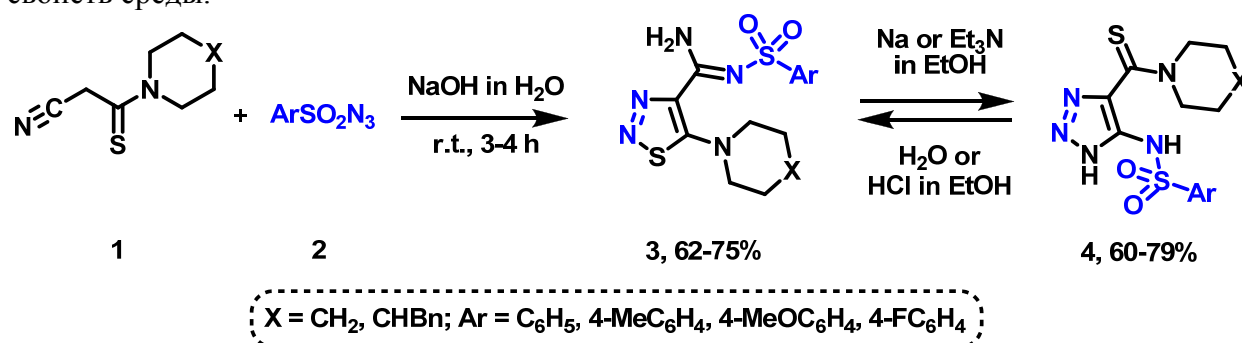
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
e-mail: valerafchem@gmail.com

Перегруппировка Корнфорта является удобным методом синтеза малодоступных замещенных 1,2,3-триазолов [1].

Ранее было найдено, что при взаимодействии морфолинового и пирролидинового малонтиоамидов с тозилазидом в присутствии этилата натрия образуются N'-тозил-1,2,3-тиадиазол-4-карбоксимидамиды [2].

Нами было оптимизировано данное превращение в соответствии с принципами «зеленой химии». Обнаружено, что малонтиоамиды **1** реагируют с сульфонлазидами **2** в водном растворе гидроксида натрия с образованием 1,2,3-тиадиазол-4-карбоксимидамидов **3**, структура которых подтверждена РСА.

Так же найдено, что 1,2,3-тиадиазол-4-карбоксимидамиды **3** вступают в перегруппировку Корнфорта с образованием N-(4-(1-тиокарбонил)-1H-1,2,3-триазол-5-ил)сульфонамидов **4**. Направление перегруппировки зависит от кислотно-основных свойств среды.



Описанная реакция образования соединений **4** является новым примером обратимой перегруппировки Корнфорта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 15-13-10031).

Литература

- [1] V. Bakulev, W. Dehaen, T. Beryozkina. Thermal rearrangements and transformations of 1,2,3-triazoles. *Top Heterocycl Chem*, **2015**, 40, 1-50.
- [2] L.N. Dianova, V.S. Berseneva, O.S. El'tsov, Z.-J. Fan, V.A. Bakulev. Reactions of malonothioamide derivatives with azides. *Chem. Heterocycl. Compds*, **2015**, Vol. 50, No. 7, P. 972-978.

СИНТЕЗ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИЕЙ АМИНОВ С CH_2O И 3,6-ДИОКСА-1,8-ОКТАНДИТИОЛОМ

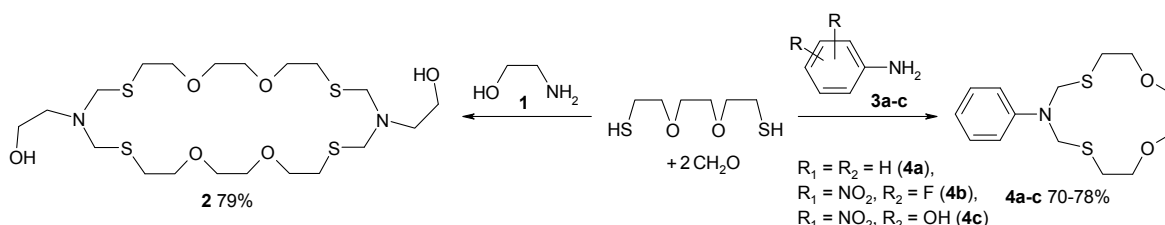
Г.Р. Хабибуллина,¹ Е.С. Федотова,¹ Т.М. Буслаева,² В.Р. Ахметова,¹ А.Г. Ибрагимов¹

¹Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия

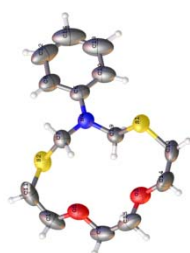
²Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, Россия
e-mail: khabibguzel@gmail.com

Насыщенные *N,S*-содержащие макроциклы, являясь полидентатными лигандами, представляют собой интерес в качестве комплексообразователей, сорбентов и экстрагентов благородных металлов. Одним из эффективных способов их синтеза является мультикомпонентная конденсация первичных аминов с формальдегидом и α,ω -дителиолами.

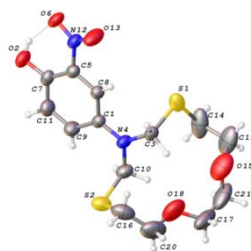
Ранее нами было показано, что моноэтаноламин **1** реагирует с формальдегидом и 3,6-диокса-1,8-октандитиолом с образованием макрогетероциклов **2** с выходом 79% по типу (2+4+2)-циклоконденсации [1].



Циклотиометилирование анилинов **3a-c** с формальдегидом и 3,6-диокса-1,8-октандитиолом при мольном соотношении исходных реагентов 1:2:1 и температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ эффективно проходит по типу (1+2+1)-циклоконденсации с образованием макрогетероциклов **4a-c** с выходами 70-78%. Структуры соединений **4a,c** доказаны с помощью РСА.



4a



4c

Методом сорбции в статических условиях изучена способность комплексообразующего реагента **4a** по отношению к ионам палладия(II) и серебра (I) в азотнокислых растворах. Установлено, что величина сорбции составляет для Pd(II) 1.37 ммоль/г сорбента, для Ag(I)- 3.93 ммоль/г сорбента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №14-03-00240-а, №14-03-97023-р_Поволжье_а).

Литература

[1] G.R. Khabibullina, V.R. Akhmetova, M.F. Abdullin, T.V. T'yumkina, L.M. Khalilov, A.G. Ibragimov, U.M. Dzhemilev. Multicomponent reactions of amino alcohols with CH_2O and dithiols in the synthesis of 1,3,5-dithiazepanes and macroheterocycles. *Tetrahedron*. **2014**, 70, 3502-3509.

СИНТЕЗ И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ 1-R-4,9-ДИОКСО-1H-НАФТО[2,3-d][1,2,3]ТРИАЗОЛ-2-ОКСИД-4-ОКСИМОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Ю.Г. Халявина¹, Т.И. Лаврикова¹, А.А. Маркова^{2,3}, А.В. Шунаев^{3,4}, В.А. Глазунова³,
В.В. Чернышев^{5,6}, А.А. Штиль³, Горностаев Л.М.¹

¹Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева,
Красноярск, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

³Российский онкологический научный центр им. Н. Н. Блохина, Москва, Россия

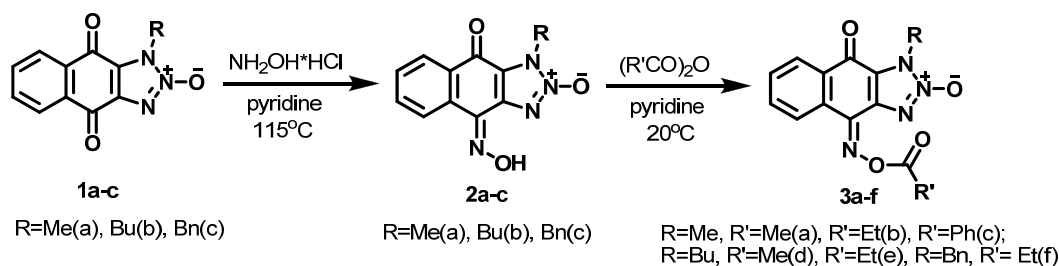
⁴Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И.
Пирогова, Москва, Россия

⁵Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁶Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
e-mail: gornostaev@kspu.ru

Интерес к 1-R-4,9-диоксо-1H-нафто[2,3-d][1,2,3]триазол-2-оксидам (**1**) обусловлен возможностью их получения на основе доступных 2-R-амино-3-хлор-1,4-нафтохинонов [1] и выраженной цитотоксичностью для опухолевых клеток [2]. С целью определения структурных особенностей, важных для цитотоксичности нафтотриазолоксидов **1**, синтезированы их производные путем замены одной из карбонильных групп на оксимную и изучена способность новых соединений вызывать гибель линий опухолевых клеток человека. Указанная замена позволяет понизить потенциальную кардиотоксичность хиноидных соединений, вызванную легким окислительно-восстановительным циклом и генерацией супероксидных радикалов, не снижая антипролиферативную активность.

Установлено, что нафтотриазолоксиды **1a-c** оксимируются избирательно только по одной из карбонильных групп; полученные монооксимы **2a-c** легко вступают в реакции ацилирования по оксимной группе.



Оксимы **2a-c** и их ацилпроизводные **3a-f** высоко активны: цитотоксичность сопоставима с исходными триазолоксидами **1** [2]. Соединения **2,3** в субмикромольных концентрациях вызывают гибель линий аденокарциномы кишки, молочной железы и лейкоза, при этом менее токсичны для неопухолевых фибробластов.

Литература

[1] Горностаев Л.М., Долгушина Л.В., Халявина Ю.Г., Сташина Г.А., Фирганг С.И. *Известия РАН. Сер. Хим.* **2011**, 1, 150-152.

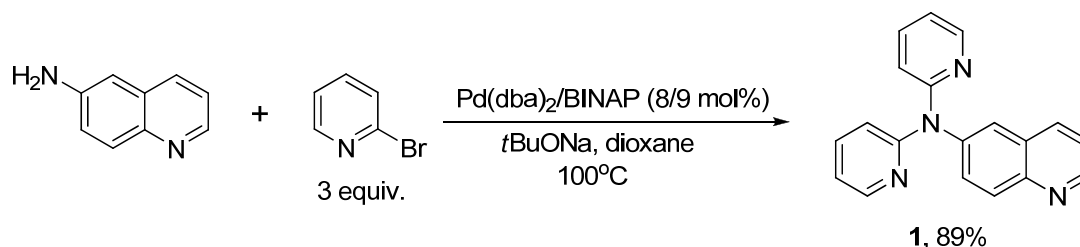
[2] Штиль А. А., Глазунова В. А., Лаврикова Т. И., Халявина Ю. Г., Горностаев Л. М. *Патент РФ №2545091*, **2015**.

СИНТЕЗ N,N-ДИ(ПИРИДИН-2-ИЛ)ХИНОЛИН-6-АМИНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ИОНОФОРНЫХ СВОЙСТВ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ УФ, ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ЯМР

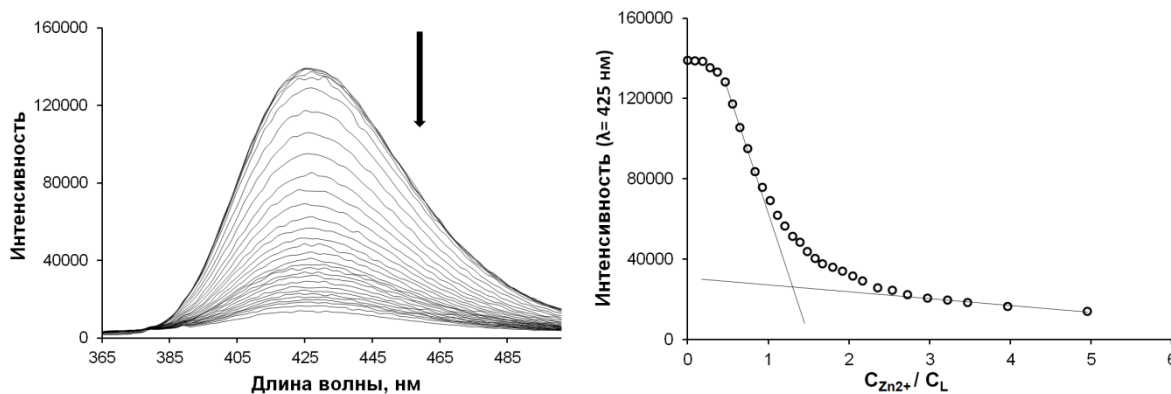
А.Д. Харламова¹, А.С. Абель¹, А.Д. Аверин¹, И.П. Белецкая¹

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: alisa-harlamova@mail.ru

Разработка новых флуоресцентных хемосенсоров на катионы металлов является актуальной задачей современной аналитической химии. Производные 6-аминохинолина обладают устойчивой флуоресценцией в видимой области, однако до сих пор не нашли широкого применения в качестве флуоресцентных детекторов. В настоящей работе методом Pd(0)-катализируемого аминирования с высоким выходом синтезирован новый дитопный лиганд **1** на основе 6-замещенного хинолина взаимодействием 6-аминохинолина с 3 экв. 2-бромпиридина в присутствии Pd(dba)₂/BINAP (8/9 мол%).



Данное соединение имеет полосы поглощения при 312 и 348 нм ($\lg \epsilon = 4.15$ и 3.64 , соответственно, в MeCN); при возбуждении на данных длинах волн обладает эмиссией с максимумом при 425 нм. Исследованы спектры УФ и флуоресценции данного лиганда в присутствии перхлоратов следующих металлов: Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Sr(II), Al(III), Cr(III), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Ag(I). При добавлении 5 экв. таких металлов, как Al(III), Cr(III), Ni(II), Cu(II), Pb(II) происходит почти полное тушение флуоресценции, в присутствии 5 экв. Fe(II), Co(II), Cd(II) и Zn(II) интенсивность флуоресценции уменьшается в 2-8 раз. Одновременно с тушением флуоресценции наблюдается исчезновение полосы поглощения при 348 нм. В связи с полученными данными проведено изучение связывания лигандом **1** катионов цинка и свинца с помощью УФ, флуоресцентного и ЯМР титрования.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-04698).

СИНТЕЗ ДИЭТИЛ-2,2-ДИХЛОРО-3-ПРОПИЛЦИКЛОПРОПАН-1,1-ДИКАРБОКСИЛАТА

Хисматуллина А.Р., Булатова Ю.И., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З.

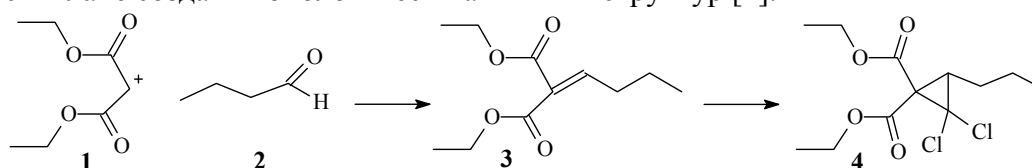
Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия

E-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Ранее было установлено, что замещенные хлорметил-гем-дихлорциклопропаны в условиях межфазного катализа реагируют с диэтилмалонатом с образованием соответствующих аддуктов с умеренными выходами (30-40%) [1-3].

Продолжая эти исследования, мы использовали соединение **1** для получения диэтил-2,2-дихлоро-3-пропилциклопропан-1,1-дикарбоксилата **2**, которое представляет интерес в плане создания биологически активных структур [4].



Диэтилмалоновый эфир **1** с количественным выходом реагирует с масляным альдегидом **2** по реакции Кневенагеля с образованием диэтил бутилиденпропандионата **3**, который в свою очередь был циклопропанирован по реакции Макоши в описанных ранее условиях [5]. Соединение **4** образуется за 9 ч с выходом более 80%. Качественный анализ реакционной массы проводили методом газожидкостной хроматографии. Идентификацию продуктов осуществляли методом хроматомасс-спектрометрии, ^1H и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии.

Исследования выполнены в рамках программы фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «СТАРТ» по договору №791АГС1/17563

Литература

1. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Яныбин В.М., Султанова Р.М., Спирихин Л.В., Злотский С.С. *Доклады АН* **2016**, *466*, 174-176.
2. Старков М.О., Казакова А.Н., Михайлова Н.Н., Карнаухов Ю.А., Злотский С.С., Торосян Г.О. *БХЖ* **2012**, *19*, 89.
3. Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Казакова А.Н., Злотский С.С. *ЖОХ* **2015**, *85*, 156.
4. Богомазова А.А., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. *Успехи химии гем-дигалогенциклопропанов*. Саарбрюккен: LAP LAMBERT Academic Publishing, **2011**. 89 с.
5. Аминова Э.К. "Синтез и превращения полихлор-, бром-циклопропанов". Дисс., к.х.н., Уфа, 2013 г.

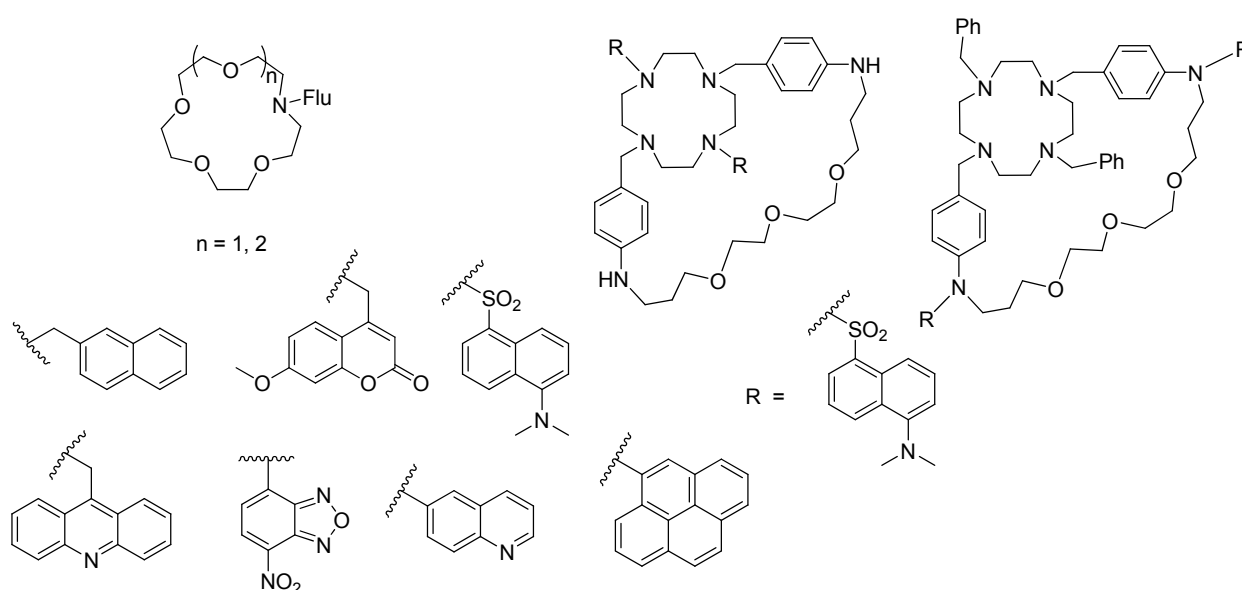
ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ И МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФЛУОРОФОРНЫЕ ГРУППЫ, В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

Н.М. Черниченко, А.Д. Аверин, И.П. Белецкая

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: natashachernichenko@gmail.com

Синтезированы производные азакраун-эфиров, содержащие следующие флуорофоры: нафталин, 7-метоксикумарин, дансил (5-диметиламинонафталин-1-сульфонамид), акридин, нитробензоксадиазол (NBD) хинолин и пирен. Два последних флуорофора ввели в азакраун-эфиры с помощью Pd(0)-катализируемого аминирования. Также синтезированы два макробициклических производных 1,4,7,10-тетраазаиклододекана (циклена), содержащие по два симметрично расположенных дансильных заместителя. С использованием данных соединений проведено исследование влияния катионов 22 металлов (Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Cr(III), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II)), Sr(II), Ga(III), In(III), Y(III) на спектры УФ и флуоресценции в ацетонитриле. Обнаружено, что часть синтезированных соединений не изменяет значимым образом свои спектральные свойства в присутствии данных металлов (азакраун-эфиры с акридином и NBD), для других в каждом случае наблюдается особая зависимость спектров от добавленных катионов. Например, практически полное тушение флуоресценции в случае хинолинового производного 1-аза-15-краун-5 эфира наблюдается в присутствии катионов In(III), Sr(III), Ga(III) и Pb(II), а в случае аналогичного производного 1-аза-18-краун-6 эфира – в присутствии солей In(III), Zn(II) и Pb(II). Для кумариновых производных азакраун-эфиров характерно, что многие катионы приводят к гипсохромному сдвигу полосы поглощения лиганда более чем на 100 нм с одновременным разгоранием флуоресценции в несколько раз. В случае дидансильного производного макробицикла на основе циклена только Cu(II) вызывает сильное тушение флуоресценции.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-04698).

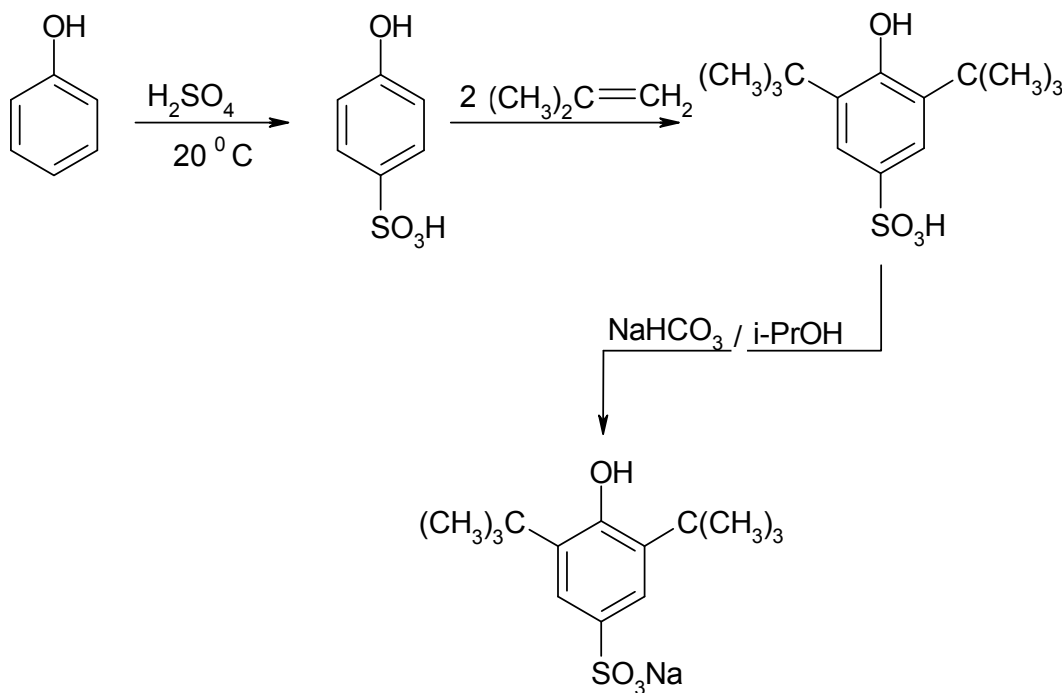
2,6-DI-TERT-BUTYLPHENOLSULPHONIC ACID DERIVATIVES AS NOVEL SUFRUCTANTS

L. V. Salagaeva, T. M. Chigorina

*North-Ossetian State University by the name of K.L. Khetagurov,
Vladikavkaz, Russian Federation
tchigorina@mail.ru*

Sterically hindered phenols (SHP) are of interest as models of natural antioxidants and due to their numerous applications in chemical research and technology.

Here we would like to report about the synthesis of the novel I-A metal salts of 2,6-di-tert-butylphenolsulphonic acid which were obtained either by alkylation of the phenolsulphonic acids with liquid isobutene without a catalyst or alkylation with tertiary butyl alcohol in the presence of perchloric acid.



The synthesized derivatives of 2,6-dialkylphenole sulphonic acids were tested as electrolyte additives as inhibitors of active positive electrode destruction in order to improve their performance. Introduction of 0,01-0,1 % of an additive into an lead accumulator electrolyte ($d=1,28 \text{ g/cm}^3$) improved its stability and durability due to acceleration of diffusion processes. The sodium salt of 2,6-di tert butyl-4-hydroxybenzenesulphonic acid is soluble in the reaction medium and possess surface-active properties.

One of the synthesized 2,6-dialkylphenol sulfonates (sodium 2,6-di-(*tert*-butyl)phenolsulfonate) could be used as an effective additive to the acid electrolyte of a lead battery, and as a colloidal surfactant for various applications, to reduce the surface tension and to homogenize the colloidal systems.

КАСКАДНЫЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 7-ТИА-5,8,11с-ТРИАЗАБЕНЗО[с]ФЛУОРЕН-1-ОНА

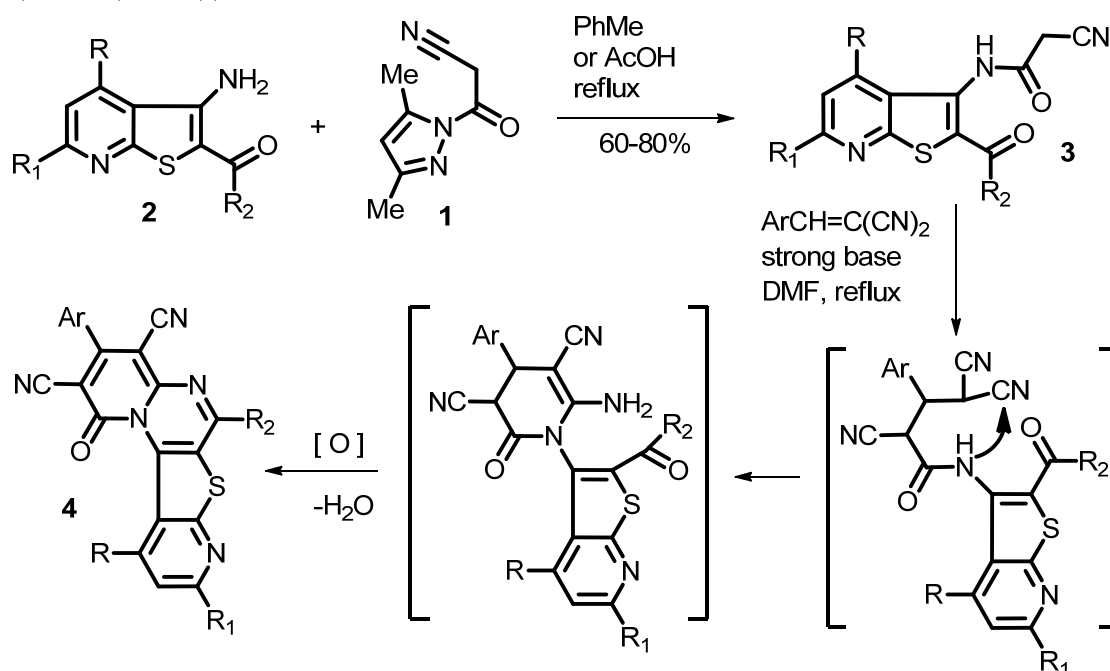
Е.А. Чигорина¹, М. П. Аверясова², Д. Ю. Лукина², В.В. Доценко^{2,3}

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «ИРЕА», Москва, Россия
e-mail: echigorina@mail.ru

²Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

³НИЛ ХимЭкс, Луганский государственный университет им. В. Даля, Луганск, ЛНР

Азолиды довольно широко используются в органическом синтезе как мягкие ацилирующие агенты, заменяющие соответствующие эфиры или ангидриды. 3,5-Диметил-1-цианоацетилпиразол (**1**), легко доступный по реакции цианоацетгидразида с ацетилацетоном, успешно применяется в качестве эффективного цианоацетилирующего агента – вместо заметно менее активного цианоуксусного эфира и неустойчивых, неудобных в работе цианоацетилхлорида и цианокетена [1,2]. Мы установили, что цианоацетилпиразол **1** легко реагирует с функциональными аминами тиенопиридинового ряда **2** при непродолжительном нагревании в инертном растворителе с образованием цианоацетамидов **3**.



Соединения **3** реагируют с арилметиленмалонитрилами по каскадной схеме в жестких условиях (кипячение в ДМФА в присутствии избытка сильного основания), и с умеренными выходами превращаются в производные ранее не описанной полигетероциклической системы –7-тиа-5,8,11с-триазабензо[с]флуорен-1-она **4**. Данная каскадная реакция включает в себя присоединение цианоацетамида по Михаэлю по активированной кратной связи арилметиленмалонитрила, с последующей тандемной циклизацией и окислением в условиях реакции. Строение полученных соединений подтверждено данными ИК-спектрофотометрии, ¹H и ¹³C ЯМР-спектрометрии.

Литература

- [1] Е.А. Чигорина, В.В. Доценко, *Химия гетероцикл. соединений*, **2012**, №8, 1216-1236.
[2] E.Chogorina, *Synlett*, **2014**, 25(No.3), 453-454.

СУПЕРОСНОВНАЯ СИСТЕМА КОН/ДМСО, КАК ПЕРСПЕКТИВНАЯ СРЕДА ДЛЯ СИНТЕЗА 3,5-ДИЗАМЕЩЁННЫХ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

Т.В. Шаронова, С.В. Байков

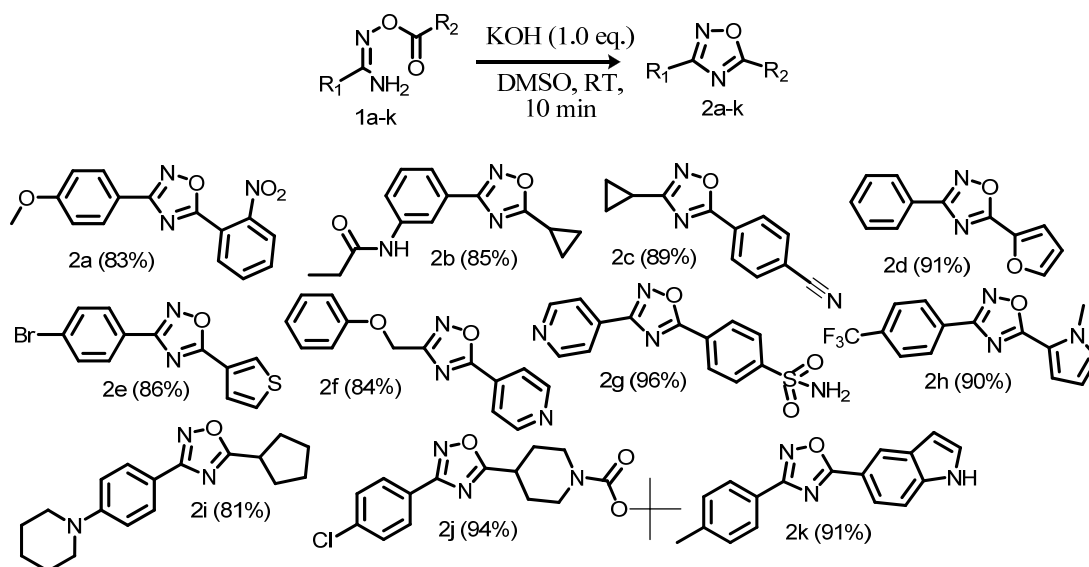
Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского,
Ярославль, Россия, 150044

e-mail: tanya-scharik@yandex.ru

1,2,4-Оксадиазолы являются одним из популярных объектов в медицинской химии. Это связано с широким спектром проявляемых ими видов биологической активности [1]. Кроме фармацевтического направления, активно развивается применение 1,2,4-оксадиазолов в создании новых материалов с полезными свойствами, например, солнечных батарей [2].

Учитывая столь широкую востребованность, актуальным является развитие методологии синтеза 3,5-дизамещённых-1,2,4-оксадиазолов. Наиболее распространенный метод их получения заключается в длительном нагревании *O*-ациламидоксимов при высоких температурах, что приводит в некоторых случаях к низкому выходу целевых продуктов, либо их полному отсутствию. Для решения данной проблемы было предложено использовать тетрабутиламмония фторид (ТВАФ) и тетрабутиламмоний гидроксид (ТВАН) [3]. В их присутствии реакция образования 1,2,4-оксадиазольного цикла протекает уже при комнатной температуре, что предположительно объясняется основно-каталитическим действием этих соединений.

В своей работе мы показали, что суперосновная система «КОН/ДМСО» является хорошей альтернативной средой для синтеза 1,2,4-оксадиазолов в мягких условиях. Целевые продукты образуются с хорошим выходом и за малое время. Метод подходит для получения 3,5-дизамещённых-1,2,4-оксадиазолов с самыми разными заместителями и функциональными группами.



Литература

- [1] *J. Med. Chem.* **2012**, 55, 1817-1830.
 [2] *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, 35, 513-516.
 [3] *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 979-981.

ТИОЛИРОВАНИЕ (МЕТИЛ-)ЦИКЛОПЕНТАНА В УСЛОВИЯХ РЕДОКС-АКТИВАЦИИ СЕРОВОДОРОДА

А.В. Швецова, Д.Б. Седики, Е.В. Шинкарь, Н.Т. Берберова

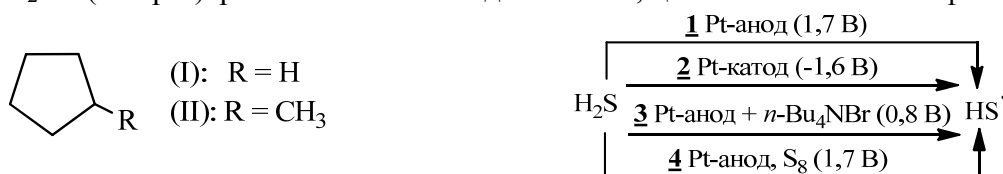
Астраханский государственный технический университет, г. Астрахань, Россия,

414025 Татищева 16

e-mail: lulaloto@mail.ru

Инертные циклоалканы достаточно сложно подвергаются функционализации. Метод прямого тиолирования циклоалканов в присутствии сероводорода при комнатной температуре до настоящего момента не был известен, что обусловлено необходимостью жестких условий ($t=350-400^{\circ}\text{C}$) для гомолиза молекулы H_2S . В связи с этим актуальность данного исследования, направленного на поиск нового эффективного, удобного и экологически приемлемого метода тиолирования (метил-) циклопентана, достаточно высока. Тем более, что полученные в работе циклоалкантиолы обладают физиологической активностью и перспективны как прекурсоры в синтезе важных лекарственных препаратов.

В работе проведен сравнительный анализ реакционной способности циклоалканов **I**, **II** в электрохимических превращениях с участием H_2S . Предложено для взаимодействия субстратов **I**, **II** при $t=25^{\circ}\text{C}$ предварительно активировать сероводород способами **1-3** в хлористом метиле на платиновых электродах, что ранее было успешно использовано в реакциях H_2S с (гетеро-)ароматическими соединениями, циклоалканами и олефинами [1].



Способы **1-3** позволяют генерировать тиольный радикал путем прямой и косвенной редокс-активации H_2S и отличаются значением потенциала проведения электролиза циклоалкантиолов. В реакциях H_2S с соединениями **I**, **II** наряду с последними получены соответствующие симметричные дисульфиды и трисульфаны (табл.).

Соединение	Способ редокс-активации H_2S			
	1	2	3	4
Общий выход органических соединений серы по току, %				
I	28,2	34,5	18,7	87,4
II	19,4	21,0	14,7	55,7

При использовании способов **1-4** общий выход тиола, дисульфида и трисульфана по току преобладает в реакции H_2S с циклопентаном по сравнению с метилпроизводным. Редокс-пара $\text{Br}^{\bullet}/\text{Br}^{-}$ не зарекомендовала себя перспективной как электромедиатор окисления H_2S , несмотря на существенное снижение анодного перенапряжения ($\Delta E=0,9$ В) в ходе электролиза. Особый интерес представляет способ **4**, который реализуется в присутствии растворенной в CH_2Cl_2 элементной серы и характеризуется наиболее высокой эффективностью, что обусловлено участием радикала брома в побочной реакции бромирования субстратов **I**, **II** и низкой степенью регенерации электромедиатора.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 14-13-00967)

Литература

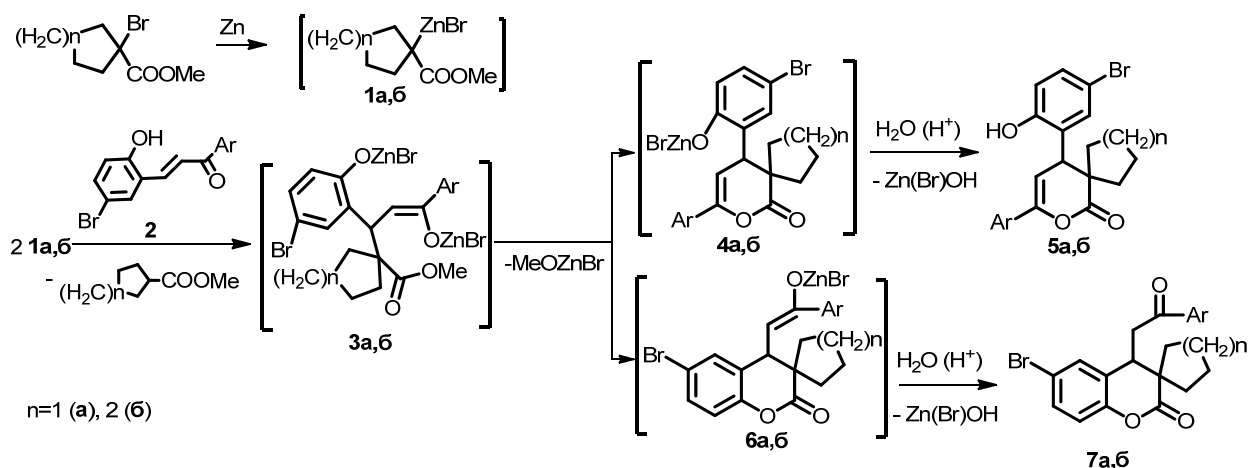
[1] Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Охлобыстин А.О. Вовлечение сероводорода, тиолов и полисульфанов в синтез органических соединений серы. Монография, Ростов-на-Дону: ЮНЦ РАН, 2009. – 256 с.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ РЕФОРМАТСКОГО С 1-АРИЛ-3-(5-БРОМ-2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПРОП-2-ЕН-1-ОНАМИ

Е.Ю. Шкляев, Е.А. Никифорова, Д.В. Байбародских, Н.Ф. Кириллов

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия, 614990, ул. Букирева, 15. E-mail: kirillov@psu.ru

Ранее было установлено, что карбоциклические реактивы Реформатского взаимодействуют с халконами с образованием замещенных спиродигидропиран-2-онов, обладающих анальгетической активностью [1-3]. Нами было исследовано взаимодействие реактивов Реформатского **1a,b**, полученных из метил 1-бромциклоалканкарбоксилатов и цинка, с 1-арил-3-(5-бром-2-гидроксифенил)проп-2-ен-1-онами **2**. Как показали наши исследования, реактивы Реформатского **1a,b** присоединяются к фрагменту C=C=O халконов **2** в положение 1 – 4, образуя промежуточные соединения (**3a,b**). Далее возможно два направления реакции. В первом случае при атаке атомом кислорода бромцинкенолята карбонильного атома углерода сложноэфирной группы происходит циклизация с выделением бромцинкметилата и образованием через интермедиаты **4a,b** замещенных спиродигидропиран-2-онов **5a,b**. Во втором случае карбонильный атом углерода сложноэфирной группы может быть атакован атомом кислорода бромцинкфенолята с образованием через интермедиаты **6a,b** замещенных спирохроман-2-онов **7a,b**.



Как показали данные ИК и ЯМР ^1H спектроскопии и рентгеноструктурного анализа, в результате реакции образуются 4-(2-арил-2-оксоэтил)-6-бромспиро[хроман-3,1'-циклопентан(или циклогексан)]-2-оны (**7a,b**), что соответствует протеканию реакции по второму пути.

Литература

- [1] Кириллов Н.Ф., Гаврилов А.Г. Взаимодействие замещенных халконов с метиловыми эфирами 1-бромциклоалканкарбоновых кислот и цинком. *ЖОХ*. **2008**, 78 (7), 1189-1191.
- [2] Кириллов Н.Ф., Гаврилов А.Г. Взаимодействие реактива Реформатского, полученного из метилового эфира 1-бромциклогексанкарбоновой кислоты и цинка, с замещенными халконами. *ЖОрХ*. **2008**, 44 (7), 975-976.
- [3] Кириллов Н.Ф., Махмудов Р.Р., Гаврилов А.Г., Марданова Л.Г. Синтез и анальгетическая активность 3,5-диарил-2-оксапирано[5.6]додец-3-ен-1-онов. *Хим.-фарм. Журн.* **2013**, 47 (1), 41-42.

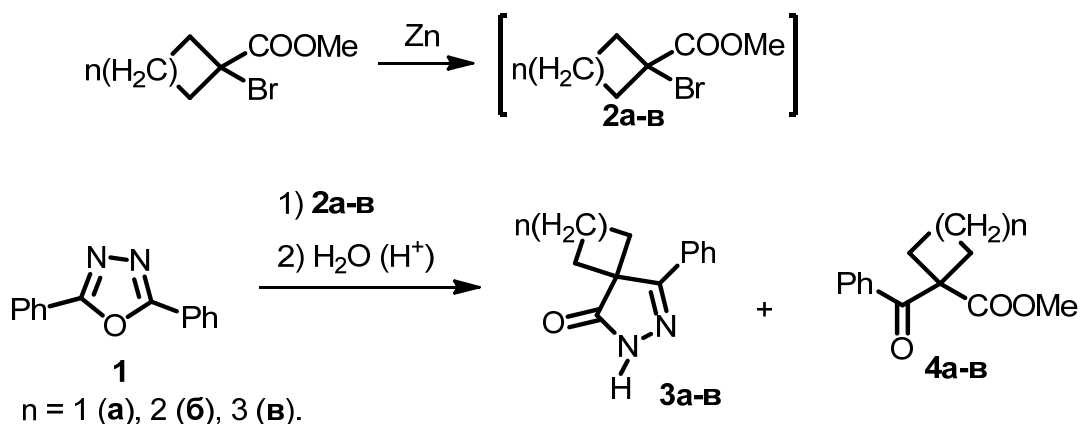
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ РЕФОРМАТСКОГО С 2,5-ДИФЕНИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОМ

Е.Ю. Шушакова, Е.А. Никифорова, Н.Ф. Кириллов

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия, 614990, ул. Букирева, 15. E-mail: kirillov@psu.ru

Ранее было установлено, что карбоциклические реактивы Реформатского взаимодействуют с основаниями Шиффа или азинами ароматических альдегидов с образованием замещенных спироазетидинов или бис(спироазетидинов), соответственно [1]. Нами была изучено взаимодействие реактивов Реформатского **2а-в**, полученных из метил 1-бромциклоалканкарбоксилатов и цинка, с 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазолом **1**.

Как показали наши исследования, при взаимодействии реактивов Реформатского **2а-в** с замещенным оксадиазолом **1** образуются 5-фенил-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-оны, содержащие в положении 4 спироуглеродный атом **3а-в**. Строение соединений **3а-в** подтверждено данными ИК и ЯМР ¹H спектроскопии, а соединения **3б** также и данными рентгеноструктурного анализа.



В докладе обсуждается предполагаемая схема образования соединений **3**. Образующиеся в результате реакции метил 1-бензоилциклоалканкарбоксилаты **4а-в**, были выделены в виде 2,4-динитрофенилгидразонов.

Литература

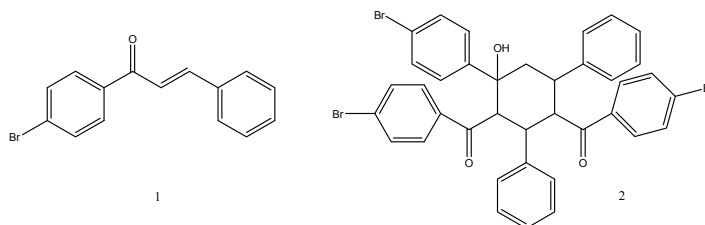
[1] Н.Ф. Кириллов, В.В. Щепин. Взаимодействие реактивов Реформатского, полученных из метиловых эфиров 1-бромциклоалканкарбоновых кислот и цинка, с азометинами или азинами. *ЖОХ*. **2005**, 75(4), 629–631.

НОВЫЙ 1,2,3,4,5-ПЕНТАЗАМЕЩЕННЫЙ ЦИКЛОГЕКСАНОЛ КАК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОЕ СОЕДИНЕНИЕ

Д.С. Эминли, А.М. Магеррамов, М.Р. Байрамов, А.Ф. Караев, И.Г. Мамедов
 Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан, AZ-1148
 e-mail: bsu.nmrlab@mail.ru

Согласно литературным данным, на основе халконов, как представителей класса ненасыщенных кетонов, были произведены многочисленные синтезы и получены соединения, содержащие в своем составе азот, кислород, серу и имеющие важное практическое значение [1]. Одним из классов соединений, полученных на основе халконов, является класс полизамещенных производных циклогексана. Как известно, такого типа соединения имеют важное практическое применение. Так, такого типа соединения широко используются для получения жидких кристаллов, флуоресцентных материалов и биологически активных соединений.

В представленной работе полученные на основе реакции между 4-бромацетофеноном и бензальдегидом в щелочной среде (*E*)-1-(бромфенил)-3-фенилпропен-2-он (1) и [4-(4-бромфенил)-4-гидрокси-2,6-дифенилциклогексан-1,3-диил]бис(4-бромфенил)метанон (2) были проверены, как биологически активные соединения, против различных микроорганизмов.



В качестве микроорганизмов были использованы *S. aureus*, *KES* (*Klebsiella*, *Enterobacter*, *Serratia*), *Escherichia coli* и *Aspergillus*. При проверке на микроорганизмах использовался диско-диффузионный метод и метод зональной диффузии. Результаты, полученные на основе исследований, даны в таблице.

Таблица. Биологическая активность синтезированных соединений: масса проб- 0.012 мг, растворитель- ДМСО (0.012 мг/мл)

№ соед.	микроорганизмы	зона уничтожения микроорганизма, см	
		Метод зональ. дифф.	Диск-дифф. метод
1	<i>S. aureus</i>	3.7	2.4
	Группы <i>KES</i>	1.8	1.2
	<i>Escherichia coli</i>	2.8	1.6
	<i>Aspergillus</i>	1.1	0.7
2	<i>S. aureus</i>	3.0	1.6
	Группы <i>KES</i>	4.2	2.3
	<i>Escherichia coli</i>	3.2	2.4
	<i>Aspergillus</i>	1.6	0.9

Как видно из таблицы, по сравнению с (*E*)-1-(бромфенил)-3-фенилпропен-2-оном (1), новый синтезированный [4-(4-бромфенил)-4-гидрокси-2,6-дифенилциклогексан-1,3-диил]бис(4-бромфенил)метанон (2), за исключением микроорганизма *S. aureus*, против остальных показывает более сильные биологически активные свойства. Биологическая активность взятого в качестве растворителя диметилсульфоксида (ДМСО) составляет 1-1.5 мм.

Литература

- [1] H.Albuquerque, C.Santos, J.Cavaleiro, A.Silva. Chalcones as versatile synthons for the synthesis of 5- and 6-membered nitrogen heterocycles. *Current Organic Chemistry*. **2014**, 18, 2750-2775.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ 3,4-ДИГИДРО-2Н,6Н-3,6-ЭПОКСИ-1,5-БЕНЗОДИОКСОЦИНА

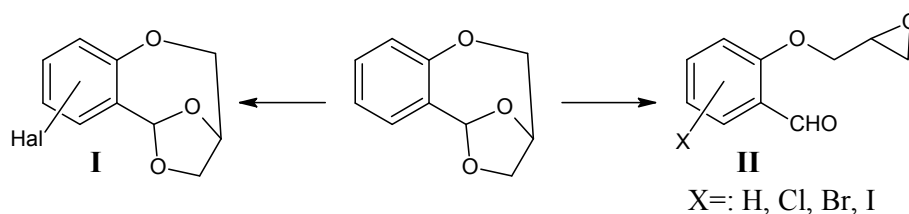
Л.З. Юмадеева, Д.С. Шапенова

ФГБОУ ВПО Тюменский Государственный Университет, ул. Володарского, 6, Тюмень,
Тюменская обл.8 (345) 246-83-43
dshapenova@utmn.ru

Структурный фрагмент диоксоцинов лежит в основе ряда биологически активных природных соединений, таких как Preussomerin A, Preussomerin I, Penicillidine, Pestalotiollide A. Производные 1,3-диоксоцинов проявляют антигиперлипидемийную активность (понижают аномально высокий уровень липидов в крови). Мостиковые 1,5-диоксоцины обладают бактерицидным и противовирусным действием. 3,6-Эпокси-1,5-диоксоцины позволяют бороться с паразитами филяриями, вызывающими трудноизлечимые филяриатозы у людей. Вследствие необычной биологической активности диоксоцинов поиск и развитие новых простых путей их синтеза из доступных реагентов является важной задачей.

Работа была направлена на изучение реакций галогенирования 3,4-дигидро-2Н,6Н-3,6-эпокси-1,5-бензодиоксоцина, поскольку атом галогена может быть далее легко замещен, например, в реакциях кросс-сочетания, другими структурными блоками. Тем самым можно осуществить сшивку бензодиоксоцинового фрагмента с другими биологически активными структурами, что позволит варьировать свойства получаемых соединений в широком диапазоне.

При исследовании электрофильного галогенирования бензодиоксоцина было установлено образование функциональных производных эпоксибензодиоксоцинов **I** и замещенных эпоксидов **II**. При понижении температуры реакции удается селективно получить продукт замещения по положению 8 бензодиоксоцинового кольца. Показано, что образование эпоксидов не связано с кислотностью среды, а требует наличия электрофилов, что подтверждают литературные данные [1-2]. В нейтральной или слабощелочной среде галогенирование не протекает.



Литература

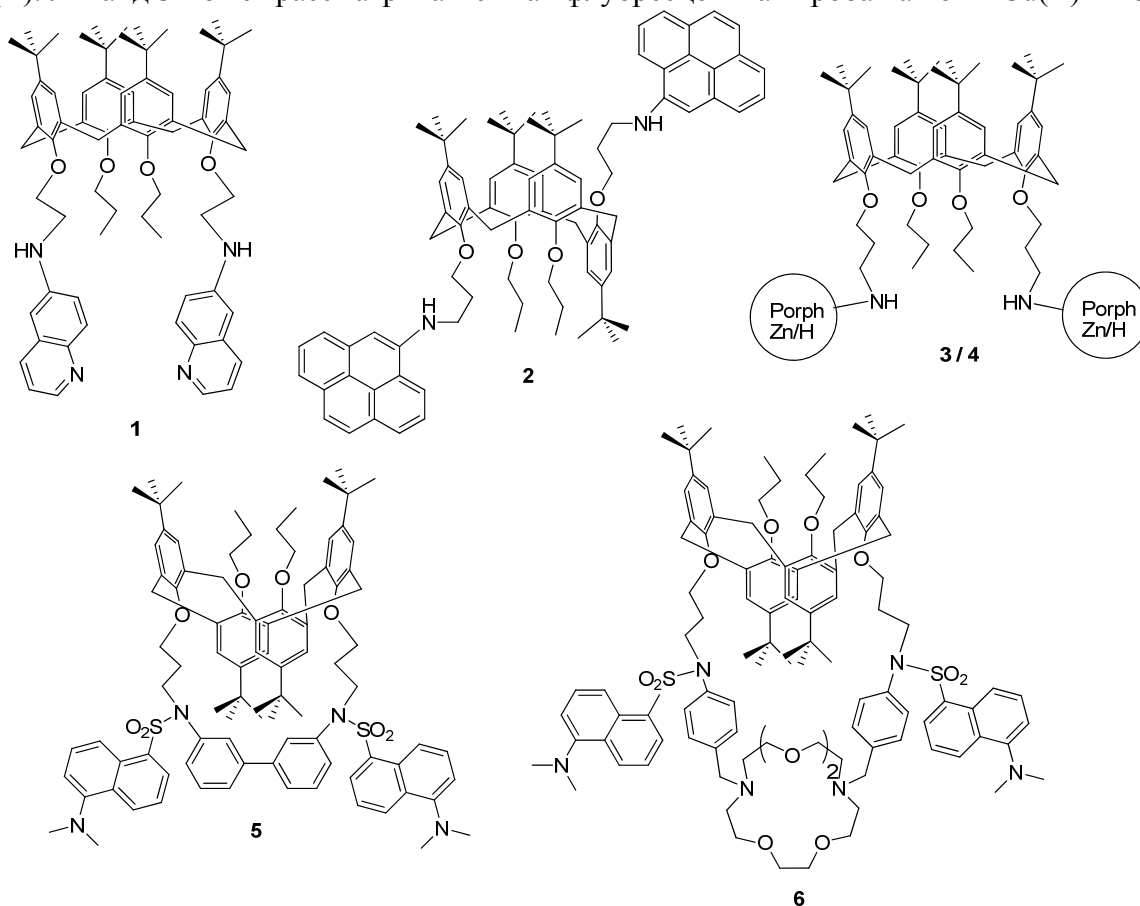
- [1] Sun J., Dong Y., Cao L., Wang X., Wang S., Hu Y., Highly Efficient Chemoselective Deprotection of *O,O*-Acetals and *O,O*-Ketals Catalyzed by Molecular Iodine in Acetone // *Journal of Organic Chemistry*, **2004**, V69, pp. 8932- 8934.
- [2] Takahata H., Takahashi S., Azer N., Eldefrawi A. T., Eldefrawi M. E., Total synthesis of pyrrolizidines 223H', 239K', 265H', and 267H' found in Madagascan frogs (*Mantella*) and their affinities for nicotinic acetylcholine receptor // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **2000**, V. 10, pp. 1293 – 1295.

СИНТЕЗ N,N'-ДИАРИЛПРОИЗВОДНЫХ ДИАМИНОКАЛИКС[4]АРЕНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ДЕТЕКТОРОВ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВА. А. Якушев¹, А. Д. Аверин^{1,2}, И. М. Вацуро², В. В. Ковалев², И. П. Белецкая^{1,2}¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

e-mail: longhauler@yandex.ru

Методом Pd(0)-катализируемого аминирования синтезированы N,N'-диарилпроизводные диаминокаликс[4]аренов **1-4**, содержащие следующие флуорофорные группы: 6-аминохинолин, 1-аминопирен и мезо-фенилпорфирин. Реакциями Pd(0)-катализируемой макроциклизации получены макробициклическое и макротрициклическое производные, которые далее модифицировали дансильными флуорофорными группами с образованием соединений **5** и **6**. С помощью каждого из вышеперечисленных соединений проведено детектирование катионов 18 металлов (Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Cr(III), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ag(I), Hg(II)), взятых в виде перхлоратов, в ацетонитриле с помощью спектроскопии УФ и флуоресценции. Лиганд **1** обеспечивает неселективный отклик, лиганд **2** селективен в отношении Cu(II), биспорфириновое производное каликсарена **3** может служить флуоресцентной молекулярной пробой на катионы Cu(II) и Al(III), а его аналог **4**, не содержащий цинка в порфириновых ядрах, может выступать молекулярной пробой на Zn(II). Лиганд **5** может рассматриваться как флуоресцентная проба на ионы Cu(II) и Fe(II).



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-04698).

ONE-POT SYNTHESIS OF GABA AMIDES VIA THE NUCLEOPHILIC ADDITION OF AMINES TO 3,3-DISUBSTITUTED CYCLOPROPENES

Pavel Yamanushkin¹, Vladimir Maslivetc¹, Marina Rubina¹, and Michael Rubin^{1,2}

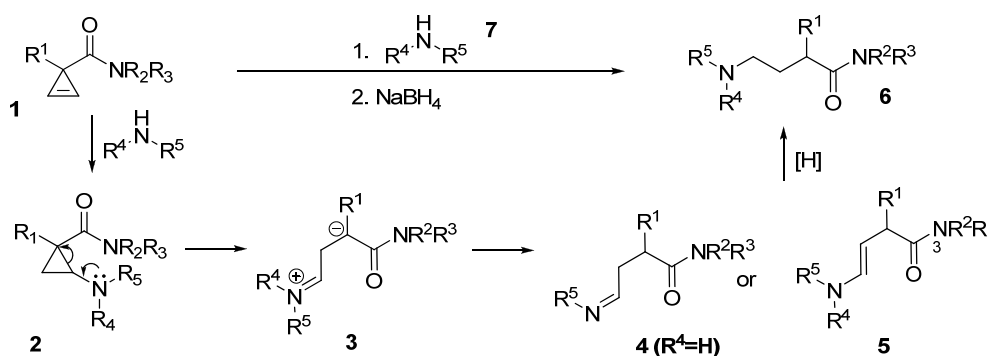
¹ Department of Chemistry, University of Kansas, 1251 Wescoe Hall Drive, Lawrence, KS, USA

² North Caucasus Federal University, 1 Pushkin Street, Stavropol, Russia

e-mail: mrubin@ku.edu

γ -Aminobutyric acid (GABA) is the prominent inhibitory neurotransmitter in the mammalian central nervous system, playing a principal role in reducing neuronal excitability making it of immense importance for modern bioorganic and medicinal chemistry.

In our studies [1] of donor-acceptor cyclopropanes (DAC), we investigated the possibility to access substituted GABA derivatives **5** via the ring opening of DAC **2**. In this work we demonstrated [2] one-pot synthesis of various GABA amides. Nucleophilic addition of primary and secondary amines across the double bond of cyclopropene-3-carboxamides is followed by ring-opening of the resulting donor-acceptor cyclopropanes. Subsequent in situ reduction of enamine (imine) intermediates allow access to substituted GABA derivatives.



The propensity of DACs toward ring cleavage corresponds to the polarization of the C–C bond between electron-donating (EDG) and electron-withdrawing (EWG) groups. Addition of an electron-rich amino group triggers the desired bond cleavage in intermediate **2** affording zwitterionic intermediate **3**. Then, in the presence of a proton source, this intermediate stabilizes in a form of imine **4** (if derived from primary amine **7**) or enamine **5** (secondary amine **7**). Species **4** or **5** can then subsequently be reduced in situ to give GABA amide **6**, or be employed as electrophilic or nucleophilic moiety in diverse imine or enamine chemistry.

This work was financially supported through the Russian Foundation of Basic Research (grant #15-03-02661). Support for NMR instruments used was provided by NIH Shared Instrumentation Grant #S100D016360 and NSF Major Research Instrumentation Grant #0329648

Literature

[1] J.E. Banning, J. Gentillon, P.G. Ryabchuk, A.R. Prosser, A. Rogers, A. Edwards, A. Holtzen, I.A. Babkov, M. Rubina and M. Rubin. Formal substitution of bromocyclopropanes with nitrogen nucleophiles. *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 7601-7617.

[2] V. Maslivetc, M. Rubina and M. Rubin. One-pot synthesis of GABA amides via the nucleophilic addition of amines to 3,3-disubstituted cyclopropenes. *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, 13, 8993-8996.

СЕКЦИЯ
«НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И
КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ»

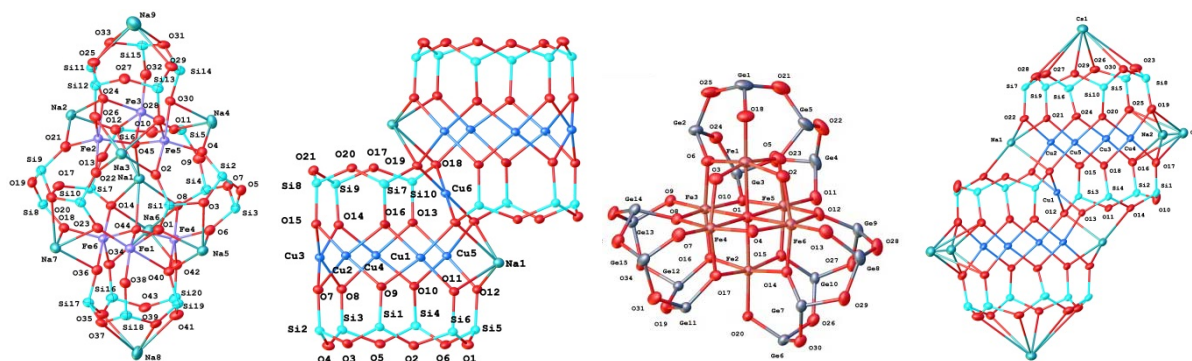
ПРИГЛАШЕННЫЕ ЛЕКТОРЫ

**ОСОБЕННОСТИ ДИЗАЙНА ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С О-, N-, P-ЛИГАНДАМИ**А.Н. Биляченко^{1,2}¹ИНЭОС РАН, Москва, Россия²Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

e-mail: bilyachenko@ineos.ac.ru

Соединения, обладающие полициклическим (каркасным) строением, привлекают значительное внимание исследовательских групп по всему миру. Среди подходов к таким объектам можно выделить два синтетических направления – получение каркасных соединений органического строения [1], либо продуктов, представляющих собой металлокомплексы [2]. Среди последних можно особо отметить структуры, полученные за счет использования гибких гетероцепных оксо-лигандов, например, силоксановых [3] или чрезвычайно редких германоксаноных [4].

В докладе будут рассмотрены результаты, представляющие собой развитие последнего направления за счет одновременного использования лигандов различного (О-, N-, P-) типа. Предлагаемый подход позволил осуществить в весьма мягких условиях синтез соединений, обладающих необычной молекулярной и супрамолекулярной архитектурой. Установленная возможность тонкой настройки синтеза привела к получению соединений различной геометрии, нуклеарности, а также возможности сочетания нескольких типов каркасных фрагментов в составе одного комплекса.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 14-03-00713, 16-03-00609, 16-03-00206).

Литература

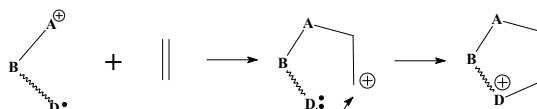
- [1] M. Mastalerz et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 1934
[2] e.g., а) R. Murugavel, C. N. R. Rao et al. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3549; б) M. O’Keeffe, O. M. Yaghi et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5136; в) L. Cronin et al. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7403; г) J. R. Nitschke et al. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1728; д) F. Verpoort et al. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 280, 1.
[3] M. M. Levitsky, A. N. Bilyachenko. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 306, 235.
[4] G.-Y. Yang et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 15588.

НОВЫЕ ХАЛЬКОГЕНЦЕНТРИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОФИЛЫ. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРИМЕНЕНИЕ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

В.К. Османов

Нижегородский государственный технический университет им.Р.Е.Алексеева,
Нижний Новгород, Россия, e-mail: tantal@bmail.ru

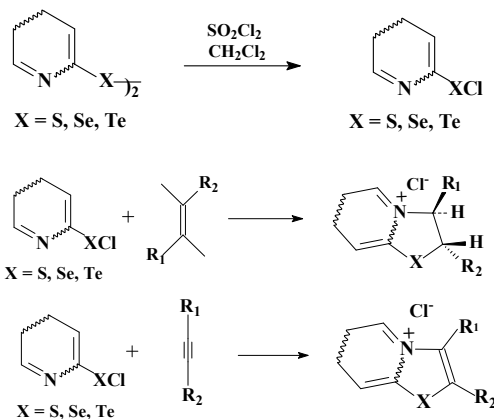
Реакции циклоприсоединения по кратным связям углерод - углерод, углерод-гетероатом широко применяются в синтезе гетероциклических соединений различных классов. Наряду с классическими процессами циклоприсоединения, такими как 1,3-диполярное циклоприсоединение, гетерореакция Дильса-Альдера, [2+2]-циклоприсоединение, значительное развитие в последние годы получил синтетический подход, основанный на реакциях электрофильного присоединения по кратным связям, завершающая стадия которых включает замыкание цикла нуклеофильноактивной группой, содержащейся в молекуле электрофильного реагента (“катионное полярное циклоприсоединение”).



До недавнего времени в большинстве работ по реакциям полярного циклоприсоединения по кратным связям углерод – углерод в качестве реагентов в основном применялись генерированные различными методами C-электрофилы. Катионоидные реагенты других типов (N-,S-электрофилы) использовались очень редко. Примеров использования Se-,Te-электрофилов вообще не известно.

Среди соединений, которые могли бы выступать источником S-,Se-,Te-электрофильных реагентов, для реализации такого варианта циклообразования большим синтетическим потенциалом, по нашему мнению, обладают различные халькогенилхлориды (сульфенилхлориды, селенилхлориды и теллуриенилхлориды). Это обусловлено тем, что в таких электрофильных реагентах, структуру катионоидной части можно целенаправленно варьировать в широких пределах и вводить в нее различные потенциально нуклеофильные центры, которые могут участвовать в построении сложных гетероциклических систем. Весьма перспективными в этом плане реагентами, могут быть гетарилсульфенил-, селенил-, и теллуриенилхлориды, содержащие в качестве гетарильного фрагмента азотистое основание.

В докладе представлены методы получения гетарилхалькогенилхлоридов, особенности строения и реакционной способности полученных реагентов. Рассмотрены направления реакций алкенов, диенов и ацетиленов с такими электрофилами, методы стимулирования процессов присоединения-циклизации, синтетические и механистические аспекты гетероциклизации.



1,3- ДИКЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЗЭ, СОДЕРЖАЩИЕ ПИРАЗОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ: НЕОБЫЧНАЯ ХИМИЯ ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ

И.В. Тайдаков

¹*Физический Институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия
e-mail:taidakov@gmail.com*

Дикетоны, содержащие гетероциклические заместители, представляют значительный интерес в качестве лигандов для синтеза различных практически важных комплексов редкоземельных элементов.

Нами были впервые исследованы дикетоны, несущие пиразольные заместители. В докладе будут рассмотрены оригинальные методы синтеза данных новых лигандов, а также особенности поведения в реакциях комплексообразования с ионами трехвалентных РЗЭ. Полученные таким образом комплексные соединения часто обладают структурными особенностями, обусловленными дополнительной координацией по атомам азота пиразольных циклов. Кроме того, условия проведения реакции также могут оказывать существенное влияние на структуру образующихся комплексов, причем помимо мооядерных, могут образовываться полиядерные или полимерные комплексные соединения. Данные вещества проявляют интересные люминесцентные и магнитные свойствами, что обуславливает возможные области их применения в современных оптико-электронных и иных подобных устройствах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 15-02-05856А и № 16-03-00832 А).

Литература

- [1] И.В. Тайдаков, С.С. Красносельский. Модифицированный метод синтеза изомерных N-замещенных(1H-пиразолил)пропан-1,3-дионон. *Химия гетероциклических соединений*. **2011**, 6, 695-699.
- [2] I.V. Taydakov, A. I.Petrov, M. A. Lutoshkin. *Aqueous complexation of Y^{III}, La^{III}, Nd^{III}, Sm^{III}, Eu^{III}, and Yb^{III} with some heterocyclic substituted β -diketones*. **2015**, 6, 1074–1082.

**СЕКЦИЯ
«НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И
КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ»**

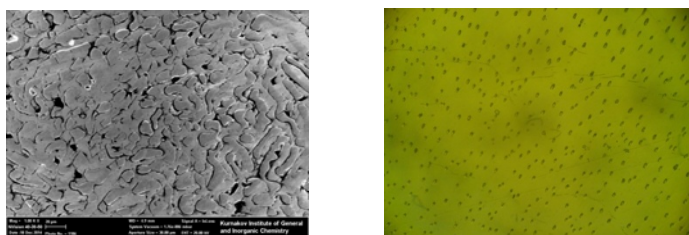
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМ Zn(Cd)GeAs₂-MnAsА.Н. Аронов¹, С.Ф. Маренкин^{1,2}

¹Институт общей и неорганической химии им Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия
²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
e-mail: Aronov_AN@mail.ru

Для создания устройств спиновой электроники в качестве перспективных материалов рассматриваются композиты системы ферромагнетик-полупроводник [1]. В качестве таких систем нами выбраны системы ZnGeAs₂-MnAs и CdGeAs₂-MnAs. Соединения ZnGeAs₂ и CdGeAs₂ относятся к группе полупроводников A^{II}B^{IV}C^V₂. Арсенид марганца – ферромагнетик с температурой Кюри 320 °К. Характер взаимодействия в этих системах был исследован комплексом физико-химических анализов (ДТА, РФА и микроструктурных исследований).

Синтез промежуточных составов систем ZnGeAs₂-MnAs и CdGeAs₂-MnAs проводили вакуумно-ампульным методом путем непосредственного сплавления исходных соединений. В системе ZnGeAs₂-MnAs были приготовлены образцы следующих составов: 10 мол.%, 20 мол.%, 30 мол.%, 40 мол.% MnAs, а в системе CdGeAs₂-MnAs были синтезированы образцы составов: 5 мол.%, 10 мол.%, 20 мол.%, 30 мол.% MnAs. Согласно данным РФА дифрактограммы образцов содержали пики, относящиеся к тетрагональной фазе ZnGeAs₂ и гексагональной фазе MnAs. Так же были обнаружены слабые пики, относящиеся к фазе ZnAs₂. Для соединений системы CdGeAs₂-MnAs на дифрактограммах были обнаружены рефлексы, отвечающие тетрагональной фазе CdGeAs₂ и гексагональной фазе MnAs. На кривых ДТА были зафиксированы эффекты плавления эвтектик. Температура плавления эвтектики системы ZnGeAs₂-MnAs составляла 816 °С, а для системы CdGeAs₂-MnAs 643 °С. Согласно данным микроструктурного анализа эвтектика ZnGeAs₂-MnAs имела состав 59мол.% ZnGeAs₂ и 41 мол.% MnAs и относилась к эвтектикам пластинчатого типа, а эвтектика CdGeAs₂-MnAs была вырожденной игольчатого типа и имела состав 8 мол.% MnAs.



Образцы систем ZnGeAs₂-MnAs и CdGeAs₂-MnAs являлись ферромагнитными, величина магнитности возрастала с увеличением содержания MnAs, T_C ~315°К [2].

Литература

- [1] S.F. Marenkin, A.D. Izotov, I.V. Fedorchenko, V.M. Novotortsev. Manufacture of Magnetic Granular Structures in Semiconductor–Ferromagnet Systems. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. **2015**, 3, 295–300.
[2] I.V. Fedorchenko, A.N. Aronov, L. Kilanski, V. Domuchowski, A. Reszka, B.J. Kowalski, E. Lähderanta, W. Dobrowolski, A.D. Izotov, S.F. Marenkin. Phase equilibria in the ZnGeAs₂-CdGeAs₂ system. *Journal of Alloys and Compounds*. **2014**, 25, 121–126.

ГИБРИДНЫЕ ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ИОНОВ 3d МЕТАЛЛОВ И ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

О.В. Бондарь¹, О.И. Медведева¹, С.С. Камбулова¹, В.Г. Евтюгин², М.П. Кутырева¹,
Н.А. Улахович¹

Казанский (Приволжский) федеральный университет
¹*Химический институт им.А.М. Бутлерова, Казань, Россия*
²*Междисциплинарный центр Аналитическая микроскопия*
e-mail: bondar_olga_rus@mail.ru

Гибридные материалы на основе ионов или наночастиц металлов и полимеров являются перспективными реагентами в разработке экстракционно-сорбционных систем, катализаторов, соединений биомедицинского, фармацевтического назначения.

Синтезированы новые полиядерные комплексы Co(II), Ni(II), Cu(II) с гиперразветвленными полиэфирополикислотами третьей генерации, содержащими 22 фрагмента пропановой (L₁) и 18 (L₂), 22 (L₃) фрагментов акриловой кислот в терминальных положениях. По данным методов ИК-спектроскопии, УФ-вид спектрофотометрии, а также электронного парамагнитного резонанса координационные полиэдры во всех гиперразветвленных полиэфирополипропионатах имеют октаэдрическую симметрию с хелатной и бидентатно-мостиковой координацией иона металла через атомы кислорода терминальных карбоксильных групп (табл.). В гиперразветвленных полиэфирополиакрилатах Co(II), Ni(II), Cu(II) координационный узел имеет тетраэдрическую симметрию с хелатной координацией иона металла через атомы кислорода терминальных карбоксильных групп. Исключением является металлополимерный комплекс Cu(II) с гиперразветвленной полиэфирополиакриловой кислотой со степенью функционализации 56%, в котором дополнительно наблюдается октаэдрическая координация центрального атома с терминальными карбоксильными группами.

Таблица. Параметры устойчивости комплексных форм Co(II), Ni(II) и Cu(II) с гиперразветвленными полиэфирополикарбоновыми кислотами в растворе ДМСО на фоне 0.1 моль/л LiClO₄ (c_{M(II)}=1×10⁻³-2.2×10⁻² моль/л, c_L=1×10⁻³ моль/л, pH=7.1)

Лиганд	Co(II)		Ni(II)		Cu(II)	
	lg β'n	M:L	lg β'n	M:L	lg β'n	M:L
L ₁	10.03±0.4	9:1	11.35±0.2	11:1	12.88±0.8	7:1
	14.13±0.2	21:1	16.48±0.3	19:1	18.02±0.5	15:1
L ₂	18.54±0.17	8:1	9.81±0.29	4:1	17.92±0.25	4:1
			25.42±0.21	8:1	20.97±0.15	8:1
			28.74±0.35	12:1	30.14±0.37	12:1
L ₃	17.22±0.4	11:1	20.91±0.7	11:1	22.3±0.4	11:1
	28.88±0.8	19:1	33.1±0.3	22:1	35.7±0.9	22:1

Синтезированные металлополимерные комплексы меди были использованы для получения композитных наночастиц меди методом термолиза. Данные РФА показывают наличие в композите нанокристаллов оксида меди CuO (d=5±2 нм) с моноклинной кристаллической решеткой. Отсутствие рефлекса при 2θ 5.04° указывает на изменение морфологии гиперразветвленного полимера-стабилизатора при образовании наночастиц меди.

Размер и структура наночастиц меди была определена с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии. Для наночастиц, полученных на основе полиэфирополиакрилата меди обнаружены пористые сферические структуры размером от 180 нм до 400 нм, состоящие из отдельных наночастиц оксида меди. Для наночастиц на основе полиэфирополипропаната меди образуются ветвистые древообразные структуры размером от 110 нм до 400 нм.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИДОВ РЗЭ С АЦЕТИЛКАРБАМИДОМ

А.С. Бушмелева, Е.В. Савинкина, Л.Ю. Аликберова, Р.М. Закалюкин, Е.В. Волчкова

Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий,
Москва, Россия

e-mail: albinabushmeleva@mail.ru

Исследование взаимодействия солей редкоземельных элементов с ацетилкарбамидом ($\text{CH}_3\text{CONHCONH}_2$, AcUr) началось более 40 лет назад. В ходе изучения фазовых равновесий обнаружили, что с нитратами, сульфатами и хлоридами РЗЭ образование кристаллических комплексных соединений не происходит. Однако получены соединения $\text{LaBr}_3 \cdot 2\text{AcUr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1], $\text{YbBr}_3 \cdot 3\text{AcUr}$ [2]. В неводной среде синтезированы производные перхлоратов лантанидов состава $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AcUr}$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Yb}$, Y) [3]. Рентгенографически установлено, что кристаллические $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{AcUr}$ образуют два изоморфных ряда ($\text{La}-\text{Pr}$ и $\text{Nd}-\text{Yb}$, Y). Структуры комплексов не изучались.

Методом РСА нами было исследовано строение комплексных соединений $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$, где $\text{Ln}=\text{Nd}$, Sm [4], $[\text{Ho}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Установлено, что ацетилкарбамид координируется бидентатно через атомы кислорода двух карбонильных групп. КЧ=9 в случае комплексов хлоридов неодима и самария: помимо органического лиганда центральным атомом координировано пять молекул воды. В случае комплекса хлорида гольмия КЧ=8; во внутренней сфере располагаются четыре молекулы воды, ещё одна молекула находится во внешней сфере.

В работе представлены данные по синтезу и исследованию методами ИКС, РФА соединений состава $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{AcUr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln}=\text{Y}$, La, Pr, Nd, Sm, Ho, Er, Yb, Lu.

Методом РФА установлено, что в результате кристаллизации комплексных соединений хлорида неодима, гольмия образуется однофазный продукт, строение которого соответствует полученному в результате РСА. Соединения $[\text{Ln}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_3$ ($\text{Ln}=\text{Y}$, Er, Yb, Lu) изоструктурны комплексу $[\text{Ho}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Обсуждаются различия структуры ацетилкарбамидных производных по ряду лантаноидов.

Термический анализ показал, что разложение комплексов начинается в интервале температур 60 – 80°C и протекает в ряд трудноразделимых стадий. Методом РФА установлено, что одним из конечных продуктов разложения (при 500°C) соединений $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{AcUr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}$, Sm, Ho) является соответственно оксохлорид неодима, самария и гольмия. Опираясь на расчеты потери массы, можно предположить, что основными продуктами разложения остальных соединений также являются оксохлориды РЗЭ.

Литература

- [1] З.М. Жолалиева, К. Сулайманкулов, М. Исмаилов. Взаимодействие бромида лантана с ацетилмочевинной в водной среде при 30°C. *Журн. неорг. хим.* **1975**, 20, 2005-2006.
- [2] С. Исакова, К. Сулайманкулов, К. Айтимбетов, Т. Кожанова. Взаимодействие бромида иттербия и нитрата эрбия с ацетилкарбамидом в водной среде при 30°C. *Журн. неорг. хим.* **1980**, 25, 2271-2273.
- [3] С. Airoldi, Y. Gushikem. Complexes of acetylurea with rare earth perchlorates. *J. of Inorg. and Nuc. Chem.* **1974**, 36, 1892-1896.
- [4] Л.Ю. Аликберова, Д.В. Альбов, А.С. Бушмелева, и др. Комплексные соединения бромидов и хлоридов некоторых лантанидов с ацетилкарбамидом: синтез и строение. *Коорд. хим.* **2014**. 40. 1-7.

**ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ АЦЕТАМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ГАЛОГЕНИДОВ НЕКОТОРЫХ ЛАНТАНОИДОВ**

М.И. Вергелес¹, Л.Ю. Аликберова³, Д.В. Альбов², Е.В. Волчкова³

¹Кафедра неорганической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

³Кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: mariyasnizhko@yandex.ru

При взаимодействии амидных лигандов (ацетамид, карбамид и т.п.) с солями лантаноидов образуются комплексы, в кристаллической структуре которых реализуются многочисленные водородные связи. Подобные комплексы могут служить удобными моделями супрамолекулярных систем.

Цель настоящей работы – синтез и исследование комплексных соединений состава $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{X}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{AA} = \text{ацетамид } \text{CH}_3\text{CONH}_2$). Полученные соединения изучены методом элементного анализа, ИК-спектроскопически, методами РСА и ДТГ.

Нами установлено, что в кристаллах присутствуют комплексные катионы $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AA})_4]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}$). Лиганды координируются через атом кислорода, а координационные полиэдры представляют собой искаженную тетрагональную антипризму или двухшапочную тригональную призму ($\text{КЧ}=8$). Связь металл-лиганд сильно поляризована. Галогенид-ионы не входят во внутреннюю сферу комплекса и удерживаются в структуре водородными связями. Аналогичным образом удерживается во внешней сфере одна молекула кристаллизационной воды.

При термическом разложении полученных комплексов в первую очередь отщепляется внешнесферная молекула воды (60-100 °С). При дальнейшем повышении температуры происходит разложение комплекса, протекающее в несколько стадий и приводящее к образованию в конечном итоге оксохлоридов или оксобромидов лантаноидов.

Строение полученных комплексов характеризуется большим числом водородных связей, благодаря чему в кристаллах образуются протяженные полости, где располагаются одинарные и двойные колонки галогенид-ионов и/или молекул внешнесферной воды. С другой стороны, в структуре формируются ансамбли неплоских восьмичленных циклов, включающих атом лантаноида, кислородные атомы воды и AA , атомы H , N и C , и галогенид-ион, что приводит к стабилизации образующихся комплексов.

ДИЗАЙН β -ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА(I) ДЛЯ МОСVD ПРОЦЕССОВИ.С. Федосеев^{1,2}, Е.С. Викулова¹, И.Ю. Ильин¹, А.И. Смоленцев^{1,2}

¹ Институт неорганической химии СО РАН,
Российская Федерация, 633090, г. Новосибирск, просп. ак. Лаврентьева, 3
² Новосибирский государственный университет,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2
e-mail: jean.fedoseev@icloud.com

Серебряные покрытия находят широкое применение в различных сферах, таких как микроэлектроника, катализ, фотоника и т.д. В перспективе серебро может рассматриваться как легирующая добавка при производстве палладиевых мембран для получения особо чистого водорода. Одним из наиболее эффективных методов для формирования функциональных слоев на объектах сложной формы является химическое осаждение из газовой фазы с использованием металл-органических соединений (метод МОСVD). Однако в случае серебра использование метода МОСVD ограничено ввиду наличия малого числа мономерных комплексов, обладающих достаточной летучестью для применения в МОСVD. Решение проблемы может быть найдено при помощи молекулярного дизайна серебряных комплексов.

Основной идеей данной работы является создание мономерных комплексов серебра(I) при помощи введения объемного заместителя в β -дикетонат ($RC(O)CHC(O)R'$); объектами исследования являются моно- и гетеролигандные комплексы. В качестве β -дикетонатов выбраны hfac ($R = R' = CF_3$) и ptac ($R = CF_3$, $R' = 'Bu$), в качестве нейтральных лигандов – диамины различной стерической жесткости: N,N' -тетраметилэтилендиамин (tmeda), 2,2'-бипиридил (bipy), 1,10-фенантролин (phen). В рамках исследования были получены следующие комплексы: $[Ag(ptac)]_\infty$ **1**, $[Ag_2(tmeda)(L)_2]_\infty$ ($L = hfac$ **2**, ptac **3**), $[Ag(Q)(hfac)]_2$ ($Q = bipy$ **4** [1], phen **5**), $[Ag(tmeda)(hfac)]_\infty$ **6** [1], $[Ag(Q)(ptac)]$ ($Q = bipy$ **7**, phen **8**, tmeda **9**), причем соединения **1**, **2**, **3**, **5**, **7-10** – впервые. Комплексы охарактеризованы методами элементного анализа, ПМР- и ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Термические свойства соединений исследованы методами масс-спектрометрии, термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии.

В результате исследования показано влияние введения $'Bu$ -группы в β -дикетонат: в случае β -дикетонатов данная модификация привела к изменению полимерной структуры из двумерной в одномерную, тогда как в случае разнолигандных комплексов – к выделению мономерных молекул из цепочек ($Q = tmeda$) и димеров ($Q = bipy$, phen). В случае стерически мягкого диаминолиганда ($Q = tmeda$) показана возможность образования комплексов стехиометрии $Ag:Q = 1:1$ и $2:1$. Среди полученных комплексов наиболее перспективным для МОСVD представляется соединение **9**. Таким образом была продемонстрирована эффективность предложенного подхода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10014).

Литература

[1] Zanotto L., Benetollo F., Natali M. et al. Synthesis and Characterization of New β -Diketonate Silver Complexes. Single-Crystal Structures of (hfac)(bipy)silver(I) and (hfac)(tmeda)silver(I) and Their Use as МОСVD Precursors for Silver Films. *Chem. Vapor Depos.* **2004**, 10(4), 207–213.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРИЛИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ ($R = Me, Et, ^tBu, Ph$) С ИЛИДАМИ ФОСФОРА

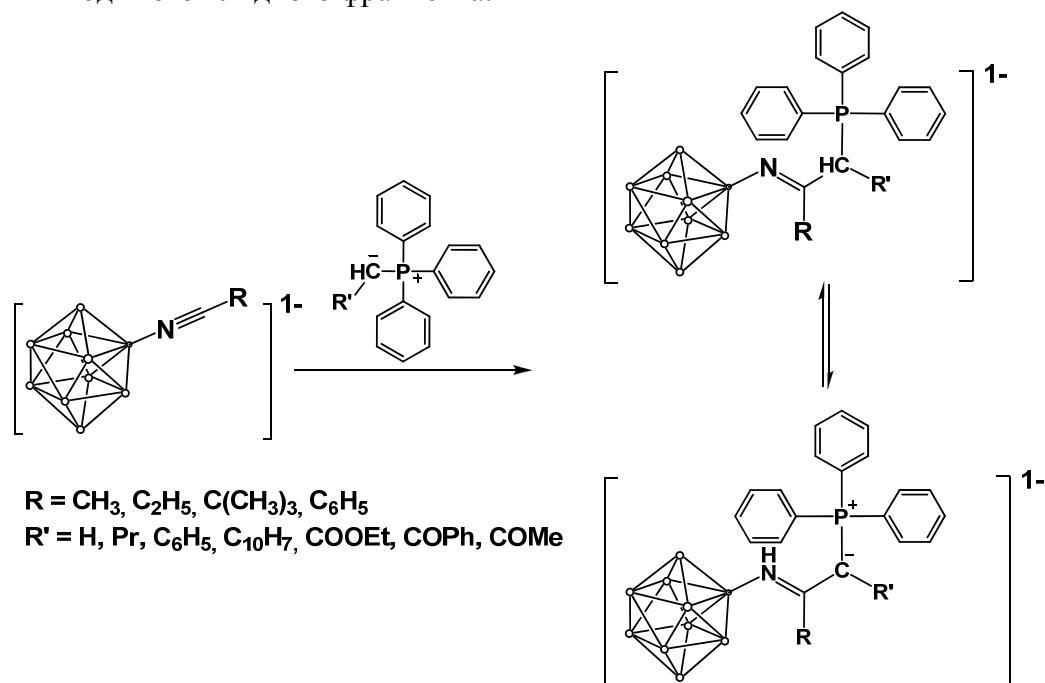
В.В. Воинова^{1,2}, А.П. Жданов²

¹Российский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

e-mail: veravoynova@rx24.ru

Работа была посвящена изучению взаимодействия клозо-декаборатного аниона с нестабилизированными и стабилизированными илидами фосфора. Обнаружено, что процесс присоединения илидов фосфора к анионам $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ ($R = Me, Et, ^tBu, Ph$) протекает в мягких условиях (перемешивание при комнатной температуре в течение 4 часов) и с высокими выходами. Данные мультитядерной спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии указывают на образование новой углерод-углеродной связи с сохранением строения вводимого илидного фрагмента:



Строение полученных соединений устанавливали на основании данных мультитядерной ЯМР спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии. Кроме того, в ходе работы были изучены химические свойства образующихся продуктов иминоацилирования илидов. Так, было установлено, что полученные замещённые производные клозо-декаборатного аниона устойчивы к гидролизу и способны вступать в реакцию Виттига.

Таким образом, присоединение илидов фосфора к анионам $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ ($R = Me, Et, ^tBu, Ph$) может рассматриваться как весьма перспективный метод получения новых замещённых производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. В дальнейшем разработанные нами методики синтеза будут использованы для создания борсодержащих соединений для ^{10}B -НЗТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-33-60182 мол_a_дк) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-4654.2016.3).

НОВЫЙ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЙ СОРБЕНТ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ N,O-СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Е.С. Волчкова, В.М. Никольский

Тверской государственный университет, Тверь, Россия
e-mail: lenaciscurbita@mail.ru

Проблема увеличения сорбционной емкости комплексообразующих сорбентов по отношению к металлу актуальна и может быть решена путем увеличения дентатности комплексообразующего агента прививаемого к полимерной матрице.

Получение высокоэффективных комплексообразующих сорбентов может быть осуществлено путем прививки, например, двух молекул бромантарной кислоты к активированной поверхности матрицы по аминогруппам. Нами получен сорбент [1], у которого комплексообразующим агентом является пришитый пятидентатный лиганд - иминодиянтарная кислота.

Этот процесс легко осуществим в связи с тем, что в галоидкислотах атом галогена чрезвычайно реакционноспособен. Сорбционная емкость (СЕ) получаемого комплексообразующего сорбента значительно выше СЕ существующих сорбентов.

Эффективность предлагаемого решения определяется тем, что у закрепленного лиганда ИДЯК, благодаря высокой гидролитической и окислительно-восстановительной устойчивости образуются комплексы с металлами в нейтральной и кислой средах, причем строение ИДЯК и её высокая дентатность (четыре карбоксильных и одна аминная группировки) обеспечивают в кислой и нейтральной средах образование устойчивых комплексов. Например, максимальное образование комплексов GaL и InL с ИДЯК наблюдается при pH = 4 для GaL и при pH = 4,5 для InL [2].

Об эффективности сорбентов с более высокой комплексообразующей способностью привитых комплексонов при разделении, например, близких по свойствам 3d-металлов свидетельствует более высокая разность констант устойчивости соответствующих комплексов.

Так, разница в устойчивости комплексов Co и Ni с привитым комплексоном КМАК [3] сорбента-прототипа $\Delta \lg K = 1,55$ ($\lg K_{NiL} - \lg K_{CoL} = 10,25 - 8,70 = 1,55$), тогда как аналогичная разница для привитого комплексона ИДЯК [4, 5] созданного сорбента $\Delta \lg K = 1,72$. Еще более существенная разница в устойчивости комплексов КМАК и ИДЯК наблюдается при разделении таких металлов как Cu и Zn (для КМАК [4, 6] $\lg K_{CuL} - \lg K_{ZnL} = 10,98 - 8,60 = 1,38$, а для ИДЯК [5] $\lg K_{CuL} - \lg K_{ZnL} = 13,92 - 10,30 = 3,62$).

Литература

- [1] Заявка на изобретение №2015122875 от 16.06.2015 / Волчкова Е.С., Никольский В.М., Логинова Е.С., Толкачева Л.Н.
- [2] Толкачева Л.Н., Никольский В.М. Журнал физической химии, 2013, т.87, №9, С.1515-1516.
- [3] Горелов И.П., Князева Н.Е., Никольский В.М. // Журнал неорганической химии, 2004, т. 49, №5, С. 878.
- [4] Никольский В.М. Автореф. дисс. докт. хим. наук, Тверь, 2005, С. 13.
- [5] Толкачева Л.Н., Никольский В.М. // Вестник Казанского технологического университета, 2010, №1, С. 46.
- [6] Никольский В.М., Князева Н.Е., Горелов И.П. // Журнал неорганической химии, 2004, т. 49, №5, С. 874.

**РЕАКЦИИ ЛИГАНДНОГО ОБМЕНА
ДИХЛОРОБИС(АЦЕТОНИТРИЛ)ПАЛЛАДИЯ(II) С АЗОПРОИЗВОДНЫМИ
БЕНЗОПИРРОЛОИМИДАЗОЛОНОВ И ПИРРОЛОХИНАЗОЛИНОВ:
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

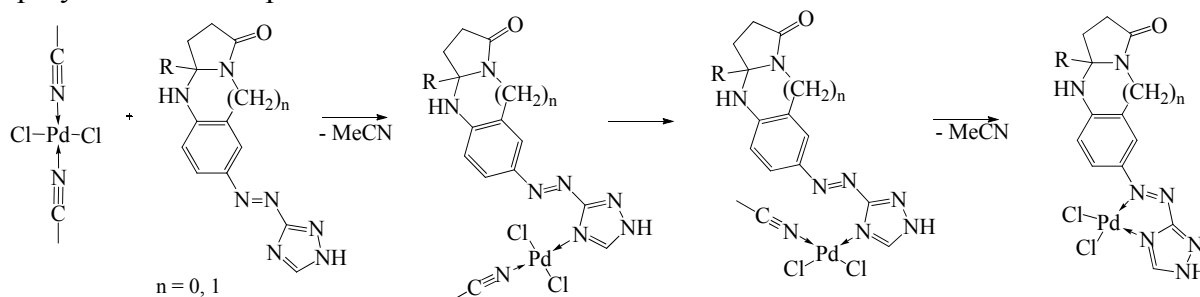
В.С. Гринев^{1,2}, А.Ю. Егорова²

¹Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН,
Саратов, Россия, 410049

²Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия, 410012
e-mail: grinev@ibppm.sgu.ru

Дихлоробис(ацетонитрил)палладий(II) является реакционноспособным комплексным соединением, способным к лигандному обмену [1,2]. Полученные ранее на основе реакций диазотирования 3-амино-1*H*-1,2,4-триазола и азосочетания с 3-замещёнными-2,3,3а,4-тетрагидро-1*H*-бензо[*d*]пирроло[1,2-*a*]имидазол-1-онами и 3-замещёнными-2,3,3а,4-тетрагидропирроло[2,1-*b*]хиназолин-1(9*H*)-онами новые азолиганды имеют в своём составе несколько центров, потенциально способных к координированию атомов металлов. Рассматривается проблема конкурентного координирования такого рода лигандами, выводы делаются на основании квантовохимических расчётов в рамках теории функционала плотности DFT с гибридным функционалом B3LYP и различными базисными наборами.

В ходе реакции, предположительно, происходит последовательное замещение азолигандом молекул ацетонитрила, с промежуточной *транс/цис*-изомеризацией комплекса-интередиата. В итоге происходит образование пятичленного металлоцикла, и образуются моноядерные хелатные комплексы.



Основные предполагаемые комплексы-интередиаты были смоделированы в рамках теории функционала плотности DFT с гибридным функционалом B3LYP и различными базисными наборами. Для описания атома палладия(II) применялись штуртгартские псевдопотенциалы и соответствующие базисные наборы. Оценены энергии предложенных систем, обсуждаются особенности геометрии полученных комплексов.

*Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда
(проект № 15-13-10007).*

Литература

- [1] O. Köhl. Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes. Wiley, 2010, 364 pp.
[2] G. Siedle, P.-G. Lassahn, V. Lozan, C. Janiak and B. Kersting. Coordination chemistry of dinucleating P2N2S ligands: preparation and characterization of cationic palladium complexes. *Dalton Transactions*, **2007**, iss. 1, 52–61.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ФОСФАТОВ $Cs_xMe_{1-2x}Zr_2(PO_4)_3$ ТИПА NASICON, СОДЕРЖАЩИХ НИКЕЛЬ И КОБАЛЬТ

М.Н. Данилова, Е.В. Романенко, Н.Н. Лобанов, А.И. Пылинина

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
e-mail: danilova_mn@pfur.ru

Фосфатные твердые электролиты (NASICON) представляются перспективными катализаторами реакций кислотно-основного и окислительного типов из-за возможности изменения их состава путем введения различных ионов в катионную и анионную части с сохранением каркасной структуры. Ранее были получены двойные цирконий-фосфаты с кобальтом и никелем, которые проявили высокую активность в дегидратации изобутанола с образованием изобутена [1].

Целью данной работы было синтезировать золь-гель методом фосфаты циркония с общей формулой $Cs_xMe_{1-2x}Zr_2(PO_4)_3$ ($x=0,15; 0,25$) с $Me=Co, Ni$ и изучить их микроструктуру.

Тройные цезий-цирконий фосфаты с никелем и кобальтом получали «золь-гель» методом. Исходными реагентами были реактивы квалификации «х.ч.»: оксихлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, фосфорная кислота H_3PO_4 , хлориды никеля и кобальта и бромид цезия $CsBr$. В раствор оксихлорида циркония добавляли стехиометрическое количество солей, затем при постоянном перемешивании приливали стехиометрическое количество раствора фосфорной кислоты. Образовавшийся гель высушивали при температурах 298 К в течение 3 суток с регулярным перетирированием, а затем подвергали термообработкам при $T=700, 900$ К не менее 10 часов на каждой стадии.

Фазовый состав синтезированных порошков определяли методом РФА на дифрактометре ДРОН 7, (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Измеряемый интервал углов 2θ от 10° до 70° , шаг сканирования $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$. Было установлено, что все полученные соединения изоструктурны соединению $CsZr_2(PO_4)_3$. По данным первичной обработки рентгendifракционных спектров исследованных образцов были найдены параметры кристаллических решёток данных соединений и проиндексированы их спектры. Индексирование дифракционных отражений соединений $CsZr_2(PO_4)_3$ и $Cs_xMe_{1-2x}Zr_2(PO_4)_3$ ($x=0,15; 0,25$) допированных $Me=Co, Ni$ проводилось в ромбоэдрической сингонии, пространственная группа $R-3c$. Полученные данные параметров элементарной ячейки для синтезированного чистого соединения $CsZr_2(PO_4)_3$ $a=8.5806(9)$ Å, $c=24.9727(46)$ Å находятся в хорошем согласии с данными ICDD PDF-2 (№ 00-034-196): $a = 8.5807(3)$ Å, $c = 24.9654(13)$ Å. Параметры элементарной ячейки соединения $Cs_{0,7}Co_{0,15}Zr_2(PO_4)_3$ составили $a=8.5748(8)$ Å, $c=24.9584(31)$ Å, соединения $Cs_{0,7}Ni_{0,15}Zr_2(PO_4)_3$ - $a=8.5692(15)$ Å, $c=24.9383(60)$ Å. По мере увеличения концентрации $Me=Co, Ni$ в матрице $CsZr_2(PO_4)_3$ параметры элементарных ячеек уменьшаются. Полученные корреляции находятся в полном согласии с ионными радиусами Cs^+ 1.65 Å, Co^{+2} 0.78 Å и Ni^{+2} 0.74 Å и подтверждают внедрение в кристаллическую решетку $CsZr_2(PO_4)_3$ ионов Co и Ni , соответственно.

Рентгendifракционные исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП ФХИ РУДН.

Литература

[1] М.Н. Данилова, А.И. Пылинина, Е.М. Касаткин, И.Г. Братчикова, И.И. Михаленко, В.Д. Ягодовский. Превращение изобутанола на Ni-содержащем катализаторе, активированном плазмохимическими обработками. *Кинетика и катализ*. **2015**, 4, 481–486.

ДИМЕТИЛСУЛЬФИДНЫЙ КОМПЛЕКС ОСМИЯ(III,IV) – ПРОДУКТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $K_2[OsCl_6]$ С ДМСО В МИКРОВОЛНОВОМ ПОЛЕ

Е.В. Доброхотова¹, Е.К. Култышкина¹, О.В. Рудницкая¹,
П.В. Дороватовский², В.Н. Хрусталеv¹

¹Российский университет дружбы народов, Москва

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва
e-mail: dobrokhotova_ev@pfur.ru

Диметилсульфидные комплексы осмия получить взаимодействием $[OsX_6]^{2-}$ с диметилсульфидом (dms) до сих пор не удавалось. Единственный хлордиметилсульфидный комплекс осмия $[Os^{IV}Cl_4(dms)_2]$ был получен из $[H(dmsO)_2]_2[OsCl_6]$ при нагревании вследствие дегидрохлорирования и дезоксигенирования диметилсульфоксида. Влияние микроволнового (МВ) излучения ранее не изучалось.

Новый диметилсульфидный комплекс $[Os^{III}Cl_2(dms)_4][Os^{IV}Cl_5(dms)]$ был получен в виде оранжево-красных кристаллов после обработки реакционной смеси $K_2[OsCl_6]$ ($C_{Os} \sim 0,4$ моль/л) и ДМСО, выдержанной в течение 10 мин в автоклаве при 100 °С и мощности МВ излучения 100 Вт, хлороформом и водой (для удаления диметилсульфона).

В масс-спектре MALDI комплекса наблюдается изотопный кластер с основным пиком при 790 m/z, отнесенный к $[Os_2Cl_7S_5+H]^+$ -иону; в ИК спектрах НПВО в средней области (ZnSe) присутствуют полосы при 981, 1026 $\rho(CH_3)$ и 1298, 1324, 1422 cm^{-1} $\delta(CH_3)$, отнесенные к колебаниям CH_3 -групп диметилсульфида и в дальней ИК-области (алмаз) при 302 и 168 cm^{-1} $\nu(Os-Cl)$. ЭСП раствора в ДМСО характеризуется $\lambda_{max} = 367, 430$ нм и устойчив во времени.

Строение комплекса установлено методом РСА (рис.) с использованием синхротронного излучения на станции “БЕЛОК” в НИЦ “Курчатовский институт”. Соединение состоит из катиона $[Os^{III}Cl_2(dms)_4]^+$ и аниона $[Os^{IV}Cl_5(dms)]^-$, которые представляют собой искаженные октаэдры. В катионе хлоридные лиганды находятся в *транс*-положении; четыре экваториальных диметилсульфидных лиганда принимают пропеллерную конформацию. Координационные связи $Os-S$ в катионе (2.366(6)–2.393(2) Å) несколько короче, чем в анионе 2.429(3) Å. В противоположность этому, ковалентные связи $Os-Cl$ в катионе (2.407(4) Å) несколько длиннее, чем в анионе (2.315(3)–2.331(2) Å).

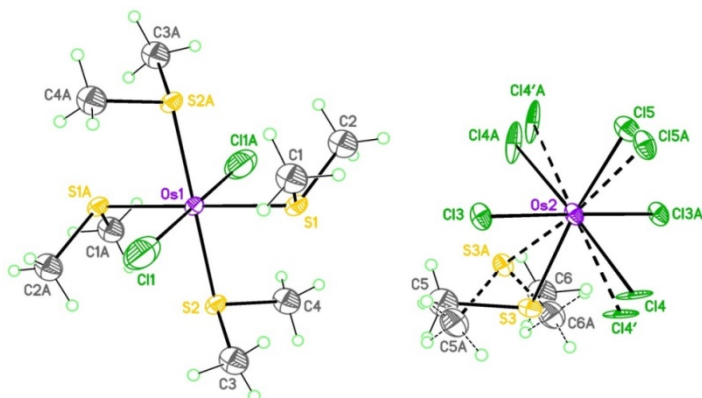


Рис. Строение комплекса $[Os^{III}Cl_2(dms)_4][Os^{IV}Cl_5(dms)]$.

Следует отметить, что среди диметилсульфидных комплексов платиновых металлов данный комплекс является уникальным. Близкий по строению анион известен только для платины(IV).

T, K	100(2)
λ , Å	0.98700
Сингония	моноклинная
Пр. гр.	P2/c
Z	2
a, Å	7.8600(16)
b, Å	8.7250(17)
c, Å	19.630(4)
β , °	96.67(3)
α, γ , °	90
V, Å ³	1337.1(5)
$R_1 = 0.062, wR_2 = 0.160$	

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПИНКТИДОВ МАРГАНЦА (MnAs и MnSb)Д.И. Евдокимова^{1,2}, К.И. Пиянзина^{1,3}, А.Д. Изотов¹¹Институт общей неорганической химии им. Курнакова Н.С. РАН, Москва, Россия²Национальный исследовательский технологический университет московский институт стали и сплавов, Москва, Россия³Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россияe-mail: Evdokimova120195@mail.ru

Арсенид и антимонид марганца являются ферромагнетиками и рассматриваются как перспективные материалы для микрохолодильников, основанных на магнитокалориметрическом эффекте [1]. Переход из ферромагнитной структуры (P63/mmc) MnAs в парамагнитную (Pnma) происходит при 315 К [2]. Для антимонида марганца характерна более широкая область гомогенности (48,5-50 ат % Sb [3]), температура перехода из ферромагнитного состояния в парамагнитное зависит от содержания сурьмы и изменяется от 320 К до 580 К. Синтез арсенида и антимонида марганца проводили вакуумно-термическим методом из высокочистых порошков марганца, мышьяка и сурьмы, взятых в стехиометрическом соотношении. Синтез проводили в печи, разогревая ее до 600 °С, и выдерживали в течение 24 часов, затем поднимали температуру до 890 °С и выдерживали 57 часов, охлаждали до 820 °С и держали в таких условиях 21 час, после чего проводили плавное охлаждение в режиме выключенной печи. Образцы идентифицировали с помощью РФА, ДТА и микроструктурного анализа. Съемка проводилась с помощью дифрактометра BrukerD8 ADVANCE (CuK α -излучение, $\lambda=0,1540$ нм, графитовый монохроматор). Дифракционные картины образцов MnAs показали, что наряду с рефлексами, относящимися к фазе MnAs имели место слабые рефлексы фазы Mn₄As₃. Данные ДТА также подтверждали наличие незначительного количества фазы Mn₄As₃. На термограммах нагревания наблюдался эндотермический эффект при 40°С, относящийся к превращению MnAs из ромбической структуры в гексагональную. Малый по величине эндотермический эффект при 720 °С расшифровывался как перитектический распад Mn₄As₃. Эффект при 895 °С соответствовал плавлению образца. Образец был ферромагнитным с T_c~360К. Образец антимонида марганца после синтеза представлял собой плотный слиток по форме ампулы. Данные РФА указывали на присутствие кроме фазы MnSb незначительного количества сурьмы. На термограмме ДТА был виден малый по величине эндотермический эффект при 570 °С соответствующий плавлению эвтектики со стороны сурьмы системы Mn-Sb. Плавление образца происходило при 800 °С. Образец был ферромагнитным с T_c~600 К.

Литература

- [1] Белов К.П. Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках. М., Наука, 1990, 94 с.
- [2] Митюк В.И., Панкратов Н.Ю., Говор Г.А., Никитин С.А., Смаржевская А.И. Магнитоструктурные фазовые переходы в монокристалле арсенида марганца // *Физика твердого тела*. - 2012. - №54. - С. 1865-1872.
- [3] Si.Teramoto, A.M.J.G. Van Run The Existence region and the magnetic and electrical properties of MnSb. *J. Phys.Chem. Solids*. 1968. V. 29. P. 347-355.

ЭКСТРАКЦИЯ В СИСТЕМАХ ХЛОРИД ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА ИЛИ АММОНИЯ – ОКСИФОС Б - ВОДА

А.М. Елохов

*Институт технической химии Уральского отделения Российской Академии Наук,
Пермь, Россия
e-mail: elhalex@yandex.ru*

Мицеллярная экстракция является эффективным методом разделения и концентрирования в аналитической химии. Одним из перспективных экстрагентов является технический оксиэтилированный анионный ПАВ – оксифос Б (бис[алкилполиоксиэтилен]фосфат калия, $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_6]_2POOK$, $n = 8-10$, ТУ 2484-344-05763441-2001). Ранее изучена возможность концентрирования ионов металлов в системах $(NH_4)_2SO_4$ (Na_2SO_4) – оксифос Б – вода при комнатной температуре [1]. Расширение перечня экстракционных систем на основе оксифоса Б возможно в первую очередь за счет использования хлоридов щелочных металлов и аммония, обладающих меньшей высаливающей способностью по сравнению с сульфатами.

Визуально-политермическим методом изучена растворимость в системах NaCl (KCl, NH_4Cl) – оксифос Б – вода в интервале температур 20–95°C. В целом высаливающая способность изученных солей близка, наибольшие различия наблюдаются при температурах ниже 40°C. Исследование экстракционной способности системы NH_4Cl – оксифос Б – вода при 75°C показало, что извлечение ионов металлов может осуществляться по трем механизмам:

- В нейтральных и слабокислых средах жесткие по классификации Пирсона катионы металла способны извлекаться по катионообменному механизму с образованием малорастворимых соединений с оксифосом Б, флотирующихся в фазу ПАВ.
- В кислых средах в присутствии анионов комплексообразователей (хлориды, иодиды, тиоционаты) ацидокомплексы металлов экстрагируются по анионообменному механизму с участием протонированной формы оксифоса Б.
- При экстракция ионов металлов в присутствии дополнительных органических комплексообразователей оксифос Б выполняет роль фазообразователя. Причем высокое содержание воды в экстракте позволяет концентрировать соединения, трудно экстрагируемые в органический растворитель.

Близость результатов мицеллярной экстракции металлов в системе NH_4Cl – оксифос Б – H_2O при 75°C и гель-экстракции в системе $(NH_4)_2SO_4$ – оксифос Б – H_2O при 25°C свидетельствуют о возможности использования оксифоса Б как экстрагента при температуре выше 25°C. Повышение температуры позволяет уменьшить концентрацию экстрагента и высаливателя, время установления равновесия, расширить концентрационную область существования двухфазного равновесия в присутствии кислот или оснований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-96006-р-Урал-а).

Литература

[1] Kudryashova O.S., Mokhnatkina N.N., Denisova S.A., et al. Phase equilibria in water - alkali metal (ammonium) sulfate - oxyphos B systems // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010, 55, 1617–1619.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ $Zn^{II}-Ln^{III}_2$ ($Ln=Eu, Tb$) С АНИОНОМ 1-НАФТИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И N-ДОНОРНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИС.Р. Кираев^{1,2}, С.А. Николаевский², М.А. Кискин², А.А. Сидоров², И.Л. Ерёменко²¹Высший Химический Колледж РАН, Москва, Россия²Институт общей и неорганической химии РАН имени Н.С. Курнакова, Москва, Россия
e-mail: skiraev@yandex.ru

Интерес к координационным соединениям лантанидов обусловлен их необычными люминесцентными свойствами, которые открывают возможности их применения в качестве материалов для лазеров, компонентов тонких люминесцирующих плёнок, оптических усилителей, сенсоров, излучающих слоёв электролюминесцентных устройств. Состав и строение координационных соединений может существенно влиять на интенсивность люминесценции. Поэтому целью данной работы является получение полиядерных координационных соединений с заданными физическими свойствами.

В исследовании был разработан новый метод синтеза тетраядерных гетерометаллических координационных соединений, основанный на перестройке металлоостова трёхядерного комплекса $[Zn_2Eu(NO_3)(Piv)_6(MeCN)_2]$ [1] замещением пивалат-анионов (Piv^-) анионами 1-нафтилуксусной кислоты. Применение этого метода позволило синтезировать систематическую серию координационных соединений $Zn^{II}-Eu^{III}$ с анионом 1-нафтилуксусной кислоты ($1-naphac^-$) и N-донорными гетероциклическими лигандами, такими как 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин, 4,4'-дитретбутил-2,2'-бипиридин и пиридин. Синтез комплекса с металлоцентрами $Zn^{II}-Tb^{III}$ был проведен взаимодействием нитратов цинка и европия с 1-нафтилуксусной кислотой при использовании пиридина как в качестве органического основания, так и в качестве лиганда. Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что все полученные комплексы имеют тетраядерный $\{Zn^{II}_2-Ln^{III}_2\}$ металлоостов. Несмотря на отделенность карбоксильной группы в 1-нафтилуксусной кислоте $-CH_2-$ звеном от конденсированной ароматической системы, показано, что она формирует такие же типы комплексов, как ароматические карбоновые кислоты (бензойная, 1-нафтойная кислоты, и др.) [2, 3].

Также установлено, что в соединениях с бипиридиновой лигандной системой реализуются внутримолекулярные стэкинг-взаимодействия замещенных бипиридиновых лигандов с нафтильными фрагментами 1-нафтилуксусной кислоты.

Выяснено, что сборка целевых комплексов $Zn^{II}_2-Eu^{III}_2$ сопровождается образованием побочного продукта – координационного полимера $[Zn(1-naphac)_2]_n$.

Таким образом, впервые синтезированы и структурно охарактеризованы 4 новых молекулярных координационных соединения и 1 координационный полимер.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-23-00176.

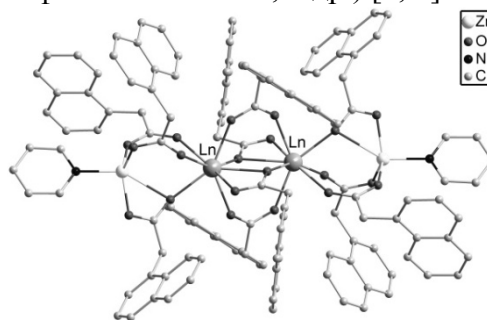


Рис 1. Структура комплекса $[Zn_2Ln_2(1-naphac)_{10}(Py)_2]$, $Ln=Eu, Tb$

Литература

- [1] Е.Н. Егоров, М.А. Кискин и др. *Изв. РАН. Сер. хим.* **2013**, *10*, 2141–2149.
[2] M. Yin, J. Sun, *J. Coord. Chem.*, **2005**, *58*, 335.
[3] A. Goldberg, M. Kiskin, O. Shalygina, et al. // *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 604.

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЭТИЛЕНДИАМИНДИАНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

Е.С. Логинова, В.М. Никольский, С.А. Беляева
Тверской государственный университет, Тверь, Россия
e-mail: jeniatver@inbox.ru

В медицине применяются вещества, в основе которых лежит природный продукт, нормализующий метаболические процессы в организме, связанные с минеральной недостаточностью, например, кальция и других необходимых для организма элементов (медь, фтор, железо, марганец, молибден, фосфор, сера, цинк, кремний и т.д.).

С целью устранения дефицита минеральных веществ нами предложена фармацевтическая композиция на основе биодоступного минерального комплекса этилендиаминдиантарной кислоты (ЭДДЯК) с яичной скорлупой [1].

Для создания данной композиции к активному компоненту, а именно, минеральному комплексу этилендиаминдиантарной кислоты с яичной скорлупой, взятому в дозе 1-2 мас.ч., добавляются вспомогательные вещества из расчета 6-20 мас. ч. В качестве вспомогательных веществ могут быть использованы такие вещества как: лактоза, сахароза, глюкоза ацетилфосфатцеллюлоза, глицин и т.п.; связующих вспомогательных веществ, могут быть взяты двуокись титана и т.п.; гелеобразующих вспомогательных веществ: агар, пектин, желатин; жидкие сиропы для детей и т.п., красители, например, флуорозум, природные ароматизирующие вещества (экстракт лимона, апельсина, клюквы и т.п.).

Преимущества такой рецептуры:

- в состав фармацевтической композиции входят устойчивые комплексы микроэлементов, содержащихся в яичной скорлупе, с экологически безопасной пентадентатной этилендиаминдиантарной кислотой. Высокая дентатность обеспечивает минимальный расход лиганда на единицу микроэлемента, т.е. на создание растворимой формы комплекса микроэлементов используется 3,6 мас.ч. скорлупы и только 1 мас.ч. ЭДДЯК. Устойчивость усвояемых комплексов, например, Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , в 10-100 раз и более выше, чем с предлагаемыми в [2] вспомогательными веществами (табл);

- используемый минеральный комплекс этилендиаминдиантарной кислоты с микроэлементами яичной скорлупы водорастворим, в отличие от просто измельченной нерастворимой в воде яичной скорлупы.

Таблица. Логарифмы констант устойчивости комплексов металлов, присутствующих в яичной скорлупе с глицином, лимонной кислотой и ЭДДЯК.

Лиганд	Металл-комплексобразователь				
	Ca^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}
Глицин	0.75	8.25	7.50	-	-
Лимонная кислота	1.15	2.26	2.12	2.08	1.25
ЭДДЯК	4.23	18.46	10.89	8.67	13.21

Литература

[1] Патент РФ № 2543352, опубл. 27.02.2015, бюл. №6 «Способ получения минерального комплекса с помощью этилендиаминдиантарной кислоты» / Копич Н.И., Никольский В.М., Логинова Е.С., Толкачева Л.Н.

[2] Патент РФ №2104012, опубл. 10.02.1998, бюл. 32 «Фармацевтическая композиция на основе природного продукта, нормализующая обменные процессы в организме» / Семенова Н.В., Помозова И.Б., Семенов А.В.

ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИЕ НАНОДИСПЕРСИИ, СОДЕРЖАЩИЕ β -ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЕВРОПИЯ

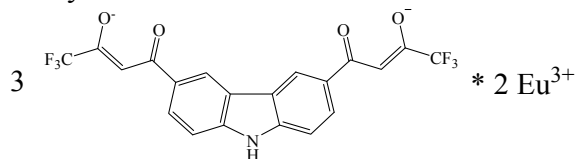
О.Д. Логинова¹, Т.С. Кострюкова², Д.В. Парамонов², Н.В. Васильев^{1,2}

¹Московский государственный областной университет, Москва, Россия

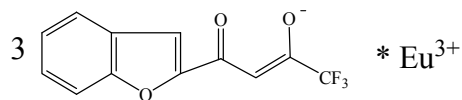
²ФГУП «ГосНИИ Биологического приборостроения», РФ, г. Москва, Волоколамское шоссе, д.75, корп.1.
e-mail: kaf-obhim@mgou.ru

Интерес к разработке нанодисперсий, допированных комплексами европия связан с необходимостью увеличения чувствительности методов клинической диагностики заболеваний и патологий. Флуоресценция нанодисперсий может достигаться различными люминофорами, однако наиболее часто применяются фторсодержащие β -дикарбонильные комплексы европия, которые обладают интенсивной и долго живущей люминесценцией. Синтез органических наночастиц, содержащих такие комплексы вызывает определенные сложности, связанные с необходимостью проведения стадии «набухания» с последующим допированием флуорогеном.

Нами изучен синтез наночастиц на основе полистирола, допированных «in situ», то есть в процессе эмульсионной полимеризации комплексами: Eu^{3+} - фторированный бензогетероциклический β -дикетон (**1** или **2**). Выбор фторированных бензогетероциклических β -дикетонов **1**, **2** определялся возможностями длинноволнового возбуждения люминесценции их комплексов [1, 2].



(1)



(2)

В результате проведенных синтезов в системе: стирол-дивинилбензол-метакриловая кислота - комплекс, получены флуоресцирующие наночастицы средних размеров от 43 до 160 нм. Были выявлены зависимости размера получаемых частиц от количеств введенного комплекса – эмульгатора (ДДС) – температуры процесса. Изучены люминесцентно-спектральные характеристики нанодисперсий, определены удельные величины люминесценции частиц. При этом изучении выявлено, что известные органические синергисты люминесценции в полимерном матриксе не обладают высокой активностью, вместе с тем, повышенную активность проявляют низкомолекулярные комплексоны, среди которых изучены: муравьиная кислота, цианид калия, цианат натрия, сульфид натрия, сульфит натрия, йодид калия, нитрит натрия. В ряде случаев, в процессе эмульсионной полимеризации в частицах происходит полное «тушение» люминесценции комплексов европия, которое может быть восстановлено при действии низкомолекулярных синергистов.

Литература

- [1] Т.С. Кострюкова, Н.П. Ивановская, Г.В. Затонский, Н.С. Осин, Н.В. Васильев Маркер для иммунофлуоресцентного анализа на основе комплексов европия с фторированным β -дикетоном ряда карбазола. *Биоорг. Химия*, **2015**, 41 (2): 212–217.
[2] Т.С. Кострюкова, Н.П. Ивановская, А.И. Лямин, Д.В. Романов, Н.С. Осин, Г.В. Затонский, Н.В. Васильев. *Ж. общей химии*. **2012**. Т. 82(3): 462–467.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ НОВОГО ОРТОФОСФАТА МЕДИ Cs₂CuP₂O₇

А.З. Маннасова, А.П. Чернятьева, С.В. Кривовичев

*Кафедра кристаллографии, Институт Наук о Земле
Санкт-Петербургский государственный университет, Россия
e-mail: alinamannasova@mail.ru*

В связи с увеличением требований к экологической безопасности в различных отраслях промышленности, мы ищем устойчивые формы иммобилизации опасных отходов в процессе захоронения радионуклидов. В ходе исследования условий их образования устанавливается взаимосвязь между составом и строением этих соединений, а также исследуются кристаллохимические закономерности.

Монокристаллы нового соединения Cs₂CuP₂O₇ были получены высокотемпературным твердофазным синтезом. В качестве реактивов использовались CsNO₃, CuSO₄·5H₂O, (NH₄)₄(P₂O₇) в стехиометрической пропорции Cs₂O : CuO : P₂O₅ = 3 : 1 : 1, соответственно. Тигель нагревали в муфельной печи в течение четырех часов до температуры 650°C, после чего охлаждали в течение суток до комнатной температуры. Синие пластинчатые кристаллы, нового соединения, были обнаружены в нижней части тигля. Для рентгеноструктурного анализа при использовании оптического бинокля был отобран одиночный монокристалл. Рентгеноструктурный эксперимент проводили на дифрактометре Bruker Smart APEX.

Съемки проводились с использованием MoKα излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), шагом сканирования 2° по оси ω и с экспозицией 3-5 минут на снимок. Поправка на поглощение вводилась с учетом формы кристалла. Параметры элементарной ячейки и матрицы ориентации уточнялись по всему массиву отражений. Кристаллическая структура решена прямыми методами, уточнен кристаллографический фактор сходимости $R_1=0,044$ с помощью программы SHELX-97 (Sheldrick, 2008). Кристаллическая структура Cs₂CuP₂O₇ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственной группы *Cc*, параметры элементарной ячейки: $a = 7.460(6)$, $b = 12.973(10)$, $c = 9.980(8) \text{ \AA}$, $\beta = 111.95(2)^\circ$, $V = 895.8(12) \text{ \AA}^3$.

Основой структуры является сложный медь-фосфатный каркас состава $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$, образованный объединением координационных полиэдров меди и дифосфатных групп через общие мостиковые атомы кислорода и образующий в пространстве каналы, в полостях которых расположены катионы Cs⁺, компенсирующие отрицательный заряд каркаса и занимающие две независимые кристаллографические позиции. Структура содержит одну позицию катиона меди Cu²⁺, координированную четырьмя атомами кислорода с образованием искаженного квадрата CuO₄.

Интересно, что наше соединение Cs₂CuP₂O₇ кристаллизуется с образованием трехмерного каркаса, что встречено впервые для ранее известных диортофосфатов со стехиометрией A₂CuP₂O₇ (где А - щелочной металл).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 14-05-00910, грант 16-35-00182) и внутренним грантом Санкт-Петербургского государственного университета (грант 3.53.1185.2014). Исследования проведены в Ресурсном центре РДМИ и ММ в СПбГУ.

Литература

- [1] Mannasova A.A., Chernyatjeva A.P., Krivovichev S.V. Cs₂CuP₂O₇, a novel low-density open-framework structure based upon an augmented diamond net // *Z. Kristallogr.* **2016**. Vol. 231. P. 65-70.
[2] Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallographica.* **2008**. V. 64. P. 112-122.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ-2-АМИНОТИОФЕНОВ

К.О. Манылова¹, Л.Г. Чеканова¹, П.Т. Павлов²

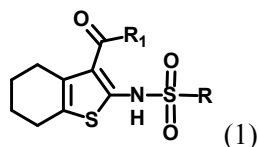
¹Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет

e-mail: ksenimanilova@mail.ru

Ранее [1] были исследованы физико-химические свойства и комплексообразование с ионами цветных металлов (ЦМ) соединений ряда этил-4,5-тетраметилен-2-(арил-, метил)сульфониламинотиофен-3-карбоксилатов (СТГ) в зависимости от заместителей при сульфонильной группе, а также возможности применения реагентов в процессах ионной флотации и экстракции. Для дальнейших исследований были выбраны 2 соединения: этил-4,5-тетраметилен-2-тозиламинотиофен- и этил-4,5-тетраметилен-2-мезиламинотиофен-3-карбоксилаты, в которых предполагалось модифицировать функциональную группу в 3-ем положении тиофенового с целью изменения физико-химических свойств как самих реагентов, так и их металлокомплексов.

Целью работы являлось изучение физико-химические свойства и процессов комплексообразования соединений ряда СТГ (НЛ) общей формулы (1) с ионами цветных металлов, а также возможности их применения в процессах экстракции и флотации ЦМ(II).



R = C₆H₄CH₃-п, R' = OC₂H₅(1); OH(2); NH₂(3); NHC₆H₅(4)
R = CH₃, R' = OH(5)

Определено, что реагент (1) хорошо растворим в хлороформе и в п-ксилоле, а реагенты (2-5) плохо растворимы в воде и гексане, хлороформе, п-ксилоле, умеренно – в этаноле и, хорошо – в растворах КОН. Соединения СТГ обладают кислотными свойствами, для всех соединений потенциметрическим методом найдены значения только одной константы ионизации. Установлено, что процесс ионизации реагентов в щелочных средах сопровождается отщеплением протонов от сульфониламидной группы в соединениях 1 и 3; и от карбоксильной группы в соединениях 2 и 5.

Показано, что реагенты в растворах образуют комплексные соединения с соотношением [М(II)]:[СТГ] = 1:2. Препаративно выделены комплексы с ионами металлов. Найдены значения произведений растворимости (ПР) осадков комплексов. Показано влияние природы функциональной группы в третьем положении тиофенового кольца на свойства комплексных соединений СТГ(II) с ЦМ.

Установлено, что реагент со сложноэфирной группой в 3-ем положении тиофенового кольца по совокупности свойств является наиболее перспективным для дальнейших исследований в процессах концентрирования ЦМ(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-00606-а).

Литература

[1] Л.Г. Чеканова, К.О. Манылова, П.Т. Павлов, Ю.Б. Ельчищева, А.С. Кандакова Физико-химические и комплексообразующие свойства этил-2-арил(алкил)сульфониламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатов // Журнал общей химии. 2014. Т. 8. Вып. 6. С. 1025–1029. DOI: 10.1134/S1070363214060243.

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОПОЛИОЛОВ
НА МОРФОЛОГИЮ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ**

О.И. Медведева¹, С.С. Камбулова¹, В.Г. Евтюгин², Н.А. Улахович¹, М.П. Кутырева¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет
Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия

²Казанский (Приволжский) федеральный университет
Междисциплинарный центр Аналитическая микроскопия, Казань, Россия
e-mail: olga-medvedeva28@yandex.ru

Одним из современных направлений химии антибактериальных и фунгицидных материалов является создание композитов на основе наночастиц металлов, в частности наночастиц меди и серебра. Для этих целей особое значение имеет стабилизирующая матрица, природа которой может оказывать существенное влияние на морфологию и биологическую активность композитных наночастиц.

Методом химического восстановления синтезированы композитные наночастицы меди Cu/G2, Cu/G3, Cu/G4, стабилизированные гиперразветвленными полиэфирополиолами (ГРПО) второй (G2), третьей (G3) и четвертой (G4) генераций, содержащих 16, 32 и 64 концевых гидроксильных групп. Стабилизирующее действие ГРПО основано на координирующей активности периферийных гидроксильных групп макромолекулы и возможности возникновения большого количества внутри- и межмолекулярных водородных связей с образованием агрегатов. Наночастицы металлов могут быть сформированы на поверхности макромолекулы/агрегата или в полостях образующийся супрамолекулярной структуры.

Методом анализа траекторий движений наночастиц (НТА) установлено, что в растворе агрегаты ГРПО имеют гидродинамический диаметр от 120 до 170 нм. Наночастицы Cu/G2, Cu/G3, Cu/G4 синтезированы в виде золь коричневой и желтой цвета. Образование наночастиц подтверждено методом УФ-спектрофотометрии, рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и НТА. Методом ИК-спектроскопии и спектрофотометрии было установлено, что первой стадией синтеза наночастиц является предорганизация ионов металла в полимерной матрице. Комплексообразование в системе $[Cu^{2+}-Gx]$ происходит ступенчато с образованием основных форм Cu_6G2 , Cu_8G2 , $Cu_{16}G2$; и $Cu_{15}G3$, $Cu_{25}G3$ и $Cu_{13}G4$, $Cu_{20}G4$, $Cu_{32}G4$, $Cu_{46}G4$.

Установлено, что увеличение концентрации ионов меди(II) в реакционной среде, приводит к смещению полосы плазмонного резонанса (ППР) наночастиц от 585 до 600 нм для Cu/G2, от 587 до 593 нм для Cu/G3 и от 585 до 612 нм для Cu/G4, что указывает на укрупнение наночастиц и образование оксидов меди. Методом РФА установлен размер частиц Cu/G2 (28 ± 4 нм), Cu/G3 (30 ± 5 нм) и Cu/G4 (36 ± 8 нм). Данные РФА подтверждают образование оксидов меди Cu_2O ($d = 27 \pm 4$ нм). При увеличении концентрации ионов Cu(II) в синтезе по результатам НТА в растворах наночастиц Cu/G2 наблюдается увеличение среднего гидродинамического диаметра частиц от 130 до 300 нм и их полидисперсности, для Cu/G3 образуются монодисперсные частицы, размер которых увеличивается от 100 до 210 нм, Cu/G4 – полидисперсная система с размером частиц 120 до 350 нм.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА С (Z)-10-(2-(4-АМИНО-5-ТИОКСО-4,5-ДИГИДРО-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)ГИДРАЗОНО-9-ФЕНАНТРОНОМ (НЛ)

Н.А. Полянская¹, М.А. Рябов¹, П.В. Страшнов², Р.В. Линко¹, В.В. Давыдов¹

¹Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, Миклухо-Маклая, 6.

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, В-334, Вавилова, 28
e-mail: lvitsa534@mail.ru

Методом DFT/B3LYP/def2-SV(P) выполнено квантово-химическое моделирование строения комплексов НЛ с никелем и кобальтом. Найдено, что наиболее устойчивой формой молекулы НЛ является (*s-цис*, *цис-*) изомер (рис. 1). Однако в процессе комплексообразования с катионами металлов молекула лиганда перестраивается и наиболее устойчивой становится форма (*s-цис*, *транс-*) изомера (рис. 2а,б). В результате моделирования установлено, что молекула НЛ координирует катионами металлов с образованием шести- и пятичленных металлоциклов, при этом координационный полиэдр атома никеля представляет собой квадрат, а атома кобальта – искаженный тетраэдр.

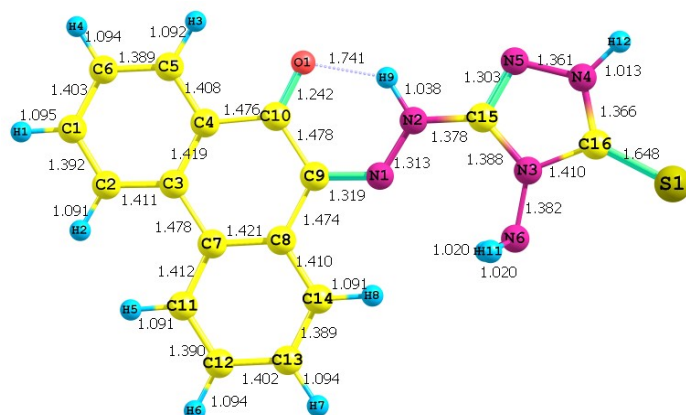


Рис. 1. Молекулярное строение молекулы НЛ

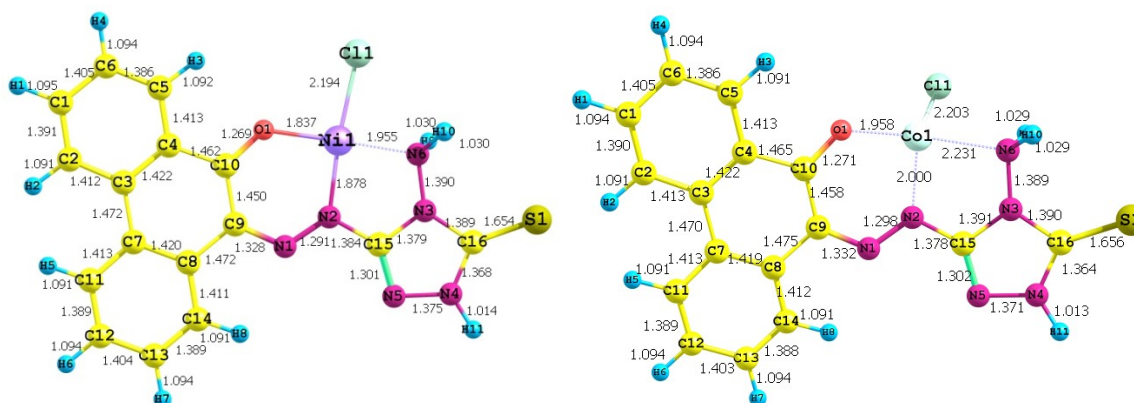


Рис. 2. Молекулярное строение комплексов НЛ с никелем (а) и кобальтом (б).

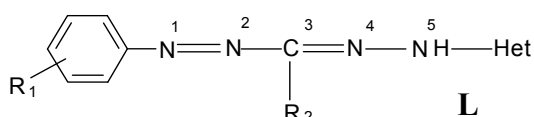
ХРОМОФОРНЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ГЕТАРИЛФОРМАЗАНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ(II)

Д.А. Раков, И.Г. Первова, Т.И. Маслакова, М.С. Долгополова, Е.А. Глазунова

Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия
e-mail: Heipo4ta@mail.ru

С целью оптимизации выбора аналитического реагента для определения меди(II) в водных средах в настоящей работе были синтезированы систематические ряды гетарилформазанов (L) и методом спектрофотометрического титрования в этаноле изучено влияние их состава и строения на комплексообразующие и хромофорные свойства при взаимодействии с ионами металла.

№	Het	R ₁	R ₂	Cu:L	Δλ, нм	lgβ
I		4-SO ₃ H	CH ₃	1:2	235	11.71
II		4-SO ₃ H	CH ₃	1:2	220	10.52
III		4-SO ₃ H	CH ₃	1:2	165	9.96
IV		H		1:2	155	–
V				1:2	160	–
VI				1:4	170	–
VII		H	CH ₃	1:1	175	5.13
				1:2	65	10.01
VIII		4-NO ₂	CH ₃	1:1	135	5.68
				1:2	55	10.92
IX		4-NO ₂	CH(CH ₃) ₂	1:1	95	5.03
				1:2	70	8.89
X		4-NO ₂	CH ₃	1:2	140	10.15
XI		5-NO ₂			95	9.15
XII		H		1:1	161	6,84
				1:2	75	10.56
XIII		4-Cl		1:1	155	5.42
				1:2	46	10.30



Установлено, что величина батохромного сдвига ($\Delta\lambda$) при комплексообразовании 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-гетарилформазанов (соединения I-III) с ионами меди(II) и величина логарифма условной константы устойчивости ($\lg\beta$) формирующегося в растворе внутрикомплексного соединения состава CuL_2 изменяются в направлении уменьшения основности гетероциклического фрагмента (соединения I-III). Однако при введении гетарилзаместителя R_2 в *мезо*-положение формазановой цепи (соединения IV-VI) зависимость $\Delta\lambda$ обратная.

Наиболее активно влияет природа R_1 как на величины $\Delta\lambda$ и $\lg\beta$, так и на состав формирующихся комплексов меди(II). Так, в случае комплексов меди(II) с соединениями VII и VIII при введении акцепторного заместителя ($\text{R}_1=\text{NO}_2$) $\Delta\lambda$ уменьшается, а $\lg\beta$ возрастает. С увеличением объема R_2 (соединения VIII-IX) $\lg\beta$ уменьшается, а $\Delta\lambda$ меняется неоднозначно.

На примере бензтиазолилформазанов (соединения X-XI) прослеживается влияние положения (*орто*-, *пара*-) акцепторного заместителя ($\text{R}_1=\text{NO}_2$) в арильном фрагменте. Кроме того введение $\text{R}_1=\text{Cl}$ с отрицательным индуктивным эффектом способствует уменьшению $\Delta\lambda$ и $\lg\beta$ (соединения XII-XIII).

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ ПРЕКУРСОРОВ БОРИДОВ МЕТАЛЛОВ VIII Б ГРУППЫ

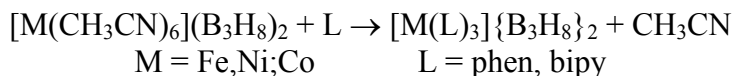
Н.А. Селиванов¹, А.Ю. Быков¹, М.С. Григорьев², К.Ю. Жижин¹, Н.Т. Кузнецов¹

¹Лаборатория химии легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

e-mail: GooVee@yandex.ru

Одним из наиболее замечательных свойств борогидридов металлов является их летучесть [1-3]. На сегодняшний день известно большое количество таких летучих соединений с анионом BH_4^- в качестве лиганда, что позволяет использовать их в качестве прекурсоров для получения боридов металлов [4]. Однако, анион $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ крупнее, чем $[\text{BH}_4]^-$ и, таким образом, должен лучше насыщать координационную сферу переходных металлов в низких степенях окисления [3], давая более оптимальное соотношение металл-бор для «будущего» борида. Получение таких соединений часто затруднено проблемой внутримолекулярного ОВР между анионом $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ и металлическим центром. Избавиться от этой проблемы нам удалось путем введения в координационную сферу металла нейтрального лиганда. Анион $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ в этом случае выступает внешнесферным противоионом:



По данным РСА соединения представляют собой комплексный катион с центральным атомом, находящимся в октаэдрическом окружении трех хелатирующих лигандов и анионом $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ в качестве противоиона.

Нейтральный хелатирующий лиганд с одной стороны предотвращает внутримолекулярную ОВР между атомом металла и октагидротриборатным анионом, с другой стороны отщепляется на первых стадиях термического разложения инициируя образование боридной фазы.

Литература

- [1] Schlesinger H.I., Sanderson R.T., Burg A.B. // J. Am. Chem. Soc. 1939. Vol. 61. P. 536–536.
- [2] Быков А.Ю. et al. // Журнал Неорганической Химии. 2013. Vol. 58, № 11. P. 1474–1477.
- [3] Goedde D.M., Girolami G.S. // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126, № 39. P. 12230–12231.
- [4] Sung J., Goedde D.M., Girolami G.S., Abelson J.R. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91, № 6. P. 3904–3911.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДОДЕКАМОЛИБДЕНОФOSFAT КАПРОЛАКТАМА СОСТАВА $(C_6H_{11}NO)_6H_3[PMo_{12}O_{40}]$

А.Ф. Степнова¹, Г.З. Казиев¹, Saúl Holguín Quiñones², В.Н. Хрусталеv³

¹ Московский педагогический государственный университет, Москва,

² Universidad Autónoma Metropolitana (Azcapotzalco), México,

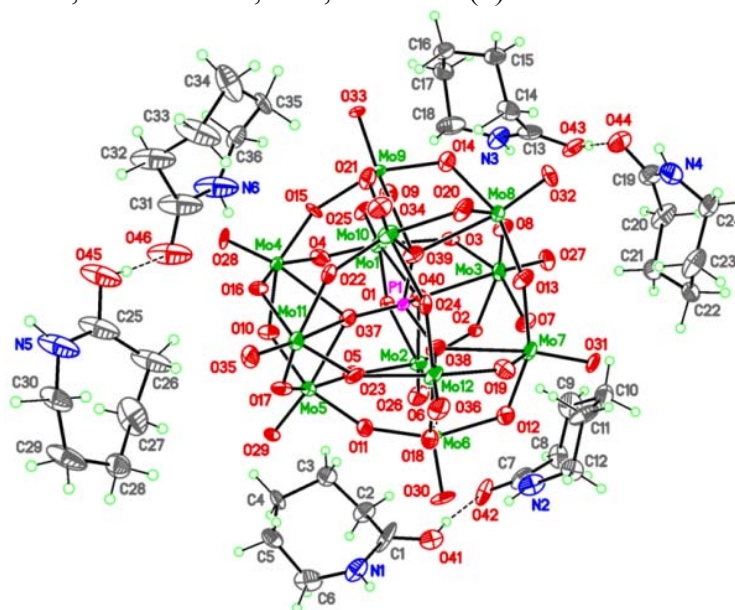
³ Российский университет дружбы народов, Москва

e-mail: sofar_anna@mail.ru

ГПС - это один из необычных и интересных в теоретическом отношении класс координационных соединений, которые относятся к полилигандным соединениям [1-6]. Перспективным направлением является моделирование, синтез и определение структурных характеристик новых гибридных материалов.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств ГПС 6-капролактама додекамолибденофосфата состава $(C_6H_{11}NO)_6H_3[PMo_{12}O_{40}]$. Согласно проведенному рентгеноструктурному исследованию соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии в пространственной группе $P2_1/c$. Параметры элементарной ячейки:

$a = 24.210(5) \text{ \AA}$, $b = 12.330(2) \text{ \AA}$, $c = 25.355(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 117.56(3)^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$, $\rho_{\text{выч}} = 2,479 \text{ г/см}^3$, $M = 2504.22$, $Z=4$, $V = 6710 (3) \text{ \AA}^3$.



Структура синтезированного соединения состоит из изолированного комплексного гетерополианиона типа Кеггина и внешнесферного катиона, состоящего из шести капролактамовых фрагментов, образующих три пары монокатионных капролактамовых димеров.

Литература

- [1] Казиев Г.З., Карамнов М.А., С. Ольгин Киньонес, Сташ А.И., Дутов А.А. // Журн. неорган. химии. **2003**. Т. 48. №5. С. 782.
[2] Hargmann J.P., Hargmann D., Zubieta J. // Angew. Chem. Int. 1999. Ed.38. p.2638.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ МАТРИЦЫИ.В.Федорченко¹, С.Ф. Маренкин¹ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия
e-mail: fedorkin-san@rambler.ru

Разработка физико-химических основ синтеза новых материалов для спинтроники является актуальной проблемой современного материаловедения. Такие материалы необходимы для увеличения быстродействия, снижения энергопотребления и расширения климатических условий эксплуатации вычислительной техники. На протяжении 20 лет поиск разбавленного магнитного полупроводника с приемлемыми значениями температуры Кюри (выше комнатной) не увенчался успехом. В связи с этим, в настоящее время, в литературе широкое распространение получили композиты на основе пар немагнитного металла с ферромагнетиком, а также диэлектрика с ферромагнетиком. Такие системы позиционируются как однослойные структуры со спинзависимым механизмом рассеяния носителей заряда. В случае разделения ферромагнитных нановключений немагнитным материалом, в композите может, наблюдается эффект гигантского магнитного сопротивления (ГМС), а в случае диэлектрической матрицы – эффект туннельного магнитосопротивления (ТМС). Использование в качестве матрицы полупроводников представляется более перспективным, в силу большей длины свободного пробега в них носителей заряда и совместимости их с полупроводниковой технологией. Открытым остается вопрос о направленном поиске составляющих таких композитов и подборе оптимального состава полупроводник-ферромагнетик. С одной стороны, увеличение содержания магнитной фазы в композите ведет к увеличению скалярного значения квантового эффекта, но с другой стороны, большая концентрация ферромагнетика ведет к образования перколяционных кластеров, и как следствие, к потере квантовых эффектов. Для решения этой проблемы была применена классическая формула физико-химического анализа «состав-структура-свойство». Для определения «состава» отвечающего максимальному содержанию магнитной фазы в композите были изучены фазовые равновесия в системах полупроводник-ферромагнетик. Согласно фазовой диаграмме, такому соотношению соответствует эвтектический состав. Таким образом, состав композита должен лежать в интервале от области гомогенности полупроводника до эвтектического состава. Изучение структуры эвтектики важно для прогнозирования квантовых эффектов в композите. Она может формироваться в изолированные включения или образовывать сложные разветвленные дендриты. При повышении скоростей кристаллизации расплава дисперсность структуры эвтектики увеличивается, но сама морфология сохраняется.

Таким образом, физико-химические свойства композиционных материалов существенно зависят как от соотношения компонентов, так и их термодинамических функций и кинетики образования. В работе показана связь равновесных систем полупроводник-ферромагнетик с электрическими и магнитными свойствами формируемых на их основе композитов, на примере полупроводников $A^{II}B^{IV}C^V_2$, $A^{II}B^V$ и $A^{III}B^V$ и ферромагнетиков -пниктидов марганца MnP , $MnAs$ и $MnSb$ [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект №16-03-00796.

Литература

[1] S.F. Marenkin, A.D. Izotov, I.V. Fedorchenko, V.M. Novotortsev, Manufacture of Magnetic Granular Structures in Semiconductor–Ferromagnet Systems, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2015, Vol. 60, No. 3, pp. 295–300.

**СЕКЦИЯ
«НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И
КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ»**

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНТЕТИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИР.А. Алиева¹, Н.С. Гусейнова², У.М. Абилова¹, Ф.М. Чырагов¹¹Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан²Азербайджанский Медицинский Университет, Баку, Азербайджан

e-mail: u.abilova@mail.ru

Для определения кадмия предложены сорбенты на основе малеинового ангидрида и стирола, модифицированные функциональными фрагментами – *m*-аминофенолом, стрептоцидом, *N,N'*-дифенилгуанидином и формальдегидом. Получены новые полимерные сорбенты М1, М2 и М3 (Таблица 1) [1]. Идентификация сорбента была осуществлена с помощью ИК-спектроскопии. Исследованы сорбция и десорбция полученного сорбента с ионом Cd(II) и определены оптимальные концентрационные условия.

На основании анализа изотерм сорбции сделано заключение об образовании на поверхности сорбентов комплексов состава Cd:L = 2:3. Содержание кадмия в растворе определяли методом фотометрии. В состоянии равновесия в жидкой фазе концентрация ионов кадмия(II) была определена фотометрическим методом с помощью известного реагента – ксиленолового оранжевого C₁₁H₃₂N₂O₁₃S [2]. Концентрация ионов металла рассчитана с использованием градуировочного графика, полученные результаты обработаны статистически. Количество сорбированного кадмия определяли по разности содержания металла до и после сорбции.

Таблица 1

Метрологические характеристики сорбционно-фотометрического определения кадмия

Сорбент	pH _{опт}	Ионная сила, μ, моль/л	Сорбционная емкость сорбента, мг/г	Степень сорбции, %	Оптимальный элюент, 0,5М
М1	6	0,8	396	98,6	HClO ₄
М2	7	0,4	398	97,5	HClO ₄
М3	6	0,6	600	93,2	HCl

Отработанные методики были использованы при определении кадмия в печени крупного рогатого скота.

Литература

[1] Алиева Р.А., Абилова У.М., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Изучение сорбции ионов Pd(II) с химически модифицированным синтетическим сорбентом // **Азербайджанский химический журнал**, 2010, № 3. с. 30-33.

[2] Щербов Д.П., Матвеев М.А. Аналитическая химия кадмия. М.: Наука, 1973. 257 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МОНО- И ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОНАТОВ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II)

Г.Ф. Алабдулла¹, В.И. Корнев²

^{1,2} Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия, 426034, г. Ижевск,
ул. Университетская, д. 1
e-mail: ¹ghusoon82@gmail.com, ²nah@uni.udm.ru

В работе представлены результаты спектрофотометрического исследования комплексообразования в системах Co(II)–ЭДТА (H₄Edta) и Co(II)–Ni(II)–аминокислота–ЭДТА при различных мольных соотношениях компонентов. Методом математического моделирования зависимостей оптической плотности от кислотности раствора (кривые A=f(pH)) для различных длин волн в интервале 300–950 нм установлено, что в зависимости от соотношения реагентов и кислотности среды происходит образование комплексов состава [CoAspEdta]⁴⁻ (lgβ=21,21±0,30), [CoGluEdta]⁴⁻ (lgβ=20,23±0,03), [(CoAsp)₂Edta]⁴⁻ (lgβ=36,50±0,06), [(CoGlu)₂Edta]⁴⁻ (lgβ=36,64±0,05), [(CoGlu)Edta(NiGlu)]⁴⁻ (lgβ=34,60±0,18).

Рассчитаны константы равновесия реакций образования найденных комплексов, а также спектры поглощения этих комплексов. Сделано предположение о структуре и моделях гетероядерных разнолигандных комплексонатов кобальта(II) и никеля(II) в присутствии аминокислот.

Установлено, что октаэдрические сферы ионов металлов в гомо- или гетеробиядерных комплексах связаны между собой диаминоэтановым мостиком ЭДТА. Причем комплексон равноценно связывается с каждым ионом металла за счет тридентатной иминодиацетатной группы. В свою очередь, анионы аминокислот донасыщают координационную сферу металлов, образуя два хелатных цикла, один из которых пятичленный, второй – шестичленный (H₂Asp) или семичленный (H₂Glu). Именно различие в размере циклов объясняет повышенную устойчивость с участием в качестве дополнительного лиганда аспарагинат-ионов в сравнении с глутамат-ионами. Показано, что роль природы вторичного лиганда в стабилизации комплексов металлов с ЭДТА незначительна, что подтверждается широким спектром различных лигандов, входящих в состав этих комплексов.

Выявлено, что положение максимумов в спектре поглощения комплекса [(CoX)Edta(NiX)]⁴⁻, где X=Asp²⁻ или X=Glu²⁻, близко к таковым для моноядерных комплексов [CoEdta]²⁻ и [NiEdta]²⁻. Это косвенно указывает на то, что оба катиона связаны с ЭДТА внутрисферно, а не по типу двойной ионной соли M[MEdta], когда один из металлов образует с комплексоном нормальный комплекс с гексадентатной координацией, а второй связан внешнесферно, то есть типа [CoX₂][NiEdta]⁴⁻.

Результаты работы показывают, что при избытке солей металлов CoSO₄ и NiSO₄ по отношению к ЭДТА и только в присутствии дополнительных лигандов (аминокислот) в растворе образуются разнолигандные гомо- и гетеробиядерные комплексы состава [(NiX)Edta(NiX)]⁴⁻, [(CoX)Edta(CoX)]⁴⁻ и [(CoX)Edta(NiX)]⁴⁻. Во всех этих комплексах, ЭДТА выступает как структурообразующий три или бидентатный (по отношению к каждому катиону металла) лиганд, а дальнейшее насыщение катионов происходит за счет вторичных низкодентатных лигандов.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ И КИНЕТИКИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ СОПОЛИМЕРОМ НА ОСНОВЕ ВИНИЛТРИАЗОЛА

Т.А. Бабенко, Л.П. Шаулина

*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия
e-mail: krom_07@mail.ru*

Одним из эффективных способов концентрирования палладия из хлоридных растворов является сорбция с использованием комплексообразующих сорбентов, атомы функциональных групп которых способны образовывать прочные связи с ионами металла. Ранее было установлено, что сорбенты на основе 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) обеспечивают выделение ионов металла из агрессивных, сложных по составу растворов.

Сополимеры на основе ВТ являются как анионообменниками, так и лигандами в твердофазных реакциях. Их реакционная способность обеспечивается, с одной стороны, донорными свойствами атома азота гетероцикла (в четвертом положении), так и активными атомами в составе мономера или сшивающего агента.

Целью работы являлось изучение сорбционных свойств и кинетики сорбции тетрахлоридного комплекса палладия из солянокислых растворов сополимером ВТ с акрилонитрилом и метлен-бис-акриламидом разного диаметра гранул.

Исследование проводили в статическом режиме. Выяснено влияние природы и концентрации кислот на сорбционное извлечение ионов палладия в интервале 1-7М. Проведено исследование состава образующихся твердофазных соединений методами ИК, КР-спектроскопии и элементного анализа.

Значения сорбционной емкости и коэффициентов распределения (табл.) свидетельствуют о возможности использования сополимера для концентрирования ацидокомплекса палладия из разбавленных растворов. Извлечение характеризуется высокой скоростью, время установления равновесия до 20 мин. Регенерирование сополимера проводили солянокислым раствором 3%-ной тиомочевины. Возможно количественное извлечение палладия в присутствии ионов Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} . Ионы Cu^{2+} способны сорбироваться в условиях, выбранных для комплекса палладия.

Диаметр гранул сорбента, мм	СЕ, мг/г	D, см ³ /г
0,4	285	$2,8 \cdot 10^5$
1,2	320	$0,6 \cdot 10^5$

Исследование кинетических закономерностей позволило установить, что кинетика извлечения имеет смешанно-диффузионный характер с доминированием внутридиффузионного механизма при малых концентрациях металла. Изучено влияние температуры на кинетику процесса.

Значения коэффициентов диффузии полученных по методу Бойда и энергии активации из уравнения Аррениуса, сопоставленные с литературными данными, свидетельствуют о диффузии с преобладанием гелевой кинетики.

Сополимер использован в сорбционно-атомно-абсорбционном определении палладия в катализаторах.

ИСПЫТАНИЯ ДНК-СЕНСОРА В ИССЛЕДОВАНИЯХ КАЧЕСТВА ВОДЫЛ.А. Бутусов¹, Ю.А. Николаева¹, В.В. Курилкин¹, И.А. Наговицын^{2,3}, Г.К. Чудинова^{2,4}¹ *Российский университет дружбы народов, Москва*² *Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва*³ *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*⁴ *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва
e-mail: leonid.butusov@ya.ru*

ДНК-сенсоры являются перспективными технологиями для множества областей, успешно применяются преимущественно в медицине.

Успешно изучена возможность применения в экологической экспертизе оптического флуоресцентного ДНК сенсора, сформированного на поверхности монокристаллического кремния [1].

На сенсоре зарегистрирована флуоресценция полярных и неполярных соединений: бензола, фенола, фенолформальдегида, антрацена.

Изменение интегральной интенсивности флуоресценции при концентрациях выше и ниже ПДК ($10^{-3}, 10^{-6}, 10^{-9}$ моль/л) в случае полярных фенола и фенолформальдегида не имеет никакой линейной зависимости, что не дает однозначной интерпретации результатов использования ДНК-сенсоров для анализа подобных соединений.

Изменение интегральной интенсивности в зависимости от концентрации для неполярного бензола дает линейную зависимость, что позволяет как качественно, так и количественно определять бензол в воде.

Антрацен имеет ультра малую растворимость в воде и не дает линейной зависимости флуоресценции от его концентрации в растворе. Более того, интегральная интенсивность флуоресценции антрацена в 3-4 раза сильнее, чем у других исследованных соединений.

Таблица. Интегральная интенсивность флуоресценции образцов на ДНК сенсоре

Концентрация, моль/л	Фенол	Фенолформальдегид	Бензол	Антрацен
10^{-3}	101,6014	255,1737	178,3842	7619,7366
10^{-6}	1566,937	273,4825	180,7167	10011,3961
10^{-9}	627,5836	241,6479	261,008	8396,8348

Литература

[1] Т.Т. Гаджиев, И.А. Наговицын, Г.К. Чудинова «Фотовольтаические и оптические свойства композитных пленок 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и графена» // *Прикладная физика*, 2012, №6, с. 29-33.

РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЛОЁВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ПОР ГРАФИТОВОГО НОСИТЕЛЯ ВНЕДРЕНИЕМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СОЗДАНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ МИКРОПРОТОЧНЫХ РЕАКТОРОВ МЕМБРАННОГО ТИПА

Н.В. Виноградов, В.В. Коробочкин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
e-mail: izjumov.nikolay@rambler.ru*

К приоритетным направлениям развития науки относятся энерго- и ресурсосберегающие технологии, создание и использование новых материалов в промышленности. В связи с этим получение катализаторов микропроточного типа на основе графитовой мембраны является достаточно перспективным. Внедрение таких катализаторов позволит создать реакторы с разделёнными входным и выходным пространством. Особенностью таких реакторов является возможность прямого нагрева реакционной зоны до оптимальной температуры пропусканием электрического тока, а также автоматический контроль температуры измерением внутреннего электросопротивления реактора.

Авторами ведутся эксперименты по изучению каталитических свойств переходных металлов, нанесённых в пористую структуру подложки (представляющую собой графитовые трубки) путём модификации нитратами и другими соединениями этих металлов. Таким образом, удастся достичь максимального использования каталитических свойств металла на единицу массы, что особенно ценно для драгоценных и редких переходных элементов.

Установлено, что катализаторы, работающие по принципу наличия каталитических центров на поверхности носителя и не имеющие каталитических свойств в порах, имеют ограниченное применение в промышленности ввиду слабых каталитических свойств на единицу веса. В качестве модельного исследования каталитических свойств веществ, катализаторы на основе модифицированного переходными металлами графита изучены весьма незначительно. Направленное создание в порах графитового носителя равномерно распределённых каталитических центров по направлению движения газового потока по сквозным порам позволит наиболее эффективно использовать дорогие металлы. При этом общая схема работы катализаторов не изменяется.

На наш взгляд мембранные графитовые реакторы найдут применение не только в промышленном производстве, но и в исследовательской работе по теории катализаторов, а также в теории мембранных нанопроточных и микрокапиллярных реакторов. Разработка катализаторов по планируемой методике значительно удешевит их производство, уменьшит расход металлов на единицу каталитически активной площади. Научная ценность исследования заключается в новом подходе к созданию и применению катализаторов нового типа и разработке новой методики их производства.

Применение реакторов мембранного типа в технологических цепочках переработки продуктов нефтехимии позволит более эффективно использовать сырьевые ресурсы за счёт разделения входных реагентов от конечных продуктов. Обычно это приводит к повышению выхода или степени конверсии по конечному продукту.

Использование предложенных в исследованиях катализаторов в промышленности поможет решению проблем теплообмена в реакторах, и существенно сократит расход металлов-катализаторов, благодаря улучшенному доступу реагентов к каталитическим центрам.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Е.В. Глазунова, П.Г. Гринь, Б.С. Половинкин

*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: polo-sb@yandex.ru*

В настоящей работе исследуются бессвинцовые материалы, обладающие уникальными пиро-, пьезо- и электрооптическими коэффициентами, высокими диэлектрическими свойствами, а также материалы в которых одновременно сосуществуют магнитное и электрическое упорядочение.

Объектами исследования стали твердый раствор (ТР) состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ и Bi_xFeO_3 ($0.88 \leq x \leq 1.20$) полученные с использованием механической активации (в течение 5, 10, 15, 20 минут), а также $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$). Все эти материалы изготавливались методом двухстадийного твердофазного синтеза с последующим спеканием по обычной керамической технологии.

Структура образцов изучена методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3 ($Co_{K\alpha}$ – излучение). Диэлектрические спектры измерены при помощи прецизионного LCR-метра Agilent E4980A. Микроструктуру объектов изучали при помощи цветного лазерного сканирующего 3D микроскопа KEYENCE VK-9700 и электронного микроскопа Hitachi TM1000.

По результатам рентгенофазового анализа ТР системы Bi_xFeO_3 было установлено, что общей тенденцией для всех исследованных композиций является снижение количества примесных фаз ($Bi_{25}FeO_{40}$ и $Bi_2Fe_4O_9$) в механоактивированных объектах. Таким образом, использование метода механоактивации уже на стадии первичного синтеза позволяет существенно (в 1,5 – 2 раза) снизить содержание обеих примесных фаз по сравнению с неактивированными объектами, что немаловажно для разработки мультиферроидных материалов на основе феррита висмута.

В результате исследования керамики состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ выявилась четкая корреляция между зависимостями $\varepsilon/\varepsilon_0(\tau)$ и $\bar{D}(\tau)$, где \bar{D} – средний размер зерна, а τ – время механоактивации. Полученная зависимость $\varepsilon/\varepsilon_0(\tau)$, на которой наблюдается значительное снижение диэлектрических характеристик рассматриваемых объектов, позволяет говорить о нехарактерных применениях их в СВЧ-технике.

Исследования системы $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ рентгенографическим методом в интервале ($0.0 \leq x \leq 1.0$) показало, что в области, близкой к $BaTiO_3$ происходит зарождение псевдокубической фазы в виде кластеров, в интервале $0.100 \leq x \leq 0.225$. В Пск области зависимость микродеформаций, $\Delta d/d(x)$ имеет широкий максимум, свидетельствуя о близости максимумов $\Delta d/d$ соответствующих концентрациям ТР, в которых зарождаются кластеры тетрагональной (Т) и кубической (К) фаз. В области, близкой к $SrTiO_3$, зародыши Пск фазы в кубической матрице, исходя из зависимости $\Delta d/d(x)$, появляются при $x \approx 0.80$. Наблюдаемые эффекты необходимо учитывать при разработке материалов на основе BST-системы.

Выражаем благодарность за помощь в проведении рентгенографического эксперимента н.с. Шилкиной Л.А. и к.ф.м.н. Вербенко И.А.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета, при финансовой поддержке МОН РФ: базовая и проектная части гос. задания (тема № 1927, задание № 3.1246.2014/К, проект № 213.01-2014/012-ВГ).

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫМИ ПОЛИЭФИРОПОЛИОЛАМИ

Я.А. Гречкин¹, В.Г. Евтюгин², А.А. Ханнанов¹, М.П. Кутырева¹, Н.А. Улахович¹

¹Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия

²Междисциплинарный центр «Аналитическая микроскопия» КФУ, Казань, Россия
e-mail: jaroslav.grechkin@gmail.ru

Получение наночастиц на основе соединений железа является перспективным направлением химии наноматериалов, что в первую очередь связано с их уникальными физико-химическими свойствами и возможностью использования в качестве агентов эффекта гипертермии при лечении онкологических заболеваний, в магнитно-резонансной томографии, в составе лекарственных препаратов и т.д.[1]

Методом ультразвукового синтеза был синтезирован ряд композитных наночастиц соединений железа, стабилизированных гиперразветвленными полиэфирополиолами Boltorn H20, Boltorn H30 и Boltorn H40. Морфология соединений Fe₂O₃/H40 и Fe₂O₃/H30 была изучена методами просвечивающей электронной микроскопии и методом анализа траекторий движения наночастиц (Nanoparticle Tracking Analysis) (рис. 1 и рис. 2).

Было установлено, что в составе композита Fe₂O₃/H40 присутствуют индивидуальные наночастицы, имеющие форму призмы и размеры 42±8 нм. Наночастицы передвигаются в растворе хаотически со средней скоростью 2075 нм/с. Наиболее сильный сигнал интенсивности светорассеяния зафиксирован для наночастиц со средним гидродинамическим диаметром 205±20 нм при концентрации композитных наночастиц - 11.05×10⁸ частиц/мл.

В составе композита Fe₂O₃/H30 присутствуют наночастицы двух типов:

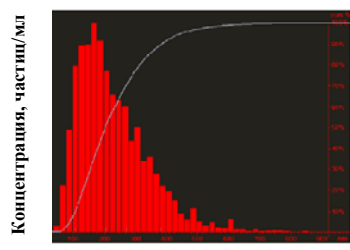
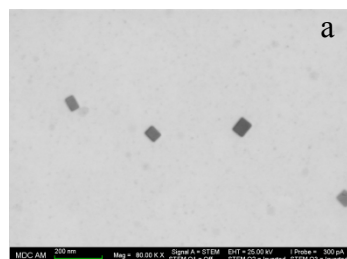


Рис.1. ПЭМ-микрофотография образца композитных наночастиц Fe₂O₃/H40 (а) и зависимость распределения наночастиц в растворе от их концентрации (б).

индивидуальные наночастицы несферической формы малых размеров 40±11 нм и наностержни (длина – до 8 мкм, ширина – 3-5 нм). Наночастицы Fe₂O₃/H30, передвигаются в растворе хаотически со средней скоростью 17608 нм/с. Наиболее сильный сигнал интенсивности

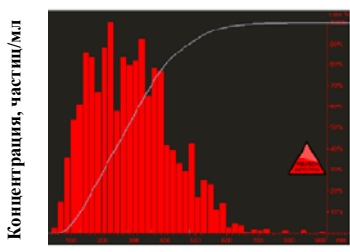
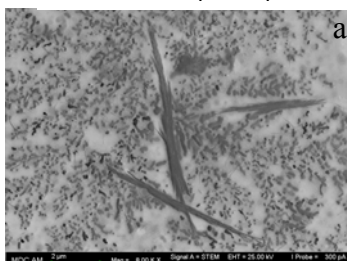


Рис.2. ПЭМ-микрофотография образца композитных наночастиц Fe₂O₃/H30 (а) и зависимость распределения наночастиц в растворе от их концентрации (б).

светорассеяния зафиксирован для наночастиц со средним гидродинамическим диаметром 283±20 нм при концентрации композитных наночастиц 3.86×10⁸ частиц/мл.

Литература

[1] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. *Успехи химии*. 2005, 74, 541-543.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ С КИСЛОТАМИ И ОСНОВАНИЯМИ

Е.С. Гуляева^{1,2}, Е.М. Титова², О.А. Филиппов², Н.В. Белкова²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

e-mail: elenor.kagami@gmail.com

Комплексы переходных металлов на основе 1,3-бис[(ди-трет-бутилфосфино)метил]бензола (PCP) являются эффективными катализаторами различных процессов: реакции гидрирования кетонов с переносом атома водорода, реакции гидроаминирования и полимеризации, и др [1]. Особое место среди них занимают гидридные комплексы иридия, обладающие высокой каталитической активностью при дегидрировании алканов [2]. Однако, возможна необратимая инактивация каталитического комплекса за счет координации субстрата по атому металла, а также при координации малых молекул, таких как N₂, H₂, H₂O, CO, CO₂ [3] (Схема 1). Тем не менее, до настоящего времени практически ничего не известно о взаимодействии кислот и оснований с гидридными комплексами иридия.

Поэтому были синтезированы гидридные комплексы иридия (Схема 1) и исследовано их взаимодействие с различными протодонорами (фторированные спирты, фенолы, NH-кислоты) и основаниями (аминопиридины, гидразин, ацетонитрил) методами ЯМР-, ИК- и УФ-вид- спектроскопии в широком диапазоне температур (298-200 К). Определены термодинамические параметры межмолекулярного взаимодействия.

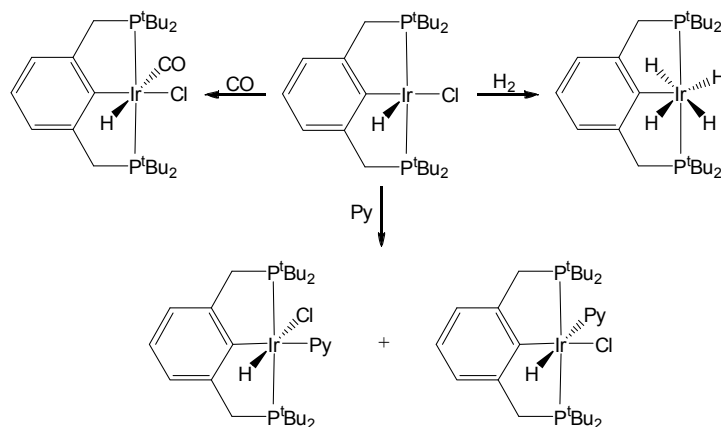


Схема 1

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 14-13-00801).

Литература

- [1] Van der Boom M. E., Milstein D. Cyclometalated phosphine-based pincer complexes: mechanistic insight in catalysis, coordination, and bond activation. *Chemical reviews*. **2003**, 103(5), 1759-1792.
- [2] Gupta M. et al. Catalytic dehydrogenation of cycloalkanes to arenes by a dihydrido iridium PCP pincer complex. *Journal of the American Chemical Society*. **1997**, 119(4), 840-841.
- [3] Lee D. W., Jensen C. M., Morales-Morales D. Reactivity of Iridium PCP Pincer Complexes toward CO and CO₂. Crystal Structures of IrH(κ^2 -O₂COH){C₆H₃-2,6-(CH₂PBu^t)₂}₂ and IrH(C(O)OH){C₆H₃-2,6-(CH₂PBu^t)₂}·H₂O. *Organometallics*. **2003**, 22(23), 4744-4749.

СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКОВОГО КОМПЛЕКСА 2-(2-КАРБЭТОКСИ-3,4-ДИХЛОР-6-ГИДРОКСИФЕНИЛ)БЕНЗОКСАЗОЛА

Е.А. Гусаков^{1,2}, Ю.А. Саяпин^{1,2}, С.А. Николаевский³, Н.И. Макарова¹, И.О. Тупаева¹,
И.В. Дороган¹, А.В. Метелица¹, В.И. Минкин^{1,2}

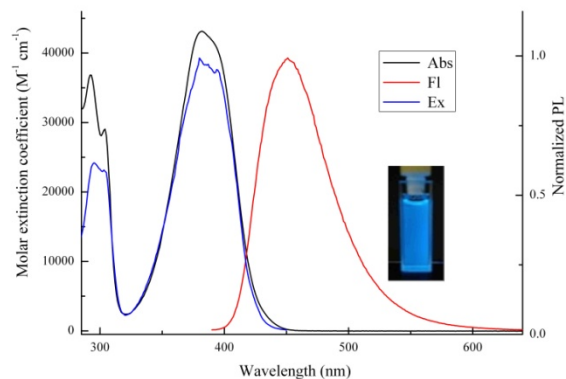
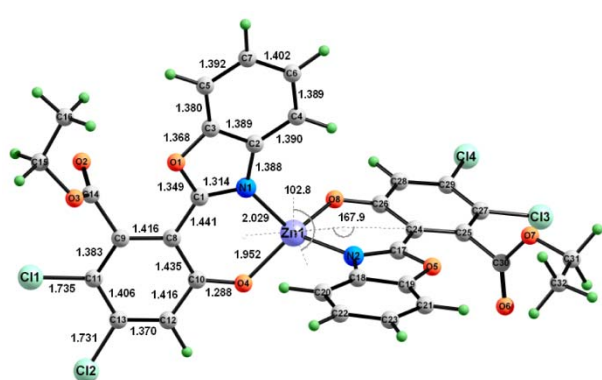
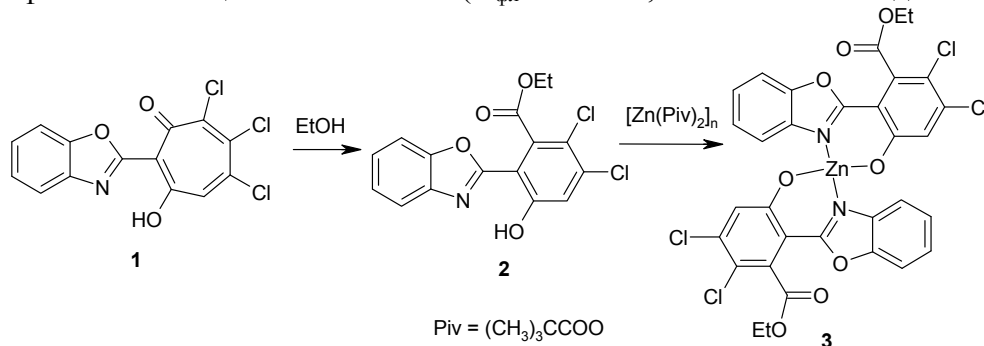
¹НИИ физической и органической химии ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия.

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

e-mail: sayarin@ipoc.rsu.ru

Перспективными материалами для создания излучающего или дырочно-блокирующего слоя в OLED устройствах являются комплексные соединения Zn^{2+} на основе 2-гидроксифенилбензозолов. Ранее нами было установлено, что при взаимодействии 2-метилбензозолов с *o*-хлоранилом образуются производные 2-(бензокса(тия)зол-2-ил)-1,3-трополонов **1**, кипячение в спиртах которых сопровождается изомеризацией трополонового цикла и приводит к образованию замещенных 2-гидроксифенилбензозолов **2**, которые представляют интерес в синтезе металлокомплексных соединений. В результате проведенных исследований нами получен цинковый комплекс 2-(2-карбэтоксигидрокси-3,4-дихлор-6-гидроксифенил)бензозола **3**. Состав и строение цинкового комплекса подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ¹H, ¹³C ЯМР-спектроскопии. Структурные характеристики комплекса определены методами квантовой химии (PBE0/6-311+G(d,p)). По данным УФ спектроскопии комплекс проявляет фотолюминесцентные свойства ($\lambda_{\text{фл}} = 451$ нм, квантовый выход ФЛ $\phi = 0.20$).



Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создания новых материалов», РФФИ (проект № 14-03-00672), гранта для поддержки ведущих научных школ НШ – 274.2014.3.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ РЕДОКС МЕТОДОМ

А.А. Меджидов¹, С.Т. Джафарова¹, П.А. Фатуллаева¹, Б. Ялчин², С. Агаева¹,
М.Г. Аббасов¹, Ч.А. Султанов³

¹*Институт Катализа и Неорганической Химии им.М.Ф.Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан*

²*Мармаринский Университет, Химический факультет, Стамбул, Турция*

³*Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан*

e-mail: ajdarmedjidov@gmail.com

Ранее нами было показано, что восстановление нитратов переходных и непереходных металлов в присутствии этиленгликоля или глицерина приводит к образованию высокодисперсных металлических и металл-оксидных порошков [1].

В данном тезисе доклада сообщается о результатах гидротермального разложения нитратов кобальта, никеля в присутствии этиленгликоля, глицерина, формальдегида, а также смесей нитратов кобальта, никеля и лития в присутствии муравьиной кислоты. Гидротермальный синтез проведен в стальных автоклавах в температурном интервале 180-320⁰С. Типичная методика эксперимента следующая. В стальной автоклав емкостью 80 мл помещали стеклянную пробирку, содержащую 1г. Co(NO₃)₂·6H₂O (или 1г. Ni(NO₃)₂·6H₂O) в смеси 6 мл воды и 6 мл этиленгликоля. Автоклав закрывали и нагревали при температуре 320⁰С в течение 5 часов. После охлаждения реактора, полученную твердую массу отделяли на фильтре, сушили при 60-120⁰С. На второй стадии, полученный твердый продукт, прокачивали при температурах 300⁰С-900⁰С. Промежуточные и конечные продукты реакции исследовали различными физико-химическими методами анализа. В некоторых случаях реакционный раствор упаривали и изучали с помощью ИК- и электронной спектроскопии. Реакция разложения нитратов в присутствии этиленгликоля и глицерина при температурах ниже 220⁰С происходит с образованием оксалатов. При температурах 220-280⁰С наряду с оксалатами в продуктах реакции присутствуют оксиды металлов. При повышении температуры до 320⁰С наблюдается образование только оксидов металлов. Реакция этиленгликоля и глицерина с нитратами металлов при относительно низких температурах (до 150⁰С) происходит с образованием оксалатов и глиоксилатов металлов. В продуктах гидротермального восстановления муравьиной кислотой нитратов кобальта, никеля и лития в соответствии с данными рентгенодифрактометрического анализа наблюдается наличие фаз формиата лития, кобальта и никеля. После прокалки этого образца образуются шпинельная фаза Co₃O₄, оксид никеля NiO, и карбонат лития и фаза LiCoO₂.

Работа была поддержана Научным Фондом SOCAR (Грант № 07 от 15.10.2014), и Scientific Research Projects Unit of Marmara University (Project Number –FEN-A-120514-0152.)

Литература

[1]. И.Г. Мехдиев, А.А. Меджидов, П.А. Фатуллаева и др. // *Журнал неорг. химии*, **2013**, том 58, №8, с.1029-1032.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОДНОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ СОЗДАНИЯ БПК-АНАЛИЗАТОРОВ

А.С. Зайцева¹, Ю.В. Белова¹, В.А. Арляпов¹, В.А. Алферов¹, А.Н. Решетиллов^{1,2}

¹Тульский государственный университет, Тула, Россия

²ИБФМ им. Г.К. Скрыбина РАН, Пуццино, Россия

e-mail: Anyuta_Zaytseva@mail.ru

Биохимическое потребление кислорода (БПК) является важным индикатором загрязненности воды легкоокисляемыми органическими соединениями. Длительность стандартного анализа составляет минимум 5 суток, поэтому разрабатывают экспресс-анализаторы, позволяющие сократить время анализа. В данной работе для создания БПК-биосенсора предлагается использовать дрожжи *D. hansenii* ВКМ У-2482, медиатор ферроцен и одностенные нанотрубки с целью повышения чувствительности определения БПК. Известно, что дрожжи обладают широкой субстратной специфичностью, стабильностью к действию тяжелых металлов, что позволяет использовать в качестве рецепторного элемента в БПК-биосенсоре [1]. Так как прямой перенос с дрожжевой клетки на электрод кинетически затруднен, в данной работе использовали электрокатализатор ферроцен, который переносил электроны с клетки на электрод.

Использование нанотрубок в качестве модификатора электродов позволяет улучшить рабочие характеристики медиаторных сенсоров, за счет увеличения проводимости системы, а следовательно, и аналитического сигнала, поэтому целью данной работы является выявление влияния модификации рабочих электродов одностенными нанотрубками для формирования медиаторных БПК-биосенсоров на основе дрожжей *D. hansenii*.

Электрохимические измерения проводили по двухэлектродной схеме. В качестве рабочего электрода использовали углеродо-пастовый электрод, модифицированный медиатором ферроценом, с иммобилизованными клетками *D. hansenii* (контрольный электрод, КЭ). Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. Все измерения проводились при рабочем потенциале медиатора, в качестве которого использовали ферроцен (250 мВ). Для выявления влияния наноматериала поверхность контрольного электрода покрывали суспензией нанотрубок (опытный электрод, ОЭ). Затем на поверхности рабочего электрода проведена иммобилизация дрожжей.

С используемой модельной системы на основе глюкозо-глутаматной смеси (ГГС) определены аналитические и метрологические характеристики рабочих электродов. Как и предполагалось чувствительность определения БПК при использовании нанотрубок увеличивается, а нижняя граница определения БПК снижается с 3,0 мгО₂/дм³ (ОЭ) до 2,3 мгО₂/дм³ (КЭ). Долговременная стабильность ОЭ составила 26 суток, что уступает результатам КЭ (38 суток), что связано с токсичностью наноматериала, что было подтверждено в ходе биотестирования. Анализ четырех образцов воды различного происхождения показал, что результаты стандартного метода разбавления и биосенсорного с использованием наноматериалов незначимо различаются между собой.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-48-710959 p_a.

Литература

[1] V.A. Arlyapov, N.Yu. Yudina, L.D. Asulyan, S.V. Alferov, V.A. Alferov, A.N. Reshetilov. BOD biosensor based on the yeast *Debaryomyces hansenii* immobilized in poly (vinyl alcohol) modified by N-vinylpyrrolidone. *Enzyme and microbial technology*. **2013**, 53, 257-262.

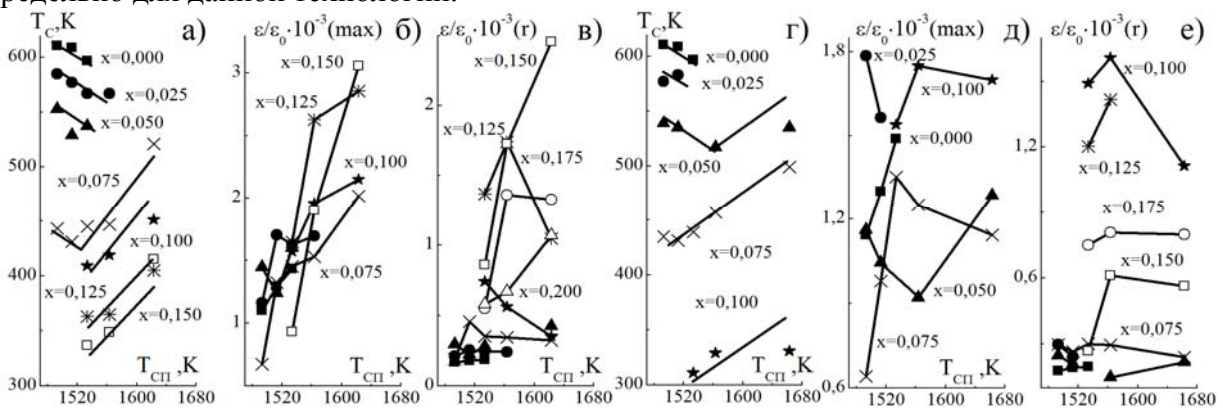
РОЛЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ В ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ $(1-x)\text{NaNbO}_3$ - $x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $(1-x)\text{NaNbO}_3$ - $x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, ПОЛУЧЕННЫХ ТВЕРДОФАЗНЫМ СИНТЕЗОМ

Я.Ю. Зубарев

НИИ Физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия, Стачки 193.

Поскольку существенную роль в формировании физико-химических свойств сегнетоэлектрических материалов на основе ниобатов щелочных и щелочноземельных металлов играет термодинамическая предыстория (условия получения), в настоящей работе рассмотрено влияние технологического параметра – температуры спекания, $T_{\text{СП}}$, на диэлектрические свойства твердых растворов, ТР, бинарных систем, $(1-x)\text{NaNbO}_3$ - $x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (ТРИ) и $(1-x)\text{NaNbO}_3$ - $x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (ТРИИ) ($0,0 \leq x \leq 1,0$), представляющих практический интерес для высокотемпературной электроники.

ТРИ и ТРИИ получали методом твердофазных реакций с промежуточным измельчением и перемешиванием после предварительного смешивания компонентов, что обеспечивало однородность материала по составу и структуре, и далее спекали по обычной керамической технологии. Подбор оптимальной температуры спекания, $T_{\text{СП}}$, осуществляли на серии проб в интервале $T_{\text{СП}}=1490$ - 1670K с экспериментальным шагом 20K , изотермическая выдержка составляла $\tau_{\text{СП}}=2.5$ - 3 часа. Процесс спекания контролировали рентгенографически и определением относительной плотности ($\rho_{\text{отн.}} = (\rho_{\text{изм.}} / \rho_{\text{рентг.}})$, где $\rho_{\text{изм.}}$ - измеренная плотность; $\rho_{\text{рентг.}}$ - рентгеновская плотность), основываясь на моменте прекращения изменения структурных параметров. Для всех ТР $\rho_{\text{отн.}} \sim 0,95$, что предельно для данной технологии.



На рисунке представлены зависимости температуры Кюри, T_{C} , относительной диэлектрической проницаемости, ϵ/ϵ_0 , (при T_{C} - $\epsilon/\epsilon_0(\text{max})$, при комнатной температуре - $\epsilon/\epsilon_0(r)$) от $T_{\text{СП}}$ ТРИ: (а-в), ТРИИ - (г-е). Видно, что в ТРИ вблизи NaNbO_3 ($0,00 \leq x \leq 0,05$) повышение $T_{\text{СП}}$ приводит к практически линейному с одинаковой скоростью снижению T_{C} ; при $x=0,075$ T_{C} также сначала уменьшается с той же скоростью, а в области высоких $T_{\text{СП}}$ – повышается со скоростью, характерной для восходящих зависимостей $T_{\text{C}}(T_{\text{СП}})$ ТР с $x > 0,075$. Изменения ϵ/ϵ_0 немонотонны, а при $0,075$ – экстремальны, что связано со спецификой фазовой диаграммы системы. В ТРИИ картина аналогична описанной с некоторыми особенностями. В докладе подробно обсуждаются механизмы наблюдаемых явлений.

Выражаю благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. проф. Резниченко Л.А.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания: проекты №№1927, 213.01-2014/012-ВГ, 3.1246.2014/К) с использованием оборудования центра коллективного пользования “Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел” НИИ физики ЮФУ.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ni(+2) И Co(+3) С ТРИС(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ В РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

С.В. Зубкевич, В.А. Тускаев, С.Ч. Гагиева

*Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: zubkevich.sergey@gmail.com*

Разработка новых эффективных катализаторов олигомеризации этилена является актуальной задачей современной химии. Известно, что комплексы хрома, стабилизированные скорпионатными лигандами - производными трис-пиразолилметана селективно тримеризуют этилен [1].

В данной работе синтезированы комплексы Ni (**1**) и Co (**2**) с NNN-скорпионатным лигандом - трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном (рисунок 1), состав которых подтвержден ИК спектроскопией и элементным анализом.

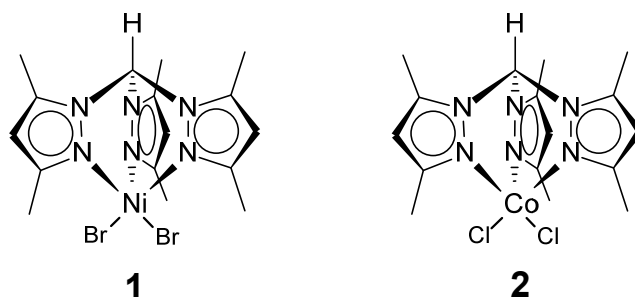


Рисунок 1. Структуры комплексов Ni и Co с трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном

При активации Et_2AlCl (ДЭАХ) или $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ (ЭАСХ) в соотношении переходный металл:Al = 1:75 комплекс **1** олигомеризует этилен с активностью до 3400 TOF, при этом селективность по бутену-1 составляет – 76% (в случае $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$). При активации ДЭАХ терминальных олефинов не зафиксировано. Добавка одного эквивалента трифенилфосфина, который обычно увеличивает активность никелевых катализаторов [2], привела к росту активности и селективности. Так при активации ДЭАХ+ Ph_3P активность выросла до 11200 TOF, а в смеси олигомеров наблюдается 73,5% изобутена. Данный продукт ранее не наблюдался нами на подобных катализаторах. Активация ЭАСХ+ Ph_3P приводит к активности до 8400 TOF и доле бутена-1 - 92,1%. Аналогичный комплекс с кобальтом в тех же условиях не показал активности, как с добавками трифенилфосфина, так и без них.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 16-33-80071 мол_эв_а, № 16-03-00643).

Литература

- [1] J. Zhang, A. Li, T.S.A. Hor, Ethylene trimerisation with [NNN]-heteroscorpionate pyrazolyl Cr(III) catalysts: Effect of ligand structure on activity and selectivity. // *Dalton Transactions*, **2009**, 9327.
- [2] Keim, W. Nickel: an element with wide application in industrial homogeneous catalysis. // *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 235.

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ Mg-Al-Zr СОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОКСИДНОГО СОРБЕНТА ОТНОСИТЕЛЬНО КАТИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

М.А. Рагимли, М.А. Аббасов, Ш.З. Эфендиева, В.Х. Алиева,
Н.Г. Эфендиева, Х.А. Ильясова

*Институт Катализа и Неорганической Химии имени академика М.Нагиева
Национальная Академия Наук Азербайджана
AZ-1143, г. Баку, проспект Г.Джавида-113*

Известно, что неорганические сорбенты на основе гидроксидов металлов (Ti, Zr, Fe и др.), нашедшие широкое применение для извлечения, концентрирования и разделения многих катионов при хранении стареют, что сопровождается снижением их сорбционной ёмкости и механической прочности, лимитируя возможность их использования в конкретных случаях, в частности, при многократном процессе сорбция-регенерация.

Улучшение сорбционных свойств сорбентов, путем внедрения в их основу других металлов с низкими значениями $PP \sim 1 \cdot 10^{-51} - 10^{-54}$, способствует возрастанию механической прочности, а наблюдаемое при этом искажение структуры влечёт за собой появление новых активных центров, с повышением емкости сорбента.

Известно, что гидроксид магния, являясь удобной матрицей для синтеза сорбентов, почти не проявляет сорбционных свойств, хотя при изоморфном замещении части ионов магния в структуре гидроксида ионами других металлов, в частности алюминия, провоцирует резкое возрастание сорбционных свойств. В связи с этим синтез смешанных сорбентов с улучшенными характеристиками на основе гидроксидов магния и алюминия с внедрением других металлов остается актуальной задачей.

Цель нашей работы - синтез и исследование сорбционных свойств совместно-осажденных гидроксидов магния и алюминия с некоторой добавкой циркония проводили путем одновременного сливания в пятикратный объём воды. 1 н. водных растворов соответствующих хлоридов (в соотношении 100%:90%:26%) и осадителя - 1н. раствора гидроксида натрия со скоростью 3-4 мл в минуту. Полученный раствор интенсивно перемешивался магнитной мешалкой при $T=70^{\circ}\text{C}$. Полнота осаждения гидроксидов достигалась при $pH=9,7-10$. Отфильтрованный осадок-гель промывали от мешающих анионов. Гранулирование материала, после формования и сушки на воздухе, проводили в печи при 150°C . Размер полученных частиц 2-3 мм. Измельчаемость синтезированного сорбента $\sim 1\%$, а истираемость 0,2%, сорбент устойчив к реакционным средам (NaOH, HCl, NaCl). Данные тестовых испытаний сорбционного поведения Mg-Al-Zr-сорбента относительно катионов цветных металлов при $T=20^{\circ}\text{C}$ и $t_{\text{равн}}=4\text{ч}$. представлены в таблице:

Сорбция катионов переходных металлов (Co, Cu, Ni) на магний-алюминий-циркониевом сорбенте

	Ионы	Масса сорбента, г	Объем раствора, мл	Исходная конц. ионов мг-экв/мл	Рав. конц. ионов, мг-экв/мл	Сорбция	
						мг-экв/г	мг/г
1	Cu^{2+}	0,30	30	0,1105	0,078	3,23	94
2	Co^{2+}	0,30	30	0,0915	0,075	2,15	62,3
3	Ni^{2+}	0,30	30	0,085	0,067	1,18	57,6

ИЗУЧЕНИЕ МАЛОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОКСОВАНАДИЯ(IV) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХЮ.А. Квятковская¹, Н.В. Щеглова¹, Т.В. Попова²¹Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия²Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия
e-mail: ecoalit@marsu.ru

Интерес к комплексным соединениям оксованадия(IV) обусловлен возможностями синтеза сложных магнитоактивных соединений, моделирования биосистем и изучения механизмов биохимических процессов. Координационные полиядерные соединения, полученные сочетанием ионов оксованадия(IV) с атомами металлов различной природы, связанные мостиковыми органическими лигандами класса моно- и поликарбоновых кислот, являются перспективными прекурсорами для получения дисперсных и пленочных оксидных материалов и сверхпроводников [1-3].

Спектрофотометрическое исследование реакции комплексообразования оксованадия(IV) с малоновой кислотой в водных растворах показало, что наличие в растворе дикарбоновой кислоты (H_2X) приводит к расщеплению синглетной полосы поглощения аквакоординированного оксованадия(IV) с образованием дуплетного электронного спектра с максимумами при 585 и 800 нм. Варьированием кислотности среды установлено, что процессы хелатирования оксованадия(IV) в растворах малоновой кислоты происходят при в сильнокислых средах ($\Delta pH=1,2-3,2$) с образованием моно- и бис-малонатных хелатов, состав которых подтвержден сериями насыщения и методом изомольных серий. Рассчитанные величины логарифмов констант устойчивости для монопротонированных и депротонированных моно- и бис-малонатных комплексов оксованадия(IV) составов $[VO(HX)]^+$, $[VOX]^0$, $[VO(HX)X]^-$ и $[VOX_2]^{2-}$ составляют 3,46; 6,05; 10,25 и 12,77 соответственно. Установлено также, что выдерживание растворов в течение нескольких недель обеспечивает расширение оптимальной для существования комплексов кислотности среды в условиях конкурирующих гидролитических процессов. В растворах системы $VO^{2+}:H_2X=1:1$ интервал pH хелатирования изменяется от 3,2-3,8 до 3,2-5,2, а в системе $VO^{2+}:H_2X=1:2$ диапазон кислотности растворов увеличивается еще более значительно: от 3,2-5,0 до 3,2-7,0. В более щелочных средах происходит конкурентное замещение молекул воды и анионов малоновой кислоты в координационной сфере оксованадия(IV) гидроксогруппами с последовательным образованием смешаннолигандных комплексных ионов $[VO(OH)X]^-$ и $[VO(OH)X_2]^{3-}$, для которых величины $\lg\beta$ составляют 14,36 и 18,78 соответственно, и полигидроксованадатов(IV).

Литература

- [1] Т.В. Попова, Н.В. Щеглова, В.А. Киселева. Катионы оксованадия(IV) в реакциях гетерометаллического и разнолигандного комплексообразования. *Известия РАН. Серия химическая*. **2015**, 8, 1857-1865.
- [2] Е.С. Бажина, М.Е. Никифорова, Г.Г. Александров, В.В. Минин, Н.Н. Ефимов, А.А. Сидоров, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. 3D-Координационные полимеры с ванадильными фрагментами и ионами щелочноземельных металлов. *Известия РАН. Серия химическая*. **2011**, 5, 779-784.
- [3] Е.С. Бажина, М.Е. Никифорова, Г.Г. Александров, Н.Н. Ефимов, М.А. Кискин, Е.А. Уголкина, В.В. Минин, А.А. Сидоров, В.М. Новоторцев, И.Л. Еременко. Необычное строение нового диметилмалонатного координационного полимера с атомами стронция и VO^{2+} фрагментами. *Известия РАН. Серия химическая*. **2012**, 7, 1412-1415.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ФЕРРИТА МАРГАНЦА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

К.В. Козлов, И.Г. Горичев, С.А. Муравьева

Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия
e-mail: atomadsorbtionp@mail.ru

С целью поиска оптимальных режимов растворения марганцевых конкреций в серной кислоте проводилось исследование на синтетическом препарате $MnFe_2O_4$, полученном при $T = 1200^\circ C$ в инертной атмосфере. Кинетика растворения изучалась в термостатируемом реакторе при постоянном перемешивании (500 об./мин); использовались концентрации H_2SO_4 от 2.52 до 18 моль/л. Концентрация ионов Mn^{2+} определялась спектрофотометрически путем окисления до перманганат-иона персульфатом аммония, концентрация ионов Fe^{3+} – с помощью о-фенантролина.

Экспериментальные результаты представлены на рисунке 1.

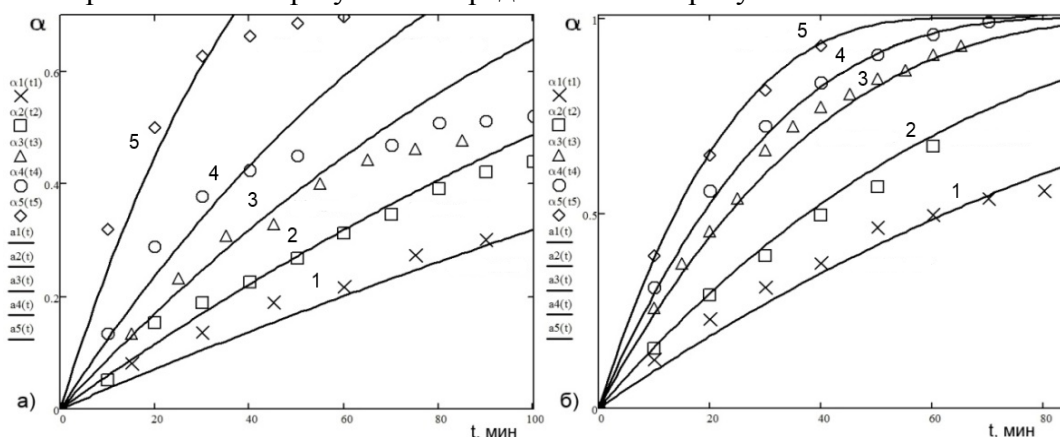


Рис. 1. Зависимость доли растворенного марганца и железа в серной кислоте от времени: а) марганец; б) железо. Точки – экспериментальные данные, линии – модельные кривые $\alpha-t$ (модель сжимающейся сферы). Концентрация H_2SO_4 : 1 – 2.52 моль/л, 2 – 5.23 моль/л, 3 – 7.15 моль/л, 4 – 10.05 моль/л, 5 – 18 моль/л.

Для расчета кинетических параметров использовали уравнение гетерогенной кинетики: $\alpha = 1 - (1 - W \cdot t)^3$ (уравнение сжимающейся сферы). Рассчитав удельную скорость растворения мы можем найти ее зависимость от концентрации.

Зависимость логарифма скорости выхода ионов марганца из твердой фазы феррита марганца от концентрации серной кислоты:

$$\log W = -3.387 + 1.04 \cdot \log(C(H_2SO_4))$$

Зависимость логарифма скорости выхода ионов железа из твердой фазы феррита марганца от концентрации серной кислоты:

$$\log W = -2.794 + 0.802 \cdot \log(C(H_2SO_4))$$

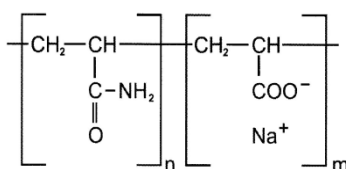
В результате проведенных экспериментов установлено, что ионы Fe^{3+} выходят в раствор быстрее ионов Mn^{2+} , что приводит к обогащению ионами марганца поверхностного состава $MnFe_2O_4$.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ГИДРОГЕЛЕМ

В.А. Козлова

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
e-mail: viktorija29-05@mail.ru*

Разработка комбинированных методов анализа различных объектов в настоящее время остается актуальной научной проблемой. Для многих современных инструментальных многокомпонентных методов стадия пробоподготовки, включающая концентрирование определяемых элементов на твердой фазе, является определяющей. Нами предложено в качестве твердой фазы использовать сильнонабухающие сетчатые полимеры – гидрогели [1, 2], которые оказались не только эффективными сорбентами, но и интересными с точки зрения координационной химии полилигандами. Гидрогели на 1 г массы поглощают и удерживают в набухшем состоянии около литра воды и растворенных в ней веществ. Определено, что при испарении воды объем гидрогелей приближается к исходному и все вещества удерживаются в нем. Раньше изучено комплексообразование отдельных переходных элементов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и получены их спектры. При сорбции же нескольких, например двух различных, парамагнитных ионов в совместном присутствии гидрогелем обнаружено усложнение спектра и резкое изменение его вида из-за нарушения симметрии лигандного окружения вблизи высокоспиновых ионов. В настоящий момент не существует достоверного механизма сорбции элементов гидрогелями. Поэтому цель работы – изучение способа координирования ионов металлов функциональными группами гидрогелей от условий сорбции и сочетания ионов парамагнитных металлов. Использовали гидрогель – анионный полиэлектролит сополимер полиакриламид/акриловая кислота с $n \geq m$:



Сорбцию проводили в статическом режиме при различной кислотности в следующих модельных смесях: Cu(II) и Mn(II) или VO(IV); Mn(II) и Fe(III, II); Re(VI) и Gd(III).

Автор выражает благодарность г.н.с. д.х.н. ЦКП ИОНХ РАН Минину В.В. за помощь в исследовании комплексообразующих свойств гидрогелей.

Литература

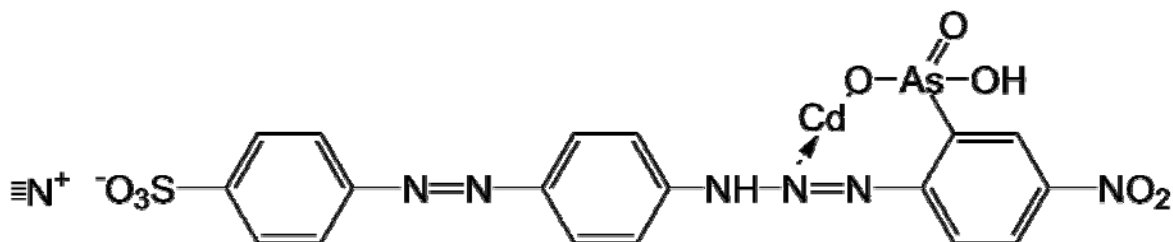
- [1] Я.И. Щербакова, Н.Н. Ефимов, А.В. Михайлова, С.Б. Саввин, В.В. Минин. Особенности комплексообразования переходных металлов с гидрогелями. *ЖНХ*. **2013**, 7, 936-939.
- [2] С.Б. Саввин, В.В. Минин, А.В. Михайлова, Я.И. Щербакова. Особенности комплексообразования меди(II) гидрогелем. I Всероссийская конференция "Успехи синтеза и комплексообразования". **2011**, 265.
http://conferencerudn.com/wp-content/uploads/2013/04/RUDN_2011.pdf

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АЗОСОЕДИНЕНИЯ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

И.И. Кузьмин, Я.И. Симакина, А.В. Михайлова

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии имени
В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ), Москва, Российская Федерация
e-mail: mclaren.ilya@gmail.com

Азосоединения разных химических классов широко используются в качестве органических аналитических реагентов для спектрофотометрического и визуального (тест-методы) определения тяжелых металлов в различных объектах. Количественное определение химических элементов основано на образовании окрашенного комплексного соединения, чаще всего циклического, между ионом определяемого элемента и соответствующей ионной формой реагента. Органические реагенты, содержащие в своем составе арсоногруппу, представляют значительный интерес в аналитической химии. Они имеют разнообразное аналитическое назначение и применяются, в частности, для экстракции и сорбции в спектрофотометрическом анализе. Например, арсеназо III, арсазен, сульфарсазен и др., и относятся к высокочувствительным и высокоизбирательным реагентам. Они образуют прочные комплексы в сильноокислых средах. Механизм реакции с элементами, предположительно, сводится к образованию комплексных соединений с участием арсоно- и азогрупп:



При этом происходит резкое изменение окраски раствора, например для арсазена от желтой к красной, для арсеназо III от розовой к зеленой. Эти реагенты нашли большое практическое применение для спектрофотометрического определения многих элементов [1]. В настоящее время установлено, что при иммобилизации реагентов на твердую фазу наблюдается резкое изменение спектральных свойств, а именно увеличение интенсивности спектра поглощения при длине волны, соответствующей максимуму поглощения комплекса. На схеме группа $\equiv N^+$ принадлежит сополимеру метилмета(этил)акрилата и четвертичной соли диметиламиноэтилметакрилата.

Иммобилизация на полимере позволяет максимально закрепить одну форму реагента в отличие от раствора, дает возможность работать в динамическом режиме (концентрировать определяемый элемент), а также предложить ряд современных методов определения (спектроскопии отражении, РФА-, ЭПР-спектроскопии и лазерной масс-спектрометрии), а также использовать для внелабораторного анализа.

Работа поддержана РФФИ (грант №16-33-01114 мол-а).

Литература

[1] А.В. Михайлова и др. Комплексообразование гадолиния(III) с модифицированными полимерами по данным ЭПР. *Журнал неорганической химии*. 2014, 12, 1731-1736.

КОМПЛЕКСЫ МЕДЬ(II)-СОДЕРЖАЩИХ ФЕНИЛСИЛ- И ГЕРМСЕСКВИОКСАНОВ С АЗОТНЫМИ ЛИГАНДАМИА.Н. Кулакова¹, В.Н. Хрусталева^{1,2}, Я.В. Зубавичус³, А.А. Корлюков¹, А.Н. Биляченко^{1,2}¹ ИИЭОС РАН, Москва, Россия² Российский университет дружбы народов, Москва, Россия³ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
e-mail: alenkulakova@gmail.com

Широко известно, что металл-содержащие соединения на основе силоксановых лигандов обладают способностью к формированию соединений с полиэдрической (каркасной) структурой [1]. При этом возможности управления геометрией таких соединений за счет взаимодействия с дополнительными лигандами остаются практически не изученными.

В качестве объекта исследования нами были выбраны силсесквиоксаны, содержащие ионы меди(II). Были изучены реакции самосборки каркасных соединений в присутствии ряда азот-содержащих лигандов. Было установлено, что, в зависимости от соотношения реагентов и выбора реакционной среды, образуются продукты необычной молекулярной архитектуры, содержащие от 4 до 11 ионов меди (рис. 1).

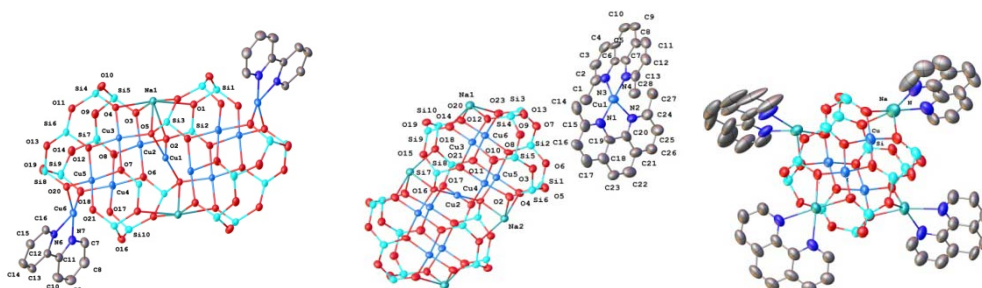


Рис. 1. Примеры комплексов медьфенилсилсесквиоксанов: с 2,2'-бипиридилем (слева), неocupроином (в центре), 1,10-фенантролином (справа)

При этом было отмечено, что доминирующим структурным типом возникающих соединений является гексаэдрное соединение сэндвичевой структуры. В самое последнее время наша группа начала исследования подходов к синтезу неизвестных ранее медьсодержащих гермсесквиоксанов. Результаты свидетельствуют о воспроизводимости наблюдения, сделанного для силоксановых аналогов, – первые представители каркасных медьгермсесквиоксанов также принадлежат к гексаэдрному семейству (рис. 2).

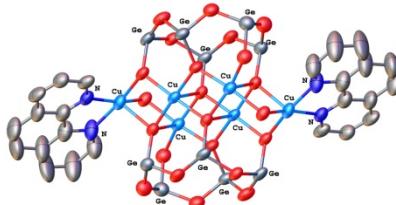


Рис. 2. Комплекс медьфенилгермсесквиоксана с 1,10-фенантролином

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (14-03-00713, 16-03-00609).

Литература

[1] М. М. Levitsky, А. N. Bilyachenko. *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 306, 235-269.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕФАЛОСПОРИНОВЫХ «МЕТАЛЛОАНТИБИОТИКОВ»

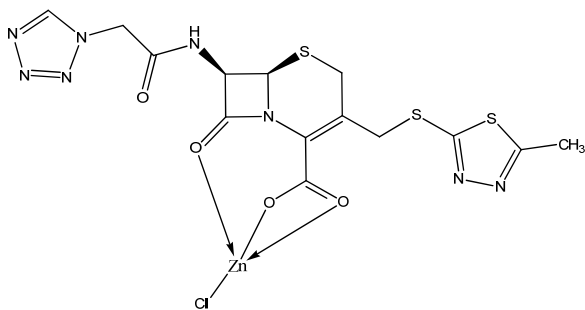
М.Н. Маякова, В.Г. Алексеев

Тверской государственный университет, Тверь, Россия
e-mail: mayakova_mn@mail.ru

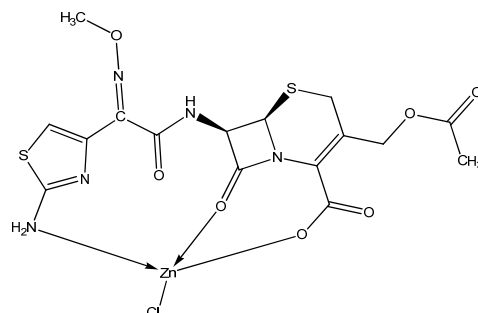
Современные статистические данные говорят об увеличении количества штаммов микроорганизмов, резистентных к антимикробным препаратам, в том числе и к широко применяемым антибиотикам цефалоспориновой группы. Новым направлением в получении антибиотиков, устойчивых к действию бета-лактамаз, является синтез так называемых «металлоантибиотиков» - комплексных соединений анионов антибиотиков с катионами металлов. Введение многих металлов повышает не только противомикробную функцию, но и увеличивает токсичность препарата. Важное практическое значение в этом отношении имеют соединения цинка, которые превосходят по активности другие металлы, обладают низкой цитотоксичностью, при введении в избытке он не кумулируется, а выводится из организма.

Получены и исследованы твердые цинковые комплексы бета-лактамных антибиотиков цефазолина и цефотаксима. Состав комплексов: $[ZnClCzl] \cdot H_2O$ и $[ZnClCxm] \cdot 2H_2O$, где Czl- и Cxm- - анионы цефазолина и цефотаксима, соответственно.

Содержание воды и характер ее связывания были определены методом синхронного термического анализа на приборе Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Элементный анализ на содержание основных неметаллов был проведен на приборе Perkin Elmer 2400 Series II. Содержание цинка определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе GBC Savant AA в пламени N₂O/ацетилен при длине волны 213.90 нм. Антимикробная активность полученных комплексов определялась методом диффузии в агар-агар на среде Muller-Hinton в соответствии с методиками, рекомендованными NCCLS. ИК спектры записаны на Фурье ИК спектрофотометре Equinox 55 (Brucker) в диапазоне 4000–400 см⁻¹ для образцов в виде таблеток с КВг. Компьютерное моделирование проведено в программе ChemBioOffice Ultra v.12.0.2 с подключенной программой MORAC 2009. Оптимальную структуру находили путем минимизации энергии системы последовательно методами молекулярной динамики, молекулярной механики (в силовом поле MMFF94) и квантовой механики (полуэмпирический метод PM6).



Предполагаемая структурная формула
комплекса ZnClCzl



Предполагаемая структурная формула
комплекса ZnClCxm

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ СО СПИН-ПЕРЕМЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

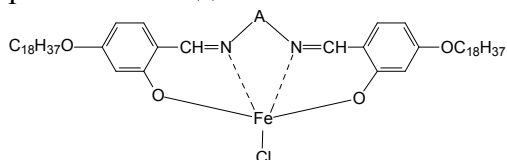
Е.О. Милордова, О.А. Туранова, Т.А. Иванова, Е.Н. Фролова, И.В. Овчинников

ФГБУН Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
КазНЦ РАН, Казань, Россия
e-mail: helen.eos@yandex.ru

Синтез полифункциональных координационных соединений, сочетающих жидкокристаллические и спин-переменные свойства, систем с высокой чувствительностью структурных, магнитных и оптических свойств к внешним воздействиям (температура, давление, электрическое и магнитное поле), является актуальным при создании перспективных материалов для записи и хранения информации на молекулярном уровне. В последние десятилетия ряды соединений со спин-переменными свойствами активно пополняются координационными соединениями Fe(III) с полидентатными основаниями Шиффа.

Спиновое состояние ионов Fe(III) зависит как от особенностей химического и структурного строения комплексов, так и от характера межмолекулярных взаимодействий. Расширение класса мезогенных спин-переменных систем позволит установить взаимосвязь молекулярного дизайна, спин-переменных и жидкокристаллических свойств для целенаправленного синтеза соединений с заранее заданными свойствами.

В данной работе впервые получены полидентатные N,O-донорные основания Шиффа с длинными алкоксизаменителями (для придания лигандам жидкокристаллических свойств) и координационные соединения Fe(III) на их основе. Соединения идентифицированы методами элементного анализа, ЯМР, ИК-спектроскопии. Магнитные свойства исследованы с помощью ЭПР спектроскопии, жидкокристаллические свойства методом политермической микроскопии. Большинство комплексных соединений демонстрируют смектический мезоморфизм. Обсуждается влияние структуры синтезированных соединений на их жидкокристаллические свойства. Все полученные комплексы находятся в высокоспиновом состоянии. Наличие в молекулах комплексов лабильного атома хлора, который может быть заменен N-монодентатными или N,N-бидентатными мостиковыми лигандами, позволяет использовать их в качестве прекурсоров в синтезе спин-переменных соединений.



№	A	ТФП (°С)
1	-CH ₂ -CH ₂ -	Cr 135 I
2	-(CH ₂) ₃ -	Cr 94 S 139 I
3	-(CH ₂) ₆ -	Cr ₁ 106 Cr ₂ 140 S 192 I
4	-(CH ₂) ₃ -NH-(CH ₂) ₃ -	Cr ₁ 156 Cr ₂ 180 S 186 I
5	1,2-C ₆ H ₄ -	Cr ₁ 110 Cr ₂ 137 S 160 I

ТФП – температуры фазовых переходов, Cr – кристаллическая фаза, S- смектическая фаза, I- изотропная фаза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президиума РАН № 1.32П.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Fe(III) С ТЕТРАДЕНТАТНЫМ ОСНОВАНИЕМ ШИФФА И ПИРАЗИНОМ

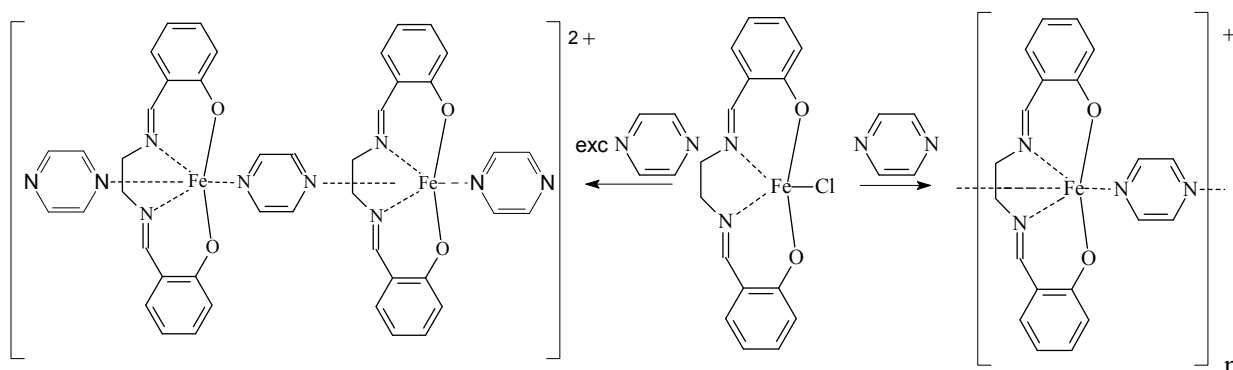
Е.О. Милордова¹, О.А. Туранова¹, Т.А. Иванова¹, И.Ф. Гильмутдинов², И.В. Овчинников¹

¹ФГБУН Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
КазНЦ РАН, Казань, Россия

²ФГАОУ ВПО Казанский (приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
e-mail: helen.eos@yandex.ru

Комплексы Fe(III) с тетрадентатным основанием Шиффа интересны тем, что при вариации их химического состава могут быть получены соединения с разнообразными перспективными для практических применений магнитными свойствами: спин-переменными, антиферромагнитными и ферромагнитными. Синтез таких соединений возможен как путем использования бидентатных мостиковых лигандов для создания каналов обмена между парамагнитными ионами, так и обеспечением высокой кооперативности межмолекулярных взаимодействий за счет водородных и/или π - π связей.

В данной работе получено два полиядерных координационных соединения Fe(III) с N_2O_2 - тетрадентатным основанием Шиффа и пиразином, в качестве бидентатного мостикового лиганда, обладающими различными магнитными свойствами. В качестве противоиона использовали BPh_4^- . Реакцию проводили нагреванием исходных реагентов в различных пропорциях в среде этанола.



Полученные соединения исследованы методами элементного анализа, магнитной восприимчивости и ЭПР спектроскопии. Показано, что проведение реакции в эквимольном соотношении реагентов приводит к кристаллизации линейноцепочечного полимера с антиферромагнитными свойствами. Продукт, полученный из реакционной смеси с избытком пиразина (при соотношении прекурсор: пиразин 1:2 и 1:5) в тех же условиях, представляет собой биядерные комплексы, проявляющие слабый ферромагнетизм при температурах ниже 10К.

Таким образом, изменяя соотношение реагентов, возможно управление формированием полиядерных структур и, тем самым, магнитными свойствами получаемых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президиума РАН № 1.32П. Температурные зависимости намагниченности были измерены на оборудовании ФЦКП Казанского федерального университета при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ MnS – TbF₃ ПРИ СУБСОЛИДУСНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Л.Н. Мони́на, Д.А. Рябоволова

*Тюменский государственный университет, 625003 Тюмень, ул. Семакова, 10
e-mail: monina83@yandex.ru*

Литературных данных о характере фазовых равновесий в системе MnS – TbF₃, образовании сложных фторсульфидов не обнаружено. Ранее получены предварительные экспериментальные данные о характере взаимодействия при субсолидусных температурах в системах MnS – LnF₃ (Ln = La, Ce, Gd [1]). Тербий относится к тяжёлым редкоземельным элементам и находится в 3 тетраде ряда лантаноидов, поэтому ожидается смена характера фазовых равновесий.

В системе MnS – TbF₃ синтезированы образцы, содержащие 99, 98, 66.6(6), 50, 33.3(3), 20, 1, 2 мол. % TbF₃. По данным рентгенофазового анализа во всех образцах идентифицированы рефлексы MnS и TbF₃. При микроструктурном анализе образцов, содержащих 66.6(6), 50, 33.3(3), 20 мол. % TbF₃ и охлажденных из расплава, обнаруживается разделение образца на 2 части. Разделение обусловлено низким сродством компонентов, различием физико-химических характеристик ($\Delta\rho \approx 4 \text{ г/см}^3$). Полного расслоения сплава на 2 компонента не происходит, что подтверждается данными МСА. На рис. 1 представлены фотографии микроструктуры образца состава 2MnS : 1TbF₃. Часть образца, богатая MnS близка к эвтектическому составу (рис. 1 а), а в части богатой TbF₃ кристаллы MnS образуют дендритный скелет (рис. 1 б).

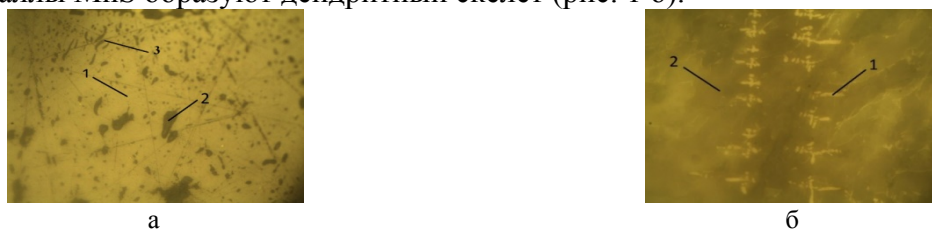


Рис. 1. Фотографии микроструктуры образца, содержащего 66.6(6)MnS-33.3(3) TbF₃ мол.%. Присутствуют фазы: 1-MnS, 2-TbF₃, 3-эвтектика между MnS и TbF₃

На основе исходных компонентов областей гомогенности не обнаружено, по данным МСА образцы составов 1 и 99 мол. % MnS двухфазны.

Исследованы образцы, содержащие 66.6(6), 50, 33.3(3) мол. % TbF₃ и отожженные при 1170 К в течение 1500 ч. По данным рентгенофазового анализа изменений фазового состава не произошло.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания №2014/228 НИР №996.

Литература

- [1] Monina L.N., Koroleva M.N. High-temperature study of the system MnS – GdF₃ / L.N. Monina, // International Symposium on inorganic Fluorides: Chemistry and Technology: Tomsk, 2-6 June. 2014. P. 80.
- [2] Мони́на Л.Н., Абрамова М.А., Митрясова А.С. Исследование системы MnS – ErF₃ при субсолидусных температурах // Всероссийская конференция "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах", г. Воронеж, 10-13 ноября 2015 г. С.372.

**РАЗРАБОТКА ПЕРВИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА НА
ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ЛИТИЙ-ФТОРУГЛЕРОД**

М.В. Негородов, К.С. Огибина, Д.В. Шишов, И.А. Пуцылов

*Национальный Исследовательский Университет МЭИ
111250, Россия, г. Москва, Красноказарменная улица, дом 14
e-mail: mnegorodov@mail.ru*

С момента появления первых химических источников тока (далее ХИТ) прошло уже больше 200 лет, а интерес к ним только растет – появляются не только модификации уже известных систем, но и принципиально новые решения. Несмотря на многообразие ХИТ на рынке, стоит обратить внимание именно на литиевые источники тока. Обладая лучшими показателями удельной мощности и энергии, а также другими энергетическими характеристиками, первичные литиевые системы по праву занимают лидирующую позицию. Именно модификации литиевого ХИТ и посвящена данная работа, предлагаемый первичный источник тока обладает высокими энергетическими параметрами и ресурсом, а также простотой, надежностью в эксплуатации и производстве.

В экспериментальной части работы проведены испытания твердополимерного электролита, представляющего собой бинарную систему LiClO_4 — модифицированный полисульфон. Варьируя массовое содержание соли, было установлено, что оптимальное значение концентрации составляет 17 %. При этом электропроводность разработанного ТПЭ составила $5 \cdot 10^{-3}$ См/см, а поляризация литиевого электрода при плотности тока 1 mA/cm^2 не превышала 10 мВ.

В качестве активного вещества для положительного электрода использовали фторированную фуллереновую сажу, электропроводной добавкой служила ацетиленовая сажа. В ходе работы была установлена взаимосвязь между природой компонентов, способом изготовления, структурой и электрохимическими характеристиками твердофазного катода. Поляризационные и разрядные характеристики электродов снимали до конечного потенциала в 2 В. Плотность тока при разряде варьировали в диапазоне от крейсерских режимов $0,015 \text{ mA/cm}^2$ до форсированных в $0,1 \text{ mA/cm}^2$. Тестирование разработанного электрода, которое проводили в трехэлектродной пропиленовой ячейке, показало преимущество катода на базе фторированной фуллереновой сажи по отношению к катоду на основе фторированного углерода ИТГ-124. Выяснено, что исследуемый электрод имеет гораздо более положительный стационарный и среднеразрядный потенциал, а также обладает существенным преимуществом по удельной емкости, энергии и мощности по сравнению со своим аналогом с традиционным фторуглеродным активным веществом. Катод на базе фторированной фуллереновой сажи при разрядной плотности тока $0,015 \text{ mA/cm}^2$ выдал величину удельной емкости $1185 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ против $850 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ для катода на базе ИТГ-124.

Испытания разработанного электролита в макетах литий-фторуглеродных источников тока обнаружили его высокую надежность и стабильность, а также химическую инертность по отношению к таким материалам положительного электрода, как, например, фторированная фуллереновая сажа. Разработанный макет элемента отличается от традиционных первичных химических источников тока высокой удельной энергией $586 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ и высокой удельной емкостью $189 \text{ A} \cdot \text{ч/кг}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов СП-1098.2015.1.

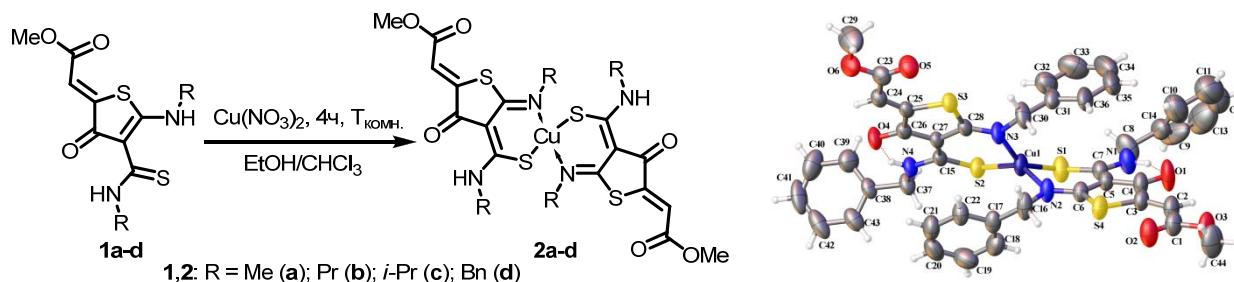
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ 5-(АЛКИЛАМИНО)-4-(АЛКИЛКАРБАМОТИОИЛ)-3-ОКСОТИЕН-2(3*H*)-ИЛИДЕНОВЫХ СИСТЕМ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА

К.Л. Обыденнов, Л.А. Хамидуллина, Ю.Ю. Моржерин

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
e-mail: k.l.obydenov@urfu.ru

Интерес к изучению координации N,S-лигандов с ионами меди продиктован как каталитическими свойствами образующихся комплексов [1], так и распространенностью таких систем в ферментах, участвующих в циклах окисления и восстановления, таких как азурин, пластоцианин, стелла-цианин, нитрит редуктаза, лакказа [2].

Для исследования комплексообразующих свойств (*Z*)-метил-2-(5-(алкиламино)-4-(алкилкарбамотиоил)-3-оксотиаен-2(3*H*)-илиден)ацетатов **1a-d** в растворах использовали спектрофотометрический метод анализа. Доказательством образования металлокомплексов с ионами Cu²⁺ может служить появление изобестических точек в области 305–315 нм и дополнительной полосы поглощения комплекса со значительно меньшим коэффициентом экстинкции в области 600–700 нм. Состав **2a-d** в растворе был установлен методами молярных отношений и изомолярных серий. Показано образование комплексов состава Cu²⁺ : L = 1 : 2.



По данным РСА соединения **1d** металлоцикл является непланарным, имеющим «псевдозаслоненную» конформацию, в которой атом меди отклоняется от усредненной плоскости атомов S1–N2–C6–C5–C7 и C15–C23–C27–N3–S2 на расстояния 0.697 и 0.548 Å соответственно. Ближайшая координация центрального иона является искаженным тетраэдром. Из-за сильного π -сопряжения в металлоцикле длина связи 2*p*-атомов имеет магнитуду, среднюю между тиеноаминной и меркаптоенаминной формами, и определить точную таутомерную форму не представляется возможным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-33-00560 мол_а).

Литература

- [1] Z. Mirjafary, L. Ahmadi, M. Moradi, H. Saeidian. A copper(II)-thioamide combination as a robust heterogeneous catalytic system for green synthesis of 1,4-disubstituted-1,2,3-triazoles under click conditions. *Royal Society Chemistry Advances*. **2015**, 5, 78038-78046
- [2] A. M. Nersissian, E. L. Shipp. Blue copper-binding domains. *Advances in Protein Chemistry*. **2002**, 60, 271 – 340.

МЕТИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЕ МЕДЬСИЛСЕСКВИОКСАНЫ. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, СТРУКТУРЫ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

А.А. Петров¹, В.Н. Хрусталева^{1,2}, Я.В. Зубавичус³, А.А. Корлюков¹, А.Н. Биляченко^{1,2}

¹ ИНЭОС РАН, Москва, Россия

² Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

³ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
e-mail: mrpetrov007@gmail.com

Одним из наиболее привлекательных направлений исследований в современной химии является получение соединений полициклической каркасной структуры, в частности, - металлосодержащих. Продукты такого рода обладают уникальным строением и значительным потенциалом дальнейшего использования. Среди соединений этого класса особое место занимают сравнительно немногочисленные объекты - металлосилоксаны, характеризующиеся разнообразием молекулярной архитектуры, необычным магнитным поведением [1], а также высокой каталитической активностью [2]. При этом особенности получения таких соединений, содержащих наименьшую из возможных органических групп при атоме кремния (метильную) остаются изученными далеко не полностью [3].

В качестве объекта исследования нами были выбраны метилсилсесквиоксаны, содержащие ионы меди(II). Выбор вводимого металла был обусловлен возможностью проявления медь-содержащими соединениями высокой каталитической активности, по аналогии с фенил-содержащими аналогами [2]. Было установлено, что синтез в среде растворителя, проявляющего высокую координирующую способность (ДМСО) приводит к формированию уникального девятиядерного продукта со структурой «барабана». В свою очередь, синтез в присутствии «ассистирующих» азотных лигандов (например, 2,2'-бипиридила) позволяет получать более низко кластерные продукты, а именно, соединения, содержащие 3, либо 6 ионов меди.

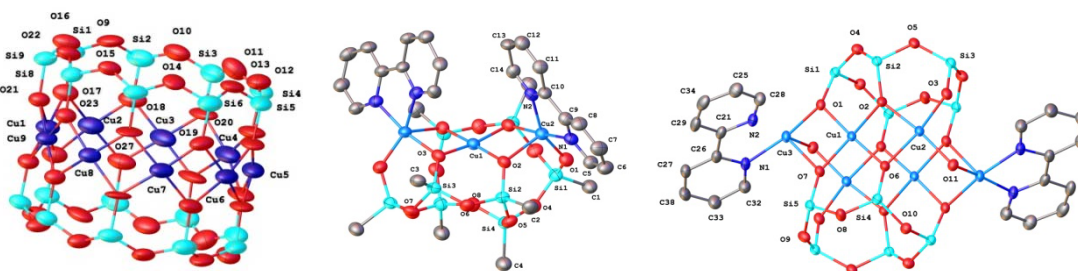


Рис. 1. Комплексы медьметилсилсесквиоксанов: девятиядерный (слева), трехядерный (в центре), шестиядерный (справа)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (14-03-00713).

Литература

- [1] A. N. Bilyachenko, A. I. Yalymov, A. A. Korlyukov, J. Long, J. Larionova, Y. Guari, Y. V. Zubavichus, A. L. Trigub, E. S. Shubina, I. L. Eremenko, N. N. Efimov, M. M. Levitsky. *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 18563–18565
- [2] A. N. Bilyachenko, M. S. Dronova, A. I. Yalymov, F. Lamaty, X. Bantreil, J. Martinez, C. Bizet, L. S. Shul'pina, A. A. Korlyukov, D. E. Arkhipov, M. M. Levitsky, E. S. Shubina, A. M. Kirillov, G. B. Shul'pin. *Chem. A Eur. J.*, **2015**, 21, 8758-8770
- [3] M. M. Levitsky, A. N. Bilyachenko. *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 306, 235-269

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ(II) С ЦИТОЗИНОМ И ТРЕОНИНОМ

Д.В. Пугачев¹, Н.Я. Есина¹, М.Н. Курасова¹, В.А. Лазаренко², М.В. Тачаев³

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

²НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

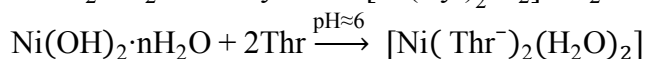
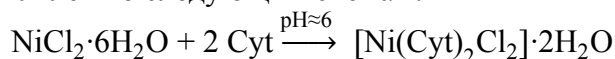
³ФГБОУ ВО РГАУ-МСХА имени К.А.Тимирязева, Москва, Россия

e-mail: dmpugachev@mail.ru

Одна из задач химии комплексных соединений – познание жизненно необходимых биохимических процессов, в которых участвуют ионы металлов, и открытие новых биологически важных соединений. Исследование комплексных соединений «металлов жизни» с пуриновыми и пиримидиновыми основаниями, аминокислотами, витаминами, пептидами, моделирующих активные центры металлоферментов, потенциально обладающих биологической активностью, особенно актуально.

Никель(II) образует довольно устойчивые комплексы с аминокислотами по сравнению с другими переходными металлами. По устойчивости их превосходят лишь комплексы меди, которая замыкает ряд Ирвинга-Уильямса.

Синтез осуществлялся по следующим схемам:



Выделенные в виде порошков изумрудного цвета комплексные соединения гигроскопичны, растворимы в воде, труднорастворимы в этаноле, нерастворимы в эфире и хлороформе. Химический анализ подтвердил их предположительный состав.

Анализ ИК-спектров поглощения синтезированных соединений в таблетках КВг в области 4000–400 см⁻¹ позволяет сделать заключение о координации цитозина ионом Ni(II) посредством атома азота гетероцикла и атома кислорода карбонильной группы, а треонина – амино- и карбоксильной группы с образованием хелатной структуры.

Ближайшее атомное окружения иона Ni²⁺ было определено методами XANES и EXAFS спектроскопии. Полученные экспериментальные спектры свидетельствуют о сохранении связи ионов металла с молекулами цитозина и треонина в водном растворе, что подтверждает устойчивость образующихся комплексных частиц. Координационное число никеля(II) в данных соединениях равно 6. При этом влияние координационного окружения иона никеля(II) в твердой фазе сильнее, чем в растворе.

Структурные параметры по данным EXAFS спектров

Образец	Ni-O (или Ni-N)			Ni-O (или Ni-N)		
	К.ч.	R, Å	σ ² , Å ²	К.ч.	R, Å	σ ² , Å ²
NiCyt solid	4	1.99	0.006	2	2.11	0.006
NiCyt solution	6	2.02	0.006	-	-	-
NiThr solid	4	1.96	0.005	2	2.08	0.006
NiThr solution	6	2.05	0.006	-	-	-

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ « $\text{CdBr}_2\text{-N}_2\text{H}_4\text{CS}$ »

О.В. Ребенко, А.Н. Нитута

Воронежский государственный университет, Россия, Воронеж
e-mail: orebenok@mail.ru

В данной работе в качестве объектов исследования выступали комплексные соединения, полученные из бромида кадмия и тиомочевины (ТМ) осаждением из горячих растворов и испарением растворителя. Данные координационные соединения используются для синтеза полупроводниковых пленок CdS.

Концентрация соли кадмия в эксперименте с горячими растворами и медленным испарением растворителя составила 1 моль/л и 0.1 моль/л соответственно, концентрация тиомочевины менялась от 1 моль/л до 4 моль/л и от 0.1 моль/л до 0.5 моль/л соответственно.

Результаты измерений ИК-спектров комплексных соединений, полученных из горячих растворов и испарением растворителя показали, что при сравнении частот колебаний свободной тиомочевины с частотами колебаний комплексов можно сказать, что при всех соотношениях образуется нейтральный комплекс $[\text{Cd}(\text{TM})_2\text{Br}_2]$. На это указывает смещение полос валентных колебаний связи $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{NH})$ в высокочастотную, а $\nu(\text{CS})$ в низкочастотную область относительно частот тиомочевины.

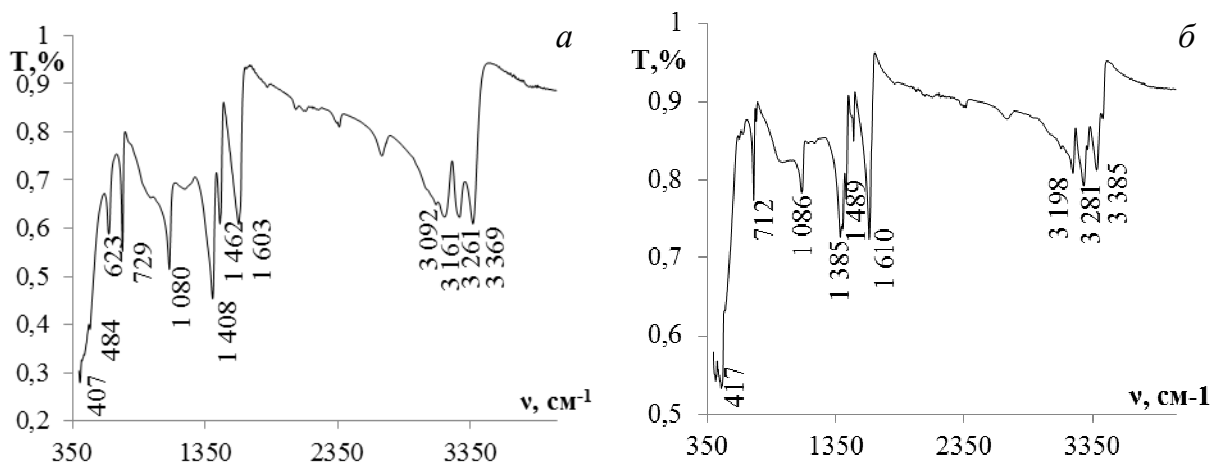


Рис. Зависимость коэффициента поглощения от частоты для чистой тиомочевины (а) и комплекса (б), полученного из горячего раствора, путем смешивания 1 М $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 2 М $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$.

Из полученных экспериментальных данных следует, что комплексы, осажденные из горячих растворов, и полученные методом выпаривания при постоянной температуре имеют схожее строение. Установлено, что при взаимодействии $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ образуются нейтральные комплексы $[\text{Cd}(\text{TM})_2\text{Br}_2]$. При соотношении $n(\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}):n(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})$ 1:1, 1:2, 1:3 образуются нейтральные комплексы, и ион брома входит во внутреннюю сферу. Возможное получение заряженных комплексов, в которых бромид ион находится во внешней сфере, экспериментально обнаружить не удалось. Наличие свободной (некоординированной) тиомочевины, указывает на то, что до двухкратного избытка ТМ молекулы $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ входят во внутреннюю сферу комплекса, а при более высокой концентрации ТМ находится не в связанном состоянии.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФЕРРОМАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ $Zn_3As_2 + MnAs$

П.Н. Васильев^{1,3}, Е.В. Романенко², С.В. Калинина^{1,3}, Н.Н. Лобанов², С.Ф. Маренкин³,
А.Д. Изотов³

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

²Российский университет дружбы народов, Москва

³Институт общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова РАН, Москва

e-mail: anubisvas@gmail.com

Наноконпозиты систем полупроводник-ферромагнетик рассматриваются как перспективные материалы устройств спиновой электроники[1]. В качестве компонентов для создания наноконпозитов с высокими температурами Кюри была выбрана система Zn_3As_2 - $MnAs$. Исследование характера взаимодействия в системе Zn_3As_2 - $MnAs$ проводилось комплексом физико-химического анализа (РФА, ДТА, микроструктурный анализ с помощью СЭМ и АСМ). Режим синтеза образцов Zn_3As_2 - $MnAs$ был следующий: нагревание со скоростью 50 град/ч до 600°C и выдержка при этой температуре в течение 48 ч; затем повышение температуры до 1015°C для Zn_3As_2 , до 950°C для $MnAs$ и выдержка расплавов для лучшей гомогенизации не менее 3 ч; охлаждение ампул в режиме выключенной печи. РФА показал, что образцы являлись, как правило, двухфазными конпозитами и содержали фазы Zn_3As_2 и $MnAs$. Полученные параметры кристаллических решеток матрицы Zn_3As_2 (пр. группа $R\bar{4}_2/mnc$) исследованных образцов составляли $a=11,780 - 11,786 \text{ \AA}$, $c=23,624 - 23,638 \text{ \AA}$ и $V=3278 - 3282 \text{ \AA}^3$. Следует заметить, что они несколько меньше данных ICDD PDF-2 (№ 00-030-1472) для Zn_3As_2 : $a = 11,789 \text{ \AA}$, $c = 23,635 \text{ \AA}$, $V=3285 \text{ \AA}^3$ и указывают на вхождение Mn в кристаллическую решетку Zn_3As_2 . При этом в образце Zn_3As_2 - $MnAs$ (30 мас. %) произошло повышение симметрии - тип решетки $(Zn_{1-x}Mn_x)_3As_2$ стал объемцентрированным. Микроструктуры образцов свидетельствовали об эвтектическом характере взаимодействия в этих системах. Результаты ДТА, подтверждают данные РФА и микроструктурного анализа об эвтектическом характере взаимодействия в системе Zn_3As_2 - $MnAs$. На термограммах тепловые эффекты определяли с точностью $\pm 5^\circ C$ и расшифровывали следующим образом: эффект при 651°C для образца 100 мас. % Zn_3As_2 соответствует полиморфному превращению $\alpha Zn_3As_2 - \beta Zn_3As_2$.

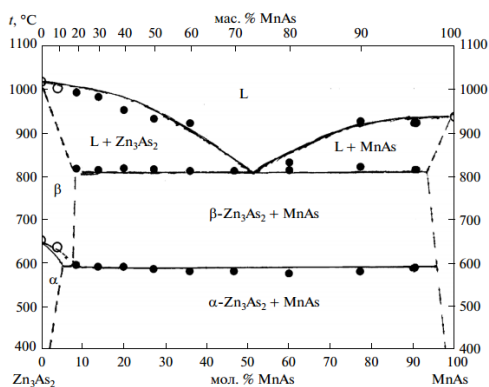


Рис. 1. Фазовая диаграмма

90 мас. % Zn_3As_2 – 10 мас. % $MnAs$, – ферромагнетики с температурой Кюри $\sim 320 \text{ K}$. При этом величина намагниченности возрастала с увеличением содержания $MnAs$ в сплавах.

[1] V.M. Novotortsev, S.F. Marenkin, I.V. Fedorchenko, A.V. Kochura // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, Vol.55, № 11, pp.1762-1773.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЦЕФТАЗИДИМА С КАТИОНАМИ d-ЭЛЕМЕНТОВ

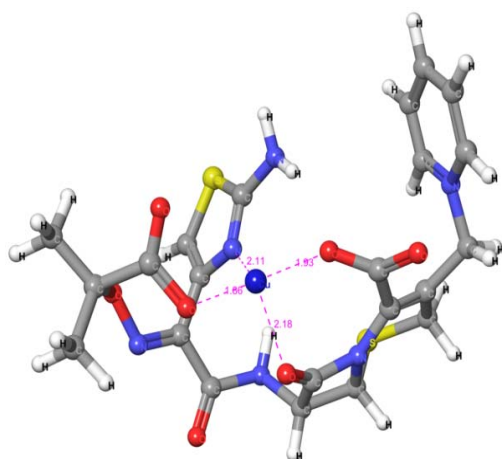
Е.М. Соколова, В.Г. Алексеев

Тверской государственный университет, Тверь, Россия
e-mail: ka-93@bk.ru

Цефтазидим (HCtzd) – высокоэффективный антибиотик группы цефалоспоринов третьего поколения, применяется в медицине в виде натриевой соли NaCtzd. Особенностью структуры цефтазидима является наличие положительно заряженного четвертичного пиридиниевого атома азота.

Методом рН-метрического титрования при 25°C и ионной силе 0.1 (KNO₃) определены константы протонирования аниона цефтазидима Ctzd⁻ и константы образования его комплексов с Ni²⁺ и Cu²⁺: lgβ(HCtzd) = 4.82±0.04, lgβ(H₂Ctzd⁺) = 7.62±0.06, lgβ(H₃Ctzd²⁺) = 9.23±0.09, lgβ(NiCtzd⁺) = 4.04±0.03, lgβ(Ni(Ctzd)₂) = 6.41±0.06, lgβ(CuCtzd⁺) = 5.03±0.06. Комплексообразование Ctzd⁻ с Co²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ потенциометрическим методом обнаружить не удалось. Состав комплексов [Ni(Ctzd)₂] и [CuCtzd]⁺ подтвержден методом УФ/вид спектрофотометрии.

Проведено компьютерное моделирование структуры комплексов аниона Ctzd⁻ с катионами d-элементов: Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺. Модели комплексов создавали в программе Maestro. Предварительную оптимизацию проводили в программе MacroModel методом молекулярной механики с использованием силового поля OPLS2005, рекомендованного для оптимизации структуры биоорганических молекул в растворах. Расчет был выполнен в приближении бесконечно разбавленного водного раствора. Далее была проведена оптимизация геометрии комплексов полуэмпирическим методом PM7 в программе MOPAC 2012. Уже на этой стадии появились существенные различия в структуре моделей комплексов для различных катионов. Для Ni²⁺ и Cu²⁺ наблюдается координация атомов кислорода обеих карбоксилатных групп, бета-лактамной группы и атома азота тиазольного цикла, для Co²⁺, Zn²⁺ и Cd²⁺ – атомов кислорода карбоксилатных групп и бета-лактамной группы. Окончательная оптимизация моделей в приближении находящейся в вакууме одиночной молекулы выполнена в программе Jaguar методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP и набора базисных функций LACV3P**++ , рекомендованного авторами программы для расчета геометрии и энергии соединений переходных металлов. Она не привела к принципиальным изменениям. На основании данных компьютерного моделирования можно предполагать, что Ni(II) и Cu(II)



координируют анион Ctzd⁻ как тетрадентатный лиганд с замыканием хелатных циклов. В моделях комплексов для других исследованных систем координация с атомом азота отсутствует. Результаты компьютерного моделирования хорошо совпадают с экспериментальными данными. Методом рН-метрического титрования в системах Co²⁺-Ctzd⁻, Zn²⁺-Ctzd⁻ и Cd²⁺-Ctzd⁻ образования комплексов не обнаружено, а в системах Ni²⁺-Ctzd⁻ и Cu²⁺-Ctzd⁻ обнаружено образование комплексов средней устойчивости.

Изображение компьютерной модели комплекса [CuCtzd]⁺, оптимизированной методом DFT. Числами указаны длины связей в ангстремах.

СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С ГИПОКСАНТИНОМ И С МЕТИОНИНОМ

Н.А. Стуленко, Н.Я. Есина, М.Н. Курасова

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
e-mail: nstulenko@mail.ru

Медные и цинковые соли различных аминокислот, в том числе метионина, являются биологически активными веществами и играют важную роль в жизни человека. Особая роль метионина в обмене веществ связана с тем, что он содержит подвижную метильную группу. Метионин участвует в синтезе холина, адреналина, креатина и других биологически важных соединений; активизирует действие гормонов, витаминов (В₁₂, аскорбиновой и фолиевой кислот) и ферментов. Особенности нуклеосахаридов (гипоксантин) проявляются в их амбидентатном характере, склонности к образованию гомо- и гетерополиядерных комплексов с мостиковыми связями и связями металл-металл.

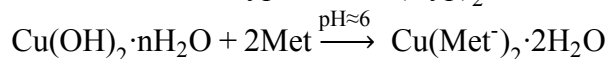
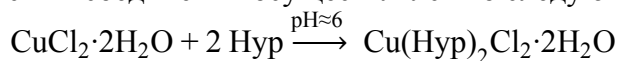
Следует отметить, что актуальность изучения комплексов переходных металлов с биологически активными лигандами не ограничивается применением данных систем при исследовании процессов в живых организмах. Результаты таких исследований используются в чувствительных и избирательных методах анализа.

Современные методы исследования позволяют уточнить, а в некоторых случаях, изменить ранее имеющиеся данные о составе и строении комплексных соединений меди(II).

Исходными веществами для синтеза комплексных соединений служили: гипоксантин (C₅H₄ON₄) фирмы Fluka (Германия), аминокислота метионин (C₅H₁₁NO₂S) марки «х.ч.», перекристаллизованный CuCl₂·5H₂O.

Для получения комплексных соединений меди(II) с гипоксантином смесь, содержащую 20 мл 0,01М раствора хлорида меди и 40 мл 0,01М раствора гипоксантина, нагревали до 50-60°C при постоянном перемешивании в течение 1,5-2 часов, при этом осуществлялся контроль pH смеси (pH=5-6). В качестве исходного соединения при синтезе комплексных соединений с метионином использовали свежееосажденный гидроксид меди(II). Полученные растворы выпаривали на водяной бане до сиропообразного состояния. Через некоторое время наблюдали выпадение кристаллов, которые отфильтровывали и обрабатывали водно-спиртовой и водно-ацетоновой смесями и эфиром на фильтре Шотта. Отмытые кристаллы помещали в эксикатор (P₂O₅).

Синтез комплексных соединений осуществлялся по следующим схемам:



Cu(Met)₂·2H₂O – порошок сине-фиолетового цвета, растворим в воде, ДМСО, мало растворим в спирте, ацетоне, нерастворим в эфире.

Cu(Hyp)₂Cl₂·2H₂O – порошок темно-зеленого цвета, нерастворим в воде, спирте, ацетоне, эфире, мало растворим в ДМСО.

Содержание меди в полученных веществах определяли трилонометрическим титрованием (индикатор - мурексид).

Синтезированные соединения исследовали методами ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа, предполагается изучение методами EXAFS и XANES спектроскопии.

ПРОДУКТЫ ТЕРМОЛИЗА $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$

Т.А. Терёшина, Е.В. Доброхотова, Е.К. Култышкина, О.В. Рудницкая
 Российский университет дружбы народов, г. Москва
 e-mail: teryoschina-tatyana@ya.ru

Известно, что термолиз диметилсульфоксидных комплексов платиновых металлов используется для синтеза диметилсульфидных комплексов, что связано со своеобразной способностью координированного диметилсульфоксида (dmsO) к дезоксигенированию при нагревании.

Ранее было установлено, что в результате термолиза комплексов $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsX}_6]$ происходит дегидрохлорирование, дезоксигенирование молекул диметилсульфоксида и образование диметилсульфидных комплексов состава $[\text{OsX}_4(\text{dms})_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), строение которых определено методом РСА [1].

Для более детального изучения продуктов термолиза комплекс $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ выдерживали при 90, 120 и 135 °С в течение 11, 1.5 и 1 ч, соответственно. Полученные смеси обрабатывали этилацетатом, большая часть остатка при этом не растворялась, а растворы хроматографировали на колонке с SiO_2 (элюент - этилацетат:гексан). В результате хроматографического разделения было получено до 4 фракций в каждом из случаев (рис.).

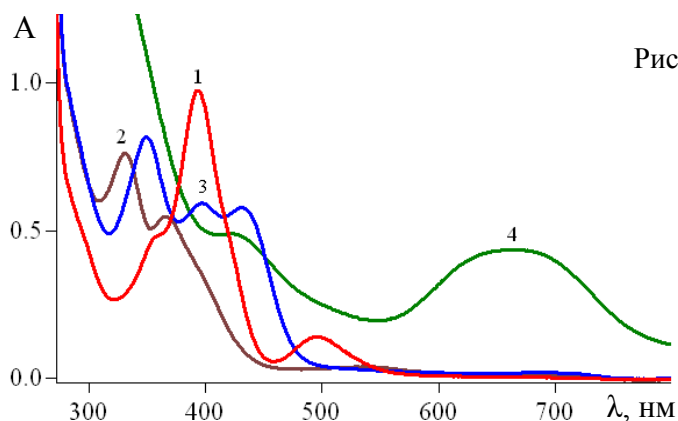


Рис. ЭСП хроматографических фракций остатка после термолиза $[\text{H}(\text{dmsO})_2]_2[\text{OsCl}_6]$ при 120°С:
 1- 1 фракция; 2- 2 фракция;
 3- 3 фракция; 4- 4 фракция.

Установлено, что первая фракция во всех случаях представляет собой раствор $[\text{OsCl}_4(\text{dms})_2]$ (ЭСП: 356нм, 394, 496 нм), ИК спектр выделенного после испарения растворителя твердофазного продукта содержит полосы 977,1036 $\nu(\text{CH}_3)$ и 1318,1432 cm^{-1} $\delta(\text{CH}_3)$, характерные для диметилсульфида.

В ИК спектрах продуктов, полученных из вторых фракций, также присутствуют полосы, характерные для диметилсульфида. ИК спектры продуктов, полученных из фракций 3 и 4, содержат полосы при $\sim 1096 \text{ cm}^{-1}$, отнесенные к $\nu(\text{SO})$ S-координированного ДМСО.

Таким образом, процесс термолиза приводит к образованию нескольких продуктов, в том числе, содержащих ДМСО.

Литература

[1] Доброхотова Е.В. / Взаимодействие галогенокомплексов осмия(IV) с диметилсульфоксидом: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Доброхотова Екатерина Валерьевна. – М., 2014. 145 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

Л.Р. Хайруллина, И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия
e-mail: lenizka@mail.ru*

В современном материаловедении актуальным направлением является разработка новых методов синтеза оксидных и оксидно-гидроксидных систем, которые используются для получения разнообразных керамических и композиционных материалов, в частности на основе оксидов алюминия и железа. Эффективным приемом получения подобных оксидных систем является электрохимический метод [1,2], позволяющий получать дисперсные продукты высокой чистоты и формировать материалы с заданными параметрами (морфология, форма, определенный диапазон размеров частиц), а также с воспроизводимыми и контролируруемыми физико-химическими свойствами.

В данной работе в процессе сопряженного анодного растворения алюминия и железа в водных растворах хлорида натрия и последующей термообработки сформирована дисперсная оксидная система $Al_2O_3-Fe_2O_3$. Полученный материал был исследован с применением методов рентгенофазового анализа, мессбауровской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Показано влияние режима электролиза и температуры прокаливания на элементный и фазовый состав, а также структуру синтезированных образцов. Установлено, что частицы полученных оксидов имеют нанометровые размеры (не превышают 100 нм), которые практически не изменяются в процессе высокотемпературной обработки ($1100^{\circ}C$), что не достигается в случае образцов оксидов, сформированных химическими методами. Образец, синтезированный при постоянном токе состоит из частиц, размеры которых в два и более раз меньше, чем размеры частиц образцов, полученных при переменном токе.

Установлено, что при высокотемпературном воздействии ($1100^{\circ}C$) имеют место фазовые переходы гидроксидов и оксигидроксидов алюминия и железа в соответствующие оксиды – $\alpha-Al_2O_3$ (корунд) и $\alpha-Fe_2O_3$ (гематит). При этом режим постоянного тока позволяет регулировать и достичь паритетное соотношение фаз в осадке (корунд – 53 %, гематит – 47 %), в то время, как в осадке, полученном при переменном токе, это соотношение смещено в сторону повышенного содержания оксида алюминия.

Установлена зависимость между параметрами электрохимического процесса и характеристиками сформированной оксидной системы, а также показана потенциальная возможность использования синтезированных в результате совместного анодного растворения алюминия и железа образцов в качестве прекурсоров при получении керамики и композиционных материалов с улучшенными функциональными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (задание № 4.1584.2014/К).

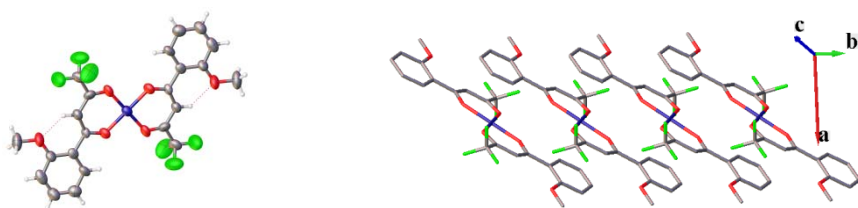
Литература

- [1] M. Starowicz, P. Starowicz, J. Żukrowski, J. Przewoźnik, A. Lemański. Electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles with controlled size. *J. Nanoparticle Res.* **2011**, 13, 7167-7176.
- [2] M. Starowicz, P. Starowicz, B. Stypula Alumina-based nanoparticles obtained by anodic dissolution of Al in electrolytes with alcohol solvents. *J. Solid State Electrochem.* **2014**, 18, 3065-3071.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 4,4,4-ТРИФТОР-1-(2-МЕТОКСИФЕНИЛ)-БУТАН-1,3-ДИОНА С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЕ И ТВЕРДОМ ТЕЛЕЛ.А. Хамидуллина¹, А.В. Пестов², В.Я. Сосновских¹, И.С. Пузырев^{1,2}¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия²Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: lili.khamidullina@gmail.com

Ионы металлов играют важную роль в функционировании нервных и мышечных клеток, поддержании гомеостаза и ферментативных процессах в организме человека. В частности, переходные металлы связаны с различными биомолекулами, вовлеченными в важнейшие физиологические процессы в человеческом организме. Комплексы с ионами переходных металлов занимают важное место в координационной химии ввиду их потенциальной противораковой, антибактериальной, фунгицидной активности, а также возможности использования в терапии нейродегенеративных заболеваний.

Установлено, что свойства комплексов с ионами переходных металлов в основном определяются природой лигандов и донорных атомов, связанных с ионом металла. По причине широкого спектра проявляемой β -дикетонами различного состава активности (противоопухолевой, антиоксидантной, антибактериальной, противовоспалительной, и многих других видов) они используются в таких областях как химия, биохимия, генетика, клеточная и молекулярная биология. С прошлого десятилетия координационная химия стала одной из самых эффективных стратегий в дизайне лекарственных препаратов. Известно, что синтетические аналоги β -дикетонов образуют устойчивые комплексы с ионами различных металлов. Показано, что такие металлокомплексы обладают биологической активностью, в некоторых случаях сопоставимой с цисплатином – эффективным цитотоксическим препаратом. Кроме того, комплексы с ионами переходных металлов могут в ряде случаев демонстрировать более высокую эффективность, например, обладать более выраженной антибактериальной активностью, чем свободный лиганд.



В продолжение наших исследований [1] β -дикетонатных лигандов в настоящей работе обсуждаются особенности комплексообразования 4,4,4-трифтор-1-(2-метоксифенил)-бутан-1,3-диона с ионами переходных металлов. С использованием методов молярных отношений и изомолярных серий установлен состав комплексов в этанольных растворах. Методом РСА исследована молекулярная структура комплексов в твердом теле.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 15-21-3-6.

Литература

[1] A.V. Pestov, L.A. Khamidullina, V.Y. Sosnovskikh, P.A. Slepukhin, I.S. Puzyrev. New examples of chelating triketone-like ligands that promote formation of binuclear complexes. *Polyhedron*, **2016**, *106*, 75–83.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТРЁХЪЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Et-Py})_2]$

О.В. Хромова^{1,2}, С.А. Николаевский¹, М.А. Кискин¹, И.В. Ананьев³, Сидоров А.А.¹,
Еременко И.Л.¹

¹Лаборатория химии координационных полиядерных соединений ИОХ РАН, Москва, Россия

²Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
e-mail: ragnerk@mail.ru

Синтез и исследование магнитных характеристик гетерометаллических соединений, в состав которых входят парамагнитные ионы переходных металлов и лантаноидов представляют собой одно из актуальных направлений в области современной координационной химии. Это вызвано тем, что ионы лантаноидов (Dy, Tb и др.) обладают высокой анизотропией, а присутствие магнитносвязанных с ними ионов 3d-металлов может усиливать ферромагнитную составляющую в магнитные характеристики комплексов. В связи с этим, в настоящее время дизайн 3d-4f комплексов, направленный на получение молекулярных магнетиков (Single Molecule Magnets – SMMs) представляет особый интерес для получения магнитных материалов.

Недавно [1] нами осуществлён синтез систематической серии координационных соединений $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Ph-Py})_2]$ (Ln = Y, La–Nd, Sm–Lu; Piv – пивалат-анион; Ph-Py – 2-фенилпиридин) и проведены температурные рентгеноструктурные исследования, которые показали, что в случае Ln = Y, Eu, Tb, Gd в интервале температур 135–140 К комплексы демонстрируют фазовый переход первого рода, сопровождающийся изменением пространственной группы симметрии.

Магнетохимические исследования (300–2 К) выявили реализацию антиферромагнитного поведения для подавляющего большинства представителей серии $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)(\text{Piv})_6(\text{Ph-Py})_2]$, обусловленного в основном спин-орбитальными взаимодействиями ионов металлов. Для комплекса с диамагнитным ионом Y³⁺ наблюдается фазовый переход второго рода, в результате которого наблюдается магнитное упорядочение на молекулярном уровне при температуре ниже 4 К.

Новые соединения кристаллизуются в той же пространственной группе симметрии (P2₁/c), а так же обладают чрезвычайно близкими параметрами элементарной ячейки, что и упомянутые выше комплексы с 2-фенилпиридином. Однако, комплексы с Et-Py не являются полностью изоструктурными комплексам с Ph-Py. При этом, фазовых переходов в доступном температурном интервале (100–300К) для охарактеризованных к настоящему моменту комплексов с 2-этинилпиридином не выявлено.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-23-00176.

Литература

[1] С.А. Николаевский, М.А. Кискин, И.В. Ананьев, Н.Н. Ефимов, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко // Всероссийская конференция «II Российский день редких земель», 18 февраля 2016, Нижний Новгород. Материалы конференции. С.10.

СИНТЕЗ ТРИПОДАЛЬНЫХ ТРИАРИЛФОСФИНОКСИДОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С *f*-ЭЛЕМЕНТАМИ

А.В. Цыпленкова^{1,2}, Г.Я. Сукат^{1,3}, И.Ю. Кудрявцев¹, Т.В. Баулина¹, А.В. Вологжанина¹,
А.Н. Туранов⁴

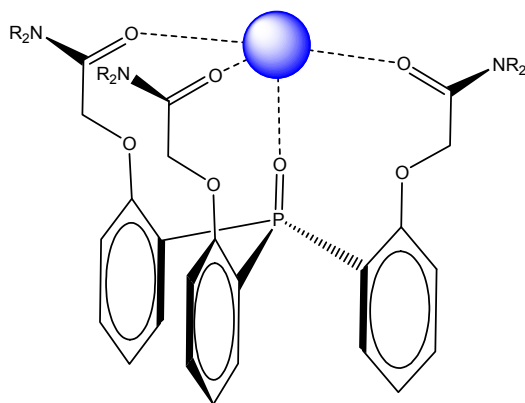
¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, факультет ВХК РАН, Москва, Россия

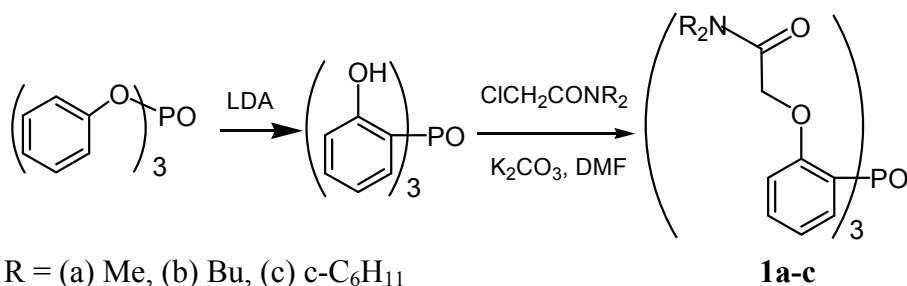
³Московский педагогический государственный университет, Институт биологии и химии, Москва, Россия

⁴Институт физики твердого тела РАН, Московская обл., Черноголовка, Россия
e-mail: zaq@ineos.ac.ru

Триподальные лиганды представляют большой интерес для экстракционных процессов извлечения и разделения металлов, а также при создании искусственных рецепторов, поскольку они прочно удерживают катионы металлов благодаря способности к образованию множества координационных связей.



Синтезирован ряд триподальных лигандов на платформе орто-замещенных трифенилфосфиноксидов, имеющих ограниченную конформационную подвижность и предпочтительную конформацию с согласованной ориентацией донорных атомов, обеспечивающей одновременную координацию P=O и C=O групп с катионом металла.



Изучены координационные свойства лигандов **1a-c** по отношению к *f*-элементам. Состав и строение комплексов с нитратами Nd(III), UO₂(II) и Th(IV) в твердом виде и в растворах исследованы методами ИК, ЯМР спектроскопии и элементного анализа. Строение лигандов **1a**, **1b** и комплекса **1a** с нитратом Nd(III) установлены методом РСА. Изучены экстракционные свойства лигандов **1a-c** по отношению к *f*-элементам.

ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ ЛАНТАНОИДОВ(III) И ХРОМА(III) КАК ПРЕКУРСОРЫ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.В. Черкасова

*ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева»
Россия, 650000, Кемерово, 26, ул. Весенняя, 28*

Для получения полифункциональных материалов интерес представляют гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов(III) с нейтральными органическими лигандами. Интерес к подобным соединениям основан, прежде всего, на многообразии структур, которые можно получить из одних и тех же реагентов прямым синтезом. Вещества используются в качестве молекулярных и ионных предшественников, катализаторов, аналитических реагентов. Хром относится к «жестким» акцепторам электронных пар, что предполагает образование ионных ДКС с ионами лантаноидов. Синтезированы двойные комплексные соединения (ДКС) с ϵ -капролактамом и никотиновой кислотой, имеющие островное ионное строение (рис.1)

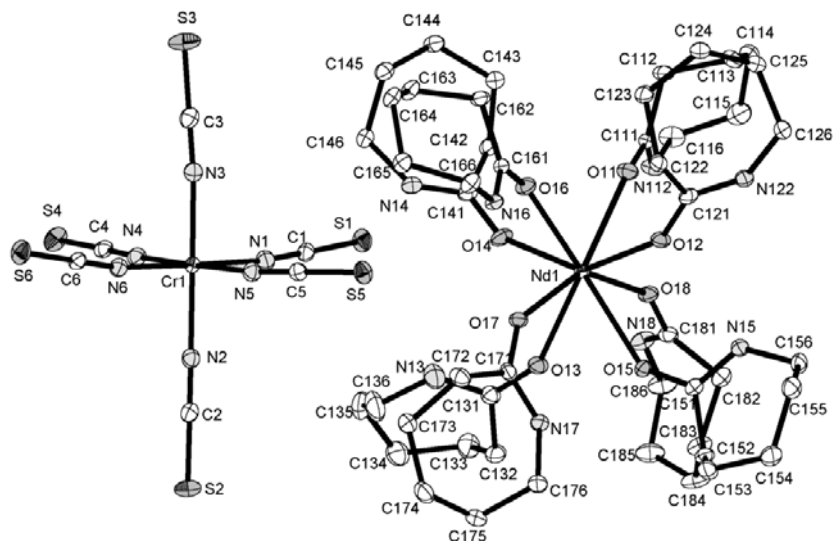


Рис.1. Строение и нумерация атомов в соединении состава $[\text{Nd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

Термический анализ показал, что ионные ДКС обладают обратимыми термохромными свойствами, изменяя окраску в интервале температур 373-503 К. Комплексы не плавятся, выдерживают множество циклов нагревания \leftrightarrow охлаждения. Обратимое изменение окраски объясняется структурными изменениями в соединениях при нагревании вследствие сильной тенденции к разупорядоченности органических лигандов. При нагревании веществ водородные связи и межионные контакты ослабляются настолько, что становится возможной переориентация комплексных катионов и анионов в соединениях. ДКС являются перспективными в практическом плане, так как обладают ярким изменением окраски термоперехода, устойчивостью на воздухе и термической стабильностью в условиях эксплуатации, растворимостью в органических растворителях и индифферентностью к наиболее часто применяемым наполнителям и связующим. Компоненты их несложны в получении, вещества легко наносятся на подложки в виде тонких термохромных пленок и термочувствительных покрытий и красок.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания № 10.782ю2014К

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ОРГАНОСИЛАНОЛЯТОВ ЛИТИЯ

Н.В. Черкун¹, Н.В. Сергиенко¹, Б.Г. Завин¹, В.В. Диченсков², О.В. Матвиенко¹,
А.Г. Буяновская¹

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

² Московский технологический университет, Москва, Россия

e-mail: cherkun4ik@gmail.com

Органосиланоляты щелочных металлов – активные агенты расщепления Si-O связи. Эти соединения широко используются в роли инициаторов анионной полимеризации циклосилоксанов (*ROP -ring opening polymerization*), при каталитической перегруппировке линейных и циклических олигосилоксанов [1,2], в реакциях нуклеофильного замещения, а также в качестве интермедиатов в синтезе статистических и блок-сополимеров различной молекулярной архитектуры [3]. Наиболее важное применение силаноляты лития находят в анионной ROP полимеризации циклосилоксанов для синтеза макромолекул с узким ММР.

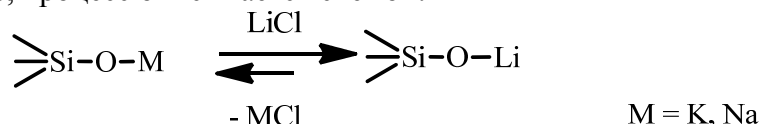
Пониженная реакционная способность силанолятов лития позволяет свести к минимуму вклад побочных реакций перераспределения силоксановых звеньев в синтезе макромолекул со сложной молекулярной архитектурой [2]. Наконец, привлекательной особенностью силанолятов Li по сравнению с производными Na и K является более высокая растворимость в органических средах.

К сожалению, методы синтеза силанолятов Li [4] с помощью металлорганических соединений лития сложны и требуют специальной техники.

В данной работе рассматривается простой и удобный синтез органосиланолятов Li, исходя из доступного сырья – органосиланолятов Na и K с использованием реакций ионного обмена с LiCl. С этой целью нами изучено взаимодействие LiCl с силанолятами:

α, ω -бис-(натрийокси)олиго-диметилсилоксанами $\text{NaO}-(\text{Me}_2\text{Si-O})_n-\text{Na}$ ($n=2-3$); а также с фенилсиланолятами формулы $[\text{PhSiOOM}]_n$ ($M=\text{Na}, \text{K}; n=3-4$) и с органэтоксисиланолятами общей формулы $\text{RSi}(\text{OEt})_2\text{ONa}$ ($R=\text{Ph}, \text{Me}, \text{Vin}$)

В общем виде, процесс описывается схемой:



Опыты проводили в «неравновесных» условиях, обеспечивающих выпадение образующегося NaCl (KCl) в виде осадка (в абсолютном этаноле или ТГФ). Реакции протекают в мягких условиях с замещением ионов Na^+ (K^+) на Li^+ .

В результате с высоким выходом ($\geq 85\%$) образуются замещенные органосиланоляты смешанного состава, в которых степень замещения ионов Na^+ и K^+ на литий достигает 90%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №15-03-05235)

Литература

- [1] J. Chojnowski; M. Cypryk, *In Silicon-Containing Polymers*; R. G. Jones; W. Ando; J. Chojnowski, Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **2000**; Chapter 1, pp. 3-41.
[2] T. C. Kendrick; B. M. Parbhoo; J. W. White, *In Comprehensive Polymer Chemistry* Eds: Eastmond, G. C.; Ledwith, A.; Russo, S.; Sigwalt, P; Pergamon Press: Oxford, **1989**; Chapter 25, pp. 459-523.
[3] А. Ношей, Дж. Мак-Грат, *Блок-сополимеры*, Мир, Москва, **1980**, с. 478.
[4] W.S. Tatlok, E.G. Rochow, *J. Org. Chem.*, **1952**, 17, 2, 1555.

ДИНАМИКА ПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТААЦЕТАТОВ КОБАЛЬТА(II) В РАСТВОРАХ

А.И. Шевченко¹, Н.В. Щеглова¹, Т.В. Попова²

¹Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия

²Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия
e-mail: ecoanalit@marsu.ru

Значительный интерес, проявляемый в последнее время к комплексным соединениям кобальта(III), обусловлен способностью катионов кобальта(III) с N- и N,O-координацией лигандов образовывать в растворах оксигенированные координационные частицы, катализирующие окислительно-восстановительные процессы с участием пероксид- и супероксид-ионов [1]. Для установления закономерностей, определяющих механизмы переноса молекулярного кислорода биологически активными молекулами, проводится изучение геометрических особенностей строения и реакционной способности координационных соединений кобальта(III) [2].

В работе проведено спектрофотометрическое исследование динамики реакции пероксидного окисления диэтилентриаминпентаацетатных комплексов кобальта(II). Установлено, что редокс-процессы в системах Co(II)-Dtpa-H₂O₂ обеспечивают образование в растворах интенсивно фиолетовых моно- и биядерных Dtpa-хелатов кобальта(III) составов [CoDtpa]²⁺[Co₂Dtpa]⁺, для которых величины lgβ составляют 40,59 и 41,25 соответственно [3]. Реакции окисления хелатов кобальта(II) пероксидом водорода характеризуются первым порядком по комплексным ионам, а максимальное окисление комплексообразователя обеспечивает более чем пятикратный избыток реагента-окислителя. Определено также, что одним из определяющих кинетических факторов процессов пероксидного окисления Dtpa-хелатов кобальта(II) является кислотность растворов: повышение pH приводит к увеличению скорости редокс-процесса. Кроме того в нейтральных и слабощелочных растворах наблюдается каталитическое разложение реагента-окислителя с интенсивным выделением молекулярного кислорода, наличие которого в растворах биядерного Dtpa-хелата кобальта(II) обуславливает образование промежуточных оксигенированных комплексных частиц интенсивно синего цвета. В электронных спектрах поглощения длинноволновая полоса оксигенированного комплексоната ($\lambda_{\max}=555$ нм) батохромно смещена относительно аналогичной полосы для биядерного Dtpa-хелата кобальта(III) ($\Delta\lambda_{\max}=10$ нм). Поскольку диэтилентриаминпентауксусная кислота не обеспечивает полное насыщение координационной сферы двух металлоцентров, образование оксигенированного комплексоната происходит за счет реализации мостикового связывания двух катионов кобальта молекулой кислорода.

Литература

- [1] A.A. Osunlaja, S.O. Idris, J.F. Iyun, A. Uzairu. Kinetic studies of 1-methyl-2-thiourea with superoxide coordinated to cobalt(III). *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. **2013**, 5, 157-166.
- [2] М. Цабель, А.Л. Позняк, В.И. Павловский. Кристаллическая структура пентагидрата перхлората α -(этилендиамин-N,N'-диацетато)малонатокобальта(III) бария, Ba[Co(EDDA)(Mal)](ClO₄)·5H₂O. *Координационная химия*. **2006**, 32, 927-930.
- [3] Н.В. Щеглова, Т.В. Попова, А.А. Яровикова, А.И. Шевченко, С.С. Ахтямова, С.Ю. Софьина. Полиаминополикарбоксилатные комплексы кобальта(II, III) в водных растворах. *Вестник Казанского технологического университета*, **2016**, 19, 42-47.

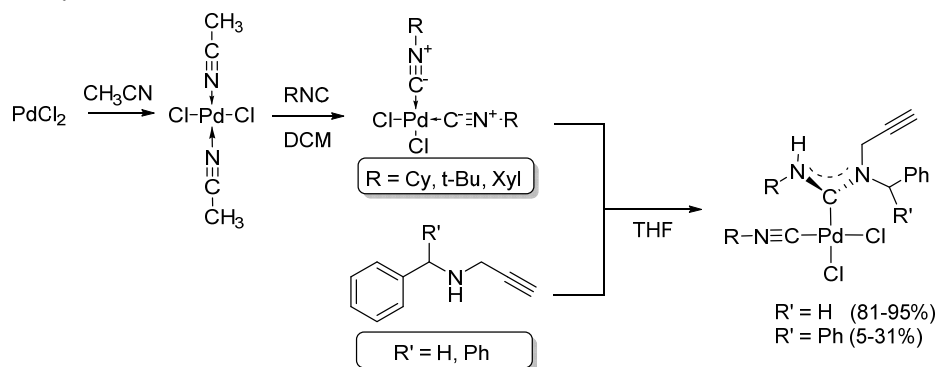
N-ПРОПАРГИЛФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫЕ АЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II): ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ

И.В. Широкова, В.Н. Михайлов, А.С. Жуков, В.Н. Сорокоумов

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: v.sorokoumov@spbu.ru

Обширные исследования последнего десятилетия открыли высокий потенциал комплексов палладия как противораковых агентов. Такие комплексы обладают более выраженной хемотерапевтической активностью в сравнении с уже существующими препаратами на основе платины [1]. Ранее, посредством реакции азид-алкинового циклоприсоединения эстриола, содержащего азидную функцию, с платиновым комплексом, имеющим в своем составе алкинилированный N-гетероциклический диаминокарбеновый лиганд, был получен комплекс, обладающий потенциалом для адресной противораковой терапии [2].

Нами, на основании простого и эффективного подхода для синтеза ациклических диаминокарбеновых комплексов палладия посредством металлопрототируемой реакции нуклеофильного присоединения N-нуклеофилов к координированным изонитрильным субстратам, был разработан метод синтеза N-пропаргилфункционализированных ациклических диаминокарбеновых комплексов палладия(II). В оптимизированных условиях в среде тетрагидрофурана при комнатной температуре при использовании пропаргиламина и N-пропаргилбензиламина с высокими выходами 81-95% были получены целевые диаминокарбеновые комплексы палладия(II). При использовании N-пропаргилбензгидриламина наблюдалось существенное снижение конверсии исходных изонитрильных комплексов палладия (5-31%), что связано со стерическими ограничениями.



Синтезированные соединения были охарактеризованы полным комплексом физико-химических методов анализа. Оценка термической и химической стабильности исследуемых комплексов осуществлялась с помощью методов ИК-Фурье, масс- и ЯМР спектроскопии. Оценка возможности модификации активного комплекса проводилась с помощью азид-функционализированных модельных соединений.

В докладе будут подробно представлены результаты исследований, включая вопросы синтеза, характеристики, устойчивости и возможности *post*-модификации полученных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-33-00659).

Литература

- [1] Kapdi, A. R.; Fairlamb, I. J. S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (13), 4751.
 [2] Chardon, E.; Puleo, G. L.; Dahm, G.; Guichard, G.; Bellemin-Lapponnaz, S. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (20), 5864.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОВМЕСТНО ОСАЖДЕННОГО АЛЮМО-МОЛИБДЕНСИЛИКАТНОГО СОРБЕНТА ОТНОСИТЕЛЬНО КАТИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

М.А. Рагимли, Ф.Т. Махмудов, А.А. Аббасов, Ш.З. Эфендиева,
В.Х. Алиева, Н.Г. Эфендиева

*Институт Катализа и Неорганической Химии имени академика М.Нагиева
Национальная Академия Наук Азербайджана
AZ-1143, г. Баку, проспект Г.Джавида-113*

Проблема создания работоспособных неорганических сорбентов, способных эффективно извлекать катионы металлов из одно и многокомпонентных растворов, обладающих достаточной механической и химической прочностью, приемлемой кинетикой, устойчивостью при многократном использовании в циклах сорбция-регенерация, не сходит с повестки дня вопросов, оставаясь актуальной. Применяющаяся в настоящее время дорогостоящая реагентно-осадительная технология не полностью окупается и является низкорентабельной, поскольку очистка растворов от загрязняющих элементов не достигает ПДК и требует дополнительной сорбционной доочистки. Эффективной основой для получения неорганических сорбентов с целенаправленно регулируемыми свойствами являются алюмосиликаты, структура которых позволяет вводить практически любые добавки, с целью придания сорбенту требуемых свойств.

Целью нашей работы является синтез совместно осажденных алюмо-молибденового сорбента, полученного осаждением из соответствующих 1 н растворов электролитов жидким стеклом, золь-гель методом. Данный синтез проводили непрерывным способом, путем сливания в 5-кратный объем нагретой до 70⁰С воды водных однонормальных растворов сульфата алюминия (слегка подкисленного слабым раствором H₂SO₄) и раствора молибдата аммония со скоростью 2-3 мл/мин до достижения рН=7 (т.к. мономер Si(OH)₄ начинает интенсивно ионизироваться при рН >7 с образованием силикатов), затем полноту осаждения доводили жидким стеклом до рН=9,2. При получении системы совместно-осажденных гидроксидов концентрацию компонентов Al-Mo подобрали в соотношении (100÷100%), с расходом объема жидкого стекла V=350 мл. Формирования сорбента осуществляли после отстаивания продукта в реакционном сосуде 24 часа, с последующей отмывкой от мешающих анионов хлора и переводили в сферическую форму, воздушно-сухой продукт окончательно высушивали в печи при температуре 150⁰С. Тестовые испытания полученного сорбента по сорбции цветных металлов (Co, Cu, Ni) из соответствующих растворов электролитов проводили встряхиванием с помощью электромешалки до достижения равновесия t=4 часа при T=20⁰С, а определение соответствующих катионов проводили титриметрическим и инструментальными методами. Полученные данные с соответствующими расчетами приведены в таблице.

Сорбция ионов переходных металлов (Co, Cu, Ni) на алюминий-молибденсодержащем силикатном сорбенте.

№	Ионы	Масса сорбента, г	Объем раствора, мл	Исходный конц. ионов мг-экв/мл	Рав. конц. ионов, мг-экв/мл	Сорбция мг-экв/г	Сорбция мг/г
1	Cu ²⁺	0,30	30	0,096	0,0805	1,55	49,60
2	Co ²⁺	0,30	30	0,1015	0,0750	2,65	76,85
3	Ni ²⁺	0,30	30	1,0740	0,0740	2,40	69,60

СЕМЕЙСТВО НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАРКАСНЫХ СИЛСЕСКВИОКСАНОВ. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

А.И. Ялымов¹, А.А. Корлюков¹, П.В. Дороватовский², Ж. Лонг³, Ю. Ларионова³,
А.Н. Биляченко^{1,4}

¹ ИИЭОС РАН, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

³ Институт Жерара, Университет Монпелье 2, Франция

⁴ Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

e-mail: xeloff@gmail.com

Среди семейства полиэдрических (каркасных) металлосилсесквиоксанов соединения, содержащие ионы никеля, остаются достаточно редкими [1]. В то же время именно такие соединения привлекают особое внимание как объекты, способные проявлять необычные (SMM [2], spin glass [3]) магнитные свойства.

Мы предложили несколько параллельных подходов к никельсодержащим силсесквиоксанам, при этом были получены продукты, содержащие от 2 до 6 ионов Ni(II), в широком диапазоне отличающиеся структурой (рис. 1). В частности, отмечено, что ряд полученных каркасов (би – и тетраядерные комплексы) способен образовывать в кристаллической фазе супрамолекулярные структуры.

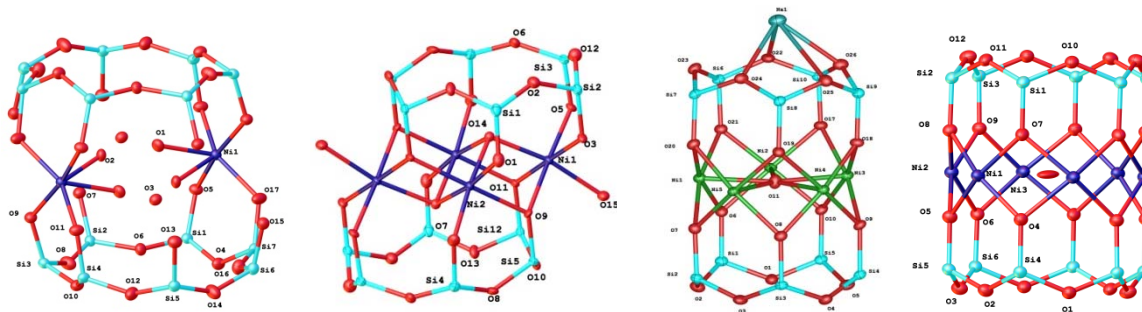


Рис. 1. Молекулярные структуры фенилсилсесквиоксанов, содержащих 2, 4, 5, 6 ионов Ni(II) (слева направо)

В свою очередь, исследование магнитных свойств продуктов выявило, в зависимости от состава и структуры соединений, их способность к проявлению ферро- и антиферромагнитных взаимодействий, а также необычного поведения по принципу «спиновых стекол» (пента- и гексаядерные комплексы).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (14-03-00713, 16-03-00206)

Литература

[1] M. M. Levitsky, A. N. Bilyachenko. *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 306, 235

[2] например: (a) M. Murrie et al. *Dalton Trans.*, **2008**, 6409; (б) D. N. Hendrickson et al., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47 (6), 1965

[3] J. Mrozinski et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 5475

**СЕКЦИЯ
«ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ
ХИМИЯ»**

ПРИГЛАШЕННЫЕ ЛЕКТОРЫ

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ УПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИЕЙ [2 + 2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ОЛЕФИНОВ В РАСТВОРЕЕ.Н. Ушаков,^{1,2} С.П. Громов²¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*²*Центр фотохимии РАН, Москва, Россия**e-mail: en-ushakov@mail.ru*

Реакция [2 + 2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) олефинов широко используется в органическом синтезе [1], включая синтез фармацевтических препаратов и природных соединений [2]. Кроме того, она успешно применяется в химии функциональных материалов [3]. В гомогенных растворах межмолекулярные реакции ФЦП, как правило, характеризуются очень низким квантовым выходом из-за короткого времени жизни электронно-возбужденного состояния и приводят к смеси изомерных циклобутанов. В особенности это касается ациклических олефинов, которые могут подвергаться конкурирующей внутримолекулярной реакции *E-Z*-фотоизомеризации. Например, при фотооблучении раствора 1,2-дизамещенного этилена теоретически возможно образование 11 различных изомеров циклобутана.

Самосборка молекул олефина или двух разных олефинов в пары посредством нековалентных взаимодействий между самими реагентами или с участием медиатора позволяет не только активировать реакцию ФЦП, но и управлять ее селективностью. Кроме самосборки в димеры или гетеродимеры существует еще один супрамолекулярный подход, обеспечивающий в особых случаях высокую селективность ФЦП [4]. Он применим главным образом к олефинам с долгоживущими возбужденными состояниями.

Методы супрамолекулярной химии, используемые для управления ФЦП олефинов в гомогенных растворах, наиболее полно представлены в недавнем обзоре [5]. Хорошо изученными методами являются комплексообразование с молекулярными шаблонами через водородные связи, локализация реагентов в супрамолекулярных контейнерах и молекулярная самосборка посредством взаимодействий катион–макроцикл. В литературе имеются также немногочисленные примеры применения анионных шаблонов и комбинированных супрамолекулярных подходов.

Хорошо известно, что взаимная ориентация реагирующих олефиновых связей в супрамолекулярном ансамбле и расстояние между ними имеют критическое влияние на эффективность и селективность ФЦП как в твердой фазе, так и в растворе, однако роль других факторов остается малоизученной. Недавно было опубликовано исследование связи структура–свойство для супрамолекулярных димеров стироловых красителей, которое показало, что электронные факторы тоже могут оказывать принципиальное влияние на супрамолекулярное ФЦП олефинов [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 14-13-00076), РФФИ и РАН.

Литература

- [1] N. Hoffmann. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052.
- [2] T. Bach, J.P. Hehn. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1000.
- [3] Y. Sonoda. *Molecules*. **2011**, *16*, 119.
- [4] T. Bach, H. Bergmann. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11525.
- [5] Е.Н. Ушаков, С.П. Громов. *Успехи химии*. **2015**, *84*, 787.
- [6] Е.Н. Ushakov, A.I. Vedernikov, N.A. Lobova, S.N. Dmitrieva, L.G. Kuz'mina, A.A. Moiseeva, J.A.K. Howard, M.V. Alfimov, S.P. Gromov. *J. Phys. Chem. A*. **2015**,

**СЕКЦИЯ
«ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ
ХИМИЯ»**

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

(20 минут)

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ И ГИМАТОМЕЛАНОВЫХ КИСЛОТ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЭКОТОКСИКАНТАМИ НА ПРИМЕРЕ НАФТАЛИНА

Н.Н. Глебов

Тульский государственный университет, Тула, Россия, nikolay.glebov.94@mail.ru

Гуминовые вещества (ГВ)- это полидисперсные соединения нестехиометрического состава. Они состоят из ароматического углеродного скелета, замещенного алкильными и функциональными группами и периферической части, представленной остатками полисахаридов и полипептидов. Гуминовые вещества способны вступать в различные донорно-акцепторные взаимодействия, обусловленные присутствием карбоксильных и гидроксильных групп в качестве преобладающих заместителей ароматических колец в структуре ГВ. Гидрофобные участки в молекулах гуминовых веществ создают предпосылки для гидрофобного связывания их с неполярными органическими соединениями, обеспечивающее высокое сродство ГВ к полициклическим ароматическим углеводородам (ПАУ) – одного из наиболее опасных классов загрязняющих веществ. Кроме того, сродство гуминовых веществ к ПАУ зависит как от источника их происхождения, так и от степени молекулярности, поэтому выделение низкомолекулярной фракции гуминовых веществ - гиматомелановых кислот (ГМК) являлось одной из задач.

Целью работы являлось изучение влияния источника происхождения гуминовых веществ, их молекулярности на константу ассоциации ГВ с ПАУ на примере нафталина.

Объекты исследования гуминовые вещества, выделенные щелочной экстракцией из торфов различного генезиса: черноольховый низинный (ЧНТ) и сфагновый переходный (СПТ) и ГМК, полученные этанольной экстракцией из ГВ торфов.

Комплексообразование ГВ и ГМК по отношению к нафталину оценивали по константе взаимодействия (K_b), которую определяли методом тушения флуоресценции. Измеряли интенсивность флуоресценции (F) раствора нафталина с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л в отсутствие (F_0) и в присутствии ГВ, в диапазоне концентраций 10^{-5} - 10^{-1} г/л выступающие в качестве тушителя по отношению к нафталину. Константу взаимодействия K_b ГВ и нафталина рассчитывали по уравнению Штерна-Фольмера:

$$F_0/F = 1 + K_b[ГВ],$$

где F_0 -интенсивность флуоресценции нафталина в максимуме излучения, F -интенсивность флуоресценции нафталина в максимуме излучения при добавлении ГВ, $[ГВ]$ - концентрация ГВ.

Значения констант взаимодействия ГВ-нафталин

Система	K_b	R
ГВ (ЧНТ)	69,25	0,99
ГВ (СПТ)	69,19	0,99
ГМК (СПТ)	50,49	0,99
ГМК (ЧНТ)	51,68	0,99

Тангенс линейной зависимости отношения от концентрации ГВ численно равен константе ассоциации ГВ с нафталином. Закономерное изменение K_b в зависимости от происхождения ГВ и молекулярных масс позволяет расположить препараты анализируемых ГВ по силе их ассоциации с нафталином в следующем порядке: ГМК (СПТ) > ГМК (ЧНТ) > ГВ (СПТ) > ГВ (ЧНТ). Наиболее прочные связи нафталин образует с ГВ (ЧНТ), имеющие наиболее высокую степень ароматичности. Связывание происходит по механизму π - π сопряжения, а связывание его с низкоароматичными ГМК менее прочно, так как здесь ведущую роль играет Ван-дер-Ваальсово взаимодействие.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ТОРФОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ С ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

М.М. Леонтьева

Тулский государственный университет, mani.leontyeva@gmail.com

Гуминовые вещества (ГВ) представляют собой высокомолекулярные, ароматические системы, образующиеся, трансформирующиеся и разлагающиеся во время минерализации органического вещества отмирающих организмов. Благодаря наличию в своем составе большого набора функциональных групп, гуминовые вещества непрерывно вступают в реакции с ионами металлов, как в окружающих растворах, так и с минералами твердой фазы почв, образуя различные по устойчивости соединения. образуя устойчивые комплексы с ионами тяжелых металлов, гуминовые вещества контролируют их аккумуляцию и миграцию в природных и антропогенных средах. Поэтому понимание механизмов взаимодействия металлов с гуминовыми веществами и установление количественных взаимосвязей между структурой и свойствами гуминовых веществ является актуальной задачей.

Цель работы - установить закономерности протекания процесса осаждения и комплексообразования в системах, содержащих гуминовые вещества и ионы тяжелых металлов (Pb(II), Zn(II)).

Объекты исследования - ГВ, выделенные из черноольхового низинного (ЧНТ) и сфагнового переходного торфа (СПТ), экстракцией 0,1 Н NaOH по методике, рекомендованной Международным обществом по исследованию гуминовых веществ.

Содержание ионов Pb(II), Zn(II) в растворе над гуминовыми веществами в процессе сорбции определяли атомно-абсорбционной спектрометрией.

Изотермы сорбции ионов Pb(II) на гуминовых веществах аппроксимировали уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра, а ионов Zn(II) – уравнением Генри, при этом предельной адсорбции не наблюдалось. Максимальная сорбируемость ионов Pb(II) на гуминовых веществах торфов $0,4 \pm 0,05$ мг/г; $K_{\text{сорб.}} = 1$; $\Delta G = -16$ кДж/моль; константы скорости сорбции $K_v = 0,01 \text{ с}^{-1}$.

Процесс комплексообразования гуминовых веществ с ионами тяжелых металлов оценивали по константе устойчивости нерастворимых комплексов гуматов металлов. Константы устойчивости комплексов «гуминовое вещество – металл» определяли методом конкурентного комплексообразования: $K_{\text{уст.}}(\text{ГВ-Pb(II)})_{\text{ЧНТ}} = 3 \cdot 10^6$, $(\text{ГВ-Pb(II)})_{\text{СПТ}} = 1 \cdot 10^6$; $(\text{ГВ-Zn(II)})_{\text{ЧНТ}} = 1,35 \cdot 10^4$, $(\text{ГВ-Zn(II)})_{\text{СПТ}} = 2,98 \cdot 10^4$.

Образуя устойчивые нерастворимые комплексы с тяжелыми металлами, гуминовые вещества проявляют детоксицирующие свойства. Детоксицирующую способность ГВ по отношению к солям Pb(II) и Zn(II) оценивали методом биотестирования.

Тест объекты – *Debaromyces hansenii* J-158, *E.Coli* – наиболее чувствительные по данным скрининга к ионам Zn(II) и Pb(II) штаммы микроорганизмов. Аналитическая концентрация металла, при которой наблюдается незначительный рост микроорганизмов: 4 ПДК Pb(II) (120 мг/л), 3 ПДК Zn(II) (150 мг/л). Тест-отклик - рост биомассы клеток. Биологическое действие гуминовых веществ на рост микроорганизмов изучалось в диапазоне концентраций 25 мг/л – 100 мг/л.

Рассчитывали коэффициенты детоксикации (D) и константы детоксикации ($K_{\text{дет.}}$); D(ГВ-Pb(II)): от 0,22 до 0,91, $K_{\text{дет.}} = 0,01$; D(ГВ-Zn(II)): от 0,16 до 0,68. При минимальном значении коэффициента детоксикации происходит связывание ионов Pb(II) ГВ только в растворе за счет образования комплексов Pb(II) - ГВ. В основе механизма детоксицирующего действия гуминовых веществ к ионам тяжелых металлов лежит образование нетоксичных комплексов гуматов свинца и цинка, как в раствор, так и на поверхности клеток микроорганизмов.

**СЕКЦИЯ
«ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ
ХИМИЯ»**

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

(10 минут)

CONVERSION OF ORGANIC SUBSTRATES INTO SYNTHESIS GAS AND HYDROGEN USING INTEGRATED MEMBRANE CATALYTIC REACTOR

D. Antonov¹, A. Fedotov¹, M. Tsodikov¹, V. Uvarov²

¹*A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, d.antonov@ips.ac.ru*

²*Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

The original hybrid reactor consisted of Ni(Al)-Co-containing converter with integrated Pd-Ru membrane was developed. The construction allowed to carry out simultaneous processes of highly efficient steam and dry reforming of organic substrate into syngas and in situ hydrogen separation. Removal of hydrogen decreased reaction temperature and increased overall efficiency of hydrogen production.

Porous ceramic membrane-catalytic converters (PCMCC) produced by self-propagating high-temperature synthesis were used for investigation. Precursors included a Ni metal powder containing 5 mass % of aluminum injected by plasmochemical method and a cobalt oxide (II, III) powder. Components were taken in the ratios (mass %) 50 : 50.

It was demonstrated that in dry reforming of methane selective removal of hydrogen from reaction zone using Pd-Ru membrane allowed to increase methane conversion from 42% up to 72% in comparison with traditional reactor contactor. Feeding the substrate at a rate of 9 L/h and T=700°C hydrogen productivity was 7.2 L/h and hydrogen recovery achieved 87%.

It was found that in steam reforming of methane using of the integrated reactor increased methane conversion. It was determined that increasing of pressure increased hydrogen recovery up to 65% whereas methane conversion rate still constant. It was shown that adding H₂O excess significantly decreased permeability of Pd-containing membrane and favoured WGS reaction.

In steam reforming of ethanol integrated reactor allowed to produce hydrogen with high selectivity and recovery rate greater than 70%.

Acknowledgements

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (agreement no. 14.607.21.0033).

УГЛЕКИСЛОТНЫЙ РИФОРМИНГ ЛИГНИНА В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НИКЕЛЯ ПРИ СТИМУЛИРОВАНИИ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Арапова О.В.¹, Цодиков М.В.¹, Бондаренко Г.Н.¹, Эллерт О.Г.², Васильков А.Ю.³

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

² *Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова ИОНХ РАН, Москва, Россия*

³ *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, РАН, Москва, Россия*
arapova@ips.ac.ru

В настоящей работе представлены результаты по изучению превращения лигнина* в присутствии высокодисперсных частиц никеля, сформированных непосредственно на поверхности лигнина, и микроволнового излучения в токе диоксида углерода. В качестве инициатора плазмы использовали углеродный адсорбент, обладающий высокими диэлектрическими потерями.

Каталитические системы были нанесены на поверхность лигнина из органического раствора 1-металлокомплексного соединения, и 2- коллоидного раствора супердисперсных частиц никеля, полученных методом металло-парового синтеза.

Нанесение частиц никеля повышало выход синтез-газа в 3 раза по сравнению с его превращением без активных компонентов. В процессе углекислотного риформинга лигнина, содержащего 1,5 мас.% никеля (нанесен из металлокомплексного соединения), при микроволновом излучении скорость образования синтез-газа составляет $86 \text{ см}^3/\text{г}^*\text{мин}$ с соотношением $\text{CO}/\text{H}_2 \sim 1$, конверсия лигнина по выходу водорода достигает 85% при общей конверсии органической массы 65%.

На основании исследования методами рентгеновской дифракции, ПЭМ и магнитных измерений показано, что на поверхности лигнина формируются суперпарамагнитные частицы никеля с узким распределением частиц по размерам $\langle d \rangle \sim 6$ нм. Методом колебательной спектроскопии изучены закономерности превращения органической массы лигнина в процессе риформинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-01015 мол_а.

*- заводская партия лигнина смешанного состава Кировской области

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБИДА МОЛИБДЕНА В МЕМБРАННОМ КАТАЛИЗОРЕ НА ПРИМЕРЕ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

С.А. Губин, В.Р. Кислов, В.В. Скудин, А.И. Тарасова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

e-mail: s.gubin@rambler.ru

Мембранный каталитический реактор (МКР) – устройство, в котором химическая реакция протекает в условиях управляемого массопереноса. В зависимости от функции, которую выполняет мембрана, выделяют три основных режима работы МКР: экстрактор, контактор и дистрибьютор. Эти режимы различаются условиями массообмена. Наибольшее число исследований посвящено режиму экстрактора, в котором, благодаря удалению продуктов обратимой реакции, увеличивается выход целевых продуктов. Намного меньше изучены режимы контактора и дистрибьютора. Преимущество мембранных каталитических реакторов в этих режимах перед обычными реакторами со стационарным слоем катализатора, как было показано в работе, может проявляться в увеличении скорости превращения на порядок и более (в режиме контактора) или в подавлении побочных реакций (в режиме дистрибьютора) при использовании мембранного катализатора.

Мембранный катализатор (МК) – устройство, разделяющее реактор на две части, между которыми можно создавать различные движущие силы массообмена и в присутствии которого происходит ускорение (или замедление) термодинамически разрешенных реакций. Кроме того, если рассматривать мембранный катализатор, как один из типов гетерогенных, отличающийся только устройством, то к нему можно применять способы приготовления и методы исследования, известные для традиционных катализаторов.

Целью представленного исследования было определение влияния содержания активного компонента в мембранном катализаторе на основные показатели процесса углекислотной конверсии метана.

В работе исследовали мембранный катализатор трубчатой формы изготовленный путем формирования слоя карбида молибдена на внешней поверхности корундовой микрофильтрационной мембраны. Как было показано ранее многими исследователями, карбид молибдена проявляет высокую активность в процессе углекислотной конверсии метана и сохраняет ее в присутствии углерода, образующегося в ходе этой реакции на его каталитической поверхности.

Исследование УКМ проводилось на стехиометрической смеси метана и диоксида углерода при температурах 800 - 890°C в режиме контактора (режим "flow-through"). При этом, изменяя расход, варьировали время контакта исходных веществ с поверхностью катализатора. Были получены кинетические кривые, на основании которых определяли константу скорости превращения метана при разном содержании активного компонента.

На основании характеристик поровой структуры мембранного катализатора (*Исследование было выполнено в ЦКП им. Д.И. Менделеева*) была выполнена оценка режима массопереноса исходных веществ и продуктов реакции в условиях данного эксперимента.

Показано, что даже при относительно невысоком содержании активного компонента удается достигать высоких степеней превращения исходных веществ и отношения основных компонентов синтез-газа, близком к эквимолярному. Также было установлено, что перенос вещества в мембранном катализаторе происходит в основном по кнудсеновскому механизму.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №15-03-08183/15 Россия)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРФЕНОЛОВ

Д.А. Заев, И.И. Михаленко

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

e-mail: FyodorovD1994@yandex.ru, imikhalenko_ii@pfur.ru

Экспериментальные данные окислительного превращения фенола и хлорфенолов на метал- и металоксидных Ti-электрокатализаторах (Pt/Ti, Ce/Pt/Ti, IrO₂/Ti, Pt/IrO₂/Ti) показывают, что кинетический порядок меньше первого и уравнение $I_{ox} = KC^{1/2}$ хорошо описывает зависимость тока окисления I_{ox} от начальной концентрации субстрата C как в случае кислой, так и щелочной среды фонового раствора. Формальный порядок $n = 1/2$ может быть объяснен участием в реакции димеризованных молекул хлорфенолов.

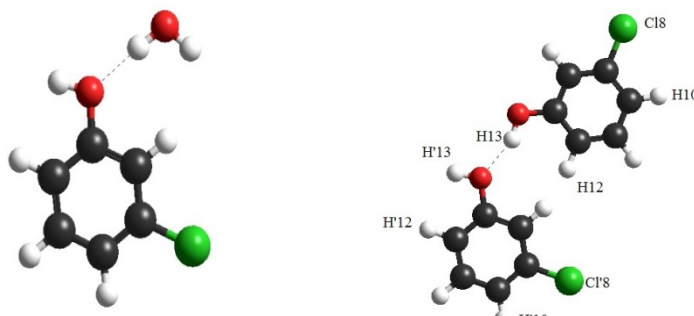
Задачей данной работы было проведение расчетов с помощью программного комплекса HyperChem 8.0.8 для оптимизации геометрии молекул фенола, моно-, ди- и три-хлорфенолов, а также их димеров. Данный комплекс включает три метода (метод молекулярной механики *MM+*, полуэмпирический метод *MNDO*, метод *ab-initio* Хартри-Фока с базисами *STO-3G*", *small"3-21G*", *medium"6-31G**").

Были получены значения дипольных моментов молекул D , эффективные заряды атомов, карты электростатического потенциала ($2D$ и $3D$) и полной зарядовой плотности. Проведена оценка нуклеофильных (энергия $E_{НВМО}$ положительна) и электрофильных (энергия $E_{НВМО}$ отрицательна) свойств и жесткость молекул. Электрофильность возрастает в ряду ХФ 3→4→2,4→2,4,6. Также были определены положения главных реакционных центров и значения наиболее интенсивных мод колебаний ИК спектров.

Молекула X	фенол	3-хлорфенол	4-хлорфенол	2,4-дихлорфенол	2,4,6-трихлорфенол
D , Дб	1.165	2.814	2.045	2.678	1.089
$E_{НВМО}$, эВ	+0.24611	-0.23600	-0.17783	-0.52137	-0.90206
E_{X-H_2O} , ккал/моль	-2.01	-1.71	-1.81	-	-
R_{X-H_2O} , Å	1.83	1.83	1.83	3.36	3.22
E_{X-X} , ккал/моль	-2.1	-3.9	-4.0	-1.9	-
R_{X-X} , Å	1.83	1.83	1.84	2.59	3.25

Анализ водородных связей в ассоциате. Он выполнен для молекул X с молекулой воды и индивидуальных X-X, в таблице приведены значения энергии связи E и длины связи R . Также были сопоставлены энергии изолированной и «растворенной» молекулы (X в гидратной оболочке). Результаты расчетов показали возможность образования димеров индивидуальных молекул X-X, стабилизированных водородной связью, а также димеров в гидратной оболочке. Энергия связи зависит от количества атомов хлора: E_{X-X} в два раза больше у 4-хлорфенола и 3-хлорфенола по сравнению с фенолом, она снижается у 2,4-дихлорфенола, а у 2,4,6-трихлорфенола димеризация отсутствует. Увеличенное расстояние R_{X-H_2O} и $X-X$ для этих молекул связано с координацией по атому хлора.

Были определены и сопоставлены полные энергии димеров изолированных и в гидратной оболочке, а также изменения длин связи Δ при «растворении» димеров. Для связи H-Cl в димере 4-хлорфенола $\Delta = 5\%$, а у димера 2,4-дихлорфенола $\Delta = 9\%$.



СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА БАЗЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С НАНОЧАТИЦАМИ Pt-Pd

Зенченко В.О.^{1,*}, Яштулов Н.А.¹, Самойлов В.М.²

¹Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия

²НИИ «Графит», Москва, Россия

e-mail:zenchenko-vitalij@yandex.ru

Современная микроэлектроника требует все больших количеств энергии для своей работы, и обычные источники энергии не могут обеспечить долгий режим работы аппарата без подзарядки, поэтому возникает необходимость в принципиально новых источниках энергии, и одним из таких источников энергии являются топливные элементы (ТЭ) [1].

Топливные элементы состоят из двух электродов и протонообменной мембраны. Большую часть в себестоимости ТЭ вносят электроды, поэтому их оптимизация, является важнейшей задачей, стоящей перед исследователями всего Мира.

Наноэлектродкатализатор, который находится в электродах, содержит значительные количества платины, поэтому в целях уменьшения ее количества в электродном материале, нами был проведен ряд опытов, в которых методом синтеза в обратных эмульсиях (в качестве восстановителя использовался NaBH_4), были получены наночастицы Pt-Pd с размером частиц в диапазоне 5-12 нм. Данный метод позволяет контролируемо получать наночастицы с заданными размерами, за счет изменения степени сольубилизации, и высокой устойчивостью к агрегации.

В качестве подложки электродного материала был выбран пористый кремний (ПК) n- и p-типа. Данный материал легко интегрируется в электронику и не уступает углеродным материалам в химической и механической стойкости. Получение этого материала проводилось методом электрохимического травления монокристаллического кремния в растворе плавиковой кислоты. В итоге были получены образцы со степенью пористости 70-72%, диаметром пор 15-40 нм и толщиной пористого слоя 1 мкм. [2]

Полученные композиты были исследованы методом растровой и сканирующей электронной микроскопии, спектрофотометрии, и циклической вольтамперометрии. По данным анализа наночастицы размером 5-12 нм были равномерно распределены по поверхности материала, а также были закреплены в глубине пор.

Сочетание синтеза наночастиц Pt-Pd в обратных эмульсиях и использования в качестве материала пористого кремния, позволили получить образцы электродного материала с высокой каталитической активностью и нагрузками на уровне менее $0,3 \text{ мг/см}^2$ и пониженном содержании платины.

Таким образом, предложен новый метод формирования и установлены оптимальные условия получения каталитически слоев нанокompозитов на основе ПК с наночастицами Pt-Pd для электродного материала топливных элементов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант № 15-03-05037_a).

Литература

1. Kobayashi, M.; Suzuki, T.; Hayase, M. Journal of Power Sources, 2014, 267, 622 р.
2. Н. А. Яштулов, В. О. Зенченко, М. В. Лебедева, В. М. Самойлов, О. Х. Каримов, В. Р. Флид, Изв. Академии наук, 2016, №1, стр. 133-138.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С РАЗНОЙ МЕТОДИКОЙ ВВЕДЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ

А.А. Козорез, А.И. Пылинина

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
e-mail: kozorez_aleksa@mail.ru

Ранее было установлено, что промотированные мезопористые материалы на основе диоксида циркония показывают высокую каталитическую активность в отношении реакции дегидрирования этанола [1-2].

Нами были изучены две принципиально разные методики введения прекурсоров меди в структуру диоксида циркония, полученного методом «золь-гель». В серии 1 ионы меди в количестве 1, 3 и 5 вес.% вводились в состоянии «лиогеля», что позволило получить более активные в отношении дегидрирования этанола катализаторы, чем те, в которые Cu – промотеры вводились в состоянии «ксерогеля» (серия 2). Удельная поверхность образцов 1 серии была на 30% больше, чем в серии 2 (42 и 35 м²/г, соответственно). Модифицирование лиогеля ионами меди является более предпочтительным в связи с возможностью расположения каталитически активных центров меди, как в объеме, так и на поверхности образца.

Активность восстановленных в токе водорода образцов (5*) серии 2 оказалась выше по причине восстановившейся меди, находящейся преимущественно на поверхности образца, являющейся каталитически активным центром в реакции дегидрирования этанола.

Каталитические характеристики образцов Cu/ZrO₂ в реакции дегидрирования этанола: W- конверсия спирта в продукты реакции, %; E_a – энергия активации, кДж/моль; LnN – предэкспоненциальный множитель реакции (5* - предварительно восстановленный образец)

X% Cu/ZrO ₂	Серия 1				Серия 2			
	1	3	5	5*	1	3	5	5*
W ₃₄₀ , %	11	21	11	29	2	12	11	18
W ₃₈₀ , %	16	29	16	31	7	14	17	29
E _a , кДж/моль	40	29	20	19	103	21	57	63
LnN	-3,7	-9,0	-10,9	-10,5	+2,9	-11	-4,8	-2,8

Литература

[1] Barbera K. et al. The role of oxide location in HMF etherification with ethanol over sulfated ZrO₂ supported on SBA-15 //Journal of Catalysis. – 2015. – Т. 323. – С. 19-32.

[2] До М., Костин Д.Д., Козорез А.А., Оганян С.Г., Пылинина А.И., Михаленко И.И. Каталитические превращения этанола на модифицированном кристаллическом и аморфном диоксиде циркония//Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2014. – Т. 7(2). – С. 11-15.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ ПЕКТИНА

Л.С. Кулябко, Н.Г. Захарова, К.А. Кыдралиева

Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),
Москва, Россия

e-mail: l.kulyabko@gmail.com

Настоящее исследование посвящено получению нанокомпозигов на основе ультрадисперсных частиц меди в матрице пектина. Преимуществом создаваемых композигов является синергизм свойств пектиновой полисахаридной матрицы и меди, что позволяет разработать биоматериалы направленного терапевтического действия.

Для получения композигов применен метод синтеза, заключающийся в формировании высокодисперсных наночастиц меди в среде стабилизирующей полимерной матрицы (пектина) с использованием различных восстановителей: гидразин, кверцетин, дигидрокверцетин, глюкоза. Показано, что важным при формировании нанокомпозигов является исследование корреляций "предыстория получения – химический состав частицы и состояние поверхности – фазовый состав/структура - морфология (размер частиц)". В частности, с одной и той же взятой исходной солью меди, и с одним и тем же восстановителем, но в разных условиях, могут быть получены разные по морфологии, размерам и составу наночастицы меди [1].

Нами показано, что синтез металлосодержащих (металлоксидных) наночастиц меди, в среде с сильным восстановителем - гидразином в среде аргона, позволял получить *однофазные неокисленные наночастицы Cu⁰*, гомогенно диспергированные в полимерной матрице. Однако последующее высушивание в спирте приводило к окислению наночастиц с образованием Cu₂O. По сравнению с кверцетином, дигидрокверцетином и глюкозой гидразин обладает большей восстановительной способностью, однако, медь образует трудно растворимые гидроксиды в щелочной среде, что снижает ее реакционную способность и требует подбора условий синтеза (порядок внесения компонентов, pH, введение комплексообразователей).

При использовании кверцетина и дигидрокверцетина в качестве восстановителей наблюдается неполное восстановление до Cu₂O. При данном синтезе требовался определенный порядок внесения компонентов: вначале получение комплексов пектина с ионами Cu (II), затем внесение восстановителя. При введении в раствор соли меди (II) восстановителя с последующей стабилизацией на дифрактограммах наблюдалось широкое гало, указывающее на присутствие смеси ионов меди (Cu²⁺, Cu⁺) и небольшого количества наночастиц. О наличии наночастиц косвенно свидетельствует изменение цвета раствора от голубого до коричневого.

Синтез в среде глюкозы приводил к наиболее продуктивной реакции, выделялось наибольшее количество меди, однако при этом требовался строгий контроль температуры проведения процесса. При ее превышении наблюдалось окисление образующейся меди до оксидов (I) и (II) и карамелизация глюкозы.

Таким образом, на морфологию образующихся наночастиц меди оказывают влияние различные факторы такие, как природа и концентрация соли меди и восстановителя, растворителя, температура, pH, способ выделения частиц, газовая среда и др. При выборе прекурсоров важным является величина их окислительно-восстановительных потенциалов, на значения которых в сильной степени оказывают влияние указанные факторы.

Литература

1. Солдатенко Е.М., Доронин С.Ю., Чернова Р.К. Химические способы получения наночастиц меди / Бутлеровские сообщения.2014. - Т.37. - С. 103-113

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ АЭРОГЕЛЕМ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ТЕРМООБРАБОТАННЫМ В АЗОТЕ И ВОДОРОДЕ

Е.Б.Маркова

Федеральной государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов» (РУДН), Москва, Россия.

E-mail: ebmarkova@gmail.com

Синтезированы нановолокнистые аэрогельные катализаторы: оксид алюминия, композитные материалы аэрогелевого типа на основе нановолокнистого оксида алюминия путем пропитки парами изопророксида титана(IV) и триэтоксиртосилана и их кристаллические аналоги.

Параметры пористой структуры образцов были определены из изотерм адсорбции паров азота при температуре 77 К, измеренных на автоматической высоковакуумной установке ASAP 2020-MP Micromeritics, США в интервале относительных давлений паров от 0.001 до 0.98. Предварительно образцы откачивали до остаточного вакуума менее 10^{-7} мм.рт.ст без нагревания.

Рассчитаны удельные поверхности по БЭТ ($S_{БЭТ}$) образцов, а также параметры пористой структуры (таблица 1).

Таблица 1. Параметры пористой структуры катализаторов.

обработка	$S_{БЭТ}$, м ² /г	W_o , см ³ /г $S_{Мик}$, м ² /г	$W_{ВН}$, см ³ /г десорбция/адсорбция	$z_{хо}$, нм БЭТ	$z_{хо}$ ВН, нм ВН десорбция/адсорбция	$S_{МЕ}$, м ² /г t-plot	S_{MP} , м ² /г	$z_{хо\ max}$, нм
исходный	253,0	0.011/ 29.5	0.58/0.56	6.7	9.7/10.0	223	196	25
обработанный Н ₂ при 1000 К	168.5	0.011/ 22.0	0.43/0.42	9.1	12.2/12.7	146.5	170	40
обработанный Н ₂ при 1050 К	219.3	0.017/ 34.4	0.48/0.50	8.4	11.8/12.4	185	220	30
обработанный Н ₂ при 1150 К	223.3	0.017/ 33.5	0.50/0.49	8.4	10.4/10.9	190	221	25

Для сравнительной оценки поверхностных функциональных групп и количества первичных адсорбционных центров полученных образцов нановолокнистых аэрогелей были измерены изотермы адсорбции воды при 293 К на нановолокнистых аэрогелях как свежеприготовленных, так и подвергавшихся температурной обработке в атмосфере водорода и на воздухе. А для оценки пористой структуры аэрогельных катализаторов и определения количества первичных адсорбционных центров (ПАЦ) использовался сравнительный метод исследования изотерм адсорбции паров воды (таблица 2)

Таблица 2 характеристика поверхности методом адсорбции воды.

Образец	Адсорбционная емкость, ммоль/г	Число ПАЦ, ммоль/г	Среднее число молекул в кластере	Удельная адсорбционная емкость, мкмоль/м ²
Al ₂ O ₃	19,678	0,305	64	78
Al ₂ O ₃ -1200 К	19,331	0,383	51	13
Al ₂ O ₃ /Н ₂ -1150 К	16,953	0,262	65	76
TiO ₂ /Al ₂ O ₃	10,403	0,241	43	34
TiO ₂ /Al ₂ O ₃ /Н ₂ -1150К	8,048	0,167	47	55

ОКИСЛЕНИЕ 3-ХЛОРФЕНОЛА НА Pt/Ti, IrO₂/Ti, Pt/IrO₂/Ti В СРЕДЕ NaOH

М.М. Салех, Е.Н. Колосов, И.И. Михаленко

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

e-mail: imikhlenko_ii@pfur.ru

Хлорфенолы (ХФ) включены в список 125 наиболее опасных загрязнителей водных экосистем, они токсичны и канцерогенны для живых организмов с порогом 0,1 мкг/л. Ранее были получены характеристики окисления 4-хлорфенола на Pt/Ti в кислой среде [1].

Цель работы – изучение анодного окисления 3-хлорфенола (3ХФ) в щелочной среде на электрокатализаторах с платинированием и нанесением IrO₂ на Ti фольгу. Окисление 3ХФ проводили в тех же условиях, что и 4ХФ, в фоновом растворе 1 М NaOH. Из данных циклической вольтамперометрии следует, что порядок реакции окисления меньше первого ($n = 1/2$), константы скорости возрастают в ряду IrO₂/Ti < Pt/Ti < Pt/IrO₂/Ti, а значения кажущейся энергии активации практически одинаковые – 26-28 кДж/моль.

Электрокаталитическая активность анодов в потенциостатическом режиме (ток – 26 мА, потенциал E=2.9 В, 25 °С, C_{0ХФ} = 0,03 мМ) анализируется по УФ-спектрам 3ХФ.

На рис.1 для примера показаны спектры поглощения реакционной смеси с анодом IrO₂/Ti. По амплитудам спектров в максимумах поглощения 240 и 290 нм были рассчитаны степени превращения 3ХФ $\alpha = [A_0 - A_t] / A_0$, где A₀ – амплитуда при t = 0. Длинноволновая полоса связана с электронным переходом из основного состояния S₀ в S₂(πσ*), которое частично локализовано на связи C–Cl. Зависимости α от длительности электролиза нелинейные. Для п.п. 240 нм зависимости α–t одинаковые для всех образцов, но для п.п.290 нм конверсия 3ХФ с анодом с IrO₂ существенно выше, чем на Pt/Ti. (рис.2).

В предположении псевдопервого порядка, который выполняется с коэффициентом линейной регрессии R=0,95÷0,98, были рассчитаны константы скорости окисления K₁ при E=const из временных зависимостей ln(A/A₀). Их значения (см. табл.) одинаковые для п.п. 240 нм, но для п.п.290 нм константы скорости электроокисления 3-хлорфенола на анодах IrO₂/Ti и Pt/IrO₂/Ti в два раза больше константы K₁ реакции с электродом Pt/Ti.

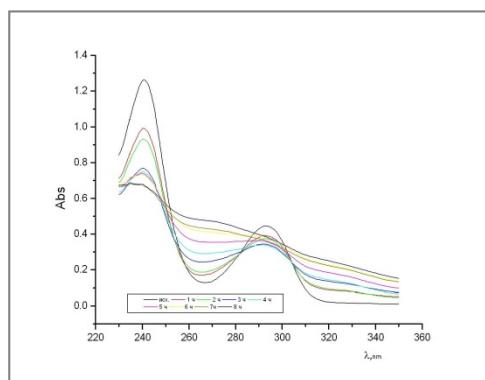


Рис.1.

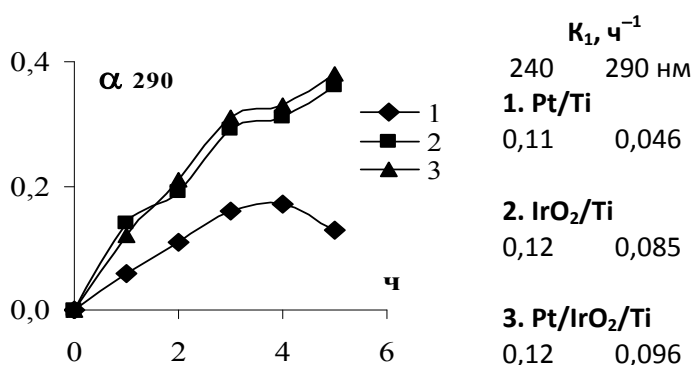


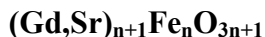
Рис.2.

Введение в состав Ti анода оксида иридия позволяет получить более развитую рабочую поверхность электрода (коэффициент шероховатости F повышается в 2 раза – F=35 для Pt/Ti и F=76 для образца Pt/IrO₂/Ti), что увеличивает степень превращения 3-хлорфенола и константу скорости его электроокисления в щелочном фоновом растворе.

Литература

[1] Салех Мохаммед Мокбель, Е. Н. Колосов, И. И. Михаленко // *Журнал физической химии*. 2016, том 90, № 6.

ВЗАИМОСВЯЗЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ



И.А. Хайруллина¹Т.А. Крючкова¹, Т.Ф. Шешко¹, Л.В. Яфарова²

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
e-mail:spaldingtm@mail.ru

Нанокристаллические сложные оксиды железа-гадолиния-стронция, промотированные переходными металлами, являются перспективными катализаторами таких каталитических процессов как трансформация углеводородов в водород или синтез-газ путем углекислотной конверсии.

В данной работе наноструктурированные перовскитоподобные образцы оксидов $(\text{Gd,Sr})_{n+1}\text{Fe}_n\text{O}_{3n+1}$ были синтезированы с использованием золь-гель и керамической технологий. Каталитические свойства образцов были исследованы в реакции углекислотной конверсии метана. В результате исследований образцов до и после каталитического процесса, методом РФА, установлено, что фазовый состав катализаторов остается неизменным. Результаты исследования поверхностных характеристик, полученные методами СЭМ и БЭТ, для образцов после каталитического процесса, демонстрируют агломерацию и уменьшение размеров кристаллитов, связанные с высокотемпературным каталитическим процессом. Состояния атомов железа во всех образцах определялось методом мессбауровской спектроскопии, показано, что в образцах, полученных золь-гель методом, до каталитического процесса железо находится в гетеровалентном состоянии (Fe^{+3} и Fe^{+4}), а в ходе катализа под действием реакционной среды происходит изменение состояния атомов железа и его окружения. Для количественного определения содержания углерода в образцах после каталитического процесса был проведен синхронный термический анализ с масс-спектроскопическим определением выделяющихся газов. Данные СЭМ и EDX показали, что на поверхности образцов присутствует углерод. Результаты каталитических экспериментов позволяют утверждать, что данный углерод является активным. Показано, что золь – гель метод позволяет получать ферриты с большей каталитической активностью по сравнению с образцами, полученными по керамической технологии, что объясняется нанокристаллическим состоянием и пористой структурой, которая благоприятна для транспорта интермедиатов от одних активных центров к другим. Установлено, что увеличение перовскитных слоев в структуре сложных оксидов (переход от слоистой перовскитоподобной структуры к структуре перовскита) приводит к росту каталитической активности: GdSrFeO_4 (число перовскитных слоев $n = 1$) \leq $\text{Gd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_7$ ($n = 2$) $<$ GdFeO_3 ($n = \infty$). Допирование последних переходными металлами в анионной подрешетке позволяют регулировать селективность процесса по водороду. Показано, что уменьшение координационной ненасыщенности и доли атомов Fe^{4+} приводит к увеличению каталитической активности феррита. На основании результатов каталитических и адсорбционных экспериментов, предположено, что процесс углекислотной конверсии метана протекает через образование промежуточных карбонатных комплексов и их последующее восстановление C -, CH_x -радикалами или водородом, образование поверхностных комплексов $\text{M}_x^2\text{O}_{(y-1)}\text{CO}_3$ идет на Gd^{3+} и Sr^{2+} , а ионы Fe^{3+} ответственны за формирование атомарного водорода и CH_x -радикалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 14-03-00940 А, № 16-33-0097 мол_а), Фонда содействия малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках конкурса “У.М.Н.И.К”.

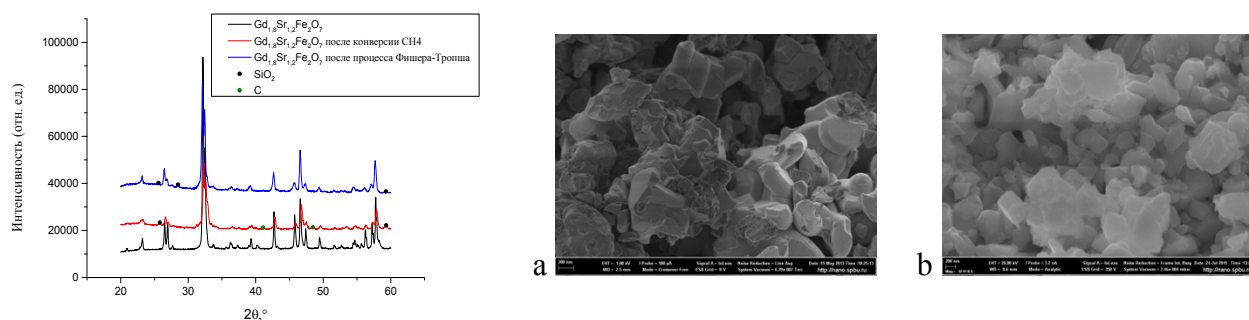
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ С ПЕРОВСКИТО-ПОДОБНОЙ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

А. Шульга¹, А.С. Пивоварчик¹, Л.В. Яфарова²

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: aleksandra-box@mail.ru

Золь-гель методом синтезированы наноструктурированные перовскитоподобные ферриты $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$, которые относятся к фазам Раддлесдена—Поппера и построены по блочному принципу. Исследование физико-химических свойств образцов до и после каталитического процесса проводилась методами РФА, СЭМ, БЭТ, мессбауэровской спектроскопии, термогравиметрии с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов. Результаты РФА до и после каталитического процесса, подтверждают сохранение структуры и однофазности образцов. Исследование морфологии образцов показало, что частицы размером 50 – 200 нм имеют правильную форму и агломерированы в пористую структуру, немного меняющуюся в ходе высокотемпературного каталитического процесса.



Дифрактограммы и микрофотографии сложного слоистого оксида $Gd_{1.8}Sr_{1.2}Fe_2O_7$, до каталитического процесса (а) и после (б)

Мессбауэровская спектроскопия показала, что в образцах до каталитического процесса железо находится в гетеровалентном состоянии (Fe^{+3} и Fe^{+4}), после реакции наблюдается некоторое изменение состояния атомов железа и его окружения. Продуктами реакции гидрирования монооксида углерода являлись углеводороды C1 – C5, основными – метан, этилен, пропилен. Несмотря на некоторое снижение скоростей образования углеводородов при увеличении содержания стронция ($x=0\div 0,3$) в образцах $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$, селективности по олефинам имели достаточно высокие значения $S(C_nH_{2n})$ как в недостатке, так и в избытке водорода в реакционной смеси, в температурном интервале 523-548 К на образце с $x=0,3$ она составляла 35-40 %. Установлено, что на поверхности отработанных катализаторов присутствует углерод, но так как при повторных опытах активность катализаторов не изменялась и сохранялась в течение длительного времени, предположено, что данный углерод является активным. Вероятно, понижение симметрии атомов Fe^{+3} и присутствие кислородных вакансий способствует диссоциативной хемосорбции CO, образованию активного углерода и его дальнейшему взаимодействию с атомарным водородом с образованием C_nH -радикалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-00940).

**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ -
ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ В ИСКУССТВЕННОМ
ФОТОСИНТЕЗЕ**

О.В. Якуткина, З.М. Джабиева, Т.С. Джабиев

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

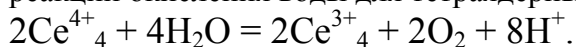
e-mail: timur@cat.icp.ac.ru

Полиядерные комплексы рутения представляют интерес в качестве перспективных высокоактивных катализаторов окисления воды в искусственном фотосинтезе (ИФС) для создания фотокаталитических преобразователей солнечной энергии в энергию химического топлива. В работе исследованы строение, кинетика и механизм окисления воды сильными окислителями ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆, K₂S₂O₈) комплексов с неорганическими лигандами: K₄[Ru₂(μ-SO₄)₂(μ-O)₂(SO₄)₂]•2H₂O (**1**), K₃[Ru₂(μ-N)Cl₈]•2H₂O (**2**), Li₈Ru₂OCl₁₄ (**3**), а также литиевой соли четырёхъядерного комплекса с полиоксовольфраматными лигандами Li₁₀[{Ru₄(μ-O)₄(μ-OH)₂(H₂O)₄}•(γ-SiW₁₀O₃₆)₂]•10H₂O (**4**).

Комплексы **1** – **3** проявляют более высокую активность и стабильность по сравнению с комплексами Ru, содержащими органические лиганды. Кинетика самовосстановления **1** и **2** и реакции окисления воды ионами Ce⁴⁺, а также хромато-масс-спектрометрический анализ (ХМС) показали, что **1** и **2** представляют собой тетраядерные кластеры (Ru^{IV}-Ru^{IV})₂, а при концентрации комплексов **1** и **2** 4•10⁻³ М - октаядерные кластеры для восьмитэлектронного окисления воды до молекулы оксозона O₄.

Наиболее перспективным является комплекс **4**, стабилизацию и высокую активность которого обеспечивают не только ПОМ - лиганды, но и Li⁺ противокатион (TON = 475) по сравнению с аналогичным четырёхъядерным комплексом с Rb⁺ катионом. Кинетические исследования показали линейную зависимость скорости процесса от [4]. Стехиометрический коэффициент 2 по кислороду свидетельствует об образовании в координационной сфере полиядерного комплекса молекулы O₄, которая быстро (10⁻⁶ с) распадается на две молекулы O₂.

Таким образом, в координационной сфере катализатора в элементарном акте окисляются 4 молекулы воды с выходом восьми протонов в раствор. Второй порядок реакции по концентрации окислителя, а также ХМС раствора Ce указывают на то, что в реакции участвуют 2 тетраядерных комплексов Ce(IV). Из спектрофотометрических, кинетических и хромато-масс-спектрометрических данных предложена общая схема реакции окисления воды для тетраядерных кластеров:



Работа поддержана грантом ОХИМ РАН (программа №1)

**СЕКЦИЯ
«ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ
ХИМИЯ»**

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ КАРБОНАТОВ ПО ДАННЫМ ТЕРМОАНАЛИЗА

И.В. Аргамонова, Е.Б. Годунов

ФГБОУ ВО «Московский государственный машиностроительный университет
(МАМИ)», Москва, Россия

Навеску исследуемого карбоната массой 30 мг помещали в тигель, изготовленный из Al_2O_3 , прибора NETZSCH STA 449 F3 и подвергали воздействию температур в интервале от 273 К до 1673 К со скоростью 10 К/мин в атмосфере аргона.

Для расчета энергии активации и величины константы скорости процесса терморазложения экспериментальные данные для реакции первого порядка представляют

в координатах $\ln\left(\frac{d\alpha/dT}{(1-\alpha(T))}\right) - \frac{1}{T}$ (рис. 1), что соответствует уравнению:

$$\ln\left[\frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dT}\right] = \ln \frac{k_0}{q} - \frac{Ea}{RT} \quad (1)$$

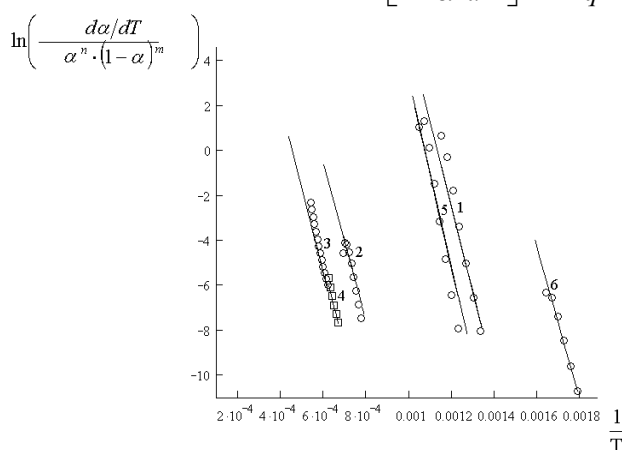


Рис. 1. Зависимость логарифма $\ln\left(\frac{d\alpha/dT}{\alpha(T)^n \cdot (1-\alpha(T))^m}\right)$ от обратной температуры: 1 – $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$; 2 – $CaCO_3$; 3 – $SrCO_3$; 4 – $BaCO_3$; 5 – $MnCO_3$; 6 – $CoCO_3$.

Результаты выполненных расчетов энергии активации, логарифма величины константы скорости процесса и температуры разложения исследуемых образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения энтальпии ($\Delta H_{разл}$), энтропии ($\Delta S_{разл}$), температуры ($T_{разл}$) разложения и кинетических параметров исследуемых карбонатов

Соединение	$\Delta H_{разл}$ ($MeCO_3$), кДж/моль	$\Delta S_{разл}$ ($MeCO_3$), Дж/моль·К	$T_{разл}$, К		$Ea_{разл} \pm 10$, кДж/моль	lgk
			теорет.	опытн.		
$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$	100.58	174.93	575	710	150	24.7
$CaCO_3$	178.24	161.67	1102	1130	205	10.1
$SrCO_3$	234.76	170.96	1373	1400	220	9.7
$BaCO_3$	269.49	141.25	1908	1800	280	10.3
$MnCO_3$	115.69	187.57	616.8	775	120	25.9
$CoCO_3$	55.86	177.99	313.8	560	110	21.7

Из анализа данных рис. 2 и таблицы 1 следует, что имеется сильная зависимость констант скорости (k , $мин^{-1}$) от природы карбоната, что соответствует предложенному ряду: $CoCO_3 \rightarrow MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \rightarrow MnCO_3 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow SrCO_3 \rightarrow BaCO_3$.

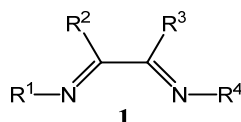
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00265_а.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛИГАНДОВ БРУКХАРТ-ТИПА В ХРОМКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЕНА

И.А. Бабенко, В.А. Безбородов, А.И. Вильмс

Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия
e-mail: legatt112@yandex.ru

N-донорные бидентантные стабилизирующие лиганды, имеющие в своем составе diazobutadienовый фрагмент **1**, известны как лиганды «Брукхартовского» типа, широко применяются в реакции полимеризации этилена [1]. Однако, в литературе также встречается единичное упоминание о применении подобных лигандов в реакции селективной олигомеризации этилена в присутствии хромовых катализаторов [2] (при T = 120 °C и P = 4 МПа селективность по гексену-1 равна 58 масс.%). Ранее нами была предпринята попытка оценить роль данных лигандов в реакции олигомеризации этилена в мягких условиях [3].



Целью настоящих исследований явилось: изучение каталитического превращения этилена на каталитических системах (КС) типа Cr(III)/Et₃Al/L, где Cr(III) = триацетилацетонатхрома(III) (Cr(acac)₃) и трисэтилгексаноатхрома(III) (Cr(EH)₃); L = 2,2'-бипиридил (bipy), 1,10-фенантролин (Phen), 1,4-бисциклогексилдiazобутодиен-1,3 (1,4CyDABD) и 1,4-бис(2,5-диизопропилфенил)дiazобутодиен-1,3 (1,4-LDAND) в широком интервале температур от 60 до 80 °C и давлении от 2 до 3 МПа, а также оценка влияния природы исходного комплексного соединения хрома(III) на поведение КС.

В ходе проведенных исследований получены следующие результаты:

- впервые получены кинетические и каталитические зависимости от различных условий проведения реакции для КС типа Cr(EH)₃/Et₃Al/bipy; Cr(EH)₃/Et₃Al/Phen; Cr(EH)₃/Et₃Al/1,4CyDABD; Cr(EH)₃/Et₃Al/1,4LDABD; Cr(acac)₃/Et₃Al/bipy; Cr(acac)₃/Et₃Al/Phen; Cr(acac)₃/Et₃Al/1,4CyDABD и Cr(acac)₃/Et₃Al/1,4LDABD;
- установлено, что все изученные нами КС характеризуются высоким содержанием продуктов полимеризации этилена;
- в большинстве случаев среди низкомолекулярных продуктов реакции преобладают бутены;
- КС, сформированные на основе комплексного соединения Cr(acac)₃, в большей степени склонны к полимерообразованию;
- среди изученных КС выделить какую-либо одну, как наилучшую практически невозможно, так как селективность по продуктам ди- и тримеризации практически одинакова.

Литература

- [1] S.D. Ittel, L.K. Johnson, M. Brookhart. Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization. *Chemical Reviews*. **2000**, *100*, 1169–1203.
- [2] J.T. Dixon, M.J. Green, F.M. Hess, D.H. Morgan. Advances in selective ethylene trimerisation – a critical overview. *Journal of Organometallic Chemistry*. **2004**, *689*, 3641–3668.
- [3] И.А. Бабенко, А.И. Вильмс. Олигомеризация этилена в присутствии комплексных соединений хрома с бидентантными азотсодержащими лигандами. *Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи – 2015*: материалы докладов междунар. науч. конф., Иркутск, 18-22 мая 2015 г. – Иркутск: Изд-во ИГУ. **2015**, 239.

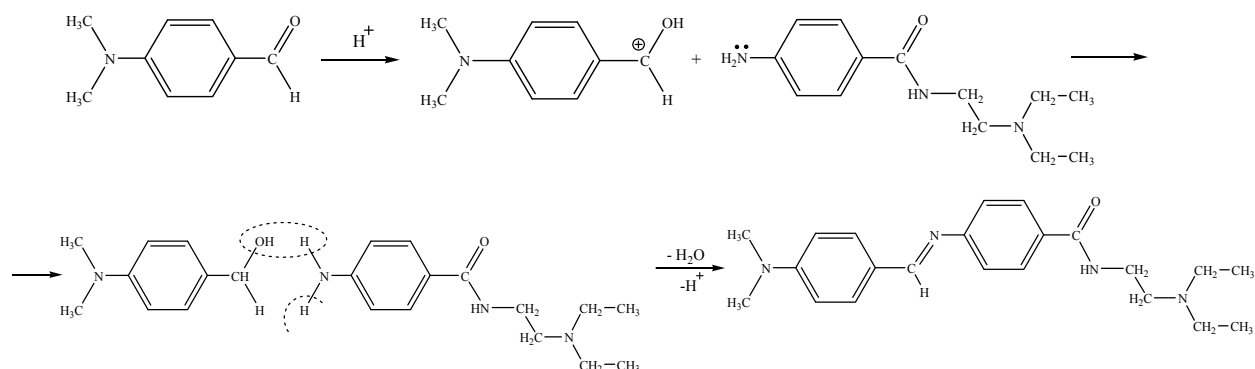
СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРОКАИНАМИДА И ЕГО КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

В.А. Бойко, Н.В. Золотарева

Астраханский государственный университет, Астрахань, Россия
Химический факультет, кафедра аналитической и физической химии
414000, Татищева 20а, e-mail: alfa_yadim@mail.ru

В настоящей работе рассмотрены вопросы сорбционного концентрирования прокаинамида на угольно-минеральном сорбенте, полученном из природных материалов и его количественного определения путём конденсации с *n*-диметиламинобензальдегидом (ПДБА). Снятие спектра оптической плотности полученного спиртового раствора проводилось в видимой области спектра при 440 нм и в УФ-области при 280 нм [1]. Содержание прокаинамида в растворе находили через градуировочный график.

При конденсации прокаинамида с ПДБА в подкисленной среде образуется основание Шиффа – азометиновый краситель ярко-жёлтого цвета. Конденсация идёт через *Ad_N*: первичная аминогруппа прокаинамида присоединяется к углероду альдегидной группы ПДБА с образованием нестойкого аминспирта с последующей его дегидратацией. Присутствие соляной кислоты не только увеличивает растворимость ПДБА, поскольку образует с ним гидрохлорид, но и выступает в качестве катализатора, активируя углеродный атом альдегидной группы для нуклеофильной атаки [2].



Сорбционное концентрирование прокаинамида осуществляли по методике:

В 10 пробирок ёмкостью 10 см³ вносят 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1 см³ 10⁻³М раствора новокаинамида и добавляют воду до 10 см³. Добавляют по 0,1 г сорбента, встряхивают в течение 10 мин, центрифугируют и отфильтровывают от сорбента. Переливают в отдельные пробирки с добавлением 2 см³ раствора ПДБА. Смесь тщательно перемешивают и через 5 мин. измеряют оптические плотности в кювете толщиной 1 см относительно воды при $\lambda = 440$. Данную методику проводят при трёх температурах: Холодная – 278К, Комнатная – 299К, Горячая – 323К.

Литература

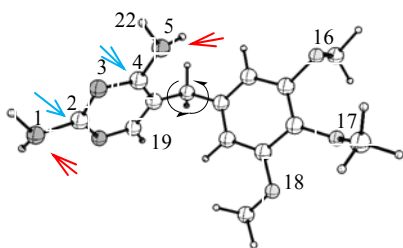
- [1] Способ количественного определения новокаинамида. Беликов В.Г., Вергейчик Т.Х., Годяцкий В.Е., Цыбулина М.Г., Родовниченко М.С., Ключков С.В., Маркова О.М., *патент РФ* № 2106617, **1998**.
- [2] Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. Перевод с немец. М.: Химия, **1968**. –470 с.
- [3] Способ получения углерод-минерального сорбента из тростника Южного для очистки водных сред от органических и неорганических соединений. Алыков Н.М., Золотарева Н.В., Алыкова Т.В., Алыков Н.Н., Кудряшова А.Е., Трубицина В.Н., Насырова А.А., Сангаева Р.И., Чухрина В.В. *патент РФ* № 2567311, **2015**.

STRUCTURE, VIBRATION FREQUENCIES AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF TRIMETHOPRIM: THE QUANTUMCHEMICAL STUDIES

E.A. Genik, M.M. Biryukova, N.V. Zolotareva, D.R. Kemelbaeva, R.M. Khalilova
Astrakhan State University, Astrakhan, Russia
 e-mail: gorushko_lukovoe@mail.ru, zoloto.chem@gmail.com

Trimethoprim (2,4-diamino-5-(3,4,5-trimethoxybenzene)-pyrimidine) is a part of the medicinal product «Biseptol» and enhances the antibacterial properties of sulfamethoxazole. Higher concentrations of substances are created in tissues of lung, kidney, in cerebrospinal fluid, bile, and bones this is known. Biotransformation of the molecules are carried out in the liver to inactive metabolites, and the drug with renal/hepatic failure is contraindicated. The drug has toxic effects on the central nervous system and increases the likelihood of allergic complications after getting into the body [1].

Purpose of the study was to investigate the structure of trimethoprim, to make the calculation of the energies MO, of vibration frequencies, charges, energy values and search of the reaction centers, which are able to interact with the components of melanocyte-stimulating hormone. The neutral and ionized forms of trimethoprim previously were investigated. All the quantumchemical calculations were carried out by methods 6-31G*/RHF and density functional theory B3LYP/6-31G* in the program GAMESS [2]. The geometry optimization performed PM3 method.



The potential energy surface several local minima, corresponding to the possible conformations of trimethoprim were installed in the process of computing experiment. The total energy of the molecule was -982,582 a.e., energy gap 11,864 eV. Most probable centers of electrophilic attack are ^1N , ^5N (-0,95 a.e. charge), less pronounced the properties for atoms ^{16}O , ^{18}O (-0,77 a.e.), ^3N (-0,67 a.e.). In the molecule are centers

of the nucleophilic attack ^2C , ^4C (0,73 a.e. charge) and less pronounced the properties for atoms ^{22}H (0,39 a.e.), ^{19}H (0,21 a.e.). The vibration frequency were calculated: $\nu_s(\text{NH}_2)$ in the range $3487\text{ cm}^{-1} - 3500\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ between $3610\text{ cm}^{-1} - 3630\text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{NH}_2)$ in the range $1638\text{ cm}^{-1} - 1662\text{ cm}^{-1}$; $948 - 977\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{NH}) = 3043\text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{NH}) = 1490\text{ cm}^{-1}$; $\nu_s(\text{COC})$ between $893\text{ cm}^{-1} - 899\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{as}(\text{COC})$ in the range $1102 - 1470\text{ cm}^{-1}$. In the table 1 shows some thermodynamic functions of trimethoprim what were calculated.

Table 1. *Ab initio* thermodynamic functions of trimethoprim (gas)

T, K	$C_p^\circ(T)$, J/(mol·K)	$S^\circ(T)$, J/(mol·K)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, kJ/mol	$G^\circ(T)$, kJ/mol
278,15	294,893	596,884	38,589	784,485
298,15	311,630	617,935	43,990	772,336
348,15	353,097	669,390	58,948	740,146

The protonated form (\rightarrow) of trimethoprim investigated in the singlet state with charge +2 for simulating of effect the electrophilic reagent. The value of energy gap the protonated form was 7,736 eV, total energy -983,152 a.e. The hydroxylated form studied in the case of a nucleophilic reagent (\rightarrow) of trimethoprim in the singlet state with charge -2. The value of an energy gap ionized form was 9,608 eV, total energy -982,368 a.e. Thus, most optimally and energetically favorable is electrophilicity of the protonated form of trimethoprim.

References

- [1] Panciera D. L., Post K. Effect of oral administration of sulfadiazine and trimethoprim in combination on thyroid function in dogs. – *Can. J. Vet. Res.* **1992** Oct; 56(4): 349-52.
 [2] Electronic resource: <http://www.msg.ameslab.gov/>

КИСЛОТНЫЙ МЕТОД ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КРАСНОГО ШЛАМА ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ

Е.Г. Гололобова⁽¹⁾, И.Г. Горичев⁽¹⁾, Ю.А. Лайнер⁽²⁾, П.В. Курилкин⁽³⁾, А.В. Кузин⁽¹⁾

⁽¹⁾Московский Педагогический Государственный Университет,
129164 Москва, ул. Кибальчича, 6 корп. 3, Россия

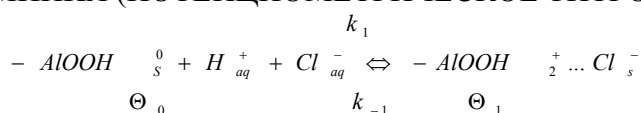
⁽²⁾Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, Россия

⁽³⁾Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

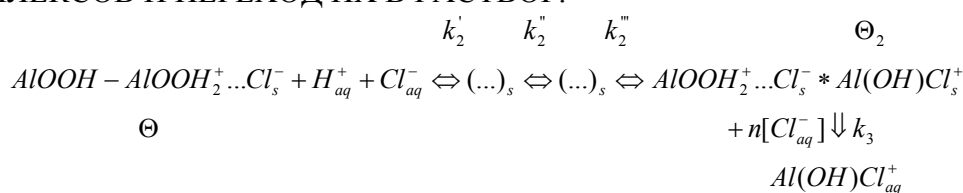
Промышленный метод Байера не позволяет полностью растворять бокситы при их выщелачивании в концентрированной щелочи. Образующейся красный шлам, состоящий из смеси гидроксидов железа (III) и алюминия (Al(OH)₃, Fe(OH)₃) имеет низкую растворимость в щелочных средах, но хорошо растворяется в кислых. Проведен теоретический анализ оптимальных условий выщелачивания красного шлама в кислотах с использованием основных принципов гетерогенной и химической кинетики. Установлено, что для растворения гидроксидов алюминия и железа (III) наиболее целесообразно использование хлороводородной кислоты (предусмотрена регенерация кислоты в технологическом процессе). Оптимальная скорость растворения наблюдается при концентрации кислоты 9 моль/л и T=80 °C. Энергия активации процесса составляет 60-75 кДж/моль в зависимости от природы оксидной фазы, найдены порядки скорости растворения по ионам водорода ($i_{j+} = 0,5$), и анионам ($m_{Cl^-} = 1,2$). При растворении красного шлама наблюдается анизотропность: в раствор с большей скоростью переходят ионы железа (III), чем ионы алюминия.

Предложена схема механизма растворения оксидов алюминия:

1. ПРОТОНИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ (ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ).



2. РАЗРЫВ СВЯЗЕЙ (-М-О-М-), ОБРАЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ И ПЕРЕХОД ИХ В РАСТВОР.



МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ.

$$W_i = W_{i,\max}^0 \left(\frac{[H_{aq}^+]}{[H_{aq}^+] + K_{al}^0} \right) \left(\frac{[Cl_{aq}^-]^3}{[Cl_{aq}^-] + K_{aq}^0} \right)$$

$$\text{где } W_{i,\max}^0 = \frac{1}{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{1}{k_i}} \quad \text{и} \quad K_{ai}^0 = \left(\frac{K_i}{k_3} \right) \frac{1}{\sum_{i=1}^{i=n} \frac{1}{k_{ii}}}$$

Учитывая сильное влияние ионного состава предложен метод разделения хлоридов после фильтрования растворов, возникающих при растворении красного шлама. Разделение основано на применении концентрированных растворов HCl.

ПОЛУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОГО КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА НАНОСЕРЕБРА В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ ДЛЯ ВВЕДЕНИЯ В МАТРИЦУ СВМПЭ

В.И. Кожухов, В.Н. Глушко, Л.И. Блохина

Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ» (ФГУП «ИРЕА»), 107076, Россия, г. Москва, Богородский вал, д.3, e-mail: tetrazoli@yandex.ru

С целью более эффективного введения наночастиц в гидрофобную матрицу свехрвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), нами были проведены исследования по получению устойчивых коллоидных растворов наночастиц серебра из органических солей в органических растворителях. В результате были найдены методы, позволяющие получать стабильные в течение более чем трех месяцев коллоидные растворы. Структуры получаемых продуктов подтверждены спектрами оптического поглощения, распределением наночастиц по размерам (Zetasizer), сканирующей электронной микроскопией (СЭМ). Коллоидные растворы наносеребра получали реакцией восстановления этиленгликольного раствора трифторацетата серебра либо монохлорацетата серебра, с концентрацией 10^{-3} моль/л – 10^{-5} моль/л, эквимольным количеством аскорбиновой кислоты при 20-25 °С. На рисунке 1 представлен спектр оптического поглощения коллоидного раствора наночастиц серебра, полученного из трифторацетата серебра: 1 - аскорбиновая кислота, 2 - через 30 минут, 3 - через 1 месяц, 4 - через 3 месяца.

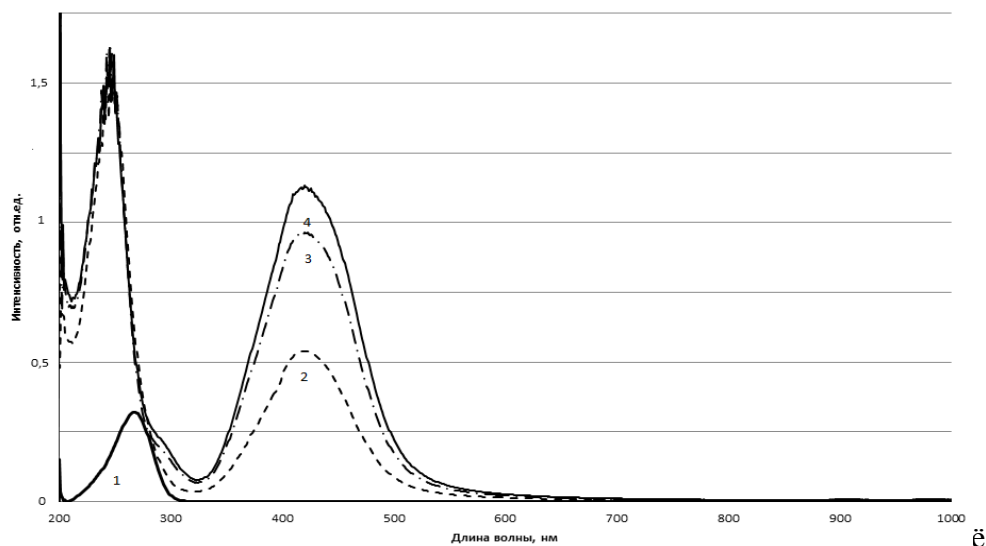


Рисунок 1 – Спектр оптического поглощения наночастиц, полученных из трифторацетата серебра

Прикладные исследования проводятся при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в соответствии с Соглашением о предоставлении субсидии от 27 июня 2014 года № 14.576.21.0024 (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57614X0024).

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорБЦИИ ДИГИДРОФОСФАТ-ИОНОВ НА МАГНЕТИТЕ: ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И pH

А.В. Кузин¹, И.Г. Горичев¹, Т.К. Атанасян¹, С.А. Муравьева¹,
Е.Г. Гололобова¹, Е.А. Якушева²

¹Московский Педагогический Государственный Университет, Москва, Россия

²Московский Государственный Технический Университет им. Баумана, Москва, Россия

e-mail: magistr87@yandex.ru

Изучена зависимость адсорбции дигидрофосфат-ионов на магнетите от концентрации фосфат-ионов при различных значениях pH. Для исследования адсорбции была приготовлена серия растворов KH_2PO_4 с фоном KCl (0.1M) в ёмкостях (50 мл), в которые помещали Fe_3O_4 массой 1.000 г. Величину pH регулировали 0.1 M HCl и 0.1 M KOH . pH измеряли с помощью pH-150МП после 24 ч перемешивания суспензий при 25°C и последующего центрифугирования при 3000 об/мин в течение 10 мин. Адсорбцию рассчитывали из разности значений начальной и конечной концентрации фосфат-ионов в растворе. Концентрацию фосфат-ионов определяли с использованием фосфорномолибденовой сини, с помощью фотометра КФК-3-01. Экспериментальные результаты представлены на рис. 1.

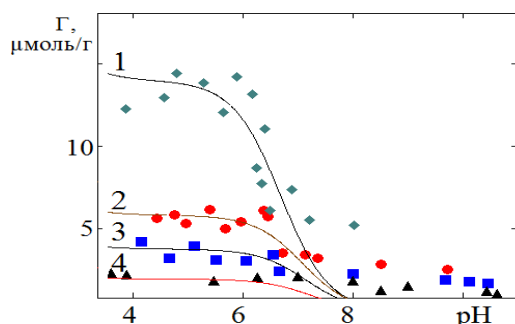
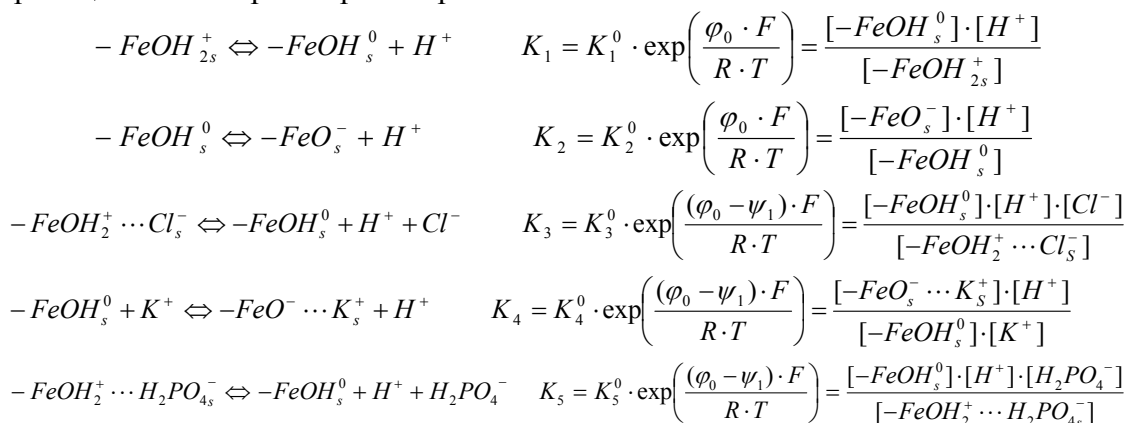


Рис. 1. Зависимость величины адсорбции дигидрофосфат-ионов на магнетите (Γ , $\mu\text{моль/г}$) от pH при различных значениях начальной концентрации фосфат-ионов (1 – $5.80 \cdot 10^{-3}$ M, 2 – $1.20 \cdot 10^{-3}$ M, 3 – $0.70 \cdot 10^{-3}$ M, 4 – $0.23 \cdot 10^{-3}$ M).

Кривые имеют практически симбатную форму при различных начальных концентрациях фосфат-ионов. С уменьшением pH и повышением начальной концентрации фосфат-ионов в растворе происходит увеличение величины адсорбции.

Адсорбционные закономерности в слабокислой области можно описать на основании системы уравнений, включающей кислотно-основные и адсорбционные равновесия, которые определяют заряд поверхности оксида (q) и потенциал (φ_0) на границе магнетит/раствор электролита:



$-\text{FeOH}_{2s}^+$, $-\text{FeOH}_s^0$, $-\text{FeO}_s^-$, $-\text{FeOH}_2^+ \cdots \text{Cl}_s^-$, $-\text{FeO}^- \cdots \text{K}_s^+$, $-\text{FeOH}_2^+ \cdots \text{H}_2\text{PO}_4^-$ - поверхностные концентрации частиц (моль/см² или Кл/см²); H^+ , K^+ , Cl^- , H_2PO_4^- - концентрации ионов в объеме раствора (моль/л); K_n, K_n^0 - константы равновесия.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ СТЕХИОМЕТРИИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄) НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ ИОНОВ Fe(II) И Fe(III)

А.В. Кузин¹, И.Г. Горичев¹, Г.З. Казиев¹, С.А. Муравьева¹,
Е.Г. Гололобова¹, Е.А. Якушева²

¹Московский Педагогический Государственный Университет, Москва, Россия

²Московский Государственный Технический Университет им. Баумана, Москва, Россия
e-mail: magistr87@yandex.ru

Исследовано влияние стехиометрии оксидов железа (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄) на кинетику их растворения в водных растворах ортофосфорной кислоты, содержащих добавки ионов Fe(II) и Fe(III). При растворении Fe₃O₄ добавки Fe(II) и Fe(III) составили $1.43 \cdot 10^{-6}$ М и $8.95 \cdot 10^{-6}$ М; при Fe₂O₃ - $4.48 \cdot 10^{-5}$ М и $8.95 \cdot 10^{-6}$ М, соответственно. Определение ионов железа в растворах производилось с использованием гидроксилamina солянокислого и о-фенантролина. Кинетические данные, отражённые на рис. 1, обрабатывались с помощью уравнения:

$$-\ln(1-\alpha) = \text{Ash}(Wt) = \text{Ash}(\tau) \quad (1)$$

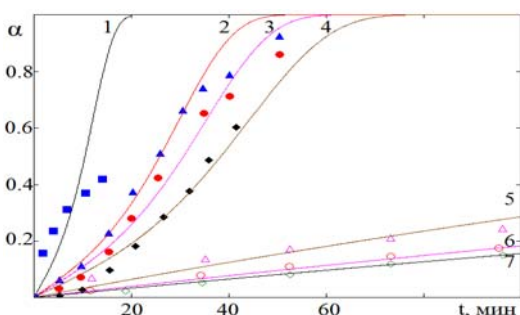
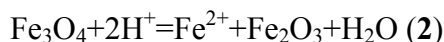


Рис. 1. Зависимости долей растворенных оксидов железа (1-FeO, 3-Fe₃O₄, 6-Fe₂O₃) (α) от времени (t) в H₃PO₄ (1, 6-1.67 М, 3-2.33 М); с добавками ионов Fe(II) (2-Fe₃O₄, 5-Fe₂O₃) и Fe(III) (4-Fe₃O₄, 7-Fe₂O₃) при 313 К (точки — экспериментальные данные, линии — графическое изображение уравнения (1)).

Порядки по ионам Fe(II) и Fe(III) составили 0.25 ± 0.1 и -0.25 ± 0.1 , соответственно. Из представленных на рис. 1 данных видно, что удельная скорость растворения (W) оксидов железа уменьшается в ряду FeO > Fe₃O₄ > Fe₂O₃. Добавки Fe(II) стимулируют растворение оксидов; добавки Fe(III) уменьшают. Данные РФА, отражённые на рис. 2, свидетельствуют о диспропорционировании Fe₃O₄ в ортофосфорной кислоте по уравнению:



Полученные результаты, описывающие влияния стехиометрии оксидов железа на удельные скорости их растворения в ортофосфорной кислоте, объясняются присутствием (отсутствием) ионов железа (II) и (III) в оксидных фазах. Закономерности связаны с разным влиянием данных видов ионов на величину потенциала на границе фаз оксид железа/раствор электролита.

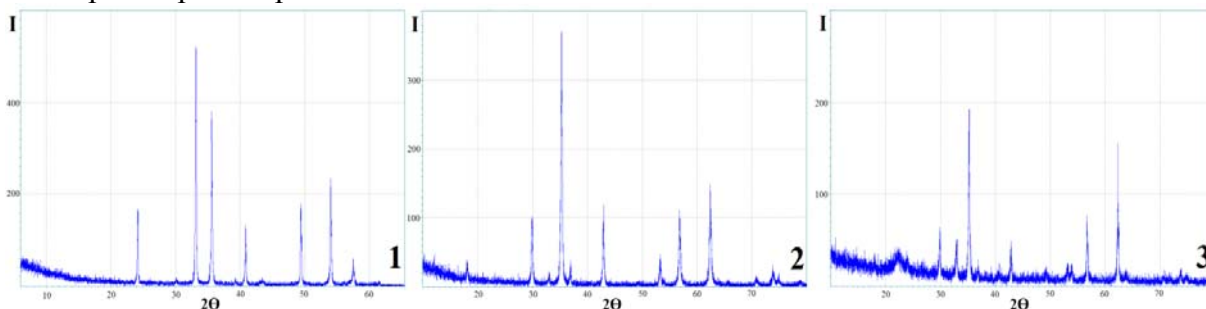


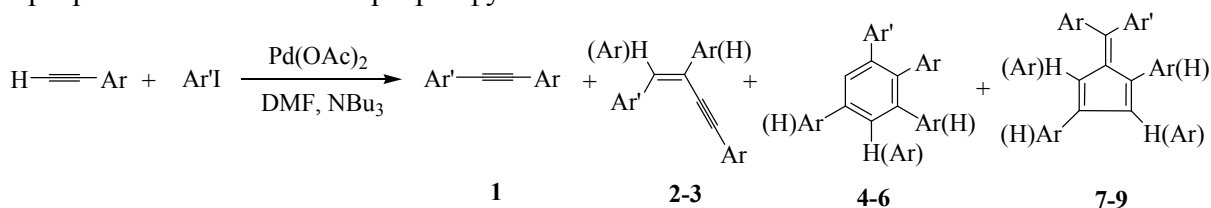
Рис. 2. РФА Fe₂O₃ (1), Fe₃O₄ (2) и Fe₃O₄, выдержанного в ортофосфорной кислоте (~45 мин) при температуре ~313 К (3).

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СОЧЕТАНИЯ АРИЛИОДИДОВ С АЛКИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ "БЕЗЛИГАНДНОЙ" КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ СОЛЕЙ МЕДИ (I)

В. Ларина¹, Е.В. Ярош¹, Н.А. Лагода¹, А.А. Курохтина¹, А.Ф. Шмидт¹

¹ Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия
aschmidt@chem.isu.ru

При проведении комплексного кинетического исследования реакции сочетания алкинов с арилиодидами, известной как реакция Соногаширы [1], в присутствии каталитической системы на основе соли палладия без использования добавок органических лигандов и соединений меди (I), наряду с ожидаемым продуктом реакции диарилацетиленом **1**, было обнаружено образование новых для этой реакции продуктов **2-9**. Варьирование природы заместителей в используемых субстратах позволило однозначно установить, что соединения **2-3** являются продуктами сочетания одной молекулы арилиодида с двумя молекулами арилацетилена, а **4-9** - продуктами циклизации одной молекулы арилиодида и трех молекул арилацетилена. Анализ масс-спектров образующихся продуктов, а также учет имеющихся в литературе данных указывает на то, что продукты **2** и **3** представляют собой енины. Продукты **4-9** образуются путем последовательного внедрения молекул арилацетилена к продукту окислительного присоединения арилгалогенида к палладию (Ar'PdI) с последующей циклизацией. Различная селективность стадии внедрения первой молекулы арилацетилена (по и против правила Марковникова) приводит к образованию двух типов циклических продуктов - тетраарилбензолов **4-6** и тетраарилфульвенов **7-9**.



Ar, Ar' = Ph; 4-CH₃O-C₆H₄; 4-CH₃C₆H₄; 4-CH₃C(O)C₆H₄

При проведении конкурентной реакции в условиях конкуренции пары арилиодидов или арилацетиленов анализ интегральных кинетических зависимостей расходования конкурирующих субстратов, а также изучение дифференциальной селективности катализатора [2] позволили установить быстрый и практически необратимый характер стадий с участием арилиодида и арилацетилена. Таким образом, наиболее вероятно скоростьопределяющей является одна или несколько мономолекулярных стадий каталитического цикла, в которых непосредственно не участвуют исходные реагенты. Кроме того, обнаруженная зависимость дифференциальной селективности образования продуктов **4-9** от количества предшественника катализатора указывает на сосуществование нескольких (как минимум двух) типов каталитически активных частиц, участвующих в образовании данных циклических продуктов.

Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки России (№ 4.353.2014/К) на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности).

Литература

- [1] Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara / *Tetrahedron Lett.* 1975, 16, 4467.
[2] A. F. Schmidt, A. A. Kurokhtina, E. V. Larina / *Cat. Sci. Tech.* 2014, 4, 3439.

ПОЛИМЕРНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ ПЛАТИНА-ПАЛЛАДИЙ

Лебедева М.В.¹, Яштулов Н.А.^{1,2}, Флид В.Р.¹

¹Московский технологический университет, Москва, Россия,

²Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия

e-mail: lebedevamv@mitht.ru

Разработка физико-химических методов создания высокоактивных электродных материалов для конверсии водородсодержащих топлив является фундаментальной современной науки [1-3]. Особое внимание исследователей привлекает использование нанокompозитных металлополимерных мембран с биметаллическими наночастицами платиновых металлов, например, Pt-Pd и Pt-Ru. Данные материалы представляют собой эффективные анодные катализаторы с высокими функциональными параметрами в источниках энергии [1]. Предполагается, что при бифункциональном катализе промотирующий эффект палладия и рутения предотвращает образование каталитических ядов (монооксида углерода CO) и улучшает каталитические свойства нанокompозитов.

В данной работе биметаллические наночастицы Pt-Pd при соотношениях металлов 1:3 и 3:1 были синтезированы методом химического восстановления в растворах обращенных микроэмульсий [1] с использованием тетрагидробората натрия NaBH₄ в качестве восстановителя. Для формирования микроэмульсии в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) был выбран Тритон X-100 (C₁₄H₂₂O(C₂H₄O)_n, n = 9-10, Acros Organics, США), который относится к неионогенным ПАВ. Коэффициент солюбилизации ω, равный мольному отношению воды/ПАВ, в работе изменяли от 1.5 до 5. Для формирования металлополимерных пленок использовали мембрану Нафион 115 («Aldrich», США) толщиной 0.127 мм. Для получения металлополимерных пленок образцы мембран Нафион помещали в кюветы с раствором наночастиц и подвергали ультразвуковому воздействию.

Методами электронной микроскопии – атомно-силовой (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) – было обнаружено, что основной вклад в формирование нанокompозитов вносят наночастицы с размерами от 3 до 7 нм и менее. С помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) проведено исследование электрохимических характеристик нанокompозитов в реакциях окисления муравьиной кислоты и водорода. Показано, что нанокompозиты Pt-Pd/Nf (1:3) проявляют гораздо большую активность в реакции окисления муравьиной кислоты, чем как катализаторы Pd/Nf. Таким образом, сформированные металлополимерные нанокompозиты с биметаллическими наночастицами платиновых металлов представляют собой перспективные высокоэффективные материалы для электрохимической конверсии водородсодержащих топлив в источниках энергии [1-3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-08-12407-офи_м2).

Литература

- [1] Яштулов Н.А., Лебедева М.В., Флид В.Р. Синтез и электрохимические характеристики полимерных биметаллических нанокатализаторов Pt-Pd. *Известия РАН. Серия химическая*. **2015**, 8, 1837-1841.
- [2] Sun X., Xu H., Zhu Q., Lu L., Zhao H. Synthesis of Nafion®-stabilized Pt nanoparticles to improve the durability of proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Energy Chemistry*. **2015**, 3, 359-365.
- [3] Bonggotgetsakul Y.Y.N., Cattrall R.W., Kolev S.D. A method for coating a polymer inclusion membrane with palladium nanoparticles. *Reactive and Functional Polymers*. **2015**, 30-36.

КАТАЛИЗАТОРЫ С БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОНОЧАСТИЦАМИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Лебедева М.В.¹, Яштулов Н.А.^{1,2}, Зенченко В.О.¹

¹Московский технологический университет, Москва, Россия,

²Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия
e-mail: lebedevamv@mitht.ru

В настоящее время одним из актуальных направлений создания эффективных катализаторов является формирование наноструктурированных твердых полимерных электролитов, модифицированных наночастицами различных металлов, в том числе, платиновой группы [1-3]. Анализ мировых научных исследований показал, что применение подобных наноматериалов и технологий в электрохимических и мембранно-каталитических энергоустановках позволит повысить функциональные характеристики композитов при меньшей загрузке платиновых металлов. Одним из наиболее перспективных способов получения моно- и биметаллических наночастиц является метод синтеза в водно-органических растворах обратных мицелл, который позволяет получать наночастицы с контролируемыми параметрами и узким распределением по размерам [2,3].

В данной работе биметаллические наночастицы Pt-Pd и Pt-Ru при соотношениях металлов 1:1 и 3:1 были синтезированы методом химического восстановления в растворах обращенных микроэмульсий [2,3] с использованием тетрагидробората натрия NaBH_4 в качестве восстановителя. Для формирования микроэмульсии было использовано анионное поверхностно-активное вещество (ПАВ) – раствор бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия, АОТ («Sigma Aldrich», США). Коэффициент солюбилизации ω , равный мольному отношению воды/ПАВ, в работе составлял 1.5 и 3. Для формирования металлополимерных пленок использовали мембрану Нафион 115 («Aldrich», США) толщиной 0.127 мм. Для получения металлополимерных пленок образцы мембран Нафион помещали в кюветы с раствором наночастиц и подвергали ультразвуковому воздействию.

Исследование наночастиц Pt-Pd и Pt-Ru в водно-органических растворах обратных мицелл методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) позволило оценить размер частиц, который в среднем составил 3-5 нм. Главным преимуществом метода формирования металлополимеров из растворов обратных мицелл, полученных в присутствии анионного ПАВ, является то, что можно контролировать количество наночастиц на поверхности и в объеме пор полимерной мембраны. Данные растровой электронной микроскопии (РЭМ) позволили оценить размеры наночастиц в составе полимерных пленок Нафион. Обнаружено, что основной вклад в формирование наноконкомпозитов Pt-Ru вносят наночастицы сферической формы с размерами от 4 до 7 нм. Наноконкомпозиты Pt-Pd характеризуются образованием эллипсоидных наночастиц с размерами от 5 до 7 нм. Сформированные наноконкомпозиты могут быть использованы в качестве эффективных материалов для мембранно-электродных блоков источников энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 16-38-00862-мол_а).

Литература

- [1] Rabis A., Paramaconi R., Schmidt T.J. Electrocatalysis for polymer electrolyte fuel cells: recent achievements and future challenges. *ACS Catal.* **2012**, 5, 864-890.
- [2] Bedia J., Calvo L., Lemus J., Quintanilla A. et al. Colloidal and microemulsion synthesis of rhenium nanoparticles in aqueous medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2015**, 202-21.
- [3] Яштулов Н.А., Лебедева М.В., Флид В.Р. Синтез и электрохимические характеристики полимерных биметаллических нанокатализаторов Pt-Pd. *Известия РАН. Серия химическая.* **2015**, 8, 1837-1841.

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА ПРОЦЕСС ФОТОДЕГРАДАЦИИ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Неволина К.А., Соколова И.В., Наумова Л.Б., Слизов Ю.Г.

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Россия, 634050, Томск, просп. Ленина, 36
nevolina.k.a@mail.ru*

Гуминовые вещества являются главным компонентом органического вещества почвы. В почвах с их содержанием снижается неблагоприятное воздействие пестицидов на живые организмы. Они выступают в роли геохимического барьера, предупреждающего поступление в грунтовые воды токсичных веществ. С другой стороны, распределённые в водной фазе гуминовые вещества способны связывать гидрофобные органические соединения, увеличивая их содержание в воде и осуществляя, таким образом, их транспорт в окружающей среде [1].

В работе проведено исследование спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств гуминовых кислот торфа различного состава, а также их влияния на фотохимическое разложение гербицида 2,4-Д в проточном фотореакторе. В качестве источников УФ излучения для фотохимических исследований были использованы уникальные импульсные эксилампы на рабочих молекулах K₂CrCl₆, разработанных под руководством В.Ф. Тарасенко в Институте сильноточной электроники СО РАН, г. Томск [2].

Нами отмечено, что образцы гуминовых кислот, выделенные из различных образцов торфа, имеют свои характерные особенности спектров поглощения и флуоресценции, которые позволяют судить о строении данных объектов, например, о соотношении функциональных групп. Также отмечено, что при добавлении к раствору гербицида гуминовых кислот и последующем УФ-облучении наблюдается более глубокая трансформация токсиканта, в отличие от прямого фотолиза чистого раствора 2,4-Д, а выбранные гуминовые кислоты оказывают различное влияние на эффективность процесса фотодегradации.

Данная работа частично выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00789 мол_а

Литература

- [1] Орлов Д.С. Почвоведение №9 (1998) 1049–1057
[2] Соснин Э.А., Ерофеев М.В., Тарасенко В.Ф., Шитц Д.В. Эксилампы емкостного разряда // Приборы и техника эксперимента. – 2002. – № 6. – С. 1 – 6.

**ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ БИС(18-КРАУН-6) СТИЛЬБЕНА С ДИКАТИОНАМИ
 $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$ ($n = 2-6$)**

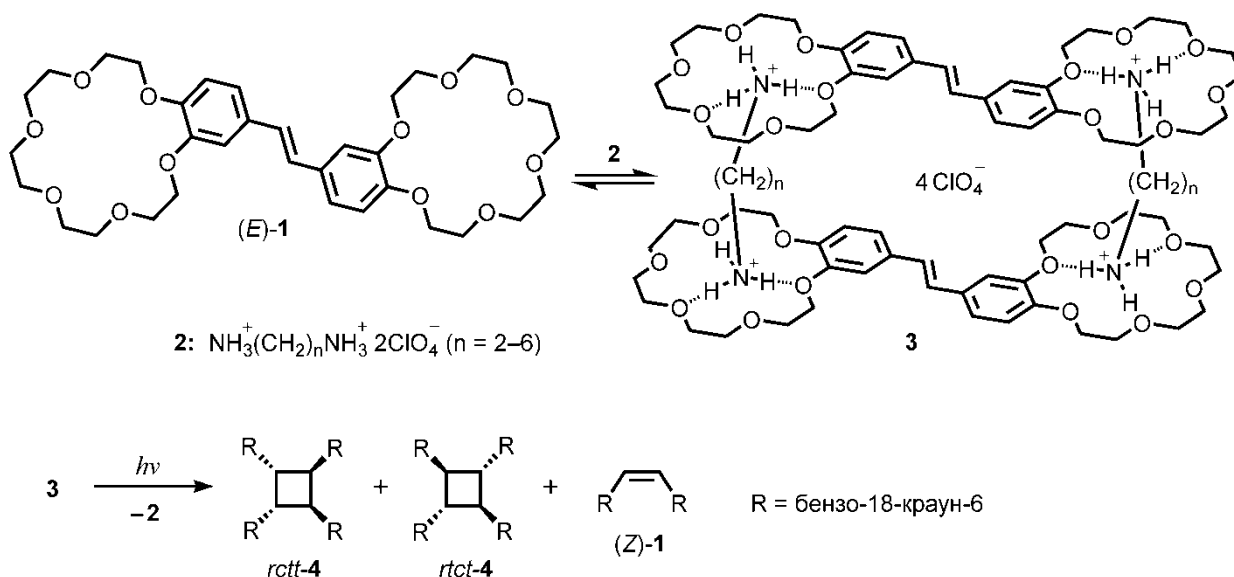
О.В. Пикалов,^{1,2} Т.П. Мартыанов,^{1,2} Е.Н. Ушаков,^{1,2} А.И. Ведерников,² С.П. Громов²

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

e-mail: pikalovwww-oleg@ya.ru

Ранее было установлено [1], что бискраунсодержащий стильбен (*E*)-**1** способен связывать диаммонийные соли **2** в виде псевдоциклического комплекса состава 2:2 (структура **3**). Комплексообразование активирует стереоспецифическую реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) стильбена (*E*)-**1** в растворе. Основным продуктом этой реакции является *rctt*-изомер тетракраунсодержащего циклобутана **4**. Соединение *rctt*-**4** было выделено в виде комплекса с диперхлоратом 1,4-бутандиаммония с выходом 79%.



Нами разработана оригинальная спектрофотометрическая методика для измерения квантовых выходов реакций ФЦП и *E-Z*-фотоизомеризации, протекающих в комплексах **3**. Получены зависимости квантовых выходов этих супрамолекулярных реакций в MeCN от длины полиметиленовой цепочки в дикатионе алкандиаммония. Изучены спектральные характеристики комплексов диаммонийных солей **2** с *E*- и *Z*-изомерами стильбена **1**. Доказано, что (*Z*)-**1** образует с дикатионами $\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3^+$ ($n = 2-6$) псевдоциклические комплексы состава 1:1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 14-13-00076).

Литература

[1] С.П. Громов, А.И. Ведерников, Л.Г. Кузьмина, Н.А. Лобова, С.С. Басок, Ю.А. Стреленко, М.В. Алфимов. Стереоселективное [2+2]-фотоциклоприсоединение в биспсевдосэндвичевых комплексах бис(18-краун-6)стильбена с ионами алкандиаммония. *Известия Академии наук. Серия химическая*. **2009**, (1), 108-114.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОТХОДОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА

А.А. Пискарева, Л.В. Фурда, О.Е. Лебедева

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, Россия
e-mail: ya.anytka1996@yandex.ru*

Проблема переработки полимерных отходов на данный момент является весьма актуальной. Применение катализаторов в процессе деструкции вторичных полимеров дает возможность получения углеводородов различного состава. Это позволяет рассматривать отходы полимеров как альтернативный источник углеводородов.

Ранее проведенные эксперименты показали эффективность катализаторов на основе модифицированной монтмориллонитсодержащей глины в процессе разложения полиэтиленовой пленки в жидкие углеводороды [1].

В настоящей работе исследована способность монтмориллонитсодержащей глины осуществлять разложение полипропилена с образованием жидкого нефтеподобного набора углеводородов.

В качестве образца вторичного полипропилена использовали стаканы одноразовые ГОСТР 50962-96. Исследуемые катализаторы получали на основе образца монтмориллонитсодержащей глины, который был отобран в месторождении «Поляна» Шебекинского района Белгородской области.

Модифицирование глины осуществляли путем обработки эквинормальными растворами соляной, серной, азотной, фосфорной кислот по специальной методике. Каталитическое разложение полипропилена проводили в установке проточного типа в токе аргона при температуре 350°C. В реакционной смеси массовое отношение полипропилен : катализатор во всех экспериментах составляло 1:1. Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ (ТГА/ДТА) проводили на термоанализаторе STA RT1000. Нагревание образцов отработанных катализаторов проводили в атмосфере воздуха со скоростью 20°C/мин.

Полученные данные показали, что варьирование природы кислоты, применяемой для обработки глины, влияет на массовый выход целевых продуктов. Наибольший выход жидких углеводородов достигнут при обработке глины соляной и азотной кислотами, он составил соответственно 71 и 70% масс. Обработка фосфорной и серной кислотами приводит к меньшему количеству целевых продуктов (59 и 62% масс. соответственно). Интересно, что 64% жидких углеводородов было получено на исходном образце глины. Это отличается от ранее полученных данных по разложению полипропилена и является предметом отдельного исследования. Дополнительная информация была получена о продуктах уплотнения, которые изучили методом ТГА/ДТА.

Литература

[1] Л.В. Фурда, Л.А. Кривенко, О.Е. Лебедева Термокаталитическое разложение полиэтилена в присутствии модифицированных глин. *Известия вузов. Химия и хим. технология.* **2005**, 48, 11, 60–63.

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ ПРИ ВЫСАЖИВАНИИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА ТВЁРДУЮ ПОВЕРХНОСТЬ ПРИ ПОМОЩИ КАРТИРОВАНИЯ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ

О.Р. Сафина^{1,2}, С.С. Маклаков¹, А.С. Набоко¹,
М.В. Седова¹, И.Н. Курочкин³, И.А. Будашов³, И.А. Богинская¹,
К.Н. Афанасьев¹, И.А. Рыжиков¹, А.К. Сарычев¹, А.Н. Лагарьков¹

¹ ИТПЭ РАН, Москва, Россия

² Московский физико-технический институт, Москва Россия

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: olga.safina@phystech.edu

Гигантское комбинационное рассеяние является перспективным методом для анализа химических соединений в малых количествах. Для использования данного метода необходимо изготовление твердотельной подложки, которая должна взаимодействовать с анализируемым веществом. Изменение колебательного спектра подложки при взаимодействии с анализируемым веществом служит аналитическим сигналом. На поверхность подложки высаживают наночастицы золота, которые обеспечивают поверхностное усиление привитого органического соединения. Практически важной является задача равномерного распределения коллоидных частиц золота по поверхности подложки: агрегация наночастиц снижает воспроизводимость и другие характеристики всего метода в целом.

Предложен способ анализа равномерности распределения наночастиц золота размером 56 нм с привитыми молекулами дитионитробензойной кислоты. Метод основан на картировании колебательных спектров кислоты по поверхности подложки. Для построения карт выбран наиболее интенсивный максимум в колебательный спектре кислоты. Для сравнительного анализа изображений использованы методы электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа.

Процесс высаживания частиц золота состоит в нанесении на исходную поверхность подложки CeO_2 катионогенного полимера с последующей обработкой раствором наночастиц. Для обеспечения равновесности процессов удаления растворителей на стадии сушки полимера и нанесения наночастиц использовали влажную камеру. Поверхность CeO_2 представляет собой нанокристаллический слой с развитой поверхностью, полученный при помощи электронно-лучевого испарения в вакууме. Для изменения состояния поверхности CeO_2 процесс нанесения слоя проводили при различном парциальном давлении кислорода. Обнаружено, что адсорбция и агрегация наночастиц оказываются выше в случае, когда поверхность CeO_2 обладает большим количеством кристаллических дефектов.

Предложенный метод обладает латеральным разрешением 300 нм и достоверно детектирует агрегацию коллоидных частиц в изготавливаемой структуре. Дополнительно с помощью данного метода проведено измерение кинетической кривой реакции солеобразования первого порядка. Полученные результаты направлены на создание новых биоаналитических устройств для химического анализа.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ АССОЦИАЦИЯ В ХЛОРИДАХ УГЛЕРОДА, КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Спирин И.А., Грушевская А.И., Петухов А.Н., Гринвальд И.И., Воротынцев И.В.,
Воротынцев А.В., Калагаев И.Ю.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
e-mail: ivan.sn.92@mail.ru

Механизм ассоциации молекул в конденсированной фазе остается достаточно неясным, особенно когда речь идет о неполярных или слабо полярных молекулах. Известно большое число работ, посвященных ИК-спектроскопии водородной связи для $O\cdots H$ и $N\cdots H$ взаимодействий. Для галогенов ИК-спектральные проявления такого связывания наблюдаются реже. Для брома и иода этот тип взаимодействия не подтвержден методами ИК-спектроскопии. Водород-содержащие хлориды метана являются типичными СН-кислотами и, поэтому предпринимались неоднократные попытки получить ИК-спектральные доказательства существования водородной связи для этих соединений. Однако, для них были обнаружены только косвенные подтверждения межмолекулярного взаимодействия. Для хлоридов кремния и германия отсутствуют работы, посвященные изучению водородной связи в этих соединениях или в их комплексах.

Проблема заключается, главным образом, в том, что проявления ассоциации плохо фиксируются экспериментальными физико-химическими методами. Наше рассмотрение сводится к отнесению некоторых полос в ИК спектре, которые были интерпретированы ранее, как обертоны или составные частоты, к проявлению межмолекулярных водородных взаимодействий.

В спектре жидкого $CHCl_3$ в области валентных колебаний связей СН были идентифицированы две полосы, чувствительные к дейтерированию: 3020 см^{-1} и 2402 см^{-1} (смещение частот при дейтерировании до 2253 см^{-1} и 1792 см^{-1} соответственно). Отношения частот (ν_H / ν_D) для обеих групп практически равны - 1,34. В жидком $CHBr_3$ поведение полос 3023 и 2256 см^{-1} аналогично. Для $CHBr_3-d_1$ произошло смещение к 2254 и 1695 см^{-1} соответственно. В отличие от валентных полос СН при 3020 и 3023 см^{-1} , которые не зависят от природы галогена, частоты полос при 2402 и 2256 см^{-1} снижаются при росте массы галогена. Этот вывод подтверждается данными для диапазона $2400-2200\text{ см}^{-1}$, в котором приводятся водородные связи фрагмента типа $(C\cdots H\cdots B)$.

В спектрах твердой пленки $SiHCl_3$, измеренного при 30К, наблюдаются две полосы в области валентных колебаний SiH. При температуре выше 150К полоса при 2340 см^{-1} исчезает. Полоса 2271 см^{-1} остается, и совпадает по расположению с полосой в жидком $SiHCl_3$. Такие изменения в спектрах ИК характерны для систем с водородными связями.

В спектрах смесей (1:1) тетрахлоридов ECl_4 ($E = Si, Ge$) $CHCl_3$ при 30К наблюдается появление новых полос 2795 см^{-1} для $SiCl_4$ и 2772 см^{-1} для $GeCl_4$. Для смеси (1:1) с $CHBr_3$ наблюдались полосы при 2685 и 2682 см^{-1} . Указанные полосы имеют изотопный (H/D) сдвиг до 2152 и 2131 см^{-1} для $CHCl_3-d_1$ и для $CHBr_3-d_1$ - 2034 и 2032 см^{-1} . Эти полосы исчезают при 150К. Таким образом, можно сделать вывод, что в интервале температур 30-150К между ECl_4 ($E = Si, Ge$) и галоформами могут существовать водородные связи.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-08-05494-а и в базовой части Государственного задания Минобрнауки России, проект № 2897.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ НИКЕЛЕЛВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ АРЕНОВ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА

Ю.Ю. Титова, Ф.К. Шмидт

*Иркутский государственный университет, Иркутск, ул. К. Маркса, 1, Россия
e-mail: ytitova60@gmail.com*

В обзоре [1] приводятся данные о том, что приблизительно 8 % мирового внутреннего валового продукта связано с реакцией каталитического гидрирования. Кроме того, гидрирование — это не только наиболее часто используемая реакция в промышленности, но и самая широко исследуемая реакция в фундаментальном катализе, причем большая часть результатов приходится на долю гетерогенных катализаторов, которые характеризуются относительно невысокой производительностью, жесткими условиями проведения процесса и требуют применения сложного технологического оборудования. В последнее десятилетия широко изучается возможность гидрирования на наноразмерных каталитических системах, которые обладают чрезвычайно высокими, но трудно воспроизводимыми каталитическими характеристиками: частотой (TOF) и числом (TON) оборотов. Впервые возможность гидрирования аренов на циглеровских системах была описана в работах [2, 3].

В докладе описано исследование гидрирования бензола и его гомологов (толуола, трех изомеров ксилола и мезитилена) на циглеровских никелевых системах, а именно $\text{Ni}(\text{acac})_2 - \text{Red}$ (Red = AlEt_3 или $\text{AlEt}_2(\text{OEt})$).

Показано, что TOF зависит прежде всего, молярного отношения Red/ $\text{Ni}(\text{acac})_2$ и природы восстановителя. Так, максимальная $\text{TOF} = 3 \text{ мин}^{-1}$ зарегистрирована для $\text{Ni}(\text{acac})_2 - 4 \text{ AlEt}_3$, тогда как для системы на основе $\text{Ni}(\text{acac})_2 - \text{AlEt}_2(\text{OEt})$ остается постоянной ($\text{TOF} = 0.90 \text{ мин}^{-1}$) при отношении $\text{Al/Ni} = 4 \div 10$ ($T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2 \text{ нач.}} = 15 \text{ бар}$). Такой результат имеет большое значение при изучении кинетики процесса, поскольку при отношениях $4 \leq \text{Al/Ni} \leq 10$ концентрация алюминийорганического вещества на стадии формирования катализатора практически не влияет на активность каталитической системы. Показано, что TOF гидрирования ароматических молекул уменьшается в ряду бензол > толуол > *n*-ксилол > *m*-ксилол \geq *o*-ксилол > мезитилен в пределах исследуемого температурного диапазона для обеих каталитических систем.

Доказано, что активность в катализе гидрирования аренов в случае систем на основе $\text{Ni}(\text{acac})_2 - \text{AlEt}_3$ проявляют наноразмерные частицы никеля и/или алюминиды никеля ($d_{\text{cp}} = 3.77 \pm 0.87 \text{ нм}$), а для систем на основе $\text{Ni}(\text{acac})_2 - \text{AlEt}_2(\text{OEt}) -$ наноразмерные частицы никеля ($d_{\text{cp}} = 4.22 \pm 0.54 \text{ нм}$). Предложена модель описываемых наноразмерных частиц.

Работа выполнена в рамках задания №2014/51 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России (код проекта: 627).

Литература

- [1] G. Vilé, D. Albani, N. Almora-Barrios, N. López, J. Pérez-Ramírez. . Advances in the Design of Nanostructured Catalysts for Selective Hydrogenation ChemCatChem. 2015, 8, 21–33.
- [2] В.Г.Г. Липович, Ф.К.К. Шмидт, И.В. Калечиц. Гидрирование бензола в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов. Кинетика и катализ. 1967, 8, 939–941.
- [3] В.Г.Г. Липович, Ф. К. Шмидт, И.В. Калечиц. Гидрирование алкилароматических углеводородов в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов. Кинетика и катализ. 1967, 8, 1300–1306.

СОПРЯЖЕННОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ С АРЕНАМИ НА КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА

Ю.Ю. Титова, Ф.К. Шмидт

Иркутский государственный университет, Иркутск, ул. К. Маркса, 1, Россия
e-mail: ytitova60@gmail.com

Необычным явлением в гидрогенизационном катализе является процесс сопряженного гидрирования алкенов или алкадиенов с аренами, впервые описанный в работе [1]. Авторами было обнаружено, что в присутствии каталитических систем состава $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-P}(\text{Bu})_3\text{-AlEt}_3$ гидрирование алкенов, например, стирола, сопровождается восстановлением бензола до циклогексена и циклогексана. Вопрос о природе каталитически активных частиц в гидрировании аренов в циглеровских системах, модифицированных третичными фосфинами, остается открытым.

В докладе представлены результаты исследования особенностей процесса сопряженного гидрирования алкенов с аренами.

Показано, что данный процесс протекает в присутствии кобальтовых катализаторов, формируемых не только под действием алюминийорганических соединений (AlEt_3 , $\text{AlH}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{AlEt}_2(\text{acac})$), но и *трет*-бутоксипроизводных комплексных гидридов алюминия ($\text{LiAlH}(\text{трет-BuO})_3$). Сопоставляя результаты каталитических и спектральных исследований (ЯМР, ИК) [2], можно отметить следующие закономерности. Максимальная каталитическая активность системы $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-P}(\text{Bu})_3\text{-AlEt}_3$, как в гидрировании аренов, так и для сопряженного гидрирования алкенов с аренов, наблюдалась при соотношениях реагентов ($\text{Al}/\text{Co} = 4$; $\text{P}/\text{Co} = 3$), при которых формируются гидридные комплексы кобальта. При отношениях ($\text{Al}/\text{Co} = 2\text{-}2.5$; $1 \leq \text{P}/\text{Co} < 2$) наблюдается формирование монофосфинового комплекса кобальта, в присутствии которого наблюдается незначительная каталитическая активность как в гидрировании аренов, так и в сопряженном гидрировании алкенов с аренами. При отношениях $\text{Al}/\text{Co} > 7\text{-}8$; $\text{P}/\text{Co} < 2$ или в отсутствие фосфинов наблюдается только формирование ареновых комплексов $\text{Co}(0)$, являющихся предшественниками наноразмерных частиц $\text{Co}(0)$, под действием которых происходит гидрирование только алкенов. Данные факты вместе с результатами, полученными с помощью ТЭМ, позволяют достаточно обоснованно считать, что процесс сопряженного гидрирования алкена с ареном является гомогенным и предложить наиболее вероятную схему механизма реакции, в которой кинетическое сопряжение гидрирования алкенов (алкадиенов) с аренами обусловлено протеканием реакции через σ -алкильный или σ -алкенильный комплекс кобальта с двумя фосфорсодержащими лигандами.

Работа выполнена в рамках задания №2014/51 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России (код проекта: 627).

Литература

- [1] F.K. Shmidt, Y.S. Levkovskii, V.V. Saraev, N.M. Ryutina, O.L. Kosinskii, T.I. Bakunina. Coupled hydrogenation of arenes and alkenes or dienes with cobalt phosphine complexes. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1977, 7, 445–450.
- [2] Ю.Ю. Титова, Л.Б. Белых, Г.В. Ратовский, А.В. Рохин, О.Г. Сорока, Ф.К. Шмидт. Сопряженное гидрирование алкенов с аренами в присутствии каталитических систем на основе бис(ацетилацетоната) кобальта и трибутилфосфина. *Кинетика и катализ*. 2013, 54, 453-465.

РАЗРАБОТКА КАРКАСНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ MOF-СТРУКТУРЫ Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ МЕТАНА

Шилкина М.М., Маркова Е.Б., Серов Ю.М.

*Федеральной государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов» (РУДН), Москва, Россия
E-mail: ebmarkova@gmail.com*

Метан является перспективным топливом, т.к. его горение более «экологично» чем сгорание газаolina, и он имеет более высокое отношение водород/углерод (H/C), что превышает аналогичный показатель для других источников топлива. Тем не менее, основной недостаток метана как топлива, заключается в том, что объемная плотность этого сжатого газа составляет только одну треть от величины этого параметра для газаolina. Материалы, которые повышают объемную плотность метана, могут расширить сферу применения природного газа в качестве транспортного средства. Наиболее перспективными являются микропористые MOF. Поэтому нами была выбрана методика [1] синтеза MOF-199 структуры Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃.

Для определения удельной поверхности была проведена адсорбция паров азота при температуре 77K для всех имеющихся образцов. Анализ проводили на абсорбционной установке типа Nova 1200 в ИФХЭ РАН. Для синтезированных образцов данные представлены в таблице 1. Образец высокопористый, а адсорбция ограничивается объемом мезопор (2-50 нм), предельная адсорбция достигается при давлениях P/P_s << 1. Для определения параметров микропористой структуры по ТОЗМ используется уравнение вида $\ln a = f(A^2)$, где a – адсорбция, ммоль/г; $A = RT \ln(p_s/p)$ – дифференциальная мольная работа адсорбции, Дж/моль. Аналогично рассчитывались параметры пористой структуры как для подложки из активированного угля, так и для матричной системы в виде активированного угля с нанесенным MOF (таблица 1).

Таблица 1. Адсорбционные характеристики композитных образцов.

Адсорбент	W ₀ , см ³ /г	E ₀ , кДж/моль	x ₀ , нм	S _{БЭТ} , м ²
Cu ₃ (BTC) ₂ (H ₂ O) ₃	0.25	37.8	0.32	551.3
AP-B/ Cu ₃ (BTC) ₂ (H ₂ O) ₃	0.14	60.1	0.20	297.3
AP-B	0.20/0.04	18.7/10.0	0.64/1.2	462.7
AGH-2/ Cu ₃ (BTC) ₂ (H ₂ O) ₃	0.08/0.06	20.7/10.6	0.58/1.13	188.3
AGH-2	0.30/0.04	19.9/9.6	0.60/1.25	732.2

Особое внимание обращает на себя нанесение MOF-структуры на активированный уголь AP-B. В результате нанесения происходит образование регулярной структуры с редкими уникальными свойствами, которых невозможно добиться при синтезе углеродных сорбентов, а именно ширины пор в 0.2 нм. которая является критической для сорбции углекислого газа.

Таким образом, благодаря выдающимся адсорбционным характеристикам и возможности рационального подбора органических и неорганических компонентов полимеров, что способствует тонкой регулировке средства поверхности внутри пор по отношению к сорбируемым газам, могут служить идеальной платформой для нового поколения материалов, способных к эффективному хранению метана и сорбции CO₂.

Литература

[1] Pat. 6491740 US, B01J 20/22, Metallo-organic polymers for gas separation and purification // Wang (US) ; The BOC Group, Inc. – № 613735 ; filed 11.07.2000 ; ref.10.12.2002.

РЕГУЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СЛОЖНЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ $GdFeO_3$

Д.Р. Шорова¹, Т.А. Крючкова¹, В.Д. Зими́на¹, Л.В. Яфарова²

¹Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

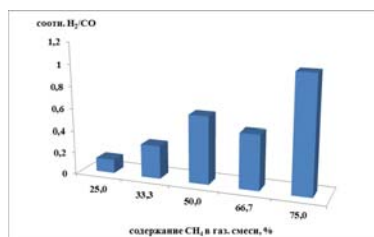
² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: kryuchkova_ta@pfur.ru

Сложные оксиды со структурой перовскита ABO_3 привлекательны для исследований во многих областях химии, благодаря смешанной ионной и электронной проводимости, высокой дисперсности металла и термической стабильности и могут выступать в качестве альтернативных катализаторов высокотемпературных процессов, в частности, углекислотной конверсии метана (УКМ).

Объектами исследования являлись наноструктурированные перовскитоподобные ферриты гадолиния $GdFeO_3$, полученные золь-гель методом. Рентгенографическое, микроскопическое, фотонно-спектроскопическое исследования показали, что $GdFeO_3$ находится в нанокристаллическом состоянии и имеет пористую структуру. Средний диаметр кристаллитов составляет 50-60 нм, а их длина – 200 нм. С помощью мессбауэровской спектроскопии установлено, что сложный перовскитоподобный оксид $GdFeO_3$ имеет одну форму железа – Fe^{+3} , но в двух полях различной симметрии.

Каталитические характеристики исследованных образцов определялись при подаче реакционной смеси ($CH_4:CO_2=1:1$) со скоростью ω от 0,5 л/ч до 2,0 л/ч. Установлено, что максимальные конверсии метана и диоксида углерода и количества образующихся монооксида углерода, водорода наблюдались при подаче реакционной смеси в диапазоне скоростей 1,0-1,5 л/ч. Каталитические характеристики $GdFeO_3$ значительно превосходили характеристики Fe_2O_3 . Независимо от скорости реакционной смеси ω , количества образующегося CO превышало в несколько раз количества H_2 при обратных соотношениях LnK_0 , характеризующих число активных центров поверхности, а энергии активации образования водорода оказались выше соответствующих значений для CO . Предположено, что данные результаты связаны со вторичным процессом «reverse steam reforming». С целью повышения селективности процесса по водороду было исследовано влияние состава реакционной смеси на каталитическую активность феррита. Увеличение содержания метана в реакционной смеси приводило к подавлению вторичного процесса и росту скорости образования водорода. При проведении реакции УКМ при $[CH_4:CO_2] = 3:1$ соотношение H_2/CO было близким к единице – наиболее оптимальным для последующего синтеза Фишера-Тропша.



Исследованный сложный оксид проявил высокую стабильность, сохранялся фазовый состав, морфология частиц, все каталитические характеристики воспроизводились при повторных проведениях опытов и не изменялась в течении 50 часов работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 14-03-00940 А, № 16-33-0097 мол_а), Фонда содействия малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках конкурса “У.М.Н.И.К”.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

A	S
Aliyeva M.N., 173 Antonov D., 291	Salagaeva L.V., 194 Saúl Holguín Quiñones, 234
B	T
Belikov N.E., 89 Biryukova M.M., 308 Biryukova N.M., 92 Bissenova N.M., 93	Truong Hong Hieu, 181 Tsodikov M., 291
C	U
Chigorina T.M., 194 Chupin V.V., 89	Uvarov V., 291
D	Y
Demina O.V., 89	Yamanushkin P., 204
F	Z
Fedotov A., 291	Zhilkibaev O.T., 93 Zolotareva N.V., 92, 308
G	A
Genik E.A., 92, 308	Абакаров Г.М., 144 Абашев Г.Г., 27, 86, 119 Аббасов А.А., 279 Аббасов М.А., 252 Аббасов М.Г., 248 Абдуллаева Ф.А., 112 Абель А.С., 190 Абилова У.М., 239 Аверин А.Д., 81, 190, 193, 203 Аверина Е.Б., 101, 183 Аверясова М.П., 195 Агаева С., 248 Аглиуллина Р.А., 21 Адиулин Е.И., 82 Аксенов А.В., 7, 22, 23, 34, 144, 162 Аксенов Д.А., 23 Аксенов Н.А., 7, 22, 23, 34, 162 Аксенова И.В., 7, 22, 23, 34 Акылбеков Н.И., 74, 106 Алабдулла Г.Ф., 240 Александрова Н.А., 24 Алексамян Д.Р., 95, 127 Алексеев В.Г., 258, 268 Алексеев Р.С., 25, 26 Алиева В.Х., 252, 279 Алиева Р.А., 239 Аликберова Л.Ю., 215, 216 Алферов В.А., 249 Альбов Д.В., 216 Амирова С.Р., 25, 26 Анаников В.П., 8 Ананьев И.В., 273 Анисимов А.А., 90 Анисимова Е.Э., 83 Анисина Ю.Е., 84 Антонова А.Е., 143
I	
Ismayilov Z.I., 173	
K	
Kemelbaeva D.R., 92, 308 Khalilova R.M., 92, 308 Khodonov A.A., 89	
L	
Lukin A. Yu., 89	
M	
Maslivetc V., 204	
P	
Petrovskaya L.E., 89	
R	
Rahimova A.R., 173 Rubin Michael, 204 Rubina Marina, 204	

Антуфьева А.Д., 27
 Арапова О.В., 292
 Арляпов В.А., 249
 Аронов А.Н., 213
 Артамонова И.В., 305
 Атанасян Т.К., 311
 Афанасьев К.Н., 319
 Афанасьев О.И., 75
 Ахмадиев Н.С., 85
 Ахматзянова Д.Р., 86
 Ахмедов И.М., 139
 Ахметова В.Р., 85, 188

Б

Бабенко И.А., 306
 Бабенко Т.А., 241
 Багрянская И.Ю., 53
 Базанов Д.Р., 87
 Байбародских Д.В., 198
 Байков С.В., 196
 Байрамов М.Р., 35, 201
 Бакулев В.А., 187
 Балаев А.Н., 72
 Баранов В.В., 28
 Барашкин А.А., 30, 47, 88
 Барышникова М.А., 72
 Бахрамов М.А., 107
 Баулина Т.В., 274
 Бегунов Р.С., 99
 Безбородов В.А., 306
 Безнос О.В., 87
 Белецкая И.П., 81, 190, 193, 203
 Беликов М.Ю., 29, 41
 Белкова Н.В., 246
 Белова А.С., 90
 Белова Ю.В., 249
 Белоглазкина А.А., 30, 47, 88
 Белоглазкина Е.К., 30, 47, 54, 69, 88, 109, 146, 154
 Бельская Н.П., 50, 91, 113, 159
 Беляева С.А., 226
 Берберова Н.Т., 83, 97, 135, 164, 167, 179, 185, 197
 Береговская Ю.А., 91
 Березкина Т.В., 187
 Берестнева Ю.В., 67
 Берсенева В.С., 187
 Биджиева А.С., 7
 Биляченко А.Н., 207, 257, 264, 280
 Битюков О.В., 94
 Блохина Л.И., 310
 Бобров Е.С., 95
 Богинская И.А., 319
 Бойко В.А., 307
 Бондаренко Г.Н., 292
 Бондаренко О.Б., 128
 Бондарь О.В., 214
 Борисов А.В., 52
 Борисова И.В., 115, 177
 Борисова К.К., 123
 Борисова Т.Н., 100, 110
 Борисова Ю.Г., 191
 Будашов И.А., 319
 Будицина Е.М., 15
 Булатова Ю.И., 191
 Булич Е.Ю., 96
 Бурилов А.Р., 74, 106
 Бурмистрова Д.А., 97, 164

Бурый Д.С., 98
 Буслаева Т.М., 188
 Бутусов Л.А., 242
 Бухтенко О.В., 44
 Бушмелева А.С., 215
 Буяновская А.Г., 276
 Быков А.Ю., 233

В

Валиев В.Ф., 174
 Валяева А.Н., 99
 Варламов А.В., 110, 137, 158, 175, 180, 181, 186
 Варганова А.Е., 100
 Василенко Д.А., 101
 Васильев Н.В., 66, 227
 Васильев П.Н., 267
 Васильков А.Ю., 292
 Василькова О.В., 76
 Васин В.А., 130, 147
 Вацадзе С.З., 39, 129, 182
 Вацуро И.М., 203
 Ведерников А.И., 24, 62, 168, 182, 317
 Везирова Л.З., 102, 103
 Велиева Д.С., 136
 Великогородов А.В., 199
 Вергелес М.И., 216
 Верещагин А.Н., 84, 121
 Веселова К.А., 104
 Викулова Е.С., 217
 Виль В.А., 31, 94, 108
 Вильмс А.И., 306
 Виноградов Н.В., 243
 Винокуров Е.Г., 117
 Воинова В.В., 218
 Волков Е.М., 143
 Волкова Ю.А., 43, 68
 Вологжанина А.В., 274
 Волошина А.Д., 46, 74
 Волчкова Е.В., 215, 216
 Волчкова Е.С., 219
 Воронов А.А., 105
 Воротынцев А.В., 320
 Воротынцев И.В., 320
 Воскобойников А.З., 45
 Воскресенский Л.Г., 137, 158, 181, 186
 Вшивкова Т.С., 57

Г

Гаврилов Н.В., 74, 106
 Гаврилова Г.В., 39
 Гагиева С.Ч., 140, 251
 Газзаева Р.А., 125
 Галата К.А., 187
 Гасанова У.А., 102, 103
 Гахраманова З.О., 102, 103
 Герасева А.О., 107
 Гильмутдинов И.Ф., 260
 Глазунова В.А., 189
 Глазунова Е.А., 232
 Глазунова Е.В., 244
 Глебов Н.Н., 287
 Глушко В.Н., 310
 Годунов Е.Б., 305
 Голанцов Н.Е., 137
 Голованов И.С., 32

Гололобова Е.Г., 309, 311, 312
 Голубев В.Д., 192
 Гопко В.В., 54
 Горбачева М.Т., 152, 186
 Горбунов А.А., 57
 Горичев И.Г., 254, 309, 311, 312
 Горлов Е.С., 31, 108
 Горностаев Л.М., 189
 Горюнков А.А., 9
 Гречкин Я.А., 245
 Григорьев М.С., 233
 Григорьева Е.В., 65
 Григорьева И.О., 271
 Грин М.А., 69
 Гринвальд И.И., 320
 Гринев В.С., 220
 Гринь П.Г., 244
 Гришина И.В., 33
 Громов С.П., 24, 39, 62, 168, 182, 283, 317
 Грушевская А.И., 320
 Грязнов Г.Д., 34
 Губин С.А., 293
 Гук Д.А., 109, 146
 Гуляева Е.С., 246
 Гуранова Н.И., 110
 Гусаков Е.А., 247
 Гусев Л.С., 111
 Гусейнзаде А.Э., 35
 Гусейнов Э.З., 139
 Гусейнов Э.Р., 112
 Гусейнова Н.С., 239
 Гусейнова С.Э., 136

Д

Давыдов В.В., 231
 Дадашова С.Д., 136
 Данилова М.Н., 221
 Джабиев Т.С., 302
 Джабиева З.М., 302
 Джанказиев М.С., 175
 Джафарова С.Т., 248
 Джемилев У.М., 21, 78, 150
 Дианова Л.Н., 187
 Дильман А.Д., 142
 Диченсков В.В., 276
 Доброхотова Е.В., 222, 270
 Додокина М.И., 175
 Долгополова М.С., 232
 Домрачев Г.А., 148
 Дороватовский П.В., 10, 222, 280
 Дороган И.В., 247
 Дорогов М.В., 42, 163
 Доценко В.В., 195
 Дресвянников А.Ф., 271
 Дубинина Т.В., 36
 Дудинов А.А., 48, 82
 Дутов М.Д., 95, 127
 Дьяконов В.А., 21

Е

Евдокимова Д.И., 223
 Евстратикова И.А., 145
 Евтюгин В.Г., 214, 230, 245
 Егорова А.Ю., 220
 Егорова В.Ю., 166

Елисеева А.И., 113
 Елохов А.М., 224
 Елтышев А.К., 50
 Енина Д.А., 137
 Еременко И.Л., 273
 Ерёменко И.Л., 225
 Ересько А.Б., 67
 Ершов О.В., 41, 71
 Есина Н.Я., 265, 269
 Ефимов И.В., 187

Ж

Жарова П.А., 16
 Жданов А.П., 218
 Жигунов Ф.Н., 117
 Жижин К.Ю., 233
 Жилин Е.С., 76
 Жмуров П.А., 114
 Жуков А.С., 278

З

Заварзин И.В., 43, 68
 Завин Б.Г., 276
 Заев Д.А., 294
 Зайцев В.П., 56, 155, 160, 192
 Зайцева А.С., 249
 Закалюкин Р.М., 215
 Залепкина С.А., 52
 Заседателева В.В., 115
 Затонский Г.В., 66
 Захаров А.В., 37, 96
 Захаров А.Д., 83
 Захарова Г.В., 39
 Захарова Н.Г., 297
 Зейналов С.Б., 112
 Зелина Е.Ю., 170
 Земцов А.А., 142
 Зенченко В.О., 295, 315
 Зефилов Н.А., 116
 Зефилов Н.С., 33, 101, 183
 Зефилова О.Н., 116
 Зибарев А.В., 53
 Зимин М.О., 38
 Зиминова В.Д., 324
 Зинченко С.Ю., 67
 Злотский С.С., 174
 Зобов В.В., 74
 Золотарева Н.В., 307
 Зубавичус Я.В., 10, 257, 264
 Зубарев А.А., 115, 118, 177
 Зубарев Я.Ю., 250
 Зубкевич С.В., 251
 Зубков Ф.И., 105, 169, 192
 Зуев К.В., 117
 Зык Н.В., 30, 47, 54, 69, 88, 109, 128, 146, 154
 Зюзькевич Ф.С., 39, 182

И

Ибрагимов А.Г., 85, 150, 188
 Ибрагимова Ф.М., 136
 Иваненков Я.А., 47
 Иванов С.М., 118
 Иванова О.А., 15

Иванова Т.А., 259, 260
 Ивлев В.А., 40
 Игнашевич А.Н., 119
 Иевлев М.Ю., 41, 71
 Изотов А.Д., 223, 267
 Ильин А.В., 65
 Ильин И.Ю., 217
 Ильясова Х.А., 252
 Иоффе С.Л., 32, 61, 114

К

Кабелицкая Ю.М., 27
 Каболова Е.Г., 120
 Казарина Е.А., 161
 Казиев Г.З., 234, 312
 Калабин Г.А., 40
 Калагаев И.Ю., 320
 Калинина С.В., 267
 Камбулова С.С., 214, 230
 Караев А.Ф., 201
 Карамышева К.В., 42
 Карпенко К.А., 121
 Карпов И.Д., 76
 Картавцев П.А., 122
 Квятковская Е.А., 123
 Квятковская Ю.А., 253
 Кетков С.Ю., 148
Кильдеев И.Н., 130
 Кираев С.Р., 225
 Кириллов Н.Ф., 111, 161, 198, 200
 Кириченко Е.Н., 124
 Кискин М.А., 225, 273
 Кислов В.Р., 293
 Киямутдинова Г.М., 150
 Клен Е.Э., 157
 Клименко Л.С., 55, 133
 Климочкин Ю.Н., 51, 70
 Клячко Н.Л., 69
 Коблова Л.Б., 125
 Ковалев В.В., 203
 Ковалевский Н.С., 49
 Ковальчук М., 69
 Ковальчук М.В., 126
 Кожухов В.И., 310
 Козлов А.С., 68
 Козлов К.В., 254
 Козлова В.А., 255
 Козорез А.А., 296
 Койфман О.И., 81
 Колвина Е.В., 127
 Колесников П.Н., 75
 Коломойцев А.О., 63
 Колосов Е.Н., 299
 Колотаев А.В., 72
 Комаров А.И., 128
 Комарова А.А., 129
 Комендантова А.С., 43
 Комиссарова Е.А., 86
 Комков А.В., 43
 Комогорцев А.Н., 48, 82
 Кононович Ю.Н., 90, 151
 Константинов Г.И., 44
 Корлюков А.А., 257, 264, 280
 Корнев В.И., 240
 Коробочкин В.В., 243
Коровин Д.Ю., 130

Коротеев М.П., 58
 Корчагина Е.О., 167, 179
 Косов А.Д., 36
 Кострюкова Т.С., 66, 227
 Котелянский В.Э., 54
 Котляр В.Н., 63
 Котов А.Д., 143
 Котовский Г.А., 30
 Котькин А.И., 131
 Кошелев В.Н., 95, 127
 Кравченко А.Н., 28
 Красавин М.Ю., 163
 Красновская О.О., 109, 146
 Краюшкин М.М., 48, 82, 96
 Кривовичев С.В., 228
 Крутько Д.П., 129
 Крылатова Я.Г., 132
 Крючкова Т.А., 300, 324
 Ксенофонтова Т.Д., 87
 Кудаккина В.А., 45
 Кудреватых А.А., 133
 Кудрявцев И.Ю., 274
 Кудрявцева Е.В., 134
 Кузин А.В., 309, 311, 312
 Кузнецов Д.М., 46
 Кузнецов Н.Т., 233
 Кузнецова И.В., 116
 Кузнецова М.С., 169
 Кузнецова Т.С., 101, 183
 Кузьмин В.В., 135, 167
 Кузьмин И.И., 256
 Кузьмина Л.Г., 39
 Кукушкин М.Е., 30, 47, 88
 Кулакова А.Н., 257
 Кулибекова Т.С., 136
 Култышкина Е.К., 222, 270
 Кулябко Л.С., 297
 Курасова М.Н., 265, 269
 Кураченков А.И., 137
 Курбанова М.М., 138, 139
 Курдюмов С.С., 44
 Курилкин В.В., 242
 Курилкин П.В., 309
 Куропатов В.А., 148
 Курохтина А.А., 313
 Курочкин И.Н., 319
 Курьлев А.В., 140
 Кутасевич А.В., 48
 Кутырева М.П., 214, 230, 245
 Кухарева Т.С., 58
 Кыдралиева К.А., 297

Л

Лаврикова Т.И., 189
 Лагарьков А.Н., 319
 Лагода Н.А., 313
 Лазаренко В.А., 265
 Лайнер Ю.А., 309
 Лаптева В.Л., 33
 Ларина В., 313
 Ларионова Ю., 280
 Лашманова Е.А., 141
 Лебедева М.В., 314, 315
 Лебедева О.Е., 318
 Левашов А.С., 98
 Левин В.В., 142

Леденева И.В., 122
 Леонтьева М.М., 288
 Линко Р.В., 231
 Липеева А.В., 49
 Липунова Г.Н., 153
 Лисовая Д.Н., 105
 Личицкий Б.В., 48, 82
 Лобанов Н.Н., 221, 267
 Лобова Н.А., 24
 Логинова Е.С., 226
 Логинова О.Д., 227
 Лозинская Н.А., 87
 Лонг Ж., 280
 Лопатин М.А., 148
 Луговик К.И., 50
 Лукашенко А.В., 51
 Лукина Д.Ю., 195
 Лукьянова Ю.М., 52
 Львов А.Г., 37, 96
 Лютвелизаде Н.С., 112
 Люткин А.С., 143

М

Магамадова М.Х., 144
 Магеррамов А.М., 35, 138, 139, 201
 Магкоев Т.Т., 125
 Мажуга А.Г., 30, 47, 54, 69, 88, 109, 146, 154
 Макаренко С.В., 166
 Макаров А.Г., 53
 Макаров А.Ю., 53
 Макарова Н.И., 247
 Макарова Т.А., 145
 Маклаков С.С., 36, 319
 Маклакова С.Ю., 54, 172
 Максимов Ю.В., 44
 Максимова Н.А., 87
 Малинников В.М., 109, 146
 Мамаева А.В., 116
 Мамедов И.Г., 35, 201
 Мамедов Э.Ш., 136
 Мамедова Г.З., 138
 Маннасова А.З., 228
 Маньлова К.О., 229
 Маренкин С.Ф., 213, 235, 267
 Маркелова Ю.А., 147
 Маркин Г.В., 148
 Маркова А.А., 189
 Маркова Е.Б., 298, 323
 Мартышко Е.А., 149
 Мартынов Т.П., 55, 133, 317
 Маслакова Т.И., 232
 Масливец А.Н., 156, 171
 Матвеева М.Д., 100
 Матвиенко О.В., 276
 Матовосян К.Р., 72
 Махаматханова А.Л., 21
 Махмудиярова Н.Н., 150
 Махмудов Р.Р., 171
 Махмудов Ф.Т., 279
 Мацулевич Ж.В., 52
 Машевская И.В., 171
 Маякова М.Н., 258
 Медведева О.И., 214, 230
 Медведько А.В., 129
 Меджидов А.А., 248
 Менчиков Л.Г., 43

Мерцалов Д.Ф., 56
 Метелица А.В., 247
 Милаева Е.Р., 64
 Миловидова А.Г., 41
 Милордова Е.О., 259, 260
 Минкин В.И., 247
 Миронов В.Ф., 46, 60
 Миронович Л.М., 65, 145
 Миронюк В.Б., 151
 Митео И., 169
 Митянов В.С., 48, 82
 Михайлов В.Н., 278
 Михайлова А.В., 256
 Михайлова Н.Н., 174
 Михайловская Т.Ф., 53
 Михаленко И.И., 294, 299
 Михеева О.П., 152, 186
 Моисеева А.А., 39
 Моница Л.Н., 261
 Моржерин Ю.Ю., 263
 Морозов В.В., 57
 Мосюров С.Е., 58
 Мошкина Т.Н., 153
 Музафаров А.М., 90, 151
 Музыка В.Ю., 166
 Мулина О.М., 59
 Муравьева С.А., 254, 311, 312
 Муратов А.В., 67
 Муратова М.Е., 154

Н

Набоко А.С., 319
 Наговицын И.А., 242
 Надилова М.А., 155
 Назаров А.А., 64
 Назаров М.А., 156
 Насибуллин И.О., 60
 Наумова Л.Б., 316
 Наумович Я.А., 61
 Ндутум Бэлла Д.Р., 181
 Небогатова В.А., 157
 Неволлина К.А., 316
 Неволлина Т.А., 170
 Невская А.А., 158
 Негородов М.В., 262
 Немтарев А.В., 60
 Ненайденко В.Г., 11
 Нестеренко О.О., 159
 Нефедов С.Е., 12
 Никанорова Т.В., 160
 Никифоров А.С., 62
 Никифорова Е.А., 111, 161, 198, 200
 Николаева Ю.А., 242
 Николаевский Д.В., 63
 Николаевский С.А., 225, 247, 273
 Никольский В.М., 104, 219, 226
 Нигута А.Н., 266
 Нифантьев Э.Е., 58
 Новикова А.И., 65
 Носачев С.Б., 184
 Носова Э.В., 153
 Носова Ю.Н., 64
 Нуриев В.Н., 39, 168, 182
 Нуриева Е.В., 116
 Нуртдинова Г.М., 85

О

Обыденнов К.Л., 263
 Овчаров Д.С., 162
 Овчинников А.И., 91
 Овчинников И.В., 259, 260
 Огибина К.С., 262
 Оразова Н.А., 7, 23
 Орлов В.Д., 63
 Орлов В.Ю., 143
 Осипов В.Н., 72
 Осипов Д.В., 51
 Осипян А.Т., 163
 Османов В.К., 208
 Осянин В.А., 51
 Охлобыстин А.О., 164
 Охлобыстина А.В., 164

П

Павлов П.Т., 229
 Палюлин В.А., 33
 Панова В.А., 165, 176
 Парамонов Д.В., 227
 Пахомов А.А., 151
 Пелипко В.В., 166
 Первова И.Г., 232
 Перевалов В.П., 117
 Пестов А.В., 272
 Петров А.А., 264
 Петрусевич Е.Ф., 36
 Петунин П.В., 149
 Петухов А.Н., 320
 Пивоварчик А.С., 301
 Пикалов О.В., 317
 Пименов Ю.Т., 179
 Пирогова С.А., 99
 Пискарева А.А., 318
 Питикова О.В., 167, 179
 Пианзина К.И., 223
 Подольникова А.Ю., 65
 Подъячева Е.С., 168
 Половинкин Б.С., 244
 Польшаков В.И., 40
 Полянская Н.А., 231
 Поплевин Д.С., 169
 Попова А.В., 50
 Попова И.С., 170
 Попова Т.В., 253, 277
 Постников П.С., 149
 Приходько Я.И., 171
 Проскурнин М.А., 154
 Пугач А.В., 172
 Пугачев Д.В., 265
 Пугачёв Д.Е., 66
 Пузырев И.С., 272
 Пуцылов И.А., 262
 Пчелинцева Д.И., 171
 Пчелинцева Н.В., 132
 Пылинина А.И., 221, 296

Р

Рагимли М.А., 252, 279
 Раков Д.А., 232
 Ракша Е.В., 67

Рамазанов И.Р., 78
 Раскильдина Г.З., 174, 191
 Рассохина И.В., 68
 Ребенок О.В., 266
 Резников А.Н., 70
 Реуцкая Е.Ю., 42, 165, 176
 Решетиллов А.Н., 249
 Родиновская Л.А., 115, 177
 Рожкова Ю.С., 57
 Романенко Е.В., 221, 267
 Романовский Б.В., 13
 Рубин М., 7, 22
 Рудаковская П.Г., 69, 126
 Руденко А.Ю., 177
 Рудницкая О.В., 222, 270
 Рыбаков В.Б., 33
 Рыжиков И.А., 319
 Рыжков Ф.В., 178
 Рычагова Е.С., 167, 179
 Рябов М.А., 155, 231
 Рябоволова Д.А., 261

С

Савинкина Е.В., 215
 Савченко А.Г., 69
 Садовников К.С., 101
 Садыхова А.З., 138, 139
 Салахутдинов Н.Ф., 73
 Салех М.М., 299
 Самавати Р., 175
 Самойлов В.М., 295
 Самсонов В.А., 106
 Санин И.А., 115, 177
 Сапегин А.В., 42, 165, 176
 Сарычев А.К., 319
 Сафарова А.С., 139
 Сафина О.Р., 319
 Саяпин Ю.А., 247
 Седики Д.Б., 197
 Седов И.В., 134
 Седова М.В., 319
 Селиванов Н.А., 233
 Селиванова Д.Г., 119
 Селихова Н.Ю., 53
 Сергиенко Н.В., 276
 Серов Ю.М., 323
 Сибирякова А.Э., 70
 Сидоров А.А., 225, 273
 Сизова А.А., 145
 Силайчев П.С., 156
 Симакина Я.И., 256
 Скворцов Д.А., 47, 54
 Скудин В.В., 293
 Слизов Ю.Г., 53, 316
 Смирнов А.Н., 144, 162
 Смоленцев А.И., 217
 Смолянинов И.В., 97, 135, 167, 179
 Соколова Е.А., 180
 Соколова Е.М., 268
 Соколова И.В., 316
 Сорокоумов В.Н., 278
 Сороцкая Л.Н., 170
 Сосновских В.Я., 272
 Спирин И.А., 320
 Старосотников А.М., 107
 Степаненко И.С., 131

Степнова А.Ф., 234
 Стороженко О.А., 158, 181
 Страшнов П.В., 155, 231
 Стуленко Н.А., 269
 Сукат Г.Я., 274
 Султанов Ч.А., 248
 Сунцова П.О., 159
 Сухоруков А.Ю., 32, 61, 114
 Сучкова Н.В., 171
 Сырбу С.А., 81

Т

Тайдаков И.В., 209
 Тараканова Г.А., 157
 Тарасов А.В., 82
 Тарасов И.А., 128
 Тарасова А.И., 293
 Татаринев Д.А., 46
 Татевосян С.С., 182
 Тачаев М.В., 265
 Теренин В.И., 25, 26
 Терентьев А.О., 31, 59, 76, 94, 108
 Терёшина Т.А., 270
 Тимшина И.В., 117
 Титов А.А., 175
 Титова Е.М., 246
 Титова Ю.Ю., 321
 Тихомирова Н.Е., 183
 Тихонова Т.А., 68
 Тищенко К.И., 154
 Трафимова Л.А., 38
 Тригуб А.Л., 10
 Трифионов А.А., 14
 Трубицин Г.В., 31
 Трусова М.Е., 149
 Грушков И.В., 15
 Тупаева И.О., 247
 Туранов А.Н., 274
 Туранова О.А., 259, 260
 Тускаев В.А., 140, 251
 Тырков А.Г., 184
 Тюрин В.С., 124

У

Уборский Д.В., 45
 Улахович Н.А., 214, 230, 245
 Уталиев Т.Г., 185
 Учускин М.Г., 170
 Ушаков Е.Н., 55, 283, 317

Ф

Фатуллаева П.А., 248
 Федоров О.В., 168
 Федорченко И.В., 235
 Федосеев И.С., 217
 Федотова Е.С., 188
 Федотова О.В., 185
 Фесенко А.А., 77
 Феста А.А., 158, 180, 181, 186
 Филимонов В.О., 187
 Филиппов О.А., 246
 Флид В.Р., 314
 Фомина М.В., 62

Фролова Е.Н., 259
 Фролова С.Ю., 72
 Фурда Л.В., 318

Х

Хабибуллина Г.Р., 188
 Хайруллина И.А., 300
 Хайруллина Л.Р., 271
 Халявина Ю.Г., 189
 Хамидуллина Л.А., 263, 272
 Ханнанов А.А., 245
 Харламова А.Д., 190
 Хачатрян Д.С., 72
 Хижняк С.Д., 104
 Хисматуллина А.Р., 191
 Хромова О.В., 273
 Хрусталева В.Н., 115, 177, 222, 234, 257, 264
 Хусаинова Э.М., 21

Ц

Цивов А.В., 143
 Цодиков М.В., 16, 44, 292
 Цыганков А.А., 75
 Цыпленкова А.В., 274

Ч

Чагаровский А.О., 15
 Чарушин В.Н., 153
 Чеканова Л.Г., 229
 Червякова Л.В., 56, 192
 Черкасова Е.В., 275
 Черкун Н.В., 276
 Черненко В.Н., 63
 Черниченко Н.М., 193
 Чернышев В.В., 189
 Чернышов В.В., 73
 Чернятьева А.П., 228
 Чеснокова Н.Б., 87
 Чибисов А.К., 39
 Чигорина Е.А., 195
 Чигорина Т.М., 120
 Чистяков А.В., 16
 Чугунова Е.А., 74, 106
 Чудинова Г.К., 242
 Чуканова О.М., 134
 Чусов Д.А., 75
 Чырагов Ф.М., 138, 239

Ш

Шавырин А.С., 148
 Шапенова Д.С., 202
 Шарипов М.Ю., 76
 Шарифова А.К., 112
 Шарифова С.К., 112
 Шаронова Т.В., 196
 Шаулина Л.П., 241
 Швецова А.В., 197
 Шевельков А.В., 17
 Шевченко А.И., 277
 Шестопалов А.М., 115, 118, 177
 Шетнев А.А., 163
 Шешко Т.Ф., 300

Шилкина М.М., 323
 Шинкарь Е.В., 83, 185, 197
 Ширинян В.З., 37, 96
 Широкова И.В., 278
 Ширяев А.К., 141
 Шихалиев Х.С., 122
 Шишов Д.В., 262
 Шкляев Е.Ю., 198
 Шкляев Ю.В., 57
 Шкляева Е.В., 27, 86, 119
 Шмидт А.Ф., 313
 Шмидт Ф.К., 321, 322
 Шнайдер В.А., 45
 Шорова Д.Р., 324
 Штиль А.А., 189
 Шубернецкая О.С., 54
 Шульга А., 301
 Шульц Э.Э., 49
 Шунаев А.В., 189
 Шустова Е.А., 199
 Шугалев А.Д., 38, 77
 Шушакова Е.Ю., 200

Щ

Щеглова Н.В., 253, 277
 Щеголихина О.И., 90
 Щетинин И.В., 69

Э

Элинсон М.Н., 84, 121, 178
 Эллерт О.Г., 292
 Эминли Л.С., 201
 Эфендиева Н.Г., 252, 279
 Эфендиева Ш.З., 252, 279

Ю

Юмадеева Л.З., 202
 Юртаева Е.А., 184

Я

Ягафаров Н.З., 75
 Якуткина О.В., 302
 Якушев А.А., 81, 203
 Якушева Е.А., 311, 312
 Ялчин Б., 248
 Ялымов А.И., 280
 Ямашкин С.А., 131
 Яньков А.Н., 77
 Яровая О.И., 73
 Ярославова А.В., 78
 Ярош Е.В., 313
 Яфарова Л.В., 300, 301, 324
 Яцько А.С., 71
 Яшин Н.В., 183
 Яштулов Н.А., 295, 314, 315

Оглавление

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	5
ПРИМЕНЕНИЕ "УМНЫХ" И НЕ ОЧЕНЬ РЕАКЦИОННЫХ СРЕД В ХИМИИ АРЕНОВ И ГЕТАРЕНОВ	7
АТОМАРНАЯ ТОЧНОСТЬ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ.....	8
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВ И ПИРАМИДАЛИЗОВАННЫХ ПОЛИЕНОВ	9
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В СОВРЕМЕННЫХ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ.....	10
ЦИКЛИЧЕСКИЕ КЕТИМИНЫ В НАПРАВЛЕННОМ СИНТЕЗЕ НОВЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ.....	11
ХИМИЯ ЦИМАНТРЕНАТОВ 3-d ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	12
НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОКАТАЛИЗ	13
АЛКИЛЬНЫЕ И АМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЯХ ГИДРОФОСФИНИРОВАНИЯ И ГИДРОАМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ	14
РАЗНЫЕ ГРАНИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ	15
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВ И МОНОМЕРОВ ИЗ БИООКСИГЕНАТОВ	16
МЕТАЛЛ-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ: СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ «ГОСТЬ-ХОЗЯИН».....	17
«ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»	19
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	19
(10 минут).....	19
РЕАКЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ АЛКИНОВ В ОДНОРЕАКТОРНОМ СИНТЕЗЕ БИС-ФОСФОЛЕНОВ.....	21
2-АРИЛ-2-(3-ИНДОЛИЛ)-АЦЕТОГИДРОКСАМОВЫХ КИСЛОТЫ КАК НОВЫЕ АГЕНТЫ ПРОТИВ РЕЗИСТИВНЫХ РАКОВЫХ КЛЕТОК.....	22
ONE-РОТ СИНТЕЗ 10Н-ФЕНОТИАЗИНОВ	23
ДИЗАЙН И ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И КАВИТАНДОВ.....	24
РЕАКЦИЯ ФИШЕРА: СТАРЫЙ МЕТОД – НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ.....	25
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ ФИШЕРА В СИНТЕЗЕ 2,3-ДИЗАМЕЩЁННЫХ 5-АЗА- И 7-АЗАИНДОЛОВ.....	26
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ФЕРРОЦЕНА ДЛЯ ЦЕЛЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ 27	27
4,5-ДИГИДРОКСИИМИДАЗОЛИДИН-2-ОНЫ (-ТИОНЫ) И 1-ЗАМЕЩЕННЫЕ ИМИДАЗОЛОНА В РЕАКЦИЯХ С KSCN В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ	28
ОДНОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ 3,4-ДИАЛКИЛ-2-ОКСА-7-АЗАСПИРО[4.4]НОНА-3,6,8-ТРИЕН-9-КАРБОНИТРИЛОВ.....	29
ДИСПИРОПРОИЗВОДНЫЕ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ N,O-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КАК НОВЫЙ КЛАСС ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ: СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ	30
СЕЛЕКТИВНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМОЙ ДИАЦИЛ ПЕРОКСИД – СОЛЬ ЛАНТАНИДА.....	31
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ БОРНЫХ АТ-КОМПЛЕКСОВ АДАМАНТАНОВОГО РЯДА.....	32
КОНФОРМАЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА	33
РЕАКЦИЯ ТРАНСАННЕЛИРОВАНИЯ 2-ГЕТАРИЛ-2-НИТРОЭТАНОВ	34
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ БИДЖИНЕЛЛИ	35
НОВЫЕ НАФТАЛОЦИАНИНАТО-ФТАЛОЦИАНИНАТЫ ЛАНТАНИДОВ: СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА	36
ФОТОЦИКЛИЗАЦИЯ 1,2-ОКСАЗОЛИЛФЕНИЛЭТЕНОВ: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭТЕНОВОГО МОСТИКА И ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ НА ПРОЦЕСС ФОТОРЕАКЦИИ.....	37
НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ 2,4,5,6-ТЕТРАГИДРО-3Н-1,2,4-ТРИАЗЕПИН-3-ТИОНОВ.....	38
КРОСС-СОПРЯЖЕННЫЕ БИСКРАУНСОДЕРЖАЩИЕ ДИЕНОНЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ В КАЧЕСТВЕ ОПТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕНСОРОВ	39
ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПЕРФТОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРЕПАРАТА ПЕРФТОРАН МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ¹⁹ F	40

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,5-ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ТЕТРАЦИАНОЭТИЛЕНА – НОВЫЙ ПОДХОД К ПОСТРОЕНИЮ БИЦИКЛО[3.2.1]ОКТАНОВОЙ СИСТЕМЫ.....	41
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ДЕНИТРО- И ДЕГАЛОЦИКЛИЗАЦИИ В ХОДЕ СИНТЕЗА НОВЫХ ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ СОДЕРЖАЩИХ В СВОЕМ СОСТАВЕ БЕНЗОКСО- ИЛИ БЕНЗТИАЗЕПИНОВЫЙ ФРАГМЕНТЫ.....	42
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЦИЛИЗАЦИИ α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ- β -ХЛОП-ГИДРАЗОНОВ ТИОГИДРАЗИДОВ ОКСАМИНОВЫХ КИСЛОТ В ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПИРИДАЗИНЫ.....	43
КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПАРОВОГО РИФОРМИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ, УСТОЙЧИВЫХ К ОТРАВЛЕНИЮ СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ.....	44
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НИКЕЛЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ С ДИАЗАБУТАДИЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	45
СИНТЕЗ, НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАРИЛФОСФИНОКСИДОВ.....	46
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ИНГИБИТОРЫ БЕЛОК-БЕЛКОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ p53-MDM2 НА ОСНОВЕ СПИРОИНДОЛИНОВОГО ФРАГМЕНТА.....	47
КОНДЕНСАЦИЯ N-ОКСИДОВ 2-НЕЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДАЗОЛОВ С АЛЬДЕГИДАМИ И МЕТИЛЕНАКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ.....	48
СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КУМАРИНОВ НА ОСНОВЕ ПЕУЦЕДАНИНА.....	49
СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНО-2-ТИАЗОЛ-2-ИЛАКРИЛОНИТРИЛОВ.....	50
КАСКАДНЫЕ РЕАКЦИИ α -ХИНОНМЕТИДОВ С β -ЕНАМИНОНАМИ.....	51
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И РЕАКЦИИ 2-ПИРИДИНСЕЛЕНЕНИЛГАЛОГЕНИДОВ.....	52
СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ХИНОКСАЛИНОВ И 2,1,3-БЕНЗОТИА(СЕЛЕНА)ДИАЗОЛОВ РЕАКЦИЕЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ.....	53
ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ЛИГАНЫ АСИАЛОГЛИКОПРОТЕИНОВОГО РЕЦЕПТОРА: СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ.....	54
ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ ИОНОФОРЫ НА ОСНОВЕ 1-ФЕНОКСИАНТРАХИНОНА.....	55
СИНТЕЗ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ 3a,6-ЭПОКСИИЗОИНДОЛОВ.....	56
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ПИРРОЛО[2,3-1]АКРИДИНОВ И БЕНЗО[В]ПИРРОЛО[3,2-с]НАФТИРИДИНОНА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ 1,2,4-ТРИМЕТОКСИБЕНЗОЛА, ИЗОМАСЛЯНОГО АЛЬДЕГИДА И АРОМАТИЧЕСКИХ (ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ) АМИНОНИТРИЛОВ.....	57
ОСОБЕННОСТИ АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА И КАТЕХИНА.....	58
СОЛИ МЕДИ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ C-S КРОСС-СОЧЕТАНИИ.....	59
ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРИЛЕНДИОКСАГАЛОГЕНФОСФОРАНЫ В СИНТЕЗЕ ДИ(ОКСАФОСФОРИНО)АРЕНОВ.....	60
СИНТЕЗ α -НИТРОКСИОКСИМОВ ПРИСОЕДИНЕНИЕМ НИТРАТ-АНИОНА К N,N-БИС(ОКСИ)ЕНАМИНАМ.....	61
СИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ИХ ОСНОВЕ.....	62
ВИЦИНАЛЬНЫЕ ДИАМИНЫ В СИНТЕЗЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ФОТОХРОМОВ С ПОЛИЦИКЛИЧЕСКОЙ АЗИРИДИНИЛАНИЛОВОЙ СТРУКТУРОЙ.....	63
ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Ru(II)-Pt(IV).....	64
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПИРИМИДО[4',5':3,4]ПИРАЗОЛО-[5,1-с][1,2,4]-ТРИАЗИНОВ.....	65
СИНТЕЗ ФТОРИРОВАННЫХ ЭНАМИНОВ И ИХ СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ЕВРОПИЯ.....	66
МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ 2-[2-(ПИРИДИН-2-ИЛ)-1Н-БЕНЗИМИДАЗОЛ-1-ИЛ]АЦЕТАМИДА.....	67
ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ МЕДЬ-КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ АЛЬДЕГИДОВ И АМИНОВ С АЛКИНАМИ В СИНТЕЗЕ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	68
НОВЫЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛА И МАГНЕТИТА И ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ.....	69
РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ФОСФОР- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ДОНОРОВ МИХАЭЛЯ К НИТРОАЛКЕНАМ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II).....	70
СИНТЕЗ 6-АРИЛ-2-ОКСО-1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-3,4-ДИКАРБОНИТРИЛОВ.....	71
СИНТЕЗ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РЯДА АНАЛОГОВ 2-АРИЛ-4-ТИАЗОЛИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ИХ МОДИФИКАЦИЯ И СРАВНЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ МУЛЬТИАКТИВНОСТИ С ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ.....	72
СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ КАМФОРЫ И ФЕНХОНА.....	73
БЕНЗО [1,2-с] [1,2,5]ОКСАДИАЗОЛ N-ОКСИДЫ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ПРОТИВОМИКРОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	

.....	74
СТРАТЕГИЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ.....	75
РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ТИОЦИАНИРОВАНИЯ β -ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	76
НОВЫЙ ПОДХОД К 14-ЧЛЕННЫМ ЦИКЛИЧЕСКИМ БИС-СЕМИКАРБАЗОНАМ.....	77
ЦИКЛОПРОПИЛ-АЛЛИЛЬНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА γ -ДИБРОМЦИКЛОПРОПАНОВ В РЕАКЦИИ С КАРБЕНОИДАМИ АЛЮМИНИЯ.....	78
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ.....	79
МОДИФИКАЦИЯ АЗОТ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ МАКРОЦИКЛОВ ПОРФИРИНОВЫМИ ФЛУОРОФОРАМИ И ОЦЕНКА ИХ В КАЧЕСТВЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕНСОРОВ.....	81
КОНДЕНСАЦИЯ 3-НИТРОКУМАРИНА С ЕНАМИНАМИ.....	82
МИКРОВОЛНОВАЯ АКТИВАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА В РЕАКЦИИ С ЦИКЛОГЕКСАНОМ И ЕГО МЕТИЛПРОИЗВОДНЫМ.....	83
МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ХРОМЕНО[2,3- <i>b</i>]ПИРИДИНОВ.....	84
НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Cu(I) И Cu(II) С ФЕНИЛСУЛЬФАНИЛМЕТИЛ-3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛОМ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА.....	85
НОВЫЕ СОПРЯЖЕННЫЕ СТРУКТУРЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ФЕРРОЦЕНОВЫЙ И 1-АЗАИНДОЛИЗИНОВЫЙ ФРАГМЕНТЫ.....	86
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ГИДРОКСИ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛИНА.....	87
СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ ДИСПИРОИНДОЛИНОНОВ - ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ БЕЛОК-БЕЛКОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ P53-MDM2.....	88
THE EFFECTIVE PROCEDURE FOR THE RETINOID ANALOGS Z-ISOMERS SYNTHESIS.....	89
СИНТЕЗ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СИЛОКСАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ DBMBF ₂	90
РЕАКЦИЯ 5-ИМИНО-1,2,3-ТИАДИАЗОЛОВ С ДИМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ АЦЕТИЛЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И УСЛОВИЙ.....	91
THE QUANTUMCHEMICAL STUDIES OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF SULFAMETHOXAZOLE IN COMPOSITION OF THE DRUG «BISEPTOL».....	92
SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF PROPYL-2,6-BIS(DIMETHOXYPHENYL)PIPERIDINE-4-ONES.....	93
РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО С-О СОЧЕТАНИЯ С УЧАСТИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ.....	94
СИНТЕЗ 2-(3-ПИРИДИЛ)-4-ГИДРОКСИ-6-ТРИФТОРМЕТИЛИНДОЛА ПОТЕНЦИАЛЬНОГО АНТИГРИБКОВОГО СРЕДСТВА.....	95
СИНТЕЗ И ФОТОЦИКЛИЗАЦИЯ ДИАРИЛЭТЕНОВ ИМИДАЗОЛЬНОГО РЯДА.....	96
РЕДОКС-КАТАЛИЗАТОР QH ₂ /Q В РЕАКЦИЯХ СЕРОВОДОРОДА С АЛКЕНАМИ.....	97
ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ДИИНОВ.....	98
СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	99
СИНТЕЗ ПИРРОЛО[2,1- <i>a</i>]ИЗОХИНОЛИНОВ С ПОМОЩЬЮ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИИ.....	100
РАЗРАБОТКА НОВЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ К НИТРОЗАМЕЩЕННЫМ ИЗОКСАЗОЛАМ.....	101
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ДИАЗАКРАУН ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА С ДИАМИНАМИ.....	102
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ДИАЗАКРАУН ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА С ДИАМИНАМИ.....	103
ИК ИНДЕНТИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ.....	104
2-ФУРИЛ(ТИЕНИЛ)ВИНИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ХИНОКСАЛИНЫ И ПЕРИМИДИНЫ В РЕАКЦИИ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ.....	105
2Н-БЕНЗИМИДАЗОЛ 1,3-ДИОКСИДЫ. СИНТЕЗ И ФОТОХРОМИЗМ.....	106
СИНТЕЗ НОВЫХ 3-НИТРО-10Н-ПИРИДО[1,4]БЕНЗОАЗИНОВ.....	107
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ С-О СОЧЕТАНИЕ ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ ПЕРОКСИДАМИ.....	108
БИЯДЕРНОЕ КООРДИНАЦИОННОЕ СОЕДИНЕНИЕ Cu(II), (I) НА ОСНОВЕ 2-ТИОКСО-ТЕТРАГИДРО-4Н- ИМИДАЗОЛ-4-ОНА: МОДИФИКАЦИЯ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ К ОПУХОЛЕВЫМ ТКАНЯМ.....	109
СИНТЕЗ ИНДОКСИЛИЗОХИНОЛИНОВ ПОСРЕДСТВОМ АРИН-ИНДУЦИРУЕМОЙ ДОМИНО-РЕАКЦИИ....	110
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛ 1-БРОМЦИКЛОПЕНТАНКАРБОКСИЛАТА С ЦИНКОМ И АЗИНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ.....	111

ГИДРОКСИАМИНОЗАМЕЩЕННЫЕ ЭФИРЫ ПАРА--АМИНОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ	112
РЕАКЦИИ АМИНОГИДРАЗОНОВ С БИС(АЦИЛХЛОРИДАМИ)	113
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЭФИРОВ А-АЗИДООКСИМОВ КАК НОВЫЙ ПОДХОД К СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОМУ СИНТЕЗУ НЕСИММЕТРИЧНЫХ 1,2-ДИАМИНОВ.....	114
МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ БЕНЗАННЕЛИРОВАННЫХ ТЕТРАГИДРОИНДОЛИЗИНОВ.....	115
СИНТЕЗ АНАЛОГОВ 2-МЕТОКСИЭСТРАДИОЛА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА, АННЕЛИРОВАННОГО С ГВАЯКОЛОМ	116
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФТАЛОЦИАНИНАТА МЕДИ.....	117
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИАНОТИОАЦЕТАМИДА С АРИЛИДЕНДИМЕРАМИ МАЛОНОНИТРИЛА	118
ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ D-A-D-A-D ХРОМОФОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ 3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНОВЫЕ И N- АЛКИЛКАРБАЗОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТЫ.....	119
ФОТОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРОСТРАНСТВЕННО- ЗАТРУДНЕННЫМИ ПЕРИМИДИНАМИ	120
ДОМИНО-РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗИЛИДЕНМАЛОНОНИТРИЛОВ, БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ И МАЛОНОНИТРИЛА: 'ONE-POТ' ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ 2,4,6-ТРИАРИЛ-3,3,5,5- ТЕТРАЦИАНОПИПЕРИДИНОВ	121
РЕАКЦИИ РЕЦИКЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ ПИРАЗОЛ-3(5)-ДИАЗОНИЯ С ИЗОХРОМАН-1,3-ДИОНОМ И 6,7- ДИМЕТОКСИ-3-ИЗОХРОМАНОНОМ	122
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ 1,4:5,8-ДИЭПОКСИНАФТАЛИНОВ	123
МЕТОДЫ СИНТЕЗА МЕЗО-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ	124
ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СУЛЬФИДОВ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ НИТРОЗИРОВАНИЯ	125
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БИОТИНА, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ АМИНОКИСЛОТ	126
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ 4-ГИДРОКСИ-6-НИТРО-2-ПИРИДИН-4-ИЛ-1Н-ИНДОЛА	127
СИНТЕЗ ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОКСАЗОЛОВ НИТРОЗИРОВАНИЕМ 2-АЛКИЛ-3-ФЕНИЛ-1,1- ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВ И УСТАНОВЛЕНИЕ ИХ СТРОЕНИЯ.....	128
СИНТЕЗ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 3,7-ДИАЗАБИЦИКЛОНОНАНОВ ДЛЯ ПОЗИТРОННО- ЭМИССИОННОЙ ТОМОГРАФИИ	129
О РЕАКЦИИ 1-ФЕНИЛТРИЦИКЛО[4.1.0.0 ^{2,7}]ГЕПТАНА С ТРИФТОРМЕТИЛ(ФЕНИЛЭТИНИЛ)СУЛЬФОНОМ.....	130
АНАЛИЗ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО РАСПАДА ИНДОЛИЛЕНАМИНОКЕТОЭФИРОВ И ИНДОЛИЛАМИДОВ.....	131
2,4-ДИАРИЛБИЦИКЛО[3.3.1]НОН-2-ЕН-9-ОНЫ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	132
СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ 15-КРАУН-5-ЭФИРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1-ГИДРОКСИ-9,10-АНТРАХИНОН-9-ИМИНОВ.....	133
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА 1,2 - ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА НА ЕГО ВЫХОД.....	134
СИСТЕМА СЕРА-СЕРОВОДОРОД В ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИСУЛЬФАНОВ	135
СИНТЕЗ СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ	136
НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА N ¹ -МЕТИЛ-1-АРИЛЭТАН-1,2-ДИАМИНОВ	137
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВЫХ АЗО-ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОИЛАЦЕТОФЕНОНА ..	138
АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-ДИГИДРОПИРИДИНОВ	139
НОВЫЙ БИЯДЕРНЫЙ ФТОРСОДЕРЖАЩИЙ БИС-САЛИЦИЛИДЕНИМИННЫЙ КОМПЛЕКС ЦИРКОНИЯ: СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА	140
ОКСИМИНОПРОИЗВОДНЫЕ 5Н-ТИАЗОЛО[3,2-а]ПИРИМИДИНА	141
РЕАКЦИИ 1,1-ДИФТОРЗАМЕЩЕННЫХ ЦИНКОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ СОЛЯМИ ОДНОВАЛЕНТОЙ МЕДИ	142
РАСШИРЕНИЕ СТРУКТУРНОГО РАЗНООБРАЗИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ТРАНСФОРМАЦИЕЙ НИТРОАРЕНОВ	143
2,2'-БИСПЕРИМИДИНЫ КАК ПРЕКУРСОРЫ В СИНТЕЗЕ 2,2'-БИС-1,3,6,8-ТЕТРААЗАПИРЕНОВ	144
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИДИНА.....	145
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Cu(I,II) НА ОСНОВЕ 2-ТИОКСО-ТЕТРАГИДРО-4Н-ИМИДАЗОЛ-4- ОНОВ: IN VITRO ИССЛЕДОВАНИЯ СВЯЗЫВАНИЯ С ПРОТЕИНАМИ И ДНК	146
СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АДДУКТОВ 9-ДИАЗОФЛУОРЕНА С АЦЕТИЛ(ФЕНИЛ)АЦЕТИЛЕНОМ И МЕТИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ ТЕТРОЛОВОЙ И ФЕНИЛПРОПИОЛОВОЙ КИСЛОТ	147
ПОЛУЧЕНИЕ ПИРАЗОЛИНОВОГО ПРОИЗВОДНОГО [60]ФУЛЛЕРИДА БИС(ТОЛУОЛ)ХРОМА	

СОДЕРЖАЩЕГО 4-БЕНЗИЛОКСИФЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ В БОКОВОЙ ЦЕПИ ПИРАЗОЛИНОВОГО КОЛЬЦА	148
НОВЫХ СИНТЕЗ 2,3,4,6-ЗАМЕЩЕННЫХ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ.....	149
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА 6-АРИЛ-2,4,8-ТРИТИА-6-АЗА-1,3(1,4)-ДИБЕНЗОЦИКЛООКТАФАНОВ.....	150
СИНТЕЗ НОВОГО ВОДОРАСТВОРИМОГО ФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО КРАСИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ВОДИРУ С АЦЕТИЛЕНОВОЙ КОНЬЮГИРУЮЩЕЙ ФУНКЦИЕЙ.....	151
ПОЛУЧЕНИЕ 1-(ЦИАНОМЕТИЛ)ИНДОЛ-2-НИТРИЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В ОСНОВНОЙ СРЕДЕ	152
СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 2-ТИЕНИЛХИНАЗОЛИНА	153
ИЗУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ РЯДА 2-ТИОКСО-ТЕТРАГИДРО-4Н-ИМИДАЗОЛ-4-ОНА	154
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТОЗИЛХЛОРИДА С N-(ФУРИЛАЛКИЛ)АЛЛИЛАМИНАМИ.....	155
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-АРИЛ-4-(3-АРИЛАКРИЛОИЛ)-5-МЕТОКСИКАРБОНИЛ-1Н-ПИРОЛ-2,3-ДИОНОВ С 2-ГИДРОКСИНАФТАЛИН-1,4-ДИОНОМ	156
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ТИЕТАНСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ	157
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ БЕНЗОТИЕНО[2,3-с]ПИРИДИНОВ С АКТИВИРОВАННЫМИ АЛКИНАМИ.....	158
СИНТЕЗ И ФЛЮОРЕСЦЕНЦИЯ 2-СТИРИЛТИАЗОЛОВ.....	159
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ ИЗОИНДОЛО[1,2-b]ХИНАЗОЛИНОВ	160
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛ 1-БРОМЦИКЛОГЕКСАНКАРБОКСИЛАТА С ЦИНКОМ И 4-БРОМ-2-(АРИЛИМИНОМЕТИЛ)ФЕНОЛАМИ.....	161
РЕАКЦИЯ ТЕТРААМИНОНАФТАЛИНА С НИТРОСОЕДИНЕНИЯМИ КАК ИСТОЧНИК 1,3,6,8-ТЕТРААЗАПИРЕНОВ	162
СИНТЕЗ НОВЫХ 1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АНТИМИКРОБНЫХ АГЕНТОВ.....	163
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ C ₄ H ₉ SH В ПРИСУТСТВИИ СТИРОЛА В СРЕДЕ [1-BU-3-MEIM]BF ₄ .	164
НОВЫЙ ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСАТИАЗЕПИДИОНОВЫЙ ФРАГМЕНТ	165
АЛКИЛ-3-БРОМ-3-НИТРОАКРИЛАТЫ В РЕАКЦИЯХ С СЕМИКАРБАЗИДОМ	166
СИНТЕЗ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ТИОЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННОГО ПИРОКАТЕХИНА	167
ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ БИС-КРАУНСОДЕРЖАЩИХ ПАРАДИСТИРИЛБЕНЗОЛОВ	168
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ А-ФУРИЛЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	169
ONE-POT СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОЛО[1,2-a][1,4]ДИАЗЕПИН-3-ОНОВ	170
ГЕТАРЕНО[е]ПИРРОЛ-2,3-ДИОНЫ И ИХ БИОЛОГИЧЕСКИЕ АКТИВНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ	171
ХИНОЛИНОВЫЙ ГЕТЕРОЦИКЛ КАК НОВЫЙ ЛИГАНД АСИАЛОГЛИКОПРОТЕИНОВОГО РЕЦЕПТОРА	172
SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, APPLICATION OF SCHIFF BASES AND ITS METAL COMPLEXES.....	173
СИНТЕЗЫ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ 1,3-ДИОКСОЦИКЛОАЛКАНОВ	174
СИНТЕЗ ПИРРОЛО[2,1-a]ИЗОХИНОЛИНОВ ИЗ 3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ И АЛКИНОВ .	175
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ N-АЛКОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ САЛИЦИЛОВОЙ И 3-ГИДРОКСИПИКОЛИНОВОЙ КИСЛОТ С о-НИТРОХЛОР- И о-ДИГАЛОАРЕНАМИ.....	176
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТАБИЛЬНЫХ АЗИНИЕВЫХ ИЛИДОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СУЛЬФОНАМИ	177
'ON-SOLVENT' ДОМИНО-РЕАКЦИИ ИЗАТИНОВ, МАЛОНОНИТРИЛА И КУМАРИНА: 'ONE-POT' ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ СПИРО[ИНДОЛИН-3,4'-ПИРАНО[3,2-с]ХРОМЕНОВ].....	178
АНТИОКСИДАНТНАЯ, АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ АМИНО(ТИО)ФЕНОЛОВ.....	179
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-ЦИАНОМЕТИЛЬНЫХ СОЛЕЙ 1-ЗАМЕЩЕННЫХ ИЗОХИНОЛИНОВ С о-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДАМИ	180
ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ СОЛИ ТИЕНОПИРИДИНОВ В ДОМИНО РЕАКЦИИ С о-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДАМИ	181
СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-БЕНЗИЛИДЕНЦИКЛОАЛКАНОНОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФОТОУПРАВЛЯЕМЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ	182
СИНТЕЗ НОВЫХ АМИНОМЕТИЛСПИРОГЕКСАНФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ – КОНФОРМАЦИОННО-ЖЕСТКИХ БИОИЗОСТЕРНЫХ АНАЛОГОВ ГАМК.....	183
5-(ГЕТАРИЛМЕТИЛИДЕН)-2,4,6-ПИРИМИДИН-2,4,6(1H,3H,5H)-ТРИОНЫ В РЕАКЦИИ	

ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ С АЛЬДЕГИДАМИ И ИМИНОКИСЛОТАМИ	184
ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ 2,4-ДИФЕНИЛТИОПИРАНО[3, 2-С]ХРОМЕН-5(4Н)-ОНА С УЧАСТИЕМ АКТИВИРОВАННОГО СЕРОВОДОРОДА	185
ЦИАНОМЕТИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	186
ОБРАТИМАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА КОРНФОРТА 1,2,3-ТИАДИАЗОЛ-4-КАРБОКСИМИДАМИДОВ	187
СИНТЕЗ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИЕЙ АМИНОВ С CH_2O И 3,6-ДИОКСА-1,8-ОКТАНДИТИОЛОМ	188
СИНТЕЗ И ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ 1- <i>R</i> -4,9-ДИОКСО-1Н-НАФТО[2,3- <i>d</i>] [1,2,3]ТРИАЗОЛ-2-ОКСИД-4-ОКСИМОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ	189
СИНТЕЗ <i>N,N</i> -ДИ(ПИРИДИН-2-ИЛ)ХИНОЛИН-6-АМИНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ИОНОФОРНЫХ СВОЙСТВ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ УФ, ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ЯМР	190
СИНТЕЗ ДИЭТИЛ-2,2-ДИХЛОРО-3-ПРОПИЛЦИКЛОПРОПАН-1,1-ДИКАРБОКСИЛАТА	191
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 5-АРИЛФУРФУРИЛАМИНОВ С АКРИЛОИЛХЛОРИДОМ	192
ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ И МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФЛУОРОФОРНЫЕ ГРУППЫ, В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ	193
2,6-DI-TERT-BUTYLPHENOLSULPHONIC ACID DERIVATIVES AS NOVEL SUFRUCTANTS	194
КАСКАДНЫЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 7-ТИА-5,8,11с-ТРИАЗАБЕНЗО[<i>c</i>]ФЛУОРЕН-1-ОНА	195
СУПЕРОСНОВНАЯ СИСТЕМА КОН/ДМСО, КАК ПЕРСПЕКТИВНАЯ СРЕДА ДЛЯ СИНТЕЗА 3,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ	196
ТИОЛИРОВАНИЕ (МЕТИЛ-)ЦИКЛОПЕНТАНА В УСЛОВИЯХ РЕДОКС-АКТИВАЦИИ СЕРОВОДОРОДА.....	197
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ РЕФОРМАТСКОГО С 1-АРИЛ-3-(5-БРОМ-2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПРОП-2-ЕН-1-ОНАМИ	198
ГЕТЕРОДИЕНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ 5-ИЛИДЕН-4-ТИОКСОТИАЗОЛИДИНОНОВ-2 С <i>N,N'</i> -ДИМЕТОКСИКАРБОНИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНДИИМИНОМ	199
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ РЕФОРМАТСКОГО С 2,5-ДИФЕНИЛ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛОМ	200
НОВЫЙ 1,2,3,4,5-ПЕНТАЗАМЕЩЕННЫЙ ЦИКЛОГЕКСАНОЛ КАК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОЕ СОЕДИНЕНИЕ	201
ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ 3,4-ДИГИДРО-2Н,6Н-3,6-ЭПОКСИ-1,5-БЕНЗОДИОКСОЦИНА.....	202
СИНТЕЗ <i>N,N'</i> -ДИАРИЛПРОИЗВОДНЫХ ДИАМИНОКАЛИКС[4]АРЕНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ДЕТЕКТОРОВ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ	203
ONE-POT SYNTHESIS OF GABA AMIDES VIA THE NUCLEOPHILIC ADDITION OF AMINES TO 3,3-DISUBSTITUTED CYCLOPROPENES	204
«НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ»	205
ПРИГЛАШЕННЫЕ ЛЕКТОРЫ	205
ОСОБЕННОСТИ ДИЗАЙНА ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С O-, N-, P-ЛИГАНДАМИ	207
НОВЫЕ ХАЛЬКОГЕНЦЕНТРИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОФИЛЫ. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРИМЕНЕНИЕ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ	208
1,3- ДИКЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЗЭ, СОДЕРЖАЩИЕ ПИРАЗОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ: НЕОБЫЧНАЯ ХИМИЯ ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ	209
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	211
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМ $\text{Zn}(\text{Cd})\text{GeAs}_2\text{-MnAs}$	213
ГИБРИДНЫЕ ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ИОНОВ 3d МЕТАЛЛОВ И ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ	214
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИДОВ РЗЭ С АЦЕТИЛКАРБАМИДОМ	215
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ АЦЕТАМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ НЕКОТОРЫХ ЛАНТАНОИДОВ	216
ДИЗАЙН β -ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА(I) ДЛЯ МОСVD ПРОЦЕССОВ	217
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРИЛИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]^-$ (<i>R</i> = Me, Et, ¹ Bu, Ph) С ИЛИДАМИ ФОСФОРА	218
НОВЫЙ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЙ СОРБЕНТ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ N,O-СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ	219
РЕАКЦИИ ЛИГАНДНОГО ОБМЕНА ДИХЛОРОБИС(АЦЕТОНИТРИЛ)ПАЛЛАДИЯ(II) С АЗОПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОПИРРОЛОИМИДАЗОЛОНОВ И ПИРРОЛОХИНАЗОЛИНОНОВ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ	220

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ФОСФАТОВ $C_xMe_{1-2x}Zr_2(PO_4)_3$ ТИПА NASICON, СОДЕРЖАЩИХ НИКЕЛЬ И КОБАЛЬТ	221
ДИМЕТИЛСУЛЬФИДНЫЙ КОМПЛЕКС ОСМИЯ(III,IV) – ПРОДУКТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $K_2[OsCl_6]$ С ДМСО В МИКРОВОЛНОВОМ ПОЛЕ	222
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПИНКТИДОВ МАРГАНЦА (MnAs и MnSb)	223
ЭКСТРАКЦИЯ В СИСТЕМАХ ХЛОРИД ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА ИЛИ АММОНИЯ – ОКСИФОС Б - ВОДА	224
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ $Zn^{II}-Ln^{III}$ ($Ln=Eu, Tb$) С АНИОНОМ 1-НАФТИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И N-ДОНОРНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ	225
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЭТИЛЕНДИАМИНДИАНТАРНОЙ КИСЛОТЫ	226
ФЛУОРЕСЦИРУЮЩИЕ НАНОДИСПЕРСИИ, СОДЕРЖАЩИЕ β -ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЕВРОПИЯ	227
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ НОВОГО ОРТОФОСФАТА МЕДИ $Cs_2CuP_2O_7$	228
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФОНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ-2-АМИНОТИОФЕНОВ	229
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОПОЛИОЛОВ НА МОРФОЛОГИЮ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ	230
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА С (Z)-10-(2-(4-АМИНО5-ТИОКСО-4,5-ДИГИДРО-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)ГИДРАЗОНО-9-ФЕНАНТРОНОМ (НЛ)	231
ХРОМОФОРНЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ГЕТАРИЛФОРМАЗАНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ(II)	232
НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ ПРЕКУРСОРОВ БОРИДОВ МЕТАЛЛОВ VIII Б ГРУППЫ	233
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДОДЕКАМОЛИБДЕНОФОСФАТ КАПРОЛАКТАМА СОСТАВА $(C_6H_{11}NO)_6H_3[PMo_{12}O_{40}]$	234
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ МАТРИЦЫ	235
<i>СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ</i>	237
СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНТЕТИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ	239
МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МОНО- И ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОНАТОВ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II)	240
ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ И КИНЕТИКИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ СОПОЛИМЕРОМ НА ОСНОВЕ ВИНИЛТРИАЗОЛА	241
ИСПЫТАНИЯ ДНК-СЕНСОРА В ИССЛЕДОВАНИЯХ КАЧЕСТВА ВОДЫ	242
РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СЛОЕВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ПОР ГРАФИТОВОГО НОСИТЕЛЯ ВНЕДРЕНИЕМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СОЗДАНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ МИКРОПРОТОЧНЫХ РЕАКТОРОВ МЕМБРАННОГО ТИПА	243
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ	244
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ С КИСЛОТАМИ И ОСНОВАНИЯМИ	246
СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКОВОГО КОМПЛЕКСА 2-(2-КАРБЭТОКСИ-3,4-ДИХЛОР-6-ГИДРОКСИФЕНИЛ)БЕНЗОКСАЗОЛА	247
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ РЕДОКС МЕТОДОМ	248
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОДНОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ СОЗДАНИЯ БПК-АНАЛИЗАТОРОВ	249
РОЛЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ В ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ $(1-x)NaNbO_3-xSr_2Nb_2O_7$ и $(1-x)NaNbO_3-xCa_2Nb_2O_7$, ПОЛУЧЕННЫХ ТВЕРДОФАЗНЫМ СИНТЕЗОМ	250
НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ni(+2) И Co(+3) С ТРИС(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ) МЕТАНОМ В РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА	251
СИНТЕЗ И СОРБЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ Mg-Al-Zr СОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОКСИДНОГО СОРБЕНТА ОТНОСИТЕЛЬНО КАТИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	252
ИЗУЧЕНИЕ МАЛОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОКСОВАНАДИЯ(IV) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	253
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ФЕРРИТА МАРГАНЦА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ	254
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ГИДРОГЕЛЕМ	255
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АЗОСОЕДИНЕНИЯ КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ	256

КОМПЛЕКСЫ МЕДЬ(II)-СОДЕРЖАЩИХ ФЕНИЛСИЛ- И ГЕРМСЕСКВИОКСАНОВ С АЗОТНЫМИ ЛИГАНДАМИ	257
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕФАЛОСПОРИНОВЫХ «МЕТАЛЛОАНТИБИОТИКОВ»	258
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ СО СПИН-ПЕРЕМЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ	259
ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Fe(III) С ТЕТРАДЕНТАТНЫМ ОСНОВАНИЕМ ШИФФА И ПИРАЗИНОМ	260
ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ MnS – TьF ₃ ПРИ СУБСОЛИДУСНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ	261
РАЗРАБОТКА ПЕРВИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ЛИТИЙ-ФТОРУГЛЕРОД	262
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ 5-(АЛКИЛАМИНО)-4-(АЛКИЛКАРБАМОТИОИЛ)-3-ОКСОТИЕН-2(3Н)-ИЛИДЕНОВЫХ СИСТЕМ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА	263
МЕТИЛ-ЗАМЕЩЕННЫЕ МЕДЬСИЛСЕСКВИОКСАНЫ. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, СТРУКТУРЫ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ	264
ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ(II) С ЦИТОЗИНОМ И ТРЕОНИНОМ	265
ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ «CdBr ₂ -N ₂ H ₄ CS»	266
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФЕРРОМАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ Zn ₃ As ₂ +MnAs	267
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЦЕФТАЗИДИМА С КАТИОНАМИ d-ЭЛЕМЕНТОВ	268
СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II) С ГИПОКСАНТИНОМ И С МЕТИОНИНОМ	269
ПРОДУКТЫ ТЕРМОЛИЗА [H(dmsO) ₂] ₂ [OsCl ₆]	270
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА	271
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 4,4,4-ТРИФТОР-1-(2-МЕТОКСИФЕНИЛ)-БУТАН-1,3-ДИОНА С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЕ И ТВЕРДОМ ТЕЛЕ	272
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТРЁХЪЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ [Co ₂ Ln(NO ₃)(Piv) ₆ (Et-Py) ₂]	273
СИНТЕЗ ТРИПОДАЛЬНЫХ ТРИАРИЛФОСФИНОКСИДОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С f-ЭЛЕМЕНТАМИ	274
ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ ЛАНТАНОИДОВ(III) И ХРОМА(III) КАК ПРЕКУРСОРЫ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	275
НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ОРГАНОСИЛАНОЛЯТОВ ЛИТИЯ	276
ДИНАМИКА ПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТААЦЕТАТОВ КОБАЛЬТА(II) В РАСТВОРАХ	277
N-ПРОПАРГИЛФУНКЦИОНИЛИРОВАННЫЕ АЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II): ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ	278
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОВМЕСТНО ОСАЖДЕННОГО АЛЮМОМОЛИБДЕНСИЛКАТНОГО СОРБЕНТА ОТНОСИТЕЛЬНО КАТИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	279
СЕМЕЙСТВО НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАРКАСНЫХ СИЛСЕСКВИОКСАНОВ. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ	280
«ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»	281
ПРИГЛАШЕННЫЕ ЛЕКТОРЫ	281
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ УПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИЕЙ [2 + 2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ОЛЕФИНОВ В РАСТВОРЕ	283
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	285
<i>(20 минут)</i>	285
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ И ГИМАТОМЕЛАНОВЫХ КИСЛОТ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЭКОТОКСИКАНТАМИ НА ПРИМЕРЕ НАФТАЛИНА	287
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ТОРФОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ С ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ	288
<i>(10 минут)</i>	289
CONVERSION OF ORGANIC SUBSTRATES INTO SYNTHESIS GAS AND HYDROGEN USING INTEGRATED MEMBRANE CATALYTIC REACTOR	291
УГЛЕКИСЛОТНЫЙ РИФОРМИНГ ЛИГНИНА В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НИКЕЛЯ ПРИ СТИМУЛИРОВАНИИ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ	292
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБИДА МОЛИБДЕНА В МЕМБРАННОМ КАТАЛИЗТОРЕ НА ПРИМЕРЕ	

УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА	293
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРФЕНОЛОВ	294
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА БАЗЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ Pt-Pd	295
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С РАЗНОЙ МЕТОДИКОЙ ВВЕДЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ	296
ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ ПЕКТИНА	297
АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ АЭРОГЕЛЕМ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ТЕРМООБРАБОТАННЫМ В АЗОТЕ И ВОДОРОДЕ.....	298
ОКИСЛЕНИЕ 3-ХЛОРФЕНОЛА НА Pt/Ti, IrO ₂ /Ti, Pt/IrO ₂ /Ti В СРЕДЕ NaOH.....	299
ВЗАИМОСВЯЗЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ (Gd,Sr) _{n+1} Fe _n O _{3n+1}	300
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ С ПЕРОВСКИТО-ПОДОБНОЙ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ.....	301
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ - ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ В ИСКУССТВЕННОМ ФОТОСИНТЕЗЕ.....	302
<i>СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ</i>	303
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ КАРБОНАТОВ ПО ДАННЫМ ТЕРМОАНАЛИЗА	305
ПРИМЕНЕНИЕ ЛИГАНДОВ БРУКХАРТ-ТИПА В ХРОМКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЕНА	306
СОРБИЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРОКАИНАМИДА И ЕГО КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ	307
STRUCTURE, VIBRATION FREQUENCIES AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF TRIMETHOPRIM: THE QUANTUMCHEMICAL STUDIES.....	308
КИСЛОТНЫЙ МЕТОД ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КРАСНОГО ШЛАМА ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ	309
ПОЛУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОГО КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА НАНОСЕРЕБРА В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ ДЛЯ ВВЕДЕНИЯ В МАТРИЦУ СВМПЭ	310
МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ДИГИДРОФОСФАТ-ИОНОВ НА МАГНЕТИТЕ: ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И pH.....	311
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ СТЕХИОМЕТРИИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА (FeO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄) НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ ИОНОВ Fe(II) И Fe(III)	312
КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СОЧЕТАНИЯ АРИЛИОДИДОВ С АЛКИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ "БЕЗЛИГАНДНОЙ" КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ СОЛЕЙ МЕДИ (I).....	313
ПОЛИМЕРНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ ПЛАТИНА-ПАЛЛАДИЙ	314
КАТАЛИЗАТОРЫ С БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ.....	315
ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА ПРОЦЕСС ФОТОДЕГРАДАЦИИ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ	316
ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ БИС(18-КРАУН-6)СТИЛЬБЕНА С ДИКАТИОНАМИ NH ₃ ⁺ (CH ₂) _n NH ₃ ⁺ (n = 2–6).....	317
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОТХОДОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА.....	318
ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ ПРИ ВЫСАЖИВАНИИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА ТВЁРДУЮ ПОВЕРХНОСТЬ ПРИ ПОМОЩИ КАРТИРОВАНИЯ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ	319
МОЛЕКУЛЯРНАЯ АССОЦИАЦИЯ В ХЛОРИДАХ УГЛЕРОДА, КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ.....	320
НАНОРАЗМЕРНЫЕ НИКЕЛЛОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ АРЕНОВ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА.....	321
СОПРЯЖЕННОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ С АРЕНАМИ НА КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА.....	322
РАЗРАБОТКА КАРКАСНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ MOF-СТРУКТУРЫ CU ₃ (BTC) ₂ (H ₂ O) ₃ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ МЕТАНА.....	323

Научное издание

УСПЕХИ СИНТЕЗА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Издание подготовлено в авторской редакции

Дизайн обложки *М.В. Рогова*

Подписано в печать 14.04.2016 г. Формат 60×84/8.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 43,25. Тираж 150 экз. Заказ 506

Российский университет дружбы народов
115419, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3

Типография РУДН
115419, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, тел. 952-04-41

Центр Коллективного Пользования

«Физико-химические исследования новых материалов, веществ и каталитических систем»
(ЦКП ФХИ)

Адрес: 115419, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, ЦКП ФХИ

Тел.: 8 (495) 955 09 42

8 (495) 955 09 70

Факс: 8 (495) 952 26 44

e-mail: ckp_fhi@sci.pfu.edu.ru

Центр коллективного пользования «Физико-химические исследования новых материалов, веществ и каталитических систем» (ЦКП ФХИ) совместно с кафедрами факультета физико-математических и естественных наук предлагает проведение научно-исследовательских работ в следующих направлениях:

- Качественный и количественный элементный анализ широкого круга твердых, порошкообразных и жидких материалов (металлов и сплавов, стекла, керамика, пластмассы, масла, огнеупоры, цемент, горные породы, почвы, донные отложения и др.), продуктов тонкого органического синтеза, полимерных материалов, растительных и синтетических волокон, углей, продуктов нефтепереработки с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрофотометра «Clever C-31», атомно-адсорбционного спектрометра SHIMADZU AA140/240 с пламенной атомизацией, универсального элементного CHNOS анализатора EuroEA-3000, а также газового хроматографа "Хроматэк-Кристалл 5000М".
- Проведения многокомпонентного анализа органических и неорганических соединений (твёрдых, жидких и газовых) в спектральном диапазоне $350-7800\text{ см}^{-1}$, а также в дальней области до 50 см^{-1} с помощью ИК-Фурье спектрометров Nicolet 6700/iS50 и FT-801.
- Проведение тестов биологической активности химических соединений на многофункциональном планшетном анализаторе Tecan Infinite-1000.
- Рентгенофазовый анализ поликристаллических материалов на рентгеновском дифрактометре для поликристаллических материалов ДРОН-7. Исследование нано(микроструктуры) поликристаллических материалов (металлов, катализаторов, полупроводников и др.), влияния различных технологических обработок на микроструктуру и свойства материалов. Исследование степени кристаллической чистоты субстанций и других фармацевтических препаратов различных производителей. Полиморфизм.
- Синтез порошковых и керамических материалов методом высокотемпературного микроволнового спекания в СВЧ печи HAMiLAB-M1500.
- Гидрирование, дейтерирование и C-C сочетание органических соединений в широком интервале температур ($10-150\text{ °C}$) и давлений ($0-100\text{ бар}$) на проточном реакторе H-Cube Pro. Быстрое, эффективное и селективное гидрирование функциональных групп и кратных связей, скрининг катализаторов гидрирования.
- Проведение химических реакций в условиях инициирования жестким УФ-облучением на реакторе для фотохимических реакций Ace Glass.

ПРАЙС-ЛИСТ

на оказание услуг по проведению физико-химических исследований образцов.

Наименование исследований	Стоимость работ *, руб. (1 образец)	НДС 18%, руб.	Стоимость работ *, в том числе НДС 18%, руб. (1 образец)
ИК-спектроскопия, Средняя область (KBr)	500	90	590
ИК-спектроскопия, Дальняя, средняя область, НПВО (алмаз, ZnSe)	200	36	236
Рентгенфлуоресцентный полуколичественный анализ (порошковые и твердые материалы) от Al до U	200	36	236
Рентгенфлуоресцентный количественный анализ (порошковые и твердые материалы) элементов от Na до U	400/элемент + 150/каждый следующий элемент в образце	72+27	472/элемент + 177/каждый следующий элемент в образце
Рентгенфлуоресцентный полуколичественный анализ растворов от Al до U	200	36	236
Рентгенфлуоресцентный количественный анализ растворов элементов от Na до U	425/ элемент + 150/каждый следующий элемент в образце	76.5+27	501.5/ элемент + 177/каждый следующий элемент в образце
Атомно-абсорбционная спектрометрия (порошковые и твердые материалы)	650/элемент +190/каждый следующий элемент в образце	117+34,2	767/элемент+224, 2/каждый следующий элемент в образце
Атомно-абсорбционная спектрометрия (вода питьевая, природная на наличие As или Hg и др.)	650/элемент +190/каждый следующий элемент в растворе	117+34,2	767/элемент+224, 2/каждый следующий элемент в образце
Элементный анализ CHNS на приборе EuroVector (3 сжигания на образец)	500	90	590
Элементный анализ CHNS на приборе EuroVector (2 сжигания на образец)	400	72	472
Рентгендифракционный спектр (стандартный)	800	144	944
Рентгендифракционный спектр, прецизионные измерения	800 /1-й час + 500 каждый следующий час	144+90	944 1-й час + 590 каждый следующий час
Тест биологической активности на приборе Tecan Infinite-1000	договорная		

* Стоимость работ по нестандартным методикам, дополнительной обработки данных договорная и согласовывается с Заказчиком отдельно.

Компания ЭЛЕМЕНТ предлагает оснащение широким спектром аналитического оборудования для исследования продуктов органического синтеза: от ЯМР спектрометров до хроматографии и хроматомасс-спектрометрии

- оснащение лабораторий высококачественным аналитическим оборудованием известных японских производителей - Shimadzu, Showa Denko/Shodex, JEOL
- пуско-наладочные работы и сервисное обслуживание сертифицированным персоналом производителями
- проведение обучающих тренингов, мастер-классов

ЯМР спектрометры высокого разрешения JEOL Resonance



ЯМР спектрометры серии ZETA. Диапазон резонансных частот по протонам от 400 МГц до 930 МГц. Разрешение при модуляции частоты, интенсивности и фазы 5 нс

Жидкостная хроматография и хроматомасс-спектрометрия Shimadzu



LCMS-8060 - сверхбыстрый хроматомасс-спектрометр с высочайшей чувствительностью. Соотношение S/N > 180 000:1

ИК-Фурье спектрометры, спектрофотометры Shimadzu



IRTracer-100 - ИК-спектрометр с высочайшей чувствительностью и разрешением. Соотношение S/N > 60 000:1. Спектральное разрешение 0,25 см⁻¹

Газовая хроматография и хроматомасс-спектрометрия Shimadzu



GCMS-QP2020 - газовый хроматомасс-спектрометр с непревзойденной чувствительностью. Соотношение S/N > 2 000:1. Возможность использовать N₂ и H₂ в качестве газа-носителя

Колонки SHODEX для ВЭЖХ

Shodex™



HPLC Columns

Колонки SHODEX для ВЭЖХ могут быть использованы для широкого круга приложений:

- Обращенно-фазовая хроматография;
- Нормально-фазовая хроматография;
- HILIC хроматография;
- Разделение изомеров (хиральная хроматография);
- Препаративная хроматография