



Том 1

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ
в пяти томах**

26–30 сентября
ЕКАТЕРИНБУРГ • 2016



УДК 54+66
ББК 24+35

XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 5 т.

Т. 1 : тез. докл. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016 г.. – 544 с.

ISBN - 978-5-7691-2447-1

Т. 1. Фундаментальные проблемы химической науки

ISBN - 978-5-7691-2447-1

Том 1 содержит тезисы пленарных докладов съезда, а также ключевые, приглашенные, устные и стендовые доклады, сообщения заочных участников секции «Фундаментальные проблемы химической науки» и авторский указатель.

УДК 54+66
ББК 24+35

**XX Менделеевский съезд проводится под эгидой Международного
союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC)**

ОРГАНИЗАТОРЫ СЪЕЗДА

Российская академия наук

Уральское отделение Российской академии наук

Министерство образования и науки РФ

Правительство Свердловской области

**Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина**

Федеральное агентство научных организаций

**Институт физической химии и электрохимии
им. Фрумкина РАН**

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

Российский фонд фундаментальных исследований

Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

Национальный комитет российских химиков

Российский союз химиков

**Генеральный партнер –
Благотворительный фонд «Искусство, наука и спорт»**

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные доклады	7

Тезисы докладов секции 1

«Фундаментальные проблемы химической науки»:.....	29

- Ключевые доклады..... 29
- Приглашенные доклады 39
- Устные доклады 51
- Стендовые доклады 113
- Заочные доклады 391

Алфавитный указатель	503

Партнеры и спонсоры.....	521

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

GRAND CHALLENGES IN MASS SPECTROMETRY

Cooks R.G.

Department of Chemistry, Purdue University, West Lafayette, IN, USA

Three major challenges for molecular mass spectrometry are presented and it is argued that each of these is achievable on a five-year time scale. These objectives are:

1. Future mass spectrometers will see routine use in surgical diagnosis and clinical point-of-care applications. There is already considerable progress towards ambient ionization for tissue diagnostics using complex lipid profiles, especially in brain cancer [1]. Applications in clinical POC are emerging rapidly [2]. Both types of applications call for small, portable instruments [3].

2. Future mass spectrometers will operate at atmospheric pressure. Ambient ionization [4], ambient ion focusing [5], and ambient ion detection [6] are already established. The ability to make mass/charge measurements without vacuum is still to be realized.

3. Future mass spectrometers will find routine use in organic and nanomaterial synthesis. Preparative mass spectrometry is already used to modify surfaces through the method of ion soft landing [7]. More recently electrolytic spray from an inert solvent has been shown to be a method of creating nanomaterials [8] while the remarkable acceleration of chemical reactions in microdroplets [9] has been used to synthesize organic compounds on the mg scale.

References

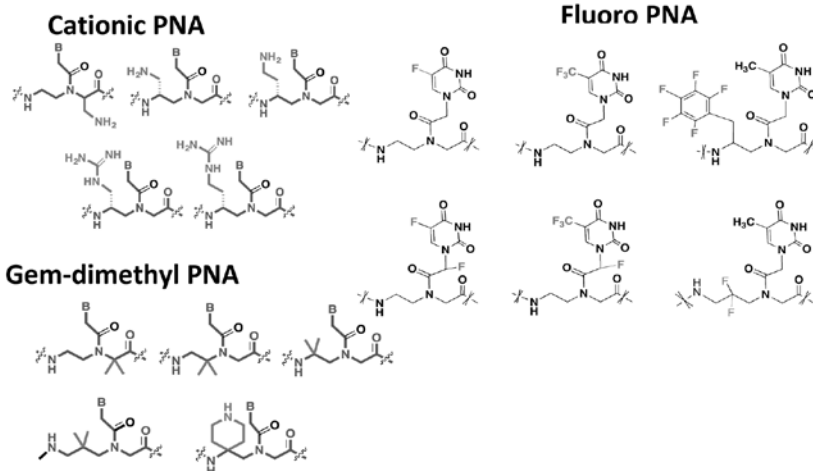
1. Jarmusch A.K., Pirro V., Baird Z., et al. PNAS, 113, 1486-1491 (2016)
2. Ferreira C.R., Yannel K.E., Jarmusch A.K., et al. Clin. Chem. 62 99-110 (2016)
3. Snyder D.T., Pulliam C.J., Ouyang Z., et al. Anal. Chem. 88 2-29 (2016)
4. Monge M.E., Harris G.A., Dwivedi P., Fernandez F.M. Chem. Rev. 113, 2269 – 2308 (2013)
5. Baird Z., Wei P., Cooks R.G., Analyst, 140 696-700 (2015)
6. Hadjar O., Wang P., Futrell J.H., Dessiatierik Y., Zhu Z., Cowin J.P., Iedema M.J., Laskin J. Anal. Chem., 79, 6566–6574 (2007)
7. Cyriac J., Pradeep T., Kang H., Chem. Rev. 112, 5356 – 5411 (2012)
8. Li A., Baird Z., Bag S., et al. Angew. Chem.Int. Ed. 53 12528-12531 (2014)
9. Li Y., Yan X., Cooks R.G. Angew.Chem. Int. Ed. 55 3433-3437 (2016)

NEW GENERATION PNA ANALOGUES FOR EFFECTIVE CELL PERMEATION

Ganesh K.N., Elipilli S., Kulkarni P.

*Indian Institute of Science Education and Research, Dr. HomiBhabha Road,
Pune 411008, India, e-mail: kn.ganesh@iiserpune.ac.in*

Peptide nucleic acids (PNA) are a class of DNA mimics, wherein the non-ionic ethylenediamine-glycine backbone replaces the anionic sugar-phosphate backbone. They bind complementary DNA or RNA with high affinity and selectivity and hence promised great potential as antisense therapeutic agents. However their poor aqueous solubility, cell penetration abilities and equal affinity for iso-sequential DNA / RNA (which decreases their target specificity by half) have restricted their applications. In order to overcome these drawbacks, we have designed, synthesized and evaluated several cationic, fluorinated and gem dimethyl substituted PNAs as new generation PNA analogues that have a good compromise of hydrophobic/hydrophilic balance for effective cell permeation. This lecture presents a comparative study of complementation with iso-sequential DNA / RNA and cell permeation abilities enhanced by their inherent abilities to form nanoparticles.



References

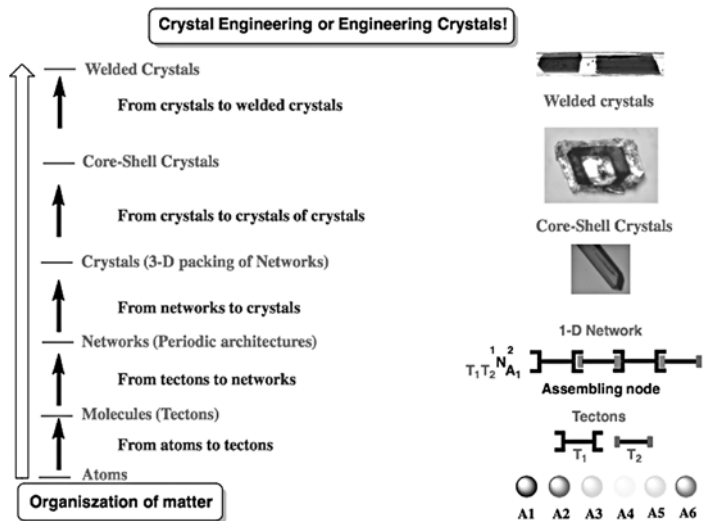
1. Jain, D.R. Jain; Ganesh, K.N. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 6708–6714.
2. Jain, D.R.; Libi, A.V.; Lahiri, M.; Ganesh, K.N. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 9567-9577.
3. Ellipilli, S.; Ganesh, K.N. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 9185-9191.
4. Ellipilli, S.; Murthy, R.S.; Ganesh, K.N. *ChemCommun*, **2016**, 52, 521-524.

MOLECULARTECTONICS: FROM MOLECULES TO CRYSTAL WELDING

Hosseini M.W.

*Laboratoire de Tectonique Moléculaire, UMR UDS-CNRS 7140, University of Strasbourg,
Institut Le Bel, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg, France,
e-mail hosseini@unistra.fr*

The design and construction of periodic architectures in the crystalline phase are attracting considerable interest over the last two decades. For both design and analysis of molecular crystals, we have developed a strategy called molecular tectonics which is based on the formation of molecular networks through the design of complementary tectons or molecular construction units. The generation of molecular networks and subsequently of crystals is achieved by self-assembly processes based on repetitive molecular recognition events. This approach, combining supramolecular synthesis and self-assembly processes in the solid state, is operational and versatile and allows the design and construct a variety of complex purely organic or hybrid architectures. The approach will be presented and illustrated by a variety of tectons and networks.



References

1. Hosseini M.W. Acc. Chem. Res., 2005, 38, 313; Hosseini M.W. Chem. Commun., FocusArticle, 582 (2005); Hosseini M.W. CrytsEngComm., 2004, 6, 318.
2. Marinescu G., Ferlay S., Kyritsakas N., Hosseini M.W. Chem. Commun., 2013, 49, 11209; Adolf C., Ferlay S., Hosseini M.W. J. Amer. Chem. Soc., 2015, 137, 15390.
3. ElGarah M., Marets N., Bonacchi S., Mauro M., Ciesielski A., Bulach V., Hosseini M.W., Samori P. J. Amer. Chem. Soc. 2015, 137, 8450.

NOVEL ARYNE-INDUCED REACTIONS AND APPLICATIONS TO FUNCTIONAL COMPOUND SYNTHESSES

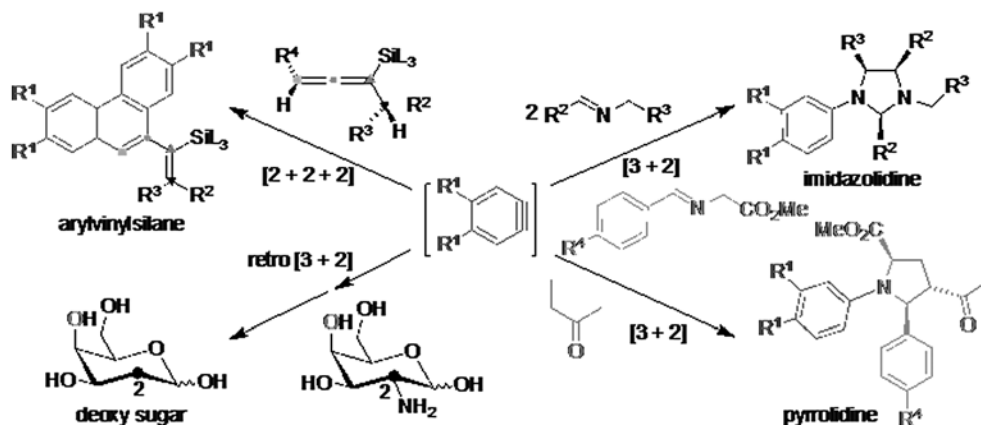
Hwu J.R., Swain S.P., Chang-Hsu Y., Shih Y.-C., Chandrasekhar D.B., Tsay S.-C.

Department of Chemistry, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan

E-mail: jrhwu@mx.nthu.edu.tw

An efficient method is developed for direct synthesis of various arenes bearing a vinylsilane moiety from two equivalents of benzyne and one equivalent of allenylsilanes. It proceeds through a novel [2 + 2 + 2] pathway, which is induced by benzyne. The success is attributed to the stabilizing capability of a silicon^{1,2} on a β vinyl carbocation by the

$\sigma_{\text{Si-C}} \rightarrow \rho_{\text{z empty}}$ hyperconjugation and, subsequently, on a β carboradical by the $\sigma \rightarrow \pi$ hyperconjugation. This reaction leads to the desired arenes in good-to-excellent yields with high regioselectivity under mild conditions.³



Our success in the development of a new “single-flask” method⁴ for the syntheses of imidazolidines and pyrrolidines with high stereoselectivity is also reported in this talk. It involves a tandem 1,2-addition of a Schiff base to an aryne, formation of an azomethine ylide, and a (3 + 2) cycloaddition to an alkene. The aryne method has been extended successfully as the key steps in new syntheses of deoxy⁵ and iminosugars in an optically active form.

References

1. Hwu J.R., Shiao S.-S., Tsay S.-C. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 5899.
2. Hwu J.R., Tsay S.-C., Lin L.C., Chueh L.L. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 5104.
3. Hwu J.R., Swain S.P. Chem. Eur. J. 2013, 19, 6556.
4. Swain S.P., Shih Y.-C., Jacob J., Tsay S.-C., Lin C.-C., Hwang K.C., Horng J.-C., Hwu J.R. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2015, 54, 9926.
5. Chang-Hsu Y., Hwu J.R. Chem. Eur. J. 2012, 18, 7686.

A NEW VIEW ON MULTIVALENCY EFFECTS IN CARBOHYDRATE RECOGNITION

Lindhorst T.K.

Otto Diels Institute of Organic Chemistry, Christiana Albertina University of Kiel, Otto-Hahn-Platz 3-4, D-24118 Kiel, Germany, e-mail: tkind@oc.uni-kiel.de

Multivalency effects are essential in carbohydrate recognition processes and crucial in cell biology. Accordingly, multivalent glycoconjugates have evolved as useful tools for the investigation of glycobiology. We have expanded the collection of multivalent glycomimetics by photoswitchable glycoarrays,¹ photoswitchable cell surfaces,² and stereo-differentiated cluster glycosides and will show their effects in adhesion of bacterial cells (cf. Fig. 1).

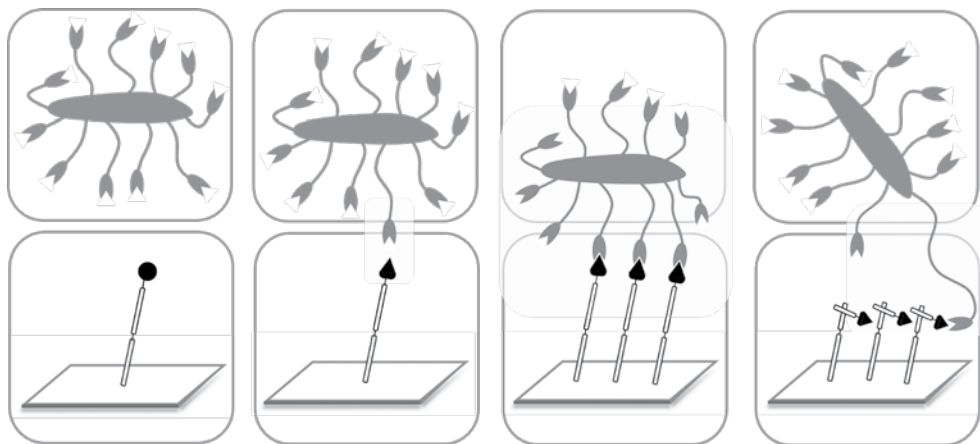


Figure 1. Carbohydrate-specific adhesion of bacterial cells to glycoarrays depends on the nature of the sugar and also on orientational effects.

References

1. Weber T., Chandrasekaran V., Stamer I., Thygesen M. B., Terfort A., Lindhorst T.K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 14583-14586.
2. Möckl L., Müller A., Bräuchle C., Lindhorst T.K. *Chem. Commun.* 2016, 52, 1254-1257.

ORGANIC-BASED MAGNETS: NEW CHEMISTRY, PHYSICS, AND MATERIALS FOR THIS MILLENNIUM

Miller J.S.

*Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, UT 84112-0850 USA, e-mail:
jsmiller@chem.utah.edu*

Molecule-based materials exhibiting the technologically important property of bulk magnetism have been prepared and studied in collaboration with many research groups worldwide frequently exhibit supramolecular extended 3-D structures. These magnets are prepared via conventional organic synthetic chemistry methodologies, but unlike classical inorganic-based magnets do not require high-temperature metallurgical processing. Furthermore, these magnets are frequently soluble in conventional solvents (*e. g.*, toluene, dichloromethane, acetonitrile, THF) and have saturation magnetizations more than twice that of iron metal on a mole basis, as well as in some cases coercive fields exceeding that of all commercial magnets (*e.g.*, Co₅Sm). Also several magnets with critical temperatures (T_c) exceeding room temperature have been prepared. In addition to an overview of magnetic behavior, numerous examples of structurally characterized magnets made from molecules will be presented. Our groups has discovered ten families of molecule-based magnets, mostly organic-based, and have significantly contributed to the family based upon the Prussian blue structure. Four examples magnetically order above room temperature and as high as 127 °C. These will include $[M^{III}(C_5Me_5)_2][A]$, $[Mn^{III}(\text{porphyrin})][A]$ (A = cyanocarbon etc. electron acceptors) as well as $M[TCNE]_x$, which for $M = V$ is a room temperature magnet that can be fabricated as a thin film magnet via Chemical Vapor Deposition (CVD) techniques. A newer class of magnets of $[Ru_2(O_2CR)_4]_3[M(CN)_6]$ ($M = Cr, Fe$; $R = Me, t\text{-Bu}$) composition will also be discussed. For $R = Me$ an interpenetrating, cubic (3-D) lattice forms and the magnet exhibits anomalous hysteresis, saturation magnetization, out-of-phase, $\chi''(T)$, AC susceptibility, and zero field cooled-field cooled temperature-dependent magnetization data. This is in contrast to $R = t\text{-Bu}$, which forms a layered (2-D) lattice. Additionally, new magnets possessing the nominal Prussian blue composition, $M'[M(CN)_6]_x$ and $(\text{Cation})_yM'[M(CN)_6]$, but not their structure, will be described. New physics observed from examples of organic-based magnet will be discussed.

NEW ASPECTS OF STEREOCONTROLLED PROPYLENE POLYMERIZATION AND OLIGOMERIZATION

Nozaki K.

*Department of Chemistry and Biotechnology, The University of Tokyo,
Hongo 7-3-1 Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan,
e-mail:nozaki@chembio.t.u-tokyo.ac.jp*

Control over regio- and stereoregularity has been crucial in any type of propylene polymerization catalysts. In addition to the homopolymerization, the late transition metal catalyzed copolymerization of olefins with polar monomers has recently emerged as a powerful method for the synthesis of functional polyolefins. Despite the substantial progress in this area, most catalytic systems are still restricted to the copolymerization of ethylene and polar monomers, and examples of the copolymerization of propylene and polar monomers remain scarce.¹ Here we report moderately isospecific homopolymerization of propylene and the copolymerization of propylene and polar monomers has been achieved with palladium complexes bearing a phosphine-sulfonate ligand.²

Propylene polymerization was also successfully applied to natural product synthesis. Here we show the construction of the deoxypropionate structure from propylene in a single step to achieve a three-step synthesis of (2R,4R,6R,8R)-2,4,6,8-tetramethyldecanoic acid, a major acid component of a preen-gland wax of the graylag goose. Furthermore, multiple oligomers with different number of deoxypropionate units were isolated from one batch, showing application to the construction of library.³

References

1. Nakano R., Nozaki K. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 10934-10937.
2. Ota Y., Ito S., Kobayashi M., Kitade S., Sakata K., Tayano T., Nozaki K. Angew. Chem., Int. Ed. 2016, in press.
3. Ota Y., Murayama T., Nozaki K. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2016, 113, 2857-2861.

QUASI-PERIODIC CRYSTALS – A PARADIGM SHIFT IN CRYSTALLOGRAPHY

Shechtman D.

Technion, Haifa, Israel and ISU, Ames, Iowa, USA

Crystallography has been one of the mature sciences. Over the years, the modern science of crystallography that started by experimenting with x-ray diffraction from crystals in 1912, has developed a major paradigm – that all crystals are ordered and periodic. Indeed, this was the basis for the definition of “crystal” in textbooks of crystallography and x-ray diffraction. Based upon a vast number of experimental data, constantly improving research tools, and deepening theoretical understanding of the structure of crystalline materials no revolution was anticipated in our understanding the atomic order of solids.

However, such revolution did happen with the discovery of the Icosahedral phase, the first quasi-periodic crystal (QC) in 1982, and its announcement in 1984 [1, 2]. QCs are ordered materials, but their atomic order is quasiperiodic rather than periodic, enabling formation of crystal symmetries, such as icosahedral symmetry, which cannot exist in periodic materials. The discovery created deep cracks in this paradigm, but the acceptance by the crystallographers' community of the new class of ordered crystals did not happen in one day. In fact it took almost a decade for QC order to be accepted by most crystallographers. The official stamp of approval came in a form of a new definition of “Crystal” by the International Union of Crystallographers. The paradigm that all crystals are periodic has thus been changed. It is clear now that although most crystals are ordered and periodic, a good number of them are ordered and quasi-periodic.

While believers and nonbelievers were debating, a large volume of experimental and theoretical studies was published, a result of a relentless effort of many groups around the world. Quasi-periodic materials have developed into an exciting interdisciplinary science.

This talk will outline the discovery of QCs and describe the important role of electron microscopy as an enabling discovery tool.

References

1. Shechtman D., Blech I., Met. Trans. 16A (June 1985) 1005-1012.
 2. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W., Phys. Rev. Letters, Vol 53, No. 20 (1984) 1951-1953.
- MO-PL03

THE ROLE OF NANOSTRUCTURED MATERIALS IN ENHANCING THE PHOTOPHYSICAL BEHAVIOUR OF PHTHALOCYANINES

Tebello Nyokong

Department of Chemistry, Rhodes University, Grahamstown, 6140, South Africa, e-mail: t.nyokong@ru.ac.za

Nanomaterials have attracted a great deal of interest since they display properties that are not present in the macroscopic materials. The surface of NPs may be modified with different functional groups including photosensitizers for different applications. The combination of phthalocyanines with nanomaterials such as carbon nanotubes, quantum dots, fullerenes, upconversion and metal nanoparticles has been shown to improve their photosensitizing behavior. Phthalocyanines (Pcs) are now well known as photosensitizers for photodynamic therapy (PDT) and photodynamic antimicrobial chemotherapy (PACT). Photophysical properties of interest for Pcs in the presence of nanomaterials include triplet state yields and lifetimes, singlet oxygen quantum yields and nonlinear optical behavior. The various methods for the conjugation of nanomaterials with MPcs, Fig. 1, such as adsorption, covalent bonding by click chemistry or amide bond formation, will be discussed.

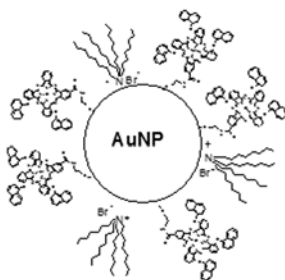


Figure 1. Attachment of phthalocyanines to gold nanoparticle (AuNP)

The conjugates formed are characterized by several methods including laser flash photolysis, time correlated single photon counting, steady state fluorescence, Raman, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron and UV/Vis spectroscopies. Microscopy techniques such as atomic force microscopy and scanning electron microscopy are also used in characterizing the conjugates.

CHEMINFORMATICS HAS IT HANDS IN ALL HUMAN AFFAIRS

Tropsha A.

*CB # 7568 Beard Hall, UNC Eshelman School of Pharmacy, UNC Chapel Hill, NC 27599, USA,
email: alex_tropsha@unc.edu*

The term “cheminformatics” was coined in 1998 by one of the eminent industrial computational chemists as a field that uses “computer and informational techniques applied to a range of problems in the field of chemistry”. However, the roots of cheminformatics could be traced all the way back to Dmitri Ivanovich Mendeleev who analyzed large amounts of chemical data and established and visualized patterns that were nonobvious. In the last two decades, cheminformatics has become one of the most commonly employed approaches to modeling physical and biological properties of chemicals along with two other fundamental computational approaches such as quantum mechanics and molecular mechanics. In this presentation, we will discuss: (i) the development and evolution of cheminformatics as applied to drug discovery; (ii) the current trends, unsolved problems, and pressing challenges; and (iii) several novel and emerging applications of cheminformatics. We will provide guidelines and best practices for development, validation, and application of cheminformatics models.¹ We will emphasize the importance of communications between computational and experimental chemists towards collaborative development and use of models. We will also address the issue of data accuracy and reproducibility that are particularly important for computational scientists such as bio- and cheminformaticians whose success inherently depends on the quality of experimental data used as inputs for their models. We will describe the enhanced chemical and biological data curation workflow² that can be utilized to improve the quality of data analysis and interpretation as well as boost the prediction performances of computational models. We will discuss emerging applications of cheminformatics methods and tools in the areas as diverse as materials³ and nanomaterials⁴ science, drug delivery⁵, chemical toxicology⁶, pharmacoepidemiology⁷ and education emphasizing the importance of (big) data integration and the experiment-guiding power of cheminformatics models.

References

1. Cherkasov et al., J Med Chem. 2014, 57:4977.
2. Fourches D, Muratov E, Tropsha A. Nat Chem Biol. 2015, 11:535.
3. Isayev et al., Chem. Mater., 2015, 27:735.
4. Fourches et al., Nanotoxicology, 2016,10(3):374-83
5. Cern et al., J Control Release. 2014, 173:125-31
6. Low et al., Curr. Top. Med. Chem., 2014, 14(11):1356
7. Low et al., J Am Med Inform Assoc. 2015 doi: 10.1093/jamia/ocv127.

INVESTIGATING THE CHEMISTRY OF THE OCEANS USING FLOW INJECTION ANALYSIS

Worsfold P.J.

*Biogeochemistry Research Centre, Plymouth University, Drake Circus, Plymouth PL48AA,
Devon, UK, e-mail: pworsfold@plymouth.ac.uk*

Trace metal micronutrients, e.g. iron and cobalt, are involved in regulating primary production in the marine environment and therefore play a key role in controlling global climate via their impact on the global carbon cycle. The availability of trace metal micronutrients regulates the growth, biomass and species composition of phytoplankton over large areas of the surface ocean and CO₂ drawdown has been observed in iron fertilisation studies. The marine biogeochemistry of these micronutrients therefore has great scientific, ecological and political significance.

Reliable determinations of dissolved trace metal micronutrients at sub-nM concentrations in marine waters are therefore needed to enhance our understanding of their impact on ocean productivity and processes such as ocean acidification. However, they are analytically challenging to measure due to their very low concentrations, the presence of labile and complexed forms of the elements and the potential for contamination. Hence methods need to be sufficiently validated to allow intercomparison between data sets from different spatial and temporal regimes.

This presentation overviews flow injection (FI) methods for the determination of iron, cobalt, zinc and aluminium in marine waters using inductively coupled plasma-mass spectrometry, chemiluminescence and fluorescence detection. The FI manifolds used incorporate an immobilised chelating ligand for on-line preconcentration and matrix removal. Results from the application of these methods to seawater samples, together with supporting hydrographic data, are used to elucidate important marine biogeochemical processes. The relative contributions of all sources of uncertainty associated with the measurement process are also discussed in the context of fit for purpose methodologies.

CHEMISTRY AT PEKING UNIVERSITY

Zhou Qi-F.

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, China, e-mail: qfzhou@pku.edu.cn

Chemistry research at Peking University was initiated with help of Russian Chemists in early nineteen fifties. Its development has been much promoted since the beginning of this century when China decided to invest more for education and research. In this talk some most recent achievements of chemistry research in the College of Chemistry and Molecular Engineering, including that of core chemistry, materials chemistry, chemistry in life sciences, as well as its application in the fields of energy, environment, and health, will be briefly introduced, together with a briefing of a profile of the university.

РАЗВИТИЕ ГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА И ИННОВАЦИОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

Аксютин О.Е.

ПАО «Газпром», ГСП-7, 117997, Москва, Наметкина, 16, e-mail: gazprom@gazprom.ru

В настоящее время ПАО «Газпром» - крупнейшая энергетическая компания мира с диверсифицированным бизнесом. Кроме основных направлений деятельности развивается электрогенерация и нефтегазохимия. ПАО «Газпром» сейчас не только крупный потребитель химической продукции, но и её производитель. В Группу Газпром входит один из крупнейших в России нефтехимических комплексов – ООО «Газпром нефтехим Салават». На заключительной стадии строительства находится Уренгойский газоперерабатывающий комплекс. Завершается проектирование крупнейшего на Востоке страны Амурского газоперерабатывающего комплекса.

Для повышения эффективности добычи газа и нефти, их транспорта, хранения, переработки требуются новые материалы, реагенты и инновационные технологии. Для расширения рынка использования природного газа необходимы рентабельные технологии получения новых продуктов химической промышленности. Несомненно, что ПАО «Газпром» не может обеспечить разработку таких технологий только своими институтами, поэтому разработана и реализуется отдельная программа работ с ведущими вузами страны и в ближайшее время будет утверждена программа работ с Российской академией наук.

Основные приоритеты компании изложены в новой Программе инновационного развития ПАО «Газпром», но это, конечно, не ограничивает круг возможных разработок и их использования в производственной деятельности.

Наша цель – максимальное использование потенциала российской химической науки и промышленности в целях повышения эффективности работы нашей компании и российской экономики в целом.

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТЫ: ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ

Алдошин С.М.

*Институт проблем химической физики РАН,
142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1, e-mail: sma@icp.ac.ru*

В докладе представлен краткий обзор истории мономолекулярного магнетизма, а также некоторых современных направлений в этой области.

Наряду с основным условием, при выполнении которого возможно появление у комплекса МММ свойств, - наличием отрицательной одноосной магнитной анизотропии, обсуждаются главные механизмы релаксации в системе, такие как спин-фононный механизм, низкотемпературное квантовое туннелирование намагниченности, а также смешанный механизм, включающий туннелирование в возбужденных состояниях кластера, стимулированное спин-фононными переходами. Обсуждаются такие экспериментальные проявления мономолекулярного магнетизма как магнитный гистерезис и частотные зависимости компонент динамической магнитной восприимчивости, а также дается краткий обзор возможных применений МММ для создания магнитных носителей информации беспрецедентно высокой плотности, молекулярных спиновых транзисторов и кубитов для квантовых компьютеров.

К сожалению, традиционная стратегия увеличения барьера, состоящая в увеличении числа ферромагнитно связанных ионов и, следовательно, полного спина кластера, оказалась малоэффективной (температуры блокировки в существующих МММ все еще слишком низкие, что препятствует их практическому применению). Поэтому наиболее перспективной стратегией представляется не создание больших спиновых кластеров, а синтез относительно небольших систем, содержащих сильно анизотропные парамагнитные ионы с непогашенными орбитальными моментами. Использование этой стратегии привело к созданию нескольких новых многочисленных классов МММ: 1) МММ на основе мооядерных и полиядерных комплексов $4f$ – ионов, 2) смешанные $4f$ – nd – системы, демонстрирующие МММ – свойства, 3) МММ на основе кластеров, содержащих орбитально-вырожденные nd – ионы, и 4) МММ на основе мооядерных комплексов сильно анизотропных nd – ионов. При обсуждении этих систем мы уделяем особое внимание анализу основных факторов, влияющих на их магнитную анизотропию. Обсуждаются также перспективы дальнейшего увеличения барьеров и температур блокировки в МММ.

ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Алфимов М.В.,^а Разумов В.Ф.^б

^аЦентр фотохимии РАН, 119421, Москва, Новаторов, 7а, e-mail: alfimov@photonics.ru

^бИнститут проблем химической физики РАН,
142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1, e-mail: razumov@icp.ac.ru

Энергетика играет определяющую роль в прогрессе цивилизации. На протяжении всей истории развития основным источником первичной энергии всегда была и остается химическая энергия. В 2015 году общее мировое потребление первичных энергоресурсов составило $5,85 \cdot 10^{21}$ Дж, из них 90,8% приходится на химическую энергию, извлеченную из нефти (30,3%), газа (21,6%), угля (29%) и биотоплив (10%). Ожидается, что к 2040 г. потребление первичной энергии возрастет на 35%, произойдет выравнивание долей всех видов топлива (нефть – 26%, газ – 24%, уголь – 26, другие ископаемые – 24%), при этом химическая энергия составит 86%¹. Учитывая, что запасы ископаемых источников ограничены, а стоимость их добычи возрастает, все большее значение уделяется возобновляемым источникам энергии (ВИЭ). Несмотря на громадные потенциальные мощности ВИЭ доля их использования незначительна, так как плотность энергии ВИЭ недостаточно высока, а получение более концентрированных потоков энергии требует больших затрат. В связи с этим наряду с освоением ВИЭ, главной задачей современной энергетики является поиск новых более эффективных технологий преобразования, аккумулирования и транспорта энергии. Энергия, извлекаемая из первичных источников, преобразуется и используется в виде механической, электрической, световой, химической или тепловой энергии, причем на пути до конечного потребления проходит сложную траекторию, включающую несколько стадий преобразования одного вида энергии в другой, и на каждой из них происходит определенная диссипация энергии в окружающую среду. В настоящее время даже в самых развитых странах эффективность использования первичной энергии не превышает 40%. Это связано с высокими требованиями к качеству потребляемой энергии.

В докладе представлен анализ ряда принципиальных физических ограничений эффективности перспективных технологий преобразования, аккумулирования и транспорта различных видов энергии, обсуждаются возможности новых технологий прямого преобразования первичной энергии в наиболее удобные для потребления виды энергии, при этом особое внимание уделяется химическим аспектам энергетики.

Литература

1. Прогноз развития энергетики мира и России до 2040 года. ИНЭИ РАН, АЦ при Правительстве РФ. http://www.eriras.ru/files/forecast_2040.pdf.

КАТАЛИЗ В ТОНКОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Белецкая И.П.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва,
Ленинские Горы, 1/3, e-mail: beletska@org.chem.msu.ru*

В докладе на примере реакций образования связей C-C, C-Гетероатом (N, P, S, Se) будут рассмотрены современные аспекты различных видов катализа:

1. Нанокатализ с применением Pd и Cu в реакциях кросс-сочетания и карбонилирования;
2. Реакции каталитического присоединения S-H и P-H связей по тройным связям;
3. Асимметрический катализ с использованием хиральных кислот Льюиса и органокатализ;
4. Примеры активации связей C-H и C-P;
5. Синтез N-макроциклов, а также димерных и тримерных порфиринов с использованием Pd- и Cu-катализируемых реакций образования связей C-N.

СВЕРХТЯЖЕЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Дмитриев С.Н., Оганесян Ю.Ц.

*Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория ядерных реакций
им. Г.Н. Флерова, 141980, Дубна, Жилио-Кюри, 6, e-mail: dmitriev@jinr.ru*

Осуществлен синтез сверхтяжелых элементов (СТЭ) с атомными номерами 113-118 и тем самым завершен 7-ой период Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Получены уникальные данные по ядерно-физическим свойствам изотопов новых элементов. Выполнены пионерские эксперименты по изучению химических свойств элементов 112(Cn), 113 и 114(Fl)¹. Открытие новой области (острова) стабильности СТЭ поставил целый ряд новых вопросов, связанных с фундаментальными свойствами ядерной материи: могут ли существовать еще более тяжелые ядра; является ли «Остров стабильности СТЭ» последним на карте нуклидов; где границы Периодической таблицы Д.И. Менделеева, насколько химические свойства СТЭ подобны их легким гомологам.

Дальнейшее развитие данных исследований возможно только при создании новой экспериментальной базы, обеспечивающей существенное повышение эффективности проводимых экспериментов. На решение этой сложнейшей задачи нацелен новый проект ЛЯР ОИЯИ – создание первой в мире Фабрики СТЭ², включающей: создание нового, мощного ускорителя стабильных и долгоживущих радиоактивных изотопов в области масс ионов $A = 10-100$ с интенсивностью до 10 рмА и энергией до 8 МэВ/нуклон; наработку новых мишенных материалов, создание новых сепараторов и разработку новых детектирующих модулей для исследования ядерных, атомных и химических свойств новых элементов.

Литература

1. Оганесян Ю.Ц., Дмитриев С.Н., Успехи химии, 2009, 78, 1077.
2. Oganessian Yu.Ts., Dmitriev S.N., Itkis M.G., Proceedings of International Symposium on Exotic Nuclei, World Scientific, Singapore, 2015, P. 483-490.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ,
проекты 13-03-12205-офи-м, 13-02-12052-офи-м.

РОЛЬ ХИМИИ В СОЗДАНИИ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ СЛОЖНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Каблов Е.Н.

*Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,
105005, Москва, Радио, 17, e-mail: chursoval@mail.ru, admin@viam.ru*

В основу создания материалов нового поколения для сложных технических систем положены четыре базовых принципа:

- фундаментальные и фундаментально-ориентированные исследования для создания опережающего научно-технического задела;
- «зеленые» технологии при создании материалов и комплексных систем защиты;
- реализация полного жизненного цикла материала с использованием информационных технологий (создание–эксплуатация в конструкции–диагностика, ремонт, продление ресурса–утилизация);
- неразрывность материала, технологии, конструкции и оборудования.

Одними из важнейших направлений развития материаловедения для сложных технических систем в настоящее время являются разработка и широкое применение полимерных композиционных материалов и изделий, созданных по аддитивным технологиям, как металлических, так и неметаллических. Это связано с повышением требований к эксплуатации современной техники и задачами развития высокотехнологичных отраслей.

Композиционные материалы являются одним из наиболее востребованных материальных ресурсов современного промышленного производства. В отличие от всех существующих, они разрабатываются с учетом принципиально иных служебных характеристик. В частности, приоритет в настоящее время отдается интеллектуальным материалам с уникальными функциональными свойствами.

Практика показала, что путем подбора состава и свойств компонентов композиционных материалов (матрицы и наполнителя, их соотношения, ориентации наполнителя) можно обеспечить получение практически любых изделий с заранее заданным сочетанием эксплуатационных и технологических свойств. В особо жестких условиях эксплуатации незаменимость композитов обеспечивается сочетанием таких важнейших характеристик, как высокая механическая прочность, теплостойкость, коррозионная стойкость, малая плотность. Различных вариантов и комбинаций исходных материалов и технологий их переработки в композиционные материалы и изделия существует бесконечное множество, ограниченное лишь уровнем развития науки и техники. Одним из главных преимуществ промышленного применения композитов является прежде всего обработка без отходов (литье, прессование, экструзия) с получением изделий любой формы, что существенно снижает производственные затраты.

Развитие производства полимерных композиционных материалов напрямую зависит от достижений химической отрасли. Разработка наполнителей (органических, не-

органических и из возобновляемого природного сырья), соответствующих повышенным требованиям, – задача весьма сложная, такая же, как и создание компонентов полимерных матриц (олигомеров, полимеров, каталитических систем), отвечающих не только техническим условиям, но и экологическим требованиям.

Создание в ВИАМ полимерных композиционных материалов нового поколения позволило разработать конструкцию мотогондолы, состоящей на 60% из композитов, благодаря чему повысится топливная эффективность воздушного судна, ресурс и межремонтные сроки эксплуатации.

Аддитивные технологии являются важным фактором совершенствования технологического процесса изготовления деталей для сложных технических систем. В настоящее время это одно из динамично развивающихся направлений, которое определяет условия перехода промышленности к технологиям будущего, способным принципиально изменить весь технологический уклад и производственный цикл. Целенаправленная работа ВИАМ в этой области уже принесла серьезные результаты: впервые в России по аддитивной технологии с применением отечественной металлопорошковой композиции изготовлен завихритель фронтального устройства камеры сгорания перспективного авиационного двигателя ПД-14, соответствующий всем требованиям конструкторской документации (данная работа выполнена в рамках совместного проекта с индустриальным партнером АО «Авиадвигатель»). Цикл изготовления таких завихрителей в среднем в 10 раз короче, чем с применением технологии литья по выплавляемым моделям. Изготовление 3D-деталей осуществляется с использованием технологии селективного лазерного сплавления (СЛС). По предварительно выстроенной CAD-модели производится послойное выращивание детали при выборочном сплавлении частиц порошка в соответствии с геометрией поперечных сечений детали. Толщина слоя при этом не превышает 60–80 мкм. Можно одновременно получить сразу несколько деталей, причем их количество и размер ограничены только габаритами рабочей камеры установки. Именно применение аддитивных технологий позволяет в полной мере реализовать основные принципы создания материалов нового поколения: материалы–технологии–конструкции, включая использование «зеленых» технологий при создании материалов и комплексных систем защиты, а также реализацию полного жизненного цикла с использованием IT-технологий.

ХИМИЧЕСКИЕ И БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Мирошников А.И.

*Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН,
117997, Москва, Миклухо-Маклая, 16/10, e-mail: aiv@ibch.ru*

Амбициозная программа следующего десятилетия, предполагающая осуществление полного синтеза гена человека, естественно, может быть реализована только кооперацией химических и биотехнологических подходов. Создание молекулы в 3,5 миллиардов пар нуклеотидов будет осуществлено, если только будут найдены эффективные как химические, так и биотехнологические методы синтеза нуклеиновых кислот. Благодаря исследованиям по определению генома человека, а также достижениям в области протеомики стало очевидно, что методы генной инженерии позволяют получать не только отдельные белковые молекулы, но и целые системы, как, например, рецепторы биологически активных молекул, ионные каналы различного типа и т.д. Доступность такого рода биологических мишеней позволяет не только определить их пространственное строение, но и открывает возможность конструирования химическим путем новых фармацевтических препаратов. Совместное использование как химических, так и биотехнологических подходов было продемонстрировано на примере создания индустрии полусинтетических пенициллинов и цефалоспоринов, когда β -лактамный фрагмент, полученный ферментативным гидролизом природных антибиотиков достраивали с помощью химического синтеза. Можно привести еще ряд примеров получения более активных аналогов природных гормонов, проводя их химическую модификацию или же вводя остатки неприродных аминокислот. Что касается технологии создания пептидно-белковых препаратов, то в этом случае также широко используются совместные как химические, так и биотехнологические методы. Если для получения пептидов длиной до 60 аминокислотных остатков то более удобен химический синтез, то для белковых молекулы большего размера предпочтительно использование методов генной инженерии.

Основная часть доклада будет посвящена созданию биотехнологических систем синтеза нуклеозидов и нуклеотидов, как природного происхождения, так и модифицированных по гетероциклическим основаниям и по углеводным остаткам. На основании данных рентгеноструктурного анализа структур ферментов трансгликозилирования показаны остатки аминокислот активного центра, замена которых с помощью точечных мутаций приводит к изменению специфичности связывания с субстратами различной химической структуры.

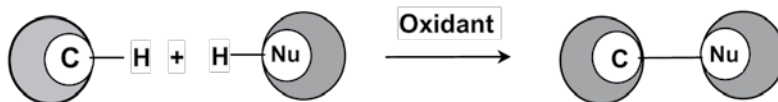
НУКЛЕОФИЛЬНАЯ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АРЕНОВ: НОВАЯ ЛОГИКА ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Чупахин О.Н.,^{а,б} Чарушин В.Н.^{а,б}

^аИнститут органического синтеза им. И.Я. Пастовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 20, e-mail: chupakhin@ios.uran.ru

^бУральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

Электрофильная С-Н функционализация аренов обычно ассоциируется с использованием агрессивных реагентов (азотная и серные кислоты, галогены и т.п.), жестких условий и большим количеством отходов, в то время как устойчивое развитие требует применения новых химических методологий, основанных на принципах зеленой химии. Катализируемые металлами реакции кросс-сочетания значительно улучшили ситуацию, обеспечив химиков эффективным инструментом для модификации С-Х и С-Н связей, однако переходные металлы (прежде всего, палладий) дороги, токсичны и недопустимы при создании лекарств, элементов органической электроники и других высокотехнологичных материалов. Прямые С-Н/С-Н сочетания аренов с нуклеофилами открывают новую главу в органической химии¹. Всестороннее исследование реакций нуклеофильного замещения водорода в аренах (S_N^H реакции), включая их механизмы, интермедиаты, математическое и электрохимическое моделирование, кинетику реакций, перенос электрона и другие элементарные акты, показало, что формально замещаемый в этих реакциях гидрид-ион отщепляется в виде протона, причем этому процессу способствует окислитель или вспомогательная группа^{1,2}.



Реакции S_N^H меняют логику органического синтеза. Они открывают новые возможности, позволяющие избежать предварительного введения в ароматическое кольцо атомов галогена и других функциональных групп, что соответствует принципам зеленой химии^{1,2}.

Литература

1. Charushin V.N., Chupakhin O.N. (Eds). Metal Free C-H Functionalization of Aromatics. Nucleophilic Displacement of Hydrogen. In: *Topics in Heterocyclic Chemistry*, 2014, **37**. Series Editors: B.U.W. Maes, J. Cossy, S. Poland. Basel: Springer, 2014 - 283 pp.
2. Chupakhin O.N., Charushin V.N. *Tetrahedron Letters*, 2016, **57**, 2665.

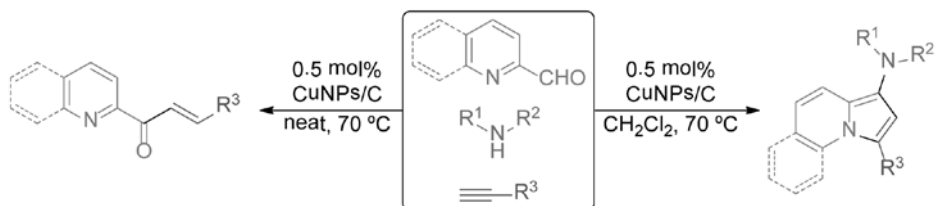
КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

SUPPORTED COPPER NANOPARTICLES IN ORGANIC SYNTHESIS

Alonso F., Albaladejo M.J., González-Soria M.J., Martín-García I.

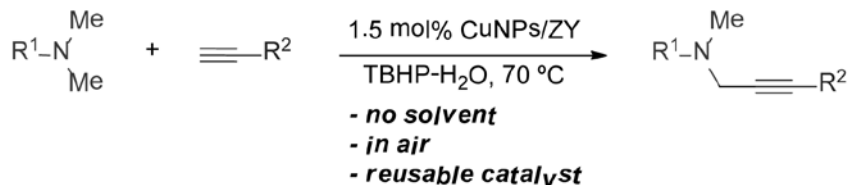
*Instituto de Síntesis Orgánica (ISO) and Departamento de Química Orgánica,
Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante, Apdo. 99, E 03080 Alicante, Spain,
e-mail: falonso@ua.es*

Some years ago, we developed a catalyst consisting of copper nanoparticles on activated carbon (CuNPs/C) which was shown to be very versatile in click chemistry.¹ More recently, we have effectively accomplished the multicomponent synthesis of indolizines using 0.5 mol% CuNPs/C as catalyst in dichloromethane (Scheme 1).² Interestingly, the same procedure, when applied in the absence of solvent using piperidine as the secondary amine, has led to heterocyclic chalcones with exclusive Z stereochemistry.



Scheme 1

Copper nanoparticles on zeolite Y has been found to be an effective catalyst for the cross-dehydrogenative coupling of tertiary amines and terminal alkynes in the presence of tert-butyl hydroperoxide as the oxidant, without the need of an inert atmosphere and in the absence of solvent, using 1.5 mol% catalyst (Scheme 2).³ Moreover, the catalyst has been reused in seven cycles maintaining a good performance. In both cases, the catalytic activity has been shown to be superior to that of an array of commercial copper catalysts.



Scheme 2

References

1. Alonso F., Moglie Y., Radivoy G. *Acc. Chem. Res.* 2015, 48, 2516.
2. (a) Albaladejo M.J., Alonso F., Yus M. *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 5242. (b) Albaladejo M.J., Alonso F., González-Soria M.J. *ACS Catal.* 2015, 5, 3446.
3. Alonso F., Arroyo A., Martín-García I., Moglie Y. *Adv. Synth. Catal.* 2015, 357, 3549.

THE CATALYTIC PRODUCTION OF CHEMICALS FROM WASTE BIO – OILS

Cole-Hamilton D. J.,^a Duque Garcia R.,^a le Goff R.,^a Furst M.,^a Mmongoyo J.,^b Mgaya J.,^b Julis J.,^a Bartlett S.,^a Baader S.,^c Mgani Q.^b

^aEaStCHEM, School of Chemistry, University of St. Andrews, St. Andrews, Fife, KY16 9ST, Scotland, UK, e-mail: djc@st-and.ac.uk

^bUniversity of Dar es Salaam, Chemistry Department,
P.O.Box 35061, Dar es Salaam, Tanzania

^cFachbereich Chemie, Organische Chemie,
TU Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße 54, 67663 Kaiserslautern, Germany

We shall discuss the conversion of fatty acids from Tall Oil, a waste from wood processing, into α,ω -difunctional polymer precursors¹ by homogeneous carbonylation,^{1b-d, 2} metathesis,^{1a} and reductive amination³ and the synthesis of a range of important chemicals from cashew nut shell liquid (CNSL), a waste from cashew nut processing (Figure 1).⁴

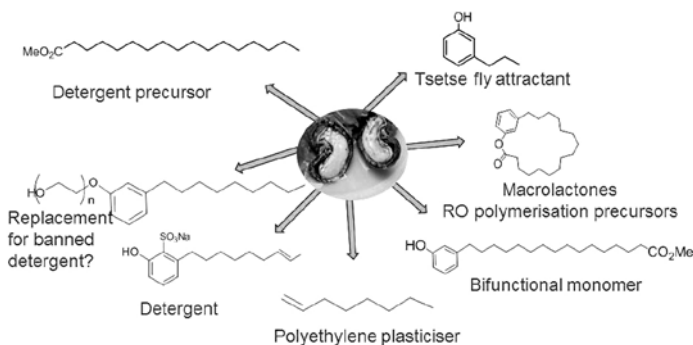


Figure 1 Chemicals from cashew nut shell liquid

References

1. a) Duque R., Ochsner E., Clavier H., Caijo F., Nolan S. P., Mauduit M. and Cole-Hamilton D. J., *Green Chem.*, 2011, 13, 1187; b) Furst M. R. L., Le Goff R., Quinzler D., Mecking S., Botting C. H. and Cole-Hamilton D. J., *Green Chem.*, 2012, 14, 472; c) Furst M. R. L., Seidensticker T. and Cole-Hamilton D. J., *Green Chem.*, 2013, 15, 1218 ; d) Jiménez-Rodríguez C., Eastham G. R. and Cole-Hamilton D. J., *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, 8, 878.
2. Rodriguez C. J., Foster D. F., Eastham G. R. and Cole-Hamilton D. J., *Chem. Commun.*, 2004, 1720.
3. Nunez Magro A. A., Eastham G. R. and Cole-Hamilton D. J., *Chem. Commun.*, 2007, 3154.
4. a) Mmongoyo J. A., Mgani Q. A., Mdachi J. M., Pogorzelec P. J. and Cole-Hamilton D. J., *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, 2012, 114, 1183; b) Baader S., Podsiadly P. E., Cole-Hamilton D. J. and Goossen L. J., *Green Chem.*, 2016, 18, 4885; c) Julis J., Bartlett S. A., Baader S., Beresford N., Routledge E. J., Cazin C. S. J. and Cole-Hamilton D. J., *Green Chem.*, 2014, 16, 2846; d) Mgaya J. E., Mubofu E. B., Mgani Q. A., Cordes D. B., Slawin A. M. and Cole-Hamilton D. J., *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, 2015, 117, 190; e) Mgaya J. E., Bartlett S. A., Mubofu E. B., Mgani Q. A., Slawin A. M. Z., Pogorzelec P. J. and Cole-Hamilton D. J., *ChemCatChem*, 2016, 8, 751.

NEW ADVANCES IN TRANSITION METAL-CATALYZED C–H ACTIVATION REACTIONS

Gevorgyan V.

*Department of Chemistry, University of Illinois at Chicago, 845 West Taylor Street, Chicago,
Illinois 60607, USA, e-mail: vlad@uic.edu*

We have developed a set of new transition metal-catalyzed C–H activation methodologies employing a silicon-tether motif. These methods feature: (a) use of silyl group as a tether between a substrate and a reagent, thus transforming intermolecular reaction into intramolecular reaction; (b) employment of a silicon-tethered directing group, which is traceless or easily convertible into valuable functionalities; (c) use of silyl-tethered reacting groups; and (d) introduction of new N/Si-chelation concept that allows for a remote activation of aliphatic C–H bonds.

The scope of these and some other transformations will be demonstrated and the mechanisms will be discussed.

ANTI VAN'T HOFF–LE BEL CONFIGURATIONS AT THE MAIN GROUP ELEMENTS

Lee V.Ya.,^a Gapurenko O.A.,^b Sekiguchi A.,^a Minyaev R.M.,^b Minkin V.I.^b

^aUniversity of Tsukuba, Tsukuba 305-8571, Ibaraki, Japan,
e-mail: leevya@chem.tsukuba.ac.jp

^bSouthern Federal University, Bbol'shaya Sadovaya, 105-42, Rostov-on-Don, 344006, Russia

Since the milestone contribution of van't Hoff and Le Bel, the tetrahedral geometry of tetracoordinate carbon is commonly accepted in organic chemistry. However, the tetracoordinate carbon may also adopt non-traditional, the so-called “anti-van't Hoff–Le Bel”, configurations. Major departures of the carbon from its classical tetrahedral regularity involve planar carbon and invertedly tetrahedral carbon. The latter derivatives feature a tetracoordinate carbon with all four bonds disposed on the same side of a plane: such inverted stereochemistry may be of either *pyramidane* or *propellane* types (Figure: left). The prototype models with a pyramidal carbon and a propellane-type carbon are *pyramidane* and **[1.1.1]propellane**, respectively (Figure: right).

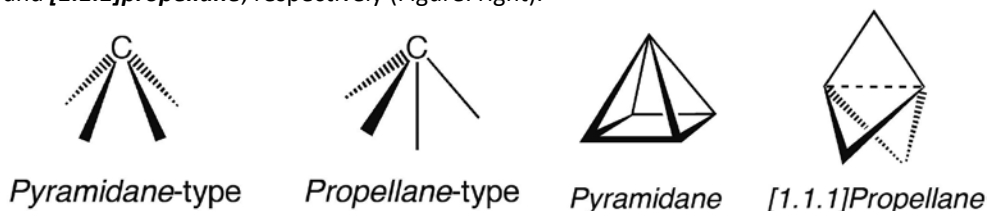


Figure 1. Left: Inverted tetrahedral geometry at the tetracoordinate carbon atom. Right: parent pyramidane and **[1.1.1]propellane**.

In this presentation, we report on the chemistry of the *pyramidanes*¹⁻³ and **[1.1.1]propellanes**⁴, featuring *invertedly tetrahedral atom* of the heavier Main Group elements.

References

1. Lee V.Ya., Ito Y., Sekiguchi A., Gornitzka H., Gapurenko O.A., Minkin V.I., Minyaev R.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8794.
2. Lee V.Ya., Ito Y., Gapurenko O.A., Sekiguchi A., Minkin V.I., Minyaev R.M., Gornitzka H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 5654.
3. Lee V.Ya., Gapurenko O.A., Ito Y., Meguro T., Sugawara H., Sekiguchi A., Minyaev R.M., Minkin V.I., Herber R.H., Gornitzka H. *Organometallics* **2016**, 35, 346.
4. Lee V.Ya., Ito Y., Gornitzka H., Goedecke C., Frenking G., Sekiguchi A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6770.

C-H FUNCTIONALIZATION OF HETEROCYCLES

Maes, B.U.W.

Organic Synthesis, Department of Chemistry, University of Antwerp, Groenenborgerlaan 171, B-2020 Antwerpen, Belgium

Transition metal-catalyzed reactions involving C–C and C–X (heteroatom) bond formation are arguably indispensable in modern organic chemistry for the selective and efficient synthesis of heterocycles. The classical catalytic methods usually involve the reaction of a transition metal complex with a reactive group on the substrate. For instance, cross-coupling reactions require the use of a C–X bond (X = halogen or pseudohalogen) in the substrate to create a reactive organometallic intermediate. The installation of a reactive group (pre-activation) is a serious drawback, as several reaction steps are usually required to synthesize the substrates from commercially available starting materials. If C–H bonds, ubiquitous in organic substances, can be functionalized directly to construct C–C and C–X bonds, shorter and more sustainable methods become accessible. Moreover, the wider availability of substrates for direct functionalization of C–H bonds provides a much broader scope. However, the implementation of this attractive concept is far from being self-evident considering C–H bonds are ubiquitous in organic molecules and their dissociation energies are large. Hence, selective functionalization of C–H bonds remains a significant scientific challenge. In this presentation recent achievements of our group in this area dealing with heterocycle synthesis and decoration will be discussed: e.g. remote arylation of piperidines, sustainable methylene oxidation of picoline derivatives, xanthine synthesis via direct amination, S_NH on pyridazinones.¹⁻⁴

References

1. Maes, J.; Maes, B.U.W. *Adv. Heterocycl. Chem.* 2016, 137 (review).
2. Van Steijvoort, B.F.; Kaval, N.; Kulago, A.A.; Maes, B.U.W. *ACS Catalysis* 2016, 6, 4486.
3. a) De Houwer, J.; Abbaspour Tehrani, K.; Maes, B.U.W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 2745. b) Sterckx, H.; De Houwer, J.; Mensch, C.; Caretti, I.; Tehrani, K.A.; Herrebout, W.A.; Van Doorslaer, S.; Maes, B.U.W. *Chem. Sci.* 2016, 7, 346. c) Sterckx, H.; De Houwer, J.; Mensch, C.; Herrebout, W.A.; Tehrani, K.A.; Maes, B.U.W. *Beilstein J. Org. Chem.* 2016, 12, 144. d) De Houwer, J.; Maes, B.U.W. *Synthesis* 2014, 46, 2533.
4. Verhelst, T.; Verbeeck, S.; Ryabtsova, O.; Depraetere, S.; Maes, B.U.W. *Org. Lett.* 2011, 13, 272.

ВИДЕО МОНИТОРИНГ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В МЕХАНИСТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Анаников В.П.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, e-mail: val@ioc.ac.ru, <http://AnanikovLab.ru>*

В последние годы исследователям стала доступна уникальная методология для видео мониторинга химических реакций, что открывает принципиально новые возможности в изучении механизмов сложных многостадийных процессов. В настоящем докладе будут представлены результаты исследований динамических процессов, имеющих место в ходе конверсии биомассы и последующих превращений 5-HMF.¹

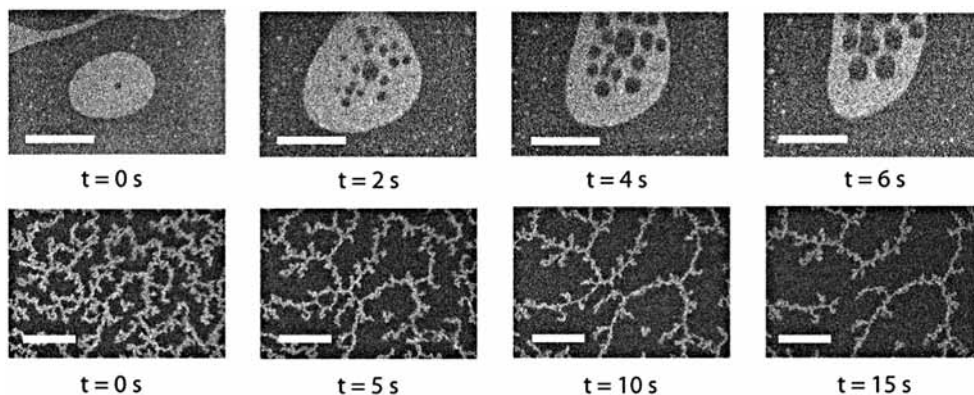


Рисунок 1. Покадровое отображение динамического процесса с помощью электронной микроскопии.¹

С помощью электронной микроскопии удается напрямую визуализировать проходящую трансформацию, и записать видео ролик сложного физико-химического процесса (рис. 1). Разрабатываемая методология актуальна для применения в тонком органическом синтезе,² в каталитических процессах³ и в развитии новых приложений спектральных методов.⁴

Литература

1. Kashin A.S., Galkin K.I., Khokhlova E.A., Ananikov V.P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 2161.
2. Galkin K.I., Khokhlova E.A., Romashov L.V., Zalesskiy S.S., Kachala V.V., Burykina J.V., Ananikov V. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, ASAP, doi: 10.1002/anie.201602883.
3. Zalesskiy S.S., Sedykh A.E., Kashin A.S., Ananikov V.P. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 3550.
4. Zalesskiy S.S., Danieli E., Blümich B., Ananikov V.P. *Chem. Rev.*, 2014, 114, 5641.

МЕТАЛЛОКАТАЛИЗИРУЕМЫЕ И МЕТАЛЛОПРОМОТИРУЕМЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ

Кукушкин В.Ю.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, e-mail: v.kukushkin@spbu.ru*

Связывание с металлоцентром вызывает существенные изменения электронных (а иногда и структурных) свойств лигандов, что сказывается на их реакционной способности. В результате становятся возможными такие реакции органических субстратов, которые не наблюдались для них в некоординированном состоянии.

Реакционная способность любого лиганда определяется сложным сочетанием взаимосвязанных эффектов, относительный вклад каждого из которых, как правило, предсказать довольно сложно. Несмотря на это, массив накопленных к настоящему времени экспериментальных данных позволяет выделить ряд факторов (связанных с металлоцентром, свойствами самого лиганда и другими лигандами, входящими в состав того же комплекса), определяющих реакционную способность металлоактивированных молекул. В докладе классифицируются и рассматриваются основные факторы, влияющие на изменение реакционной способности субстратов при координации к металлоцентру, а также систематизируются важнейшие типы реакций лигандов. Особый акцент будет сделан на анализе накапливающихся в последнее время данных о роли слабых взаимодействий (например, металлофильных, халькогенных и галогенных взаимодействий, а также RAHB) на превращения металлоактивированных субстратов.

Будет показано, что металлопромотируемый синтез, реализуемый за счёт химических превращений лигандов, представляет собой область химии, которая требует более тщательного изучения. Дальнейшие работы в этом направлении должны привести к лучшему пониманию этих процессов и, соответственно, расширить возможности как препаративной металлоорганической, так и органической химии.

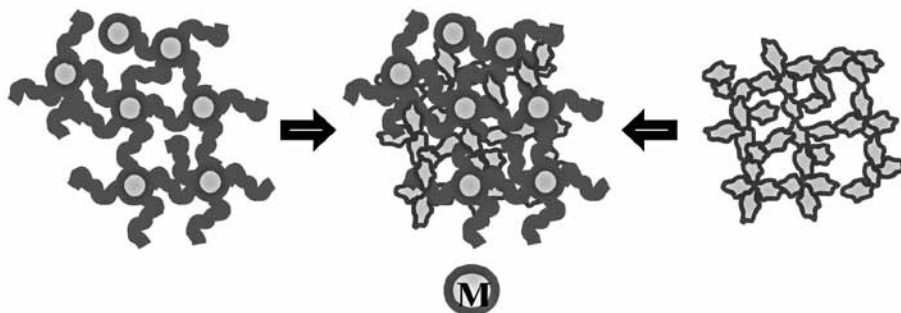
ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Музафаров А.М.,^{а,б} Тебенева Н.А.,^б Мешков И.Б.,^б Тарасенков А.Н.,^б Серенко О.А.^а

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119991, Москва, Вавилова, 28, e-mail: aziz@ineos.ac.ru

^бИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
117393, Москва, Профсоюзная, 70

С появлением гибридных материалов, представляющих собой комбинацию полимерной и неорганической матриц, был решен ряд проблем производства новых материалов. Как правило, в методологии подготовки каждой матрицы и их комбинации используется большое разнообразие подходов для преодоления различных ограничений. Создание гиперразветвленных полиэтоксисилоканов и функциональных разветвленных металлосилоксановых олигомеров позволило объединить формирование полимерной сетки на основе жидкого ПДМС и неорганической сетки за счет трансформации сверхразветвленного полиэтоксисилоксана.^{1,2} При этом оба процесса катализируются металлосилоксановыми олигомерами. Благодаря высокой растворимости в органических растворителях всех используемых реагентов и контролируемому формированию сеток, возможно регулировать свойства гибридного материала в достаточно широком диапазоне на молекулярном уровне формирования гибридной структуры.



В докладе будут представлены конкретные примеры формирования гибридных материалов и их свойства в зависимости от вида металлоорганических силоксановых олигомеров и соотношения реагентов.

Литература

1. Музафаров А.М., Тебенева Н.А., Ребров Е.А., Василенко Н.Г., Бузин М.И., Николаева Н.В. *Патент 2296767 (C1) РФ*, 2007.
2. Muzafarov A.M., Tebeneva N.A., Meshkov I.B., Tarasenkov A.N. *Patent WO 2015156703 (A2) RF*, 2015.

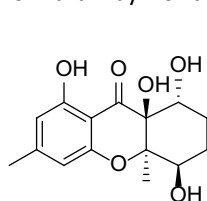
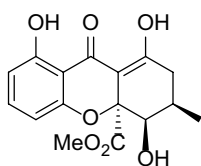
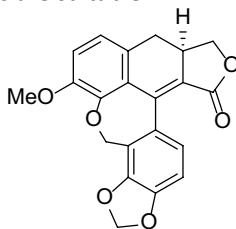
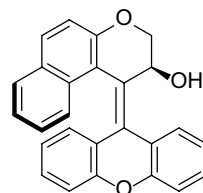
ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

DOMINO REACTIONS. CONCEPTS FOR EFFICIENT ORGANIC SYNTHESIS

Tietze L.F.

*Institute of Organic and Biomolecular Chemistry, Georg-August-University Goettingen,
Tammannstr. 2, D-37077 Goettingen, Germany, e-mail: ltietze@gwdg.de*

The synthesis of natural products, drugs, agrochemicals and materials is an important aspect in academia and industry. To allow an ecologically and economically favorable approach the usual stepwise procedures must be replaced by a more efficient process which allows the preparation of complex molecules starting from simple substrates in a straight forward way. For this goal domino reactions are suitable.¹

Diversonol²(-)-Blenolid A³Linoxepin⁴Molecular Switches⁵

The usefulness of the domino concept is demonstrated by the synthesis of several natural products and materials.

References

1. Domino Reactions: Concepts for Efficient Organic Synthesis", Ed.: L. F. Tietze, Wiley-VCH, Weinheim, 2014.
2. Tietze L.F., Jackenkroll S., Raith C., Spiegl D.A., Reiner J.R., Ochoa Campos M.C. *Chem. Eur. J.* 2013, **19**, 4876.
3. Tietze L.F., Jackenkroll S., Hierold J., Ma L., Waldecker B. *Chem. Eur. J.* 2014, **20**, 8628.
4. Tietze L.F., Duefert S.-C., Clerc J., Bischoff M., Maaß C., Stalke D. *Angew. Chem.* 2013, **125**, 3273; b) Tietze L.F., Clerc J., Biller S., Duefert S.-C., Bischoff M. *Chem. Eur. J.* 2014, **20**, 17119.
5. Tietze L.F., Hungerland T., Düfert M.A., Objartel I., Stalke D. *Chem. Eur. J.* 2012, **18**, 3286; d) Tietze L.F., Hungerland T., Eichhorst C., Düfert A., Maaß C., Stalke D. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, **52**, 3668; e) Tietze L.F., Eichhorst C., Hungerland T., Steinert M. *Chem. Eur. J.* 2014, **20**, 12553; f) Tietze L.F., Eichhorst C. *Heterocycles* 2015, **90**, 919.

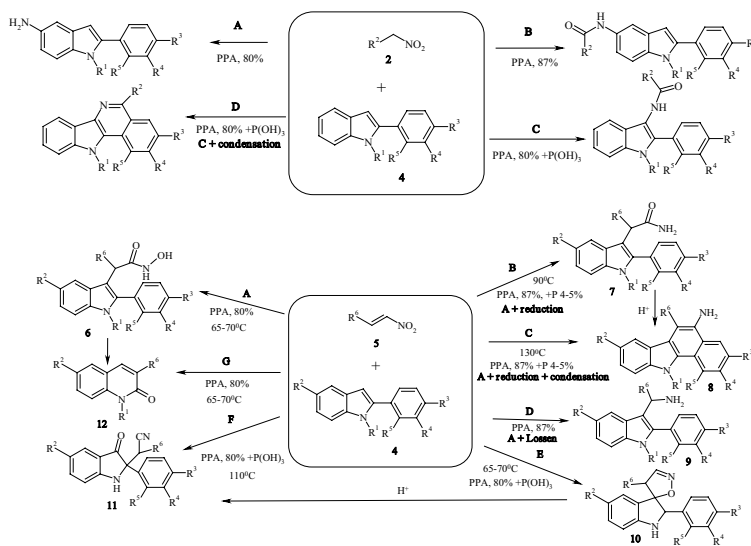
ПРИМЕНЕНИЕ "УМНЫХ" РЕАКЦИОННЫХ СРЕД В ФУНКЦИОНИЗАЦИИ АРЕНОВ И СИНТЕЗЕ ПОЛИЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОЦИЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Аксенов А.В.,^а Аксенов Н.А.,^а Аксенова И.В.,^а Оразова Н.А.,^а Биджиева А.С.,^а
Рубин М.А.^{а,б}**

^аСеверо-Кавказский федеральный университет, 355009, Ставрополь, Пушкина, 1,
e-mail: aaksenov@ncfu.ru

^бКанзасский университет, Лоуренс, KS 66049, США

В докладе рассмотрены методы функционализации аренов. Особое внимание уделяется, недавно предложенной и активно реализуемой нами методология «умных реакционных сред». Ее сущность заключается в увеличении вариативности реакций, путем распознавания реакционной средой необходимых превращений путем ее модификации. Этот подход иллюстрируют следующие примеры:¹⁻³



Литература

1. Aksekov A.V., Aksekov N.A., Aksekov D.A., Rubin M. RCS Adv., 2015, 5, 106492.
2. Aksekov A.V., Smirnov A.N., Magedov I.V., Reisenauer M., Aksekov N.A., Aksekov 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. Aksekov A.V., Smirnov A.N., Aksekov N.A., Aksekov I.V., Matheny J. P., Rubin M. RCS Adv. 2015, 5, 8647.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-13-01108.

ОПТИМИЗАЦИЯ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА НАНЕСЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ: ПРАКТИКА И ТЕОРИЯ

Бухтияров В.И.,^a Стахеев А.Ю.^b

^aИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, проспект Лаврентьева, 5, e-mail: vib@catalysis.ru

^bИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, e-mail: st@ioc.ac.ru

Использование наноматериалов в катализе имеет давнюю историю, причем исходная мотивация применения наноразмерных частиц металлов, прежде всего благородных (Pt, Pd, Rh), была обусловлена желанием уменьшить загрузку этих, достаточно дорогих металлов за счет увеличения соотношения поверхность/объем. Впоследствии, однако, оказалось, что удельная каталитическая активность, выраженная как частота оборотов (turnover frequency, TOF), может варьироваться в зависимости от среднего размера металлических частиц, особенно в нанометровом диапазоне. Данное явление было названо “размерным эффектом”.

Практическая значимость данного явления привела к интенсивным исследованиям размерного эффекта во многих каталитических реакциях. На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что практическое использование размерных эффектов невозможно без разработки методов воспроизводимого синтеза нанесенных металлических наночастиц с узким распределением по размерам. Такие методы должны обеспечить средний размер, близкий к оптимальному с каталитической точки зрения размеру; высокую стабильность наночастиц к спеканию и экономическую целесообразность всех стадий процедуры синтеза.

Серии Pt/Al₂O₃ и Pd/Al₂O₃ катализаторов с узким распределением частиц по размерам были приготовлены пропиткой оксида алюминия по влагоемкости растворами солей платины и палладия. Приготовленные катализаторы были тестированы в реакциях полного окисления C₁ – C₆ n-алканов. Было установлено, что удельная каталитическая активность в полном окислении n-алканов увеличивается с увеличением размера металлических частиц, причем в случае платиновых катализаторов активность в окислении метана выходит на плато при размерах 4-5 нм, а в случае палладиевых – растет вплоть до размеров в 20 нм. Охарактеризование образцов набором физико-химических методов, в том числе в режиме *in-situ*, позволяет прийти к выводу, что отличия в размерных эффектах окисления углеводородов на платине и палладия объясняются в рамках изменения механизмов реакций и влияния размеров металлических частиц на прочность связи хемосорбированного кислорода.

ФОТОАКТИВНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Громов С.П.,^а Ведерников А.И.,^а Ушаков Е.Н.,^{а,б} Алфимов М.В.^а

^аЦентр фотохимии РАН, 119421, Москва, Новаторов, 7А-1, e-mail: spgromov@mail.ru

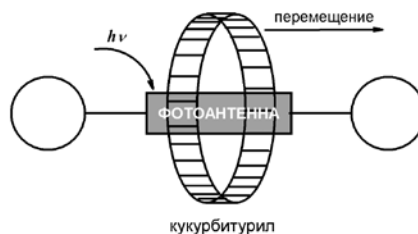
^бИнститут проблем химической физики РАН,
142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1

Нами предложен уникальный класс полифункциональных фотоактивных соединений – краунсодержащих непердельных красителей. Выполнен большой цикл исследований по их синтезу, установлению строения, изучению закономерностей самосборки в супрамолекулярные системы, флуоресцентным, фотохимическим и комплексообразующим свойствам.

На основе полученных результатов впервые разработан универсальный супрамолекулярный конструктор, позволяющий осуществлять сборку из ограниченного количества комплементарных соединений с участием ионов металлов и водородных связей фотоактивных супрамолекулярных систем разнообразной архитектуры с заданными свойствами. В рамках фактически одного класса соединений удастся построить в растворах, твердой фазе и на границе раздела фаз новые типы супрамолекулярных фотопереклюкателей, фотопереключаемых супрамолекулярных устройств, фотопуправляемых супрамолекулярных машин, фотоактивных монослоев ЛБ и монокристаллов, в которых можно реализовать все основные типы фотопроцессов.



супрамолекулярные устройства



супрамолекулярные машины

Следует обратить внимание на большой прикладной потенциал проведенных исследований, поскольку они дают новую методологию построения материалов для супрамолекулярной и нанофотоники, что продемонстрировано прежде всего на примере создания практически значимых сенсорных и фотохромных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, РФФИ, Президиума и Отделения РАН, Минобрнауки РФ, Московского правительства, фондов INTAS, CRDF, DFG, Royal Society, ISF.

ФОТОКОНТРОЛИРУЕМОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ СПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ФОТОХРОМНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Минкин В.И.,^{а,б} Стариков А.Г.,^{а,б} Старикова А.А.^а

^аНаучно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, проспект Стачки, 194/2, e-mail:minkin@ipoc.sfedu.ru

^бЮжный научный центр РАН, 344006, Ростов-на-Дону, проспект Чехова, 41

Бистабильные молекулярные структуры, способные существовать в двух термодинамически стабильных состояниях, переключение между которыми возможно посредством облучения, являются ключевыми элементами всех основных устройств молекулярной электроники, фотоники, спинтроники, а также динамических материалов.¹ Внутримолекулярные механизмы фотоиндуцируемых изменений магнитных свойств таких соединений представлены процессами переключения спиновых состояний: наведенный светом захват возбужденного спинового состояния (LIESST) и лигандно-управляемое фотоиндуцируемое изменение спина (LD LISC), которые основаны на перегруппировке электронов внутри валентной оболочки координированного иона металла (спин-кроссовер), а также на конфигурационной изомеризации фотохромных лигандов.

Посредством компьютерного моделирования (DFT B3LYP/6-311++G(d,p)) изучены новые соединения, способные претерпевать свето-контролируемое переключение спинового состояния: 1) комплексы Fe(II), содержащие один или два фенантролиновых лиганда с аннелированными фотохромными спироциклическими фрагментами;^{2,3} 2) серия комплексов переходных металлов (Co, Ni, Cu) с фотохромными 2Н-хроменами, склонных к светууправляемым электроциклическим перегруппировкам;^{4,5} 3) комплексы Ni и Co на основе азометиновых лигандов, модифицированных азобензольными фрагментами, в которых возможно переключение магнитных свойств в результате фотоинициированного изменения координационного числа атома металла.

Литература

1. Minkin V.I. Russ. Chem. Bull., 2008, 57, 687.
2. Starikova A.A., Minyaev R.M., Starikov A.G., Minkin V.I. Dokl. Chem., 2015, 460, 5.
3. Starikova A.A., Steglenko D.V., Starikov A.G., Minkin V.I. Dokl. Chem., 2016, 468, 152.
4. Starikova A.A., Minyaev R.M., Starikov A.G., Minkin V.I. Eur. J. Inorg. Chem, 2013, 4203.
5. Starikova A.A., Starikov A.G., Minkin V.I. Dokl. Chem., 2015, 462, 118.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-13-00573.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ МНОГОСПИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Овчаренко В.И.

*Международный томографический центр СО РАН,
630090, Новосибирск, Институтская, 3а, e-mail: Victor.Ovcharenko@tomo.nsc.ru*

Высокая кинетическая устойчивость нитроксидов (НР) стала благоприятным фактором для их активного использования в биохимии, биофизике и материаловедении. С помощью НР проводят и исследуют процессы контролируемой полимеризации, они – перспективные контрастные агенты для МР-томографии, на основе НР созданы перезаряжаемые органические батареи. Они всегда привлекали внимание как “строительные блоки”, которые могут быть использованы для синтеза гетероспиновых молекулярных магнетиков. На основе комплексов Cu(II) с нитроксидами созданы “дышащие кристаллы”.¹

Недавно при исследовании процессов комплексообразования 3d металлов с полифункциональными НР мы обнаружили необычный процесс, который назвали “окислительно-восстановительным индуцированием изменения способа координации лиганда”.² Этот процесс может оказаться полезным при расшифровке функций металлосодержащих белковых молекул.

Окислительно-восстановительные процессы легли в основу разработки синтетического подхода, предполагающего одновременное использования в реакции с металлом, как исходного радикала, так и продукта его восстановления (либо двух разных радикалов).³ Предлагаемый подход представляет собой новый метод синтеза гетероспиновых соединений, в том числе таких, которые невозможно получить иным способом. Фактически открыт новый класс многоспиновых объектов.

Литература

1. Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds; Ed. Hicks, R. G., Wiley: Wiltshire, 2010.
2. Ovcharenko V., Kuznetsova O., Fursova E. et al. Inorg. Chem., 2014, 53, 10033.
3. Ovcharenko V., Kuznetsova O., Fursova E. et al. Crystals, 2015, 5, 634.

Исследование поддержано Российским научным фондом, проект 15-13-30012.

РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ НЕСТЕХИОМЕТРИИ ДЛЯ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ремпель А.А.

*Институт химии твёрдого тела УрО РАН,
620990, Екатеринбург, Первомайская, 91, e-mail: rempel@ihim.uran.ru*

В докладе представлены результаты по синтезу нестехиометрических тугоплавких соединений переходных металлов, детальному определению их атомно-вакансионной структуры и функциональных физико-химических свойств. Последовательно, в историческом контексте, раскрывается суть понятия о нестехиометрии как отклонения состава соединения от идеального с целочисленными долями атомов разного сорта. Рассматривается влияние химической связи и кристаллической решетки на реализацию нестехиометрии в различных соединениях.

Метод высокотемпературного вакуумного синтеза соединений с микрокристаллической структурой, развиваемый в ИХТТ УрО РАН, основан на твердофазных реакциях взаимодействия исходных веществ и позволяет добиваться нужной степени нестехиометрии. Этим методом синтезированы большое число тугоплавких нестехиометрических соединений переходных металлов IV, V, и VI групп периодической системы элементов Менделеева. Используя современные методы дифракционного анализа, включая нейтронный и синхротронный, а также первопринципные квантово-химические расчеты, установлена структура синтезированных соединений с учетом дальнего, ближнего и корреляционного порядков в расположении структурных вакансий.

Современным этапом развития теории нестехиометрии является комплексное изучение наночастиц нестехиометрических соединений, которые синтезируются как физическими методами сверху-вниз, основанными на высокоэнергетической фрагментации микрокристаллов, так и химическими методами снизу-вверх, основанными на золь-гель технологии с последующими термообработками в окислительных и восстановительных атмосферах.

Результаты проведенных экспериментальных и теоретических исследований показывают перспективность нестехиометрических соединений для твердых и прочных материалов, металлических и полупроводниковых материалов, материалов фотокаталитически активных под видимым светом, а также материалов пригодных для широкого использования в медицине.

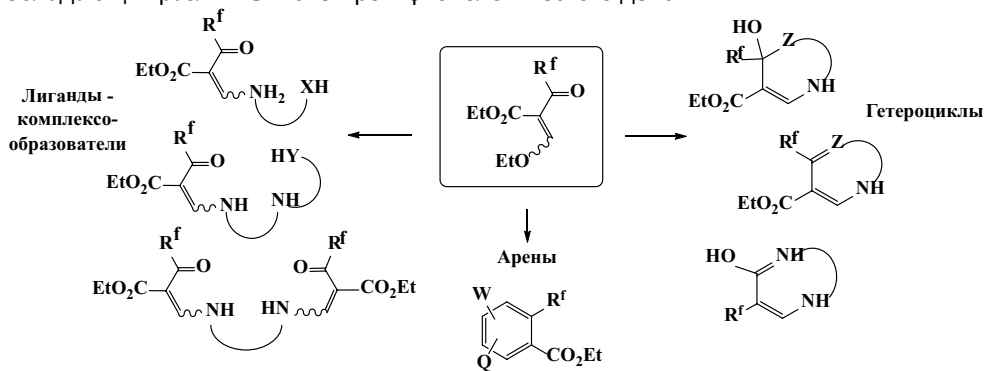
Исследования поддержаны грантом РФ 14-23-00025.

ФТОРИРОВАННЫЕ 2-ЭТОКСИМЕТИЛИДЕН-3-ОКСОЭФИРЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Салоутин В.И., Горяева М.В., Кудякова Ю.С., Бургарт Я.В., Чупахин О.Н.

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: saloutin@ios.uran.ru*

В докладе обсуждаются возможности и особенности использования фторсодержащих 2-этоксиметилиден-3-оксопропионатов в качестве органических реагентов, способных к взаимодействию с различными N-, C-, O-, моно- и динуклеофилами.¹ При этом с N-нуклеофилами они реагируют по этоксиметилиденовому фрагменту, образуя открыто-цепные 2-аминометилиден-3-оксоэфиры, представляющие интерес в качестве лигандов-комплексообразователей для получения металлокомплексных соединений, что перспективно для создания новых катализаторов, экстрагентов, оптически- и магнитоактивных материалов. 2-Этоксиметилиден-3-оксопропионаты демонстрируют широкие возможности при создании гетероциклических систем различных типов (пиразолов, пиридинов, пиримидинов, хинолонов, азолопиримидинов, азолопиримидинов и т.д.). Они также способны генерировать функционализированные карбоциклические производные при взаимодействии с C,C'-динуклеофилами. Развитие этого направления перспективно для получения карбо- и гетероциклических молекул, обладающих различным спектром физиологического действия.



Литература

1. Кудякова Ю.С., Бажин Д.Н., Горяева М.В., Бургарт Я.В., Салоутин В.И. Успехи химии, 2014, 83, 120

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН, проект 15-21-3-7, гранта НШ 8922.2016.3.

ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКИНОВ НА ОСНОВЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Pd-M

Стахеев А.Ю.,^а Машковский И.С.,^а Якушев И.А.,^б Варгафтик М.Н.^б

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, e-mail: st@ioc.ac.ru

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Селективное гидрирование является одним из ключевых процессов промышленности тонкого органического синтеза, широко используется в фармацевтической и пищевой промышленности.

В данном исследовании разработан ряд гетерогенных катализаторов на основе биметаллических наночастиц Pd-M (M = Ag, Cu, In) для процессов жидкофазного селективного гидрирования как интернальных, так и терминальных замещенных алкинов.

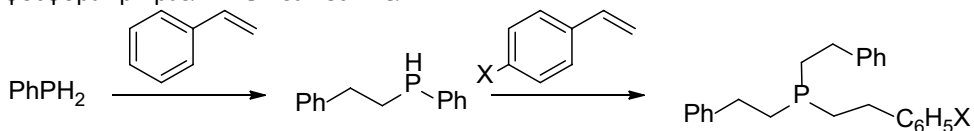
Разработанные биметаллические катализаторы обладают высокой активностью и селективностью в образовании олефиновых соединений вплоть до высоких степеней превращения алкина и имеют характеристики аналогичные характеристикам коммерческого катализатора Линдлара (Pd-Pb/CaCO₃); при этом высокая активность достигается при существенно более низком содержании палладия и в отсутствии токсичных соединений свинца.

Благоприятные каталитические характеристики получены в результате использования при синтезе катализаторов гетероядерных ацетатных комплексов Pd-M¹. Применение этого метода позволяет обеспечить сохранение связи Pd-M на всех этапах приготовления катализатора вплоть до стадии формирования биметаллических наночастиц²⁻⁴. Благодаря этому синтезированные катализаторы не содержат монометаллических палладиевых кластеров, селективность гидрирования на которых недостаточна, и реакция протекает на высокооднородных биметаллических наночастицах Pd-M.

Литература

1. Kozitsyna N.Yu. et al. Inorg Chim Acta, 2006, 359, 2072.
2. Марков П.В. и др. Кинетика и катализ, 2015, 56, 599.
3. Машковский И.С. и др. Изв. АН Сер. хим., 2016, 2, 425.
4. Markov P.V. et al. Mendeleev Commun., 2016, 26, in press.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 16-13-10530.



НОВЫЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Яхваров Д.Г., Синяшин О.Г.

*Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского НЦ РАН,
420088, Казань, Арбузова, 8, e-mail: yakhvar@iopc.ru*

Использование энергосберегающих и экологически безопасных технологий является одним из приоритетных моментов при разработке новых методов получения практически значимых органических и элементоорганических соединений. В этом контексте электрохимические методы могут являться эффективной альтернативой классическим химическим методам синтеза, так как, в большинстве случаев, являются одностадийными и протекают в мягких условиях с циклической регенерацией катализатора (медиатора).

Проведенные нами за последние годы исследования позволили разработать эффективные процессы электрохимического генерирования активных катализаторов олигомеризации и полимеризации этилена на основе металлоорганических сигма-комплексов,¹ установить механизм и выявить ключевые стадии процессов электрохимического получения фосфорорганических соединений из элементного (белого) фосфора,² определить возможности электрохимических методов для активации инертных полифосфорных интермедиатов, образующихся в результате трансформации молекулы P_4 в координационной сфере металлов,³ и демеаллирования полученных фосфорсодержащих продуктов,⁴ а также показать возможность использования электрохимических методов для генерирования нового соединения фосфора - фосфинооксида H_3PO .⁵

Литература

1. Yakhvarov D.G., Khusnuriyalova A.F., Sinyashin O.G. *Organometallics*. 2014, 33, 4574.
2. Yakhvarov D.G., Gorbachuk E.V., Sinyashin O.G. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 4709.
3. Yakhvarov D., Barbaro P., Gonsalvi L., Mañas S., Midollini S., Orlandini A., Peruzzini M., Sinyashin O., Zanobini F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 4182.
4. Yakhvarov D.G., Budnikova Yu.H., Tran Huy N.H., Ricard L., Mathey F. *Organometallics* 2004, 23, 1961.
5. Yakhvarov D., Caporali M., Gonsalvi L., Latypov Sh., Mirabello V., Rizvanov I., Sinyashin O., Stoppioni P., Peruzzini M., Schipper W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 5370.

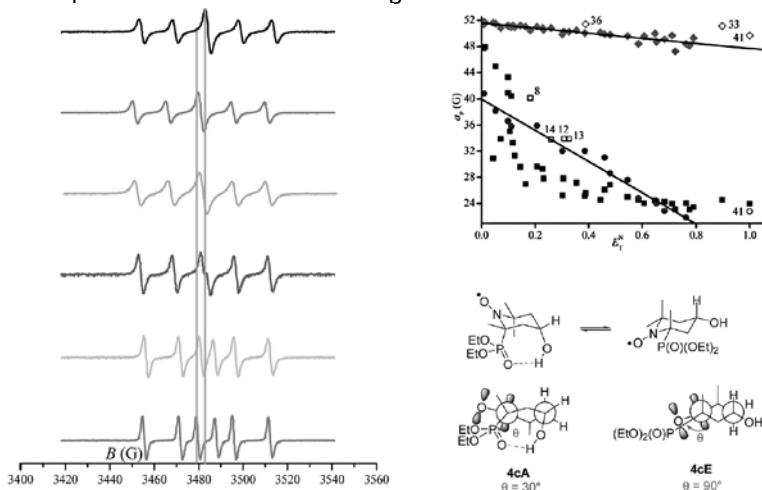
Работы выполняются при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 14-13-01122, и совместной программы Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Республики Татарстан, проект 15-43-02667.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

FROM SOLVENT EFFECTS TO NEW SPIN PROBES

Audran G.,^a Brémond P.,^a Marque S.R.A.^{a,b}^aAix-Marseille Université, CNRS-UMR 7273, ICR, France,
e-mail: sylvain.marque@univ-amu.fr.^bVorozhtsov Institute of Organic Chemistry, SB RAS, prospekt ac. Lavrentieva, 9,
Novosibirsk, 630090, Russia

This talk deals with the development of new nitroxides highly sensitive to the polarity of the solvent.¹ For decades, the nitrogen hyperfine coupling constant a_N of nitroxides has been applied to probe their environment using EPR.



However, the small changes observed (≈ 2 G from *n*-pentane to water) with the solvent polarity allow only a qualitative discussion. A stable β -phosphorylated nitroxide exhibiting a small change in a_N (≈ 3 G from *n*-pentane to water) and a striking change in a_p (≈ 25 G from *n*-pentane to water, 4cA to 4cE, dots on top right figure) with the polarity of solvent was prepared and used to develop the first procedure for the titration of water in THF by EPR, down to 0.1% v/v (left figure).

References

1. Audran G., Bosco L., Brémond P., Butscher T., Marque S.R.A. *Org. Biomol. Chem.* 2016, **14**, 1228-1292.

Grants: ANR-09-BLA-0017-01 and ANR-11-JS07-002-01.

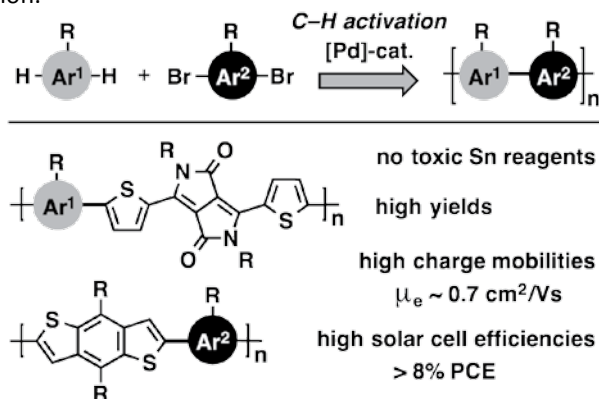
DIRECT C–H ARYLATION POLYMERIZATION TOWARD SUSTAINABLE SYNTHESIS OF CONJUGATED POLYMERS FOR HIGH PERFORMANCE ORGANIC ELECTRONICS

Dudnik A.S.,^a Aldrich T.A.,^b Facchetti A.,^b Marks T.J.^b

^a*Department of Chemistry, University of California, Davis, One Shields Avenue, Davis, California 95616, United States, e-mail: alexandr.dudnik@gmail.com*

^b*Department of Chemistry, Northwestern University, 2145 Sheridan Road, Evanston, Illinois 60208, United States*

π -Conjugated polymers show great promise as lightweight, inexpensive, and earth-abundant materials for applications in organic electronics.¹ Direct C–H arylation (DAR) is a powerful tool for the synthesis of conjugated materials.² So far, DAR polymerizations (DARP) have had limited success at replacing traditional polymerization methods that employ pre-functionalized organometallic monomers (e.g., Stille, Suzuki), especially for high-performing materials. We have developed a DARP method that enables the ‘green’ synthesis of a range of high performance low-bandgap polymers and demonstrated that they exhibit comparable photovoltaic performance, charge transport, and film morphologies to those obtained via Stille polymerization.



The optimized DARP affords polymers in excellent >90% yields with high molecular weights, without any significant polymerization defects, and with photovoltaic performances exceeding 8%.³ Full synthetic, mechanistic, and materials characterization details will be discussed.

References

- Guo X., Facchetti A., Marks T. J. *Chem. Rev.* 2014, **114**, 8943.
- Marrocchi A., Facchetti A., Lanari D., Petruccia C., Vaccaro L. *Energy Environ. Sci.* 2016, **9**, 763.
- Okamoto K., Zhang J., Housekeeper J. B., Marder S.R., Luscombe C.K. *Macromolecules* 2013, **46**, 8059.

VIBRATIONAL SIGNATURE OF PROTON IN HYDROGEN BOND NETWORK

Kuo Jer-Lai

Institute of Atomic and Molecular Science, Academia Sinica, Taipei, Taiwan

Structure of hydrate proton is typically classified into Eigen (H_3O^+) and Zundel (H_5O_2^+) forms. While this is a textbook knowledge, it remains very challenging to keep track of their vibrational signatures. Gas-phase ionic spectra collected over the last two decades have provided plenty of experimental vibrational spectra that allow us to examine the vibrational motion of proton in H-bonded cations. In this talk, we will present our recent systematic theoretical studies on a range of Zundel form of H-bonded cation ranging from H_4O_2^+ , $\text{H}^+(\text{MeOH})_2$, $\text{H}^+(\text{EtOH})_2$ to $\text{H}^+(\text{Me}_2\text{O})_2$. Our theoretical studies engage *ab initio* treatment on a selected set of quantum degrees of freedom and treat their vibrational anharmonicity/coupling explicitly. We will also access the performance of a few approximate treatments on vibrational coupling/anharmonicity using these molecular systems.

References

1. Jake A. Tan and Jer-Lai Kuo, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 11320 (2015)
2. J-W Li, M. Morita, K. Takahashi, and J-L Kuo, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 10887 (2015)
3. R-J Lin, Q-C Nguyen, Y-S Ong, K. Takahashi and J-L Kuo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 19162 (2015)

INHIBITION OF ORGANIC SALT ON HYDROGEN EVOLUTION ON ZN FILM IN $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ ELECTROLYTE

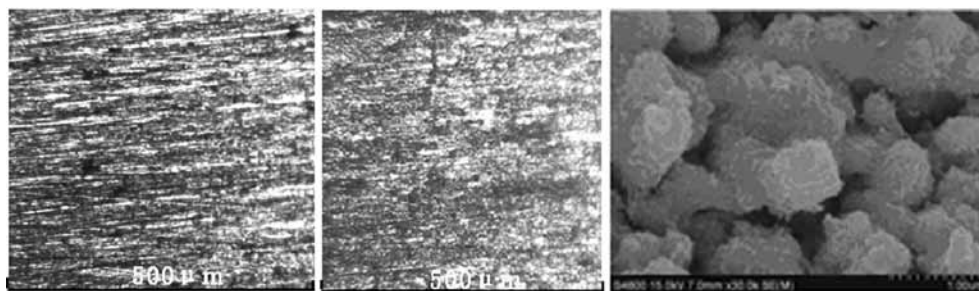
Li Y., Hu Z., Kan J.

*School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, China,
225002, Yangzhou, e-mail: jqkan@yzu.edu.cn*

Zinc is an important metal with numerous industrial applications and is mainly used for the corrosion protection of steel, Zn-air battery and Zn-Mn battery. Due to these applications and economic importance of zinc metal, its protection against the hydrogen evolution reaction has attracted much attention.¹

Zinc is highly susceptible to attack by H^+ . The use of inhibitors is one of the most practical methods for protection against hydrogen evolution reaction, especially in the $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ electrolyte. Most of the well known H^+ inhibitors are organic compounds containing N, O and S atoms, which decreases the hydrogen evolution rate by increasing the hydrogen overpotential on the Zn metal.²⁻⁴

The followed figures show the surface morphologies of the Zn sheets before and after immersed in the electrolyte of 0.2 M ZnCl_2 , 0.5 M NH_4Cl , 0.2M Na_2A and 0.3M Na_3B for 30 days and electrochemical-deposition. It was seen from the figures that the surface morphologies of the Zn sheets hardly changed before and after immersed in the electrolyte. This indicates the hydrogen evolution reaction rate is very slow. It was also seen from the figures that the dendrite-free Zn were successfully electrochemical-deposited from the new electrolyte.



References

1. Ali A.I., Megahed H.E., El-Etre M.A., Ismail M.N. *J. Mat. Environ. Sci.*, 2014, **5**, 923.
2. Odoemelam S.A., Ogoko E.C., Ita B.I., Eddy N.O. *Port. Electrochim. Acta*, 2009, **27**, 57.
3. Branzoi V., Pruna A., Branzoi F. *Rev. Chim.* 2008, **59**, 540.
4. Boiadjeva T., Monev M., Tomandi A., Kronberger H., Fafilek G. *J. Solid State Electrochem.* 2009, **13**, 671.

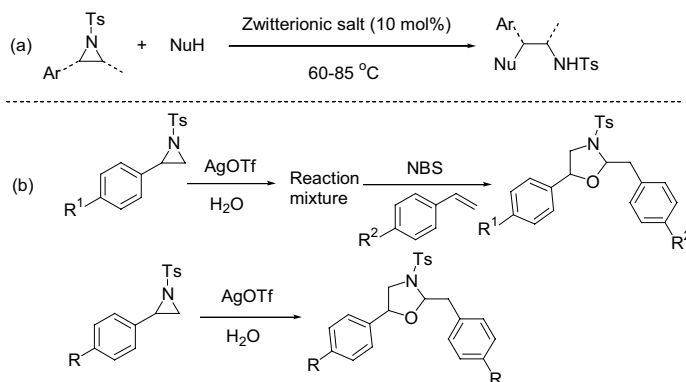
REGIOSELECTIVE RING-OPENING OF AZIRIDINES FOLLOWED BY SYNTHESIS OF OXAZOLIDINES

Majee A.

Department of Chemistry, Visva-Bharati (A Central University), Santiniketan-731235, India,
e-mail: adinath.majee@visva-bharati.ac.in

Aziridines are also highly versatile intermediates in organic synthesis due to their easy access and their susceptibility to ring-opening by facile C-N bond cleavage.¹ These ring opening products are 1,2-bifunctional compounds like diamines, aminols, amino ether, melatonin and α -amino-acid like tryptophan derivatives. In this lecture, it will be discussed our findings as an efficient and facile regioselective ring-opening of aziridines by various nucleophiles under mild and solvent-free conditions using zwitterionic-type salt (Scheme 1a).²

Oxazolidines containing heterocycles show many pharmacological activities.³ Usually, 1,3-oxazolidines are synthesized by the condensation of 1,2-amino alcohols with carbonyl compounds.⁴ Herein, we report the one pot nucleophilic ring opening of *N*-Ts-aziridines by water to the corresponding ring opening product (*N*-Ts-phenylalaninol) followed by its addition to the double bond to get the 5-membered oxazolidine derivatives by geminal functionalization of alkene by non-Walker process (Scheme 1b).⁵



Scheme 1 Regioselective ring-opening of aziridines and synthesis of oxazolidines

References

1. Coleman R.S., Chen W. *Org. Lett.* 2001, **3**, 1141.
2. Ghosal N.C., Santra S., Das S., Hajra A., Zyryanov G.V., Majee A. *Green Chem.* 2016, **18**, 565.
3. Scott J.D., Williams R.M. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, **124**, 2951.
4. Wolf C., Xu H. *Chem. Commun.* 2011, **47**, 3339.
5. Communicated.

A. Majee acknowledges the financial support from BRNS-DAE, ref. 37(2)/14/35/2014-BRNS/563, June 10, 2014.

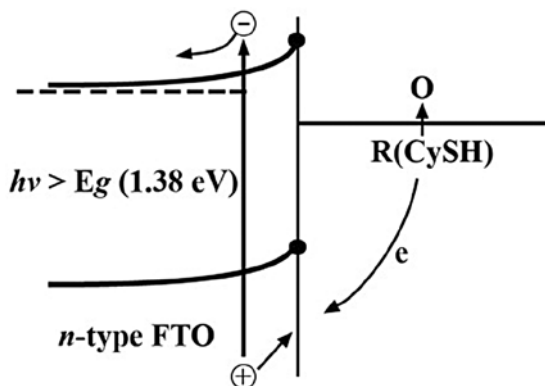
PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF BARE FLUORINE DOPED TIN OXIDE AND ITS ELECTROCATALYSIS AND PHOTOELECTROCATALYSIS TOWARD CYSTEINE OXIDATION

Mu S., Shi Q.

College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Jiangsu Province, Yangzhou 225002, P.R. China, e-mail:slmu@yzu.edu.cn

The fluorine doped tin oxide (FTO) transparent glass shows high visible transmission and does not dissolve in strong acids, bases or organic solvents.¹ Thus, FTO is used for the fabrication of solar cells and electrochemical sensors.^{2,3}

We first revealed that the bare FTO electrode under the cathodic polymerization over -0.7 V (vs. SCE) shows very sensitive to the irradiating light in a wide wavelength region 850-400 nm in the aqueous solution free of redox couple and its band gap of energy of E_g is determined to be 1.38 eV (900 nm) via the photoelectrochemical method.



The cyclic voltammograms of FTO in the 0.30 M Na_2SO_4 aqueous solution of pH 5-11 show a reduction peak around -0.62 V, which is indicative of n-type semiconductor because of FTO reduction by strongly cathodic polarization. The bare FTO can effectively catalyze electrochemically L-cysteine (CySH) oxidation and especially shows the photocatalytic ability toward CySH oxidation due to the fact that FTO is an n-type semiconductor. The bare FTO electrode can be used to determine CySH and recognize CySH in the 20 α -amino acids found in proteins; the latter is based on its low oxidation peak potential and unique photoelectric response.

References

1. Bilgin V., Akyuz I., Ketenci E., Kose S. Atay F. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**, 6586.
2. Xu P.P., Tang Q.W., Chen H.Y., He B.L. *Electrochim. Acta*, 2014, **125**, 163.
3. Silva F.A.S., Silva M.G.A., Lima P.R., Meneghetti M.R., Kubota I.T., Goulart M.O.F. *Biosens. Bioelectron.*, 2013, **50**, 202.

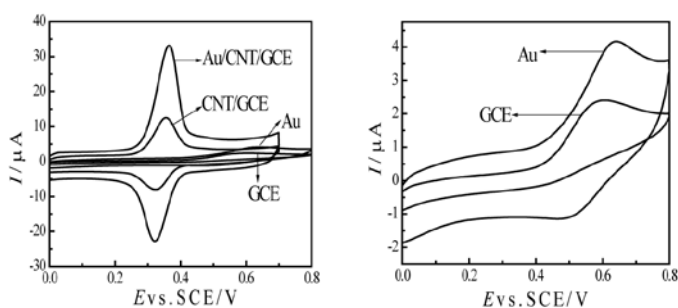
PREPARATION OF MULTI-WALL CARBON TUBES-NANOGOLD PARTICLES MODIFIED GLASSY CARBON ELECTRODE AND ITS ELECTROCATALYTIC OXIDATION TOWARD PARACETAMOL

Shi Q., Chen M., Diao G.

School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, 225002, China, e-mail: qfshi@yzu.edu.cn

Paracetamol is the most widely used antipyretic and analgetic drug.¹ Thus, it is very important to determine paracetamol in pharmaceutic preparation. Various analytic methods have been employed for determination of paracetamol,² including electrochemical methods. Among those methods, electrochemical techniques have the advantages of simplicity, high sensitivity and relatively low cost compared to other methods.³ In this case, cyclic voltammetry was used to determine paracetamol in this work.

Multi-wall carbon nanotube (CNT) modified glassy carbon electrode (CNT/GCE) was first prepared using dropping method, followed using a constant potential electrolysis of HAuCl_4 solution to prepare the Au/CNT/GCE electrode. It was used to investigate electrocatalytic oxidation of paracetamol. The oxidation peak potential of paracetamol on Au/CNT/GCE shifts toward negative potential relative to GCE or Au electrode. The oxidation peak current was proportional to the concentration of paracetamol over the range from 1.0×10^{-6} to $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ and 2.0×10^{-4} to $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. The detection limit was estimated to be $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. The Au/CNT/GCE modified electrode showed a good sensitivity, selectivity and stability. It was applied to the paracetamol tablets analysis.



References

1. Kachoosangi R.T., Wildgoose G.G., Compton R.G. *Anal. Chim. Acta* 2008, **618**, 54.
2. Chandra R., Dutt Sharma K. *Int. J. Chromatogr. Sci.* 2013, **3**, 31.
3. Chitravathi S., Munichandraiah N. *J. Electroanal. Chem.* 2016, **764**, 93.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ НИТРОКСИЛЬНЫХ И ТРИТИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В СТРУКТУРНОЙ БИОЛОГИИ

**Багрянская Е.Г.,^а Кирилюк И.А.,^а Крумкачева О.А.,^б Кужелев А.А.,^а Тормышев В.М.,^а
Федин М.В.,^б Карпова Г.Г.^с**

^аНовосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН,
630090, Новосибирск, проспект Лаврентьева, 9, email: egbagryanskaya@nioch.nsc.ru

^бМеждународный томографический центр СО РАН,
630090, Новосибирск, Институтская, 3а

^сИнститут химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 8

Метод адресного введения спиновой метки с последующим исследованием с помощью ЭПР, широко применяется для исследования строения и функций сложных биологических молекул¹. Достигнутый в последние годы прогресс в химии спиновых меток, методах молекулярной биологии и технологиях импульсного ЭПР открывает новые возможности для исследования молекулярных механизмов функционирования живых систем.

В докладе рассмотрены современные достижения в синтезе и спиновых меток на основе нитроксильных и тритильных радикалов, а также в их адресном введении в биополимеры и применениях их для исследования структуры биополимеров и их комплексов. Будут рассмотрены методы адресного введения спиновых меток в РНК и их комплексах, измерения расстояний с использованием тритильных радикалов в ДНК дуплексах при физиологически важных температурах на примерах работ с участием авторов. Одно из важных требований к спиновым меткам является их стабильность в биологических средах. Нами показано, что наиболее перспективными являются пирроллиновые и пирролидиновые стерически-затрудненные радикалы, позволяющие также проводить измерения расстояний при комнатных температурах.

Литература

1. Bagryanskaya E.G., Krumkacheva O.A., et al. Methods in Enzymology 2015, 563, 36.
2. Kirilyuk I.I., et al. J. Org. Chem. 2012, 77, 8016.
3. Kirilyuk I.A., et al. J. Org.Chem. 2015, 80, 9118.
4. Shevelev G., et al. J.Phys. Chem.B. 2015, 119, 13641.
5. Kuzhelev A., et al. J.Phys.Chem.B, 2015, 119, 13630
6. Babaylova E., et al. Org. Biomol. Chem., 2014, 12, 3129.
7. Babaylova E., et al. NAR, 2016, accepted, in press.
8. Malygin A., et al. Biophysical Journal, 2015, 109(12), 2637.
9. Shevelev G.Yu., et al. J.Amer.Chem.Soc., 2014, 136, 9874.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 14-14-00922.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСТВОРОВ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ЕГО ОПИСАНИЕ В РАМКАХ ТЕОРИИ КАПИЛЛЯРНОСТИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Байдаков В.Г., Каверин А.М., Хотиненкова М.Н., Гришина К.А.

*Институт теплофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Амундсена, 107а,
e-mail: baidakov@itp.uran.ru*

Поверхностное натяжение в существенной мере определяет процессы зарождения новой фазы, флотации, адсорбции и др. Нами в интервале температур от температуры плавления до близких к критической и давлений до 4 МПа дифференциальным методом капиллярного поднятия измерено поверхностное натяжение растворов с полной растворимостью компонентов ($\text{CH}_4\text{--N}_2$, $\text{CH}_4\text{--C}_2\text{H}_6$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{--N}_2$), газонасыщенных жидкостей ($\text{CH}_4\text{--He}$, $\text{CH}_4\text{--N}_2$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{--N}_2$), а также чистых веществ (nC_4H_{10} , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$). Полученные данные, как функции температуры, давления и концентрации, описаны аналитическими зависимостями. Рассчитаны поверхностная энтропия, поверхностная энергия и адсорбция. Обсуждаются температурная и концентрационная зависимости поверхностного натяжения раствора вблизи критической точки.

На основе проведенных ранее исследований термодинамических свойств¹ и поверхностного натяжения² чистых веществ в рамках одножидкостной модели раствора и теории капиллярности Ван-дер-Ваальса построен функционал неоднородной двухфазной системы жидкость–газ с плоской межфазной границей. Минимизацией полученного функционала определены распределения парциальных плотностей компонент раствора, положение разделяющих поверхностей в переходном слое, поверхностное натяжение, адсорбция. Отмечено хорошее согласие данных по поверхностному натяжению с результатами экспериментальных исследований. Рассматриваются возможности описания свойств межфазной границы в моделях идеального и регулярного раствора. Предложен способ обобщения данных по поверхностному натяжению простых растворов в рамках теории термодинамического подобия.

Литература

1. Baidakov V.G. Sov. Tech. Rev. B. Therm. Phys., 1994, 5, 1.
2. Байдаков В.Г. Межфазная граница простых классических и квантовых жидкостей. – Екатеринбург: УИФ «Наука», 1994. – 374с.

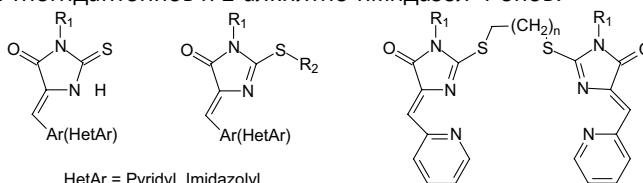
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-08-03399, и Комплексной программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект 15-1-2-6.

ТИОГИДАНТОИНЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ: ОТ СИНТЕЗА К ПРИМЕНЕНИЮ В КАТАЛИЗЕ И МЕДИЦИНЕ

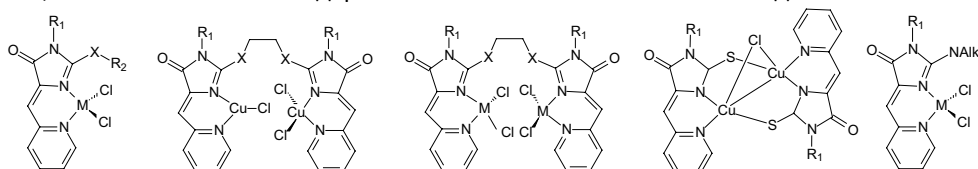
Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Зык Н.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва,
Ленинские Горы, 1/3, e-mail: bel@org.chem.msu.ru

В докладе представлены данные по синтезу новых 5-арилиден- и 5-гетарилиден-замещенных 2-тиогидантоинов и 2-алкилтио-имидазол-4-онов:

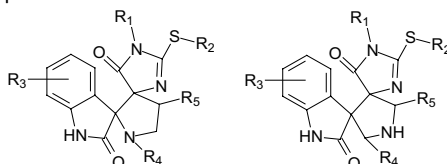


, а также их моно- и биядерных металлических комплексов с медью и кобальтом:



X = S, Se; M = Cu, Co

и диспиропроизводных:



Показана способность координационных соединений меди и кобальта с лигандами данного структурного типа катализировать реакции окисления фосфинов с образованием фосфиноксидов и алкенов с образованием эпоксидов под действием иодозобензола, кислорода воздуха или закиси азота. Последний процесс представляет собой биомиметическую реакцию, моделирующую действие природных N_2O -редуктаз. Установлено, что координационные соединения на основе 2-тиогидантоинов и 2-алкилтио-имидазол-4-онов, а также их диспиропроизводных обладают выраженной цитотоксичностью на различных раковых клеточных линиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-09-00921.

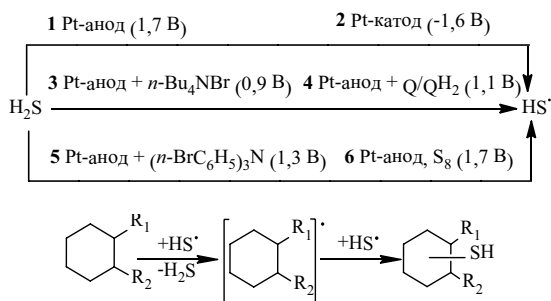
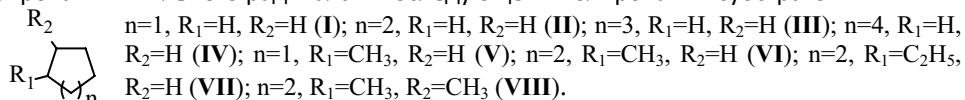
РЕДОКС-АКТИВАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА В РЕАКЦИИ ТИОЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОАЛКАНОВ

Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Седики Д.Б., Швецова А.В.

*Астраханский государственный технический университет,
414056, Астрахань, Татищева, 16, e-mail: berberova@astu.org*

Циклоалкантиолы являются основой для создания иммуномодуляторов, антисептиков, противовоспалительных, сахароснижающих, спотворных и противоопухолевых лекарственных препаратов. Примеры тиолирования циклоалканов C_5 - C_8 с участием H_2S в мягких условиях отсутствуют. Как правило, функционализацию циклоалканов проводят путем активации С-Н связи различными способами. В то же время, ранее нами был разработан эффективный способ редокс-активации H_2S , позволяющий получать продукты тиолирования (гетеро-)ароматических соединений и олефинов при комнатной температуре¹.

В работе рассмотрены прямые и косвенные способы редокс-активации H_2S (**1-6**) в реакциях с циклоалканами C_5 - C_8 и их алкилпроизводными (**I-VIII**), основанные на генерировании тиильного радикала и последующем тиолировании субстратов:



Выход циклоалкантиолов (14,8-43,2%) зависит от способа редокс-активации H_2S (**1-6**), размера цикла соединений (**I-VIII**), строения и числа алкильных заместителей в молекуле субстрата.

Литература

1. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Охлобыстин А.О. Вовлечение сероводорода, тиолов и полисульфатов в синтез органических соединений серы. Монография, Ростов-на-Дону: ЮНЦ РАН, 2009. – 256 с.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 14-13-00967.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ СТАБИЛЬНОСТИ АТОМНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ, ВАРИАЦИИ СОСТАВОВ И НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В СТРУКТУРАХ СЛОЖНЫХ СУЛЬФИДОВ

Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, проспект Лаврентьева, 3, e-mail: borisov@niic.nsc.ru*

Кристаллическое состояние, как наиболее стабильное из конденсированных состояний вещества, обусловлено силами химических взаимодействий, определяющих ближний порядок в атомных конфигурациях, и силами, устанавливающими дальний порядок, эффект действия которых измеряется теплотой кристаллизации. Механизм действия этих сил изучается методом кристаллографического анализа, разработанного на основе механико-волновой концепции кристаллического состояния¹.

Анализ представительного набора кристаллических структур природных и синтетических сульфидов показал, что в процессе кристаллизации различные группы атомов (наиболее часто катионы и анионы) упорядочены индивидуальными псевдотрасляционными подрешетками с трансляциями, близкими к кратчайшим межатомным контактам. Вариации катионного состава в сульфидах относительно слабо влияют на размеры катионных и анионных подрешеток, которые представляют собой своеобразные стабильные «скелеты». В природных ассоциациях минералов отдельные катионные позиции «скелетной» подрешетки могут заполняться статистически двумя, тремя и более сортами атомов, как это показывают современные прецизионные структурные работы². Стабильность кристаллических структур обеспечивается также симметрией, что подтверждается значительным числом структур сульфидов с зеркальной плоскостью симметрии, перпендикулярной к короткой трансляции ($\sim 4 \text{ \AA}$), а также наличием микродвойникования, сокращающего число степеней свободы структуры. Продемонстрированный на структурах сульфидов метод кристаллографического анализа успешно применяется к структурам других соединений, объясняя особенности их строения и симметрию¹.

Литература

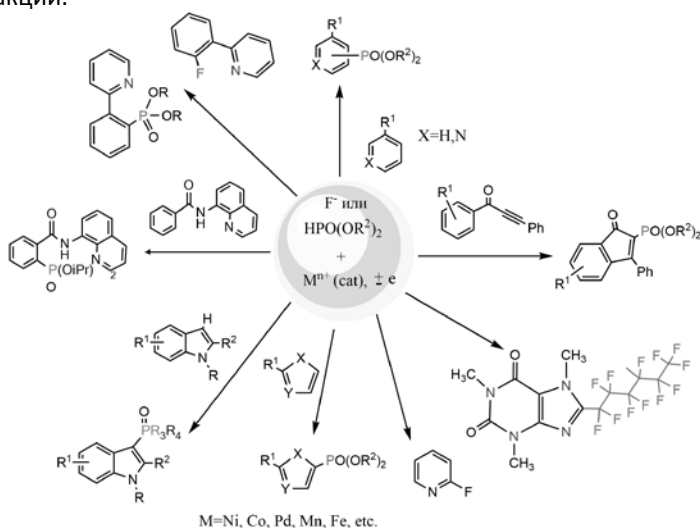
1. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. *Успехи химии*, 2015, **84**, 393.
2. Topa D., Makovicky E., Ilinca G., Dittrich H. *Can. Min.*, 2012, **50**, 295.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ С-Н СВЯЗЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ МЕТАЛЛАМИ

Будникова Ю.Г.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,
420088, Казань, акад. Арбузова, 8, e-mail: yulia@iopc.ru*

Новые методы, которые позволяют вводить фтор- или фосфорсодержащие синтоны в молекулу на поздней стадии синтеза, крайне необходимы. Реакции сочетания, катализируемые металлами и их комплексами, значительно облегчают получение фтор- или фосфорорганических соединений, однако их сравнительно немного. Мы предлагаем одностадийный каталитический метод введения фтор- и фосфорсодержащих функциональных групп в различные соединения с $C(sp^2)$ -H связями, индуцированного электрохимическим восстановлением или окислением металлокомплексов в мягких условиях. Каталитически активная форма металла регенерируется на электроде без специально добавленных восстановителей (или окислителей). Целью исследований является разработка способа функционализации как простых аренов, так и более сложных субстратов (кофеин, фенилпиридин, и т.д.) при использовании перфторалкилидидов, R_F -карбоновых кислот и диалкилфосфитов в качестве R_F - и P-прекурсоров, а также доступных и нетоксичных соединений железа, серебра и других металлов в качестве катализаторов. Показаны возможности и преимущества направленного металл-индуцированного ароматического C-H-фторалкилирования, фосфорилирования и других реакций.



Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 14-23-00016.

ХИМИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЛОГИЧЕСКИХ ВЕНТИЛЕЙ – НОВАЯ НАУКА XXI ВЕКА

Будыка М.Ф.

*Институт проблем химической физики, РАН,
142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1, e-mail: budyka@icp.ac.ru*

На стыке 20-21 веков возникла новая наука – химия молекулярных логических вентилях (МЛВ). Появление этой науки закономерно и актуально в наш век информационных технологий (ИТ). Дальнейшее развитие ИТ невозможно в рамках старой парадигмы полупроводниковых элементов, т.к. неизбежно упирается в физический и технологический пределы. Новая парадигма – это переход к МЛВ, которые отличаются небольшими размерами, быстродействием, полифункциональностью, многообразием входных и выходных сигналов. Функционирование МЛВ основано на химических реакциях. Иерархически организованная молекулярная система, в которой обработка информации происходит путем последовательно-параллельных реакций в ансамбле МЛВ, представляет собой "химический компьютер", разработка таких систем – одно из направлений химии МЛВ. Другое направление – разработка "умных" сенсоров типа "лаборатория-в-молекуле" и основанных на них средств медицинской диагностики и целенаправленной доставки лекарств.

В докладе будут рассмотрены общие блок-схемы и механизмы функционирования МЛВ, алгоритм дизайна МЛВ исходя из структуры соединения и проявляемых им свойств. Даны критерии, которым должна удовлетворять молекулярная система для функционирования в качестве МЛВ. Приведены примеры молекулярных вентилях, выполняющих разнообразные логические операции, от простейших "И" ("AND"), "ИЛИ" ("OR"), исключающего "ИЛИ" ("XOR"), запрета ("INHIBIT") и т.д., до более сложных функций полусумматора и полувычитателя, основанных на обратимых химических реакциях.

Фундаментальной проблемой на пути развития химии МЛВ является интеграция отдельных вентилях в супрамолекулярные ансамбли – аналоги микросхем. На химическом языке это означает необходимость создания таких упорядоченных последовательностей структур, в которых продукты реакций предыдущего члена последовательности служили бы реагентами для последующего. Предпосылки для успешного решения этой проблемы имеются – именно таким способом осуществляется передача информации в живых организмах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 13-03-00636.

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЦИКЛОПРОПАНОВ

Верещагин А.Н., Элинсон М.Н.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, e-mail: vereshchagin@ioc.ac.ru*

Одним из наиболее интенсивно развивающихся в последние годы направлений органического электросинтеза является не прямое электрохимическое окисление или восстановление с использованием медиаторов^{1,2}. Это перспективное направление электроорганической химии успешно использовано в ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского для создания и развития методов электрокаталитического синтеза функционально замещенных циклопропанов³.



Методики проведения электрокаталитических реакций просты и доступны. Например, мультикомпонентная электрокаталитическая трансформация ароматических альдегидов, алкилцианоацетатов и малоновых эфиров в присутствии каталитических количеств NaBr-NaOAc в качестве двойной медиаторной системы осуществлена в простом химическом стакане и стереоселективно приводит к образованию триэфиров (2R*, 3R*)-3-арил-2-цианоциклопропан-1,1,2-трикарбоновых кислот⁴. Продукты реакции выделяются простым фильтрованием. Процесс легко масштабируется до десятков граммов и может быть осуществлен на крупных электрохимических установках.

Литература

1. Огибин Ю.Н., Элинсон М.Н., Никишин Г.И. *Успехи химии*, 2009, **78**, 99.
2. Francke R., Little R.D. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 2492.
3. Элинсон М.Н., Дорофеева Е.О., Верещагин А.Н., Никишин Г.И. *Успехи химии*, 2015, **84**, 485.
4. Vereshchagin A.N., Elinson M.N., Egorov M.P. *RSC Adv.*, 2015, **5**, 98522.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-33-20168.

ЭФФЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА СО СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ИЗОПРОПАНОЛА В РЕАКТОРЕ ПРОТОЧНОГО ТИПА В ПРИСУТСТВИИ Al_2O_3

Волчо К.П.,^а Сивцев В.П.,^б Ильина И.В.,^а Аникеев В.И.,^б Салахутдинов Н.Ф.^а

^аНовосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 9, e-mail: volcho@nioch.nsc.ru

^бИнститут катализа им. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 5

Важной реакцией, позволяющей осуществлять восстановление различных ненасыщенных соединений, без использования взрывоопасного водорода или чувствительных к воде гидридных реагентов, является каталитический перенос водорода.¹ Мы обнаружили, что использование системы, включающей сверхкритический изопропанол, реактор проточного типа и катализатор Al_2O_3 , позволяет осуществить селективное восстановление ароматических и алифатических альдегидов² и кетонов,^{3,4} приводя к образованию соответствующих спиртов. Изопропанол, выступающий в качестве восстанавливающего агента, превращается при этом в ацетон. При повышении температуры, вторичные спирты, образующиеся при восстановлении кетонов, подвергаются дегидратации, образуя соответствующие олефины.^{3,4}

Восстановление этой системой нитробензола и его производных позволяет получать соответствующие анилины.⁵ При изучении превращений полинитроароматических соединений, в зависимости от температуры превращений, были получены продукты селективного восстановления одной, двух или трех нитрогрупп.⁶

Литература

1. Ito J., Nishiyama H. *Tetrahedron Letters* 2014, **55**, 3153.
2. Il'ina I.V., Sivcev V.P., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Anikeev V.I. *J. Supercritical Fluids* 2012, **61**, 115.
3. Sivcev V.P., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Anikeev V.I. *J. Supercritical Fluids* 2012, **70**, 35.
4. Sivcev V.P., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Anikeev V.I. *J. of Supercritical Fluids* 2013, **80**, 9.
5. Sivcev V.P., Korchagina D.V., Suslov E.V., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Anikeev V.I. *J. Supercritical Fluids* 2014, **86**, 137.
6. Sivcev V., Volcho K., Salakhutdinov N., Anikeev V. *J. Flow Chem.* 2014, **4**, 113.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-08-00210.

НОВЫЕ КОНФИГУРАЦИИ МЕМБРАННЫХ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ КАСАДОВ

Воротынцев И.В.

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
603950, Нижний Новгород, Минина, 24, e-mail: ilyavor-otyntsev@gmail.com*

Процессы мембранного газоразделения, активно развивающиеся в последние, до сих пор не получил должного широкого распространения в промышленности, по сравнению с другими мембранными процессами, такими, как микро- и ультрафильтрация, обратный осмос и другие. Однако мембранное газоразделение имеет колоссальный потенциал для интенсификации традиционных, а также создания новых совмещенных методов.

Организация процесса для решения задачи по газоразделению сводится к выбору мембраны с заданными величинами проницаемости и селективности, а также выбору мембранного модуля с определёнными значениями перепада давления на мембране и степень отбора продукта. Поэтому мультипликативное увеличение разделительного процесса за счет применения каскадных схем в организации процессов мембранного газоразделения имеет колоссальный потенциал, по аналогии с повышением эффективности ректификации относительной перегонки. Однако, в промышленности мембранные каскады используются редко.

Цель настоящей работы состояла в моделировании процесса мембранного газоразделения в мембранных каскадах нового типа, а также экспериментальной верификации на модельных смесях метана с кислыми газами и инертными газами. В качестве мембранных каскадов были рассмотрены двух- и трехступенчатые каскады, в том числе и мембранные каскады с питающим резервуаром, в которых кроме традиционных способов отбора был реализован импульсный отбор продукта из полости высокого давления мембранного модуля. Показаны зависимости эффективности от режима и величины отбора продукта, перепада давления на мембране, проведен эксергетический анализ работы каскадов в различных режимах. Предложены интервалы значений параметров максимальной эффективности работы рассмотренных новых конфигураций мембранных каскадов.

Таким образом, были предложены новые конфигурации мембранных каскадов, оценено влияние на их эффективность вклады различных параметров работы процесса в процессе очистки метана от кислых газов и концентрировании инертных газов из потока метана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук, 14.Z56.16.5415-МД.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-43-02088.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФЕРРИТОВ SrFeO_x С ДЕФИЦИТОМ КИСЛОРОДА МЕТОДОМ РЕЗОНАНСНОГО НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Галахов В.Р.^а, Кюерпер К.^б

^аИнститут физики металлов им. М.Н.Мухеева УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 18, Россия, e-mail: galakhov@ifmlrs.uran.ru

^бFachbereich Physik and Center of Physics and Chemistry of New Materials,
University of Osnabrück, D-49069 Osnabrück, Germany

Мы применили спектроскопию резонансного неупругого рассеяния рентгеновского излучения (RIXS) для исследования электронной структуры дефицитных по кислороду ферритов стронция SrFeO_x ($x=2.46$ и 2.82) с недостатком кислорода, являющихся перспективными материалами для электродов топливных ячеек и газовых сенсоров. Измерения RIXS на $L_{2,3}$ -крае поглощения железа демонстрируют трехвалентную природу Fe-ионов в $\text{SrFeO}_{2.46}$. Спектральные особенности RIXS-спектров сопоставлены с $d-d$ возбуждениями с помощью соответствующих диаграмм Танабе–Сугано. Мы нашли на основе измерения рентгеновских абсорбционных Fe $2p$ -спектров (XAS) и спектров RIXS, что возрастание содержания кислорода ведет к изменению зарядового состояния ионов железа от $3+$ к формально $4+$. Для $\text{SrFeO}_{2.82}$ трехвалентное состояние окисление ионов железа отражается в уменьшении интенсивности упругих рекомбинационных пиков и в менее выраженных особенностях неупругого рассеяния. При более высоких энергиях возбуждения, где доминирующими являются переходы в континуум, спектр рентгеновской эмиссии находится в хорошем согласии с рентгеновскими фотоэлектронными спектрами валентной полосы. Таким образом, комбинация мягких рентгеновских методов для исследования локализованных и зонных особенностей помогает получить довольно полную картину электронной структуры ферритов SrFeO_x с дефицитом кислорода.

Мы благодарим В.Л. Кожевникова и И.А. Леонидова (ИХТТ УрО РАН) за предоставление образцов SrFeO_x . Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России, тема «Электрон», 01201463326, при частичной поддержке РФФИ, проект 16-02-00577. К. Кюерпер благодарит за финансовую поддержку Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (KU2321/2-1). Измерения спектров рентгеновской эмиссии и поглощения на источнике синхротронного излучения ALS выполнены при поддержке министерства энергетики США, договор DE-AC03-76SF00098.

НОВЫЕ АЦЕТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ

Гехман А.Е., Якушев И.А., Клягина А.П., Марков А.А., Варгафтик М.Н., Столяров И.П., Черкашина Н.В., Моисеев И.И.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: gekhman@mail.ru*

При термическом разложении *транс*-Pd(Py)₂(OOCMe)₂ методом масс-спектрометрии обнаружены в газовой фазе и структурно охарактеризованы методами квантовой химии ранее не известные комплексы палладия Pd₂(OOCMe)₄⁺, Pd₂(OOCMe)₃⁺, Pd₂(OOCMe)₂⁺ и Pd₂(OOCMe)⁺.

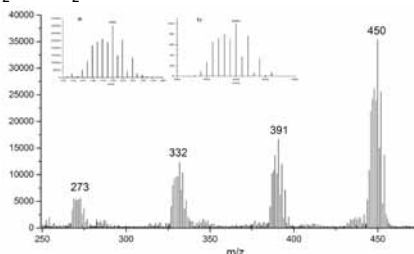


Рисунок 1. Масс-спектр продуктов термоллиза *транс*-Pd(Py)₂(OOCMe)₂.

Квантово-химический анализ показал, что удаление электрона из нейтрального комплекса Pd₂(μ-OOCMe)₄ при переходе к катиону Pd₂(μ-OOCMe)₄⁺ сопровождается укорочением межатомного расстояния Pd–Pd на 0.16 Å и образованием связи Pd–Pd порядка 0.5.

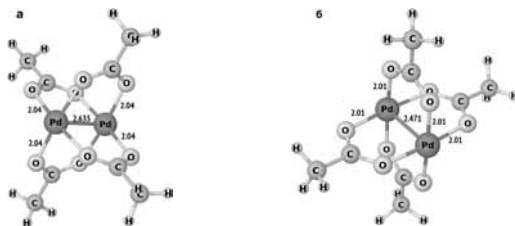


Рисунок 2. Оптимизированная геометрия молекулы [Pd₂(μ-OOCMe)₄] и катиона [Pd₂(μ-OOCMe)₄]⁺ по данным DFT расчетов.

Катион Pd₂(μ-OOCMe)₄⁺ и молекулу Pd₂(μ-OOCMe)₄ можно рассматривать как виртуальные "заготовки" для формирования известного трехъядерного комплекса Pd₃(μ-OOCMe)₆.

Литература

1. Якушев И.А., Гехман А.Е., Клягина А.П., Марков А.А., Варгафтик М.Н., Столяров И.П., Черкашина Н.В., Корнев А.Б., Моисеев И.И. // Координационная химия. 2016. Т. 42 (в печати).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-07652.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ – ПРОДУКТОВ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА С УЧАСТИЕМ 1,2,5-ХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ

Грицан Н.П.,^{а,б} Семенов Н.А.,^{б,в} Пушкарёвский Н.А.,^{б,г} Конченко С.Н.,^{б,г} Зибарев А.В.^{б,в}

^аИнститут химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
630090, Новосибирск, Институтская, 3, e-mail: gritsan@kinetics.nsc.ru

^бНовосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Пирогова, 2

^вНовосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 9

^гИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090 Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 3

1,2,5-Халькогенадиазолы (халькоген: S, Se, Te) и их аннелированные производные представляют значительный интерес для химии и наук о материалах. Их отличительная особенность – положительное сродство к электрону (СЭ), в ряде случаев сравнимое с СЭ ТСНЕ.¹ Возможен как полный, так и частичный перенос электрона от его доноров (D) к 1,2,5-халькогенадиазолам как акцепторам (A). При полном переносе синтезированы анион-радикалы 1,2,5-халькогенадиазолов, выделенные в виде термически стабильных гомо- и гетероспиновых солей, магнитные свойства которых детально исследованы.^{2,3} При частичном переносе в зависимости от зарядового состояния D (анион или нейтральная молекула) получены анионные^{4,5} или нейтральные^{6,7} комплексы с переносом заряда (КПЗ). Электронная структура, спектроскопия и термодинамика образования КПЗ исследованы экспериментально и теоретически, используя методы квантовой химии.⁴⁻⁷

Литература

1. Lonchakov A.V., Rakitin O.A., Gritsan N.P., Zibarev A.V. *Molecules* 2013, 18, 9850.
2. Грицан Н.П., Зибарев А.В. *Известия АН. Серия химическая*, 2011, 2091.
3. Pushkarevsky N.A., Semenov N.A., Dmitriev A.A. et al. *Inorg. Chem.* 2015, 54, 7007.
4. Семенов Н.А., Лончаков А.В., Грицан Н.П., Зибарев А.В. *Известия АН. Серия химическая* 2015, 499.
5. Semenov N.A., Lonchakov A.V. et al. *Organometallics* 2014, 33, 4302.
6. Pushkarevsky N.A., Lonchakov A.V. et al. *Synthetic Metals* 2012, 162, 2267.
7. Bashirov D.A., Sukhikh T.S., Kuratieva N.V. et al. *RSC Advances* 2014, 4, 28309.

ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛАКАРБОРАНОВ В СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

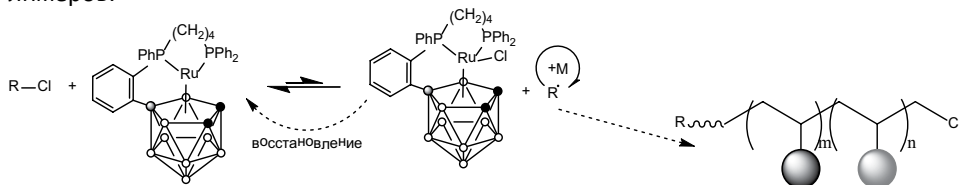
**Гришин И.Д.,^а Агафонова К.С.,^а Грушин П.Н.,^а Киселева Н.Е.,^а Чижевский И.Т.,^б
Гришин Д.Ф.^а**

^аНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23/5

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, Москва, Вавилова, 28, e-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

Разработка методик получения новых полимерных материалов с заранее заданным строением и свойствами является важной задачей современной науки о полимерах. От ее решения зависит эффективное развитие таких стратегически важных областей промышленности как машиностроение, электроника, биомедицинские технологии и многие другие. В настоящее время одним из наиболее эффективных инструментов направленного синтеза полимеров является контролируемая радикальная полимеризации с участием металлокомплексов.

Нами для проведения полимеризации широкого круга мономеров в режиме «живых» цепей, а также для синтеза сополимеров на их основе предложены каталитические системы на основе карборановых комплексов рутения. Показано, что изменение лигандного окружения центрального атома металла и природы активатора оказывает существенное влияние на параметры протекания процесса и свойства получаемых полимеров.



Достоинством предложенных каталитических систем является возможность использования катализатора в предельно низких концентрациях, а также его регенерация после завершения процесса и последующее использование. С использованием предложенных катализаторов были получены функциональные полимеры, потенциально применимые в качестве основы фоторезистивных композиций для микролитографии. Другим важным применением разработанных систем является синтез комплексных присадок для экологически чистых дизельных топлив с низким и ультранизким содержанием серы.

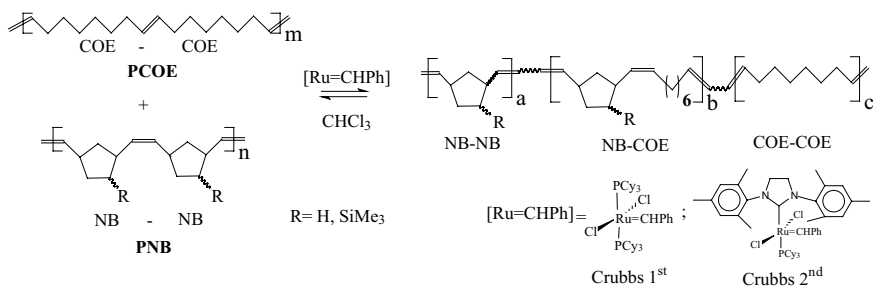
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00064 и 15-33-20640.

ПОЛИМЕРНЫЙ КРОСС-МЕТАТЕЗИС – НОВЫЙ ТИП РЕАКЦИИ МЕЖЦЕПНОГО ОБМЕНА

Денисова Ю.И., Грингольц М.Л., Кренцель Л.Б., Шандрюк Г.А., Литманович А.Д.,
Финкельштейн Е.Ш., Кудрявцев Я.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: yar@ips.ac.ru

С открытием металлокарбеновых инициаторов реакция метатезиса ненасыщенных соединений превратилась в высокоэффективный инструмент органической и полимерной химии. Однако кросс-метатезис между макромолекулами, или полимерный метатезис, до последнего времени оставался практически неизученным. Вместе с тем, реакция, в ходе которой происходит обмен участками различных макромолекул, представляет собой простой метод синтеза мультиметаллоблок-сополимеров из смеси гомополимеров. Нами изучен кросс-метатезис пары промышленных полимеров полинорборнен (PNB) – полиоктенамер (PCOE) под действием катализатора Граббса I или II поколения, сополимер которых трудно получить метатезисной полимеризацией из-за существенно разной реакционной способности мономеров. Показано, что такой сополимер образуется в ходе кросс-метатезиса, а его степень блочности можно регулировать за счет времени реакции, количества катализатора и состава исходной смеси¹. Проведено детальное кинетическое исследование с ЯМР-мониторингом активных центров реакции, в ходе которого получены данные о сравнительной активности образующихся Ru-карбеновых комплексов и последовательности протекающих превращений².



Продемонстрированы возможности синтеза сополимеров в режиме one-pot из мономеров, а также на основе кремнийзамещенного норборнена. Обсуждаются перспективы практического использования реакции.

Литература

1. Gringolts M.L., Denisova Yu.I., Shandryuk G.A., et al *RSC Adv.* 2015, **5**, 316.
2. Denisova Yu.I., Gringolts M.L., et al. *Beilstein J. Org. Chem.* 2015, **11**, 1796.

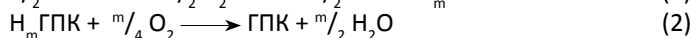
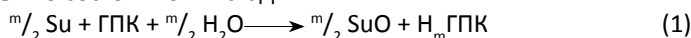
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-00665.

ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ – ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КИСЛОРОДОМ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Жижина Е.Г., Гогин Л.Л., Родикова Ю.А., Пай З.П.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 5, e-mail: zhizh@catalysis.ru*

Водные растворы Мо-V-P гетерополикислот (ГПК) являются обратимо действующими окислителями ($E \sim 1$ В). В их присутствии можно с высокой селективностью окислить кислородом органические соединения разных классов ($S=90-99\%$)¹. Такие процессы обычно состоят из 2-х стадий:



Для увеличения S и обеспечения взрывобезопасности процессы (3) эффективнее осуществлять 2-стадийно в разных реакторах¹. Стадию (1) проводят при 30–70 °С и $P_{\text{атм}}$, а стадию (2) ведут при 140–160 °С и $P_{\text{O}_2}=3-4$ атм. В суммарном процессе (3) ГПК фактически играет роль катализатора. Сумма стадий (1)+(2) – каталитический цикл реакции (3).



Физико-химические свойства растворов ГПК (E , pH , ρ , η) при проведении нестационарного каталитического процесса (3) непрерывно и обратимо изменяются. В ходе реакции (1) E раствора ГПК снижается, а pH , ρ и η возрастают². В реакции (2) E возрастает, а значения pH , ρ и η снижаются до исходных величин. Полная регенерация физико-химических свойств растворов Мо-V-P ГПК обеспечивает возможность их использования в *многоцикловых* каталитических процессах (3).

Важным является использование бифункциональных свойств растворов ГПК, способных в одном реакторе последовательно осуществлять кислотные и окислительные превращения органических молекул³.

Представлены многочисленные каталитические процессы, разработанные с использованием как растворов кеггиновских ГПК, так и модифицированных растворов Мо-V-P ГПК повышенной термостойкости.

Литература

1. Жижина Е.Г., Одяков В.Ф. Кинетика и катализ, 2008, 49(6), 814.
2. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. Applied Catalysis, A: General, 2009, 358 (2), 254.
3. Zhizhina E.G., Odyakov V.F. ChemCatChem, 2012, 4, 1405.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН и ФАНО России, проект V.44.2.8.

СИНТЕЗ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

Злотин С.Г., Кучуров И.В., Фоменков И.В., Тартаковский В.А.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, e-mail: zlotin@ioc.ac.ru*

Обнаружено, что диоксид углерода и низшие фторуглеводороды (CHF_3 , фреон-134а) в жидком и сверхкритическом (ск) состоянии являются перспективными реакционными средами для процессов О- и N-нитрования под действием оксида азота (V) и нитроолеума (раствор N_2O_5 в HNO_3). В этих условиях одно- и полиатомные спирты, в том числе целлюлоза, образуют нитроэфиры (полинитроэфиры)¹, а N,N-диалкиламиды и производные уретана, оксамида и мочевины – вторичные нитрамины (нитраמידы) с высокими выходами². Разработан однореакторный метод синтеза первичных нитраминов на основе последовательности реакций нитрования доступных оксамидов или карбаматов и аммонолиза образующихся N-нитропроизводных в среде фреонов. Предложенные нитрующие системы значительно менее взрыво- и пожароопасны, чем известные, и не образуют трудно утилизируемых серноокислотных отходов (зеленая химия). В прикладном плане они могут составить принципиально новую технологическую платформу получения практически важных нитросоединений, используемых как компоненты энергоемких составов.

Разработан новый перспективный подход к асимметрическому каталитическому синтезу С-нитросоединений. В присутствии бифункциональных хиральных третичных аминов, С-, Р- и N-нуклеофилы энантиоселективно (до 99% ee) присоединяются к α -нитроалкенам в среде суб- и ск-флюидов, давая прекурсоры наиболее активных энантиомеров лекарств, используемых для лечения социально значимых заболеваний^{3,4}.

Литература

1. Кучуров И.В., Фоменков И.В., Гуськов А.А., Злотин С.Г. *Патент 2523472 РФ*, 2014.
2. Zharkov M.N., Kuchurov I.V., Fomenkov I.V., Zlotin S.G., Tartakovsky V.A. *Mendeleev Commun.*, 2015, **25**, 15.
3. Kuchurov I.V., Nigmatov A.G., Kryuchkova E.V., Kostenko A.A., Kucherenko A.S., Zlotin S.G., *Green Chem.*, 2014, **16**, 1521.
4. Filatova E.V., Turova O.V., Kuchurov I.V., Kostenko A.A., Nigmatov A.G., Zlotin S.G. *J. Supercrit. Fluids*, 2016, **109**, 35.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-50-00126, и РФФИ, проект 13-03-12223.

ПРОГРЕСС ХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ

Злотский С.С., Михайлова Н.Н., Раскильдина Г.З.

*Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, Уфа, Космонавтов, 1, e-mail: nocturne@mail.ru*

Циклоацетальный фрагмент широко распространен в структуре молекул природных и синтетических полимеров, антиоксидантов, комплексообразователей и других реактивов и реагентов¹.

Мы разработали улучшенные регио- и стереоселективные способы получения галоидалкил-, оксиалкил-, аминоалкил-1,3-диоксациклоалканов из доступных продуктов нефтехимии – олефинов, диенов, α - и β -окисей, полиолов и др.

Разработаны методы селективной функционализации кратных С-С связей в алкенил-1,3-диоксацикланах без разрушения гетероцикла. Это позволило с высоким выходом синтезировать соответствующие гетероциклические альдегиды, кетоны, кислоты и их производные. Галоидалкил-1,3-диоксациклоалканы были успешно вовлечены в реакции *O*-, *N*-, *S*-, *C*-алкилирования, в результате были получены соответствующие полифункциональные циклические ацетали, в ряде случаев представляющие значительный интерес в качестве биологически активных соединений. Среди них замещенные урацилы, 1,3,5-сим-триазины и другие гетероциклы с фармакоформными группами.

В реакциях циклических ацеталей с карбенами различного строения были получены продукты внедрения по *C-H* и *C-O* связям. Эти методы легли в основу синтеза макроциклов с алкоксикарбонильными заместителями в боковой цепи².

В результате гомолитического разрыва наиболее слабых *C-H* связей 1,3-диоксациклоалканов образуются диалкоксиалкильные радикалы активно участвующие в реакциях присоединения по кратным связям и отрыва атомов галогенов. Этот подход был нами использован для олиго- и теломеризации низших олефинов циклическими ацеталами, а также для селективного получения соответствующих эфиров галоидгидринов.

Литература

1. Богомазова А.А., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. Современная химия циклических ацеталей: - Saarbrücken, Germany, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. - 87с.
2. Султанова Р.М., Ханова М.Д., Злотский С.С. Химия гетероциклических соединений, 2015, 51 (9), С. 775.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 15-13-10034.

НЕКАТАЛИЗИРУЕМЫЙ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ СИНТЕЗ БЕНЗОКОНДЕНСИРОВАННЫХ АЗА-ГЕТЕРОЦИКЛОВ И ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ АРЕНОВ С УЧАСТИЕМ АРИНОВ

**Зырянов Г.В.,^{а,б} Копчук Д.С.,^{а,б} Ковалев И.С.,^а Хасанов А.Ф.,^а Чарушин В.Н.,^{а,б}
Чупахин О.Н.^{а,б}**

^аУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

^бИнститут органического синтеза УрО РАН,

620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: chupakhin@ios.uran.ru

В последние десятилетия в органическом синтезе и химии материалов все более широкое развитие получает концепция так называемой «зеленой химии».¹ Данная концепция подразумевает использование для получения целевых продуктов процессов и реакций, протекающих в условиях атомной экономии и эффективности: в отсутствие растворителя, в отсутствие или с минимальным использованием катализатора, идущих с минимальным образованием отходов и побочных продуктов. Прежде всего, к данной группе процессов можно отнести реакции прямого некатализируемого замещения атома водорода с промежуточным образованием соответствующих сигма-аддуктов,² а также другую группу реакций, протекающих через предварительную стадию элиминирования атома водорода (или другой функциональной группы) с образованием ариновых интермедиатов. В силу высокой реакционноспособности последние способны реагировать с широким кругом реагентов с образованием продуктов замещения (присоединения по формальной тройной связи), неариновых трансформаций, продуктов циклоприсоединения (Дильса-Альдера и других). Данный доклад посвящен описанию наиболее значимых результатов в данной области, полученных нашим коллективом.

Литература

1. Cernansky R., Nature, 2015, 519 (7543): 379.
2. Chupakhin O.N., Charushin V.N., van der Plas H.C., Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen" Academic Press. 1994, 376 pp.

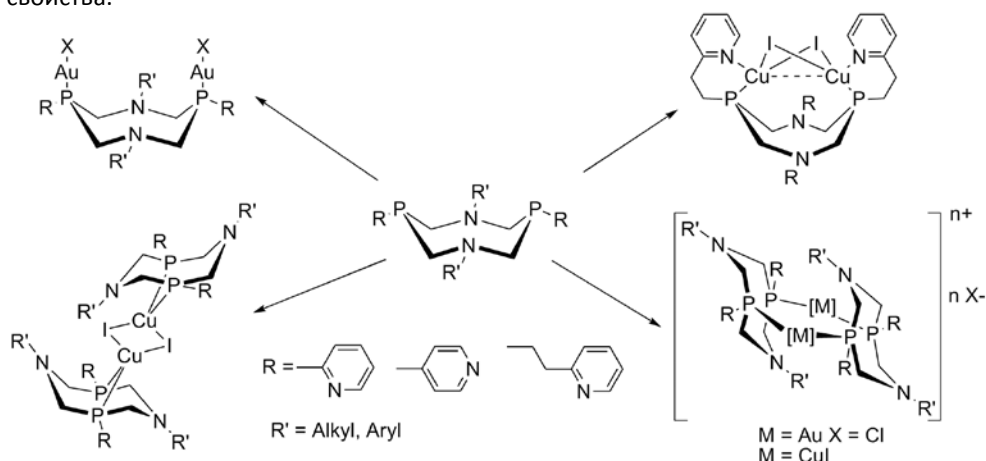
Данная работа была поддержана РНФ, гранты 15-13-10033, 16-43-02020.

ПОДЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ФОСФИНОАМИОПИРИДИНАМИ

Карасик А.А., Мусина Э.И., Булуева А.С., Стрельник И.Д., Синяшин О.Г.

*Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Россия,
Казань, Арбузова 8, e-mail: karasik@iopc.ru*

Циклические аминометилфосфины представляют собой полиидентатные лиганды в которых донорные атомы встроены в циклическую систему. Недавно нами были разработаны методы получения гетероциклов этого типа с экзоциклическими пиридиновыми группами в заместителях при атомах фосфора.^{1,2} В настоящем исследовании представлены полиядерные комплексы металлов подгруппы меди сформированные на платформе новых циклических фосфиноаминопиридинов их люминесцентные свойства.



В синтезированные комплексы демонстрируют твердофазную люминесценцию в зеленой области. Более того золотые комплексы обладают выраженным вапохромизмом. Полоса эмиссии смещается в красную область после контакта с некоторыми растворителями.

Литература

1. Musina E.I., Khrizanforova V.V., Strel'nik I.D., et al O.G. Chem. Eur. J., 2014, 20, 3169
2. Khrizanforova V.V., Musina E.I., Khrizanforov M.N., et al J. Organomet. Chem. 2015, 789-790, 14.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда, грант 15-13-30031.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК МАТЕРИАЛОВ ФАЗОВОЙ ПАМЯТИ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Козюхин С.А.,^{а,б} Шерченков А.А.,^в Бабич А.В.,^в Лазаренко П.И.^в

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: sergkoz@igic.ras.ru

^бТомский государственный университет, 634050, Томск, проспект Ленина, 36

^вNational Research University of Electronic Technology,
Shokina sq., 1, Zelenograd, Moscow, 124498, Russia

Современный этап развития технологии фазовой памяти связан с использованием тонкопленочных халькогенидных полупроводников системы Ge-Sb-Te, расположенных на линии квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ ¹. По совокупности свойств (температура плавления, время фазового перехода, стабильность свойств) наиболее перспективным для изготовления ячеек фазовой памяти, управляемых электрическим импульсом, считается соединение $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Поскольку кинетика кристаллизации в данных материалах, как минимум, на порядок медленнее, чем формирование аморфного состояния, то именно процесс кристаллизации определяет достижимую скорость обработки данных в устройствах фазовой памяти. Соответственно, знание механизмов кристаллизации представляет не только фундаментальный, но и вполне практический интерес.

В данной работе предложена методика для оценки кинетических параметров кристаллизации тонких пленок материалов фазовой памяти, заключающаяся в совместном использовании безмодельных и модельных методов при анализе результатов дифференциальной сканирующей калориметрии. Для построения модели использовались экспериментальные данные по термическим свойствам, полученные на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-50 (8 различных скоростей нагрева от 5 до 90 °С/мин в потоке азота). Таким образом, с использованием данной методики был найден кинетический триплет (модель реакции, энергия активации кристаллизации и предэкспоненциальный множитель в зависимости от степени преобразования) для тонких пленок на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, который задает кинетику всего процесса кристаллизации аморфных слоев.

Литература

1. Raoux S., Wuttig M. Phase Change Materials - Springer, New York, 2009- 345 P.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, 14-03-00314.

УСПЕХИ ХИМИИ ПОЛИПНИКТИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

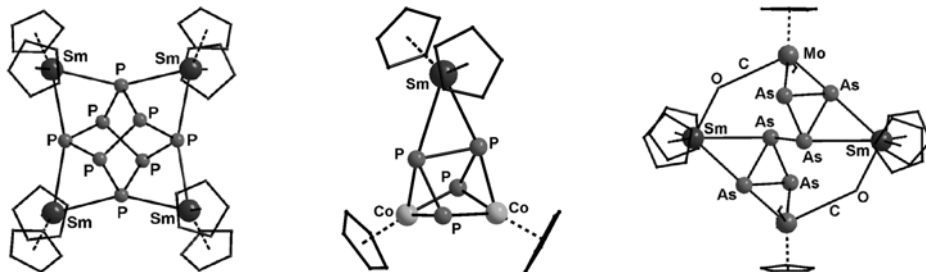
Конченко С.Н.,^a Шеер М.,^b Роески П.В.^b

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
проспект акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия,
e-mail: konch@niic.nsc.ru

^bKarlsruhe Institute of Technology, Engesserstrasse 15, 76131, Germany

^cUniversity Regensburg, Universitaetsstrasse 31, 93053, Germany

Темой доклада является обзор свежих результатов в области химии “нетрадиционных” гомо- и гетерометаллических молекулярных комплексов лантаноидов, в которых лигандами по отношению к ионам Ln являются полипниктидные или *d*-металл-полипниктидные анионы (не-которые примеры приведены ниже).



Материал доклада, в основном, базируется на результатах изучения реакций восстановления полипниктидных комплексов *d*-металлов соединениями Ln(II), полученных в ходе многолетней совместной работы авторов.¹⁻⁷

Литература

1. Arleth N., Gamer M.T., Köppe R., Konchenko S.N., Fleischmann M., Scheer M., Roesky P.W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2016, 55, 1557.
2. Arleth N., Gamer M.T., Köppe R., Pushkarevsky N.A., Konchenko S.N., Fleischmann M., Bodensteiner M., Scheer M., Roesky P.W. *Chem. Sci.* 2015, 6, 7179.
3. Nizovtsev A.S., Ivanov A.S., Boldyrev A.I., Konchenko S.N. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015, 5801.
4. Li T., Arleth N., Gamer M.T., Köppe R., Augenstein T., Dielmann F., Scheer M., Konchenko S.N., Roesky P.W. *Inorg. Chem.* 2013, 52, 14231.
5. Li T., Gamer M.T., Scheer M., Konchenko S.N., Roesky P.W. *Chem. Commun.* 2013, 49, 2183.
6. Li T., Wiecko J., Pushkarevsky N.A., Gamer M.T., Köppe R., Scheer M., Konchenko S.N., Roesky P.W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2011, 50, 9491.
7. Konchenko S.N., Pushkarevsky N.A., Gamer M.T., Köppe R., Schnöckel H., Roesky P.W. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 5740.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, DFG и LBW GmbH.

НОВЫЕ ГОРИЗОНТЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ ЯМР В КАТАЛИЗЕ ПУТЕМ ЗНАЧИТЕЛЬНОГО УСИЛЕНИЯ СИГНАЛА ЯМР

Коптюг И.В., Ковтунов К.В., Живонитко В.В.

*Международный томографический центр СО РАН,
630090, Новосибирск, Институтская, 3а, e-mail: koptug@tomo.nsc.ru*

Спектроскопия ЯМР является мощным аналитическим методом с очень широкой сферой применения в современной химии и за ее пределами. В каталитических исследованиях ЯМР может, в частности, предоставлять ценную механистическую информацию при исследованиях катализаторов и каталитических процессов. Однако низкая чувствительность методов на основе ЯМР является существенным препятствием для таких приложений, особенно при регистрации низких концентраций веществ, таких как функциональные группы и каталитические центры на поверхности, короткоживущие интермедиаты и т.д. Эти ограничения можно преодолеть за счет использования так называемых методов гиперполяризации ядер, которые могут усиливать сигналы ЯМР в 100-10000 раз. Такое повышение чувствительности способно значительно преобразить эту область науки в самое ближайшее время. Этот потенциал будет проиллюстрирован несколькими избранными примерами таких приложений.

Один из методов гиперполяризации, уникально подходящий для механистических исследований в области катализа, основан на использовании параводорода в реакциях с участием H_2 . Этот метод индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ) успешно применяется для получения механистической информации и прямой регистрации короткоживущих интермедиатов в процессах активации H_2 и гидрирования ненасыщенных субстратов в растворе. Мы распространили этот подход на гетерогенные процессы гидрирования с использованием широкого класса катализаторов, что открывает путь к созданию нового гиперчувствительного инструмента для механистических исследований в гетерогенном катализе^{1,2}. Возможные направления дальнейшего развития метода ИППЯ включают также исследование процессов активации H_2 без атомов металла фрустрированными Льюисовскими парами, применение для изучения важных каталитических процессов помимо гидрирования, МРТ визуализацию работающих модельных микрореакторов и др.

Литература

1. Kovtunov K.V., Zhivonitko V.V., Skovpin I.V., Barskiy D.A., Koptug I.V. Top. Curr. Chem. 2013, 338, 123.
2. Ananikov V.P., Khemchyan L.L., Ivanova Yu.V., et al. Russ. Chem. Rev. 2014, 83, 885.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 14-13-00445.

ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ – ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ЗОЛОТОСО- ДЕРЖАЩИХ НАНОСПЛАВОВ

Корнев С.В., Байдина И.А., Макотченко Е.В., Плюснин П.Е., Семитут Е.Ю.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 3, e-mail: korenev@niic.nsc.ru*

Создание наноструктурированных полиметаллических систем является необходимой компонентой в развитии современного приборостроения и микроэлектроники, химической промышленности и катализа. Разработка этого направления позволяет создавать материалы с требуемыми эксплуатационными характеристиками. Синтез соединений, содержащих в своем составе несколько различных металлов, давно привлекает исследователей, как способ приготовления новых стартовых объектов для получения современных функциональных материалов. Двойные комплексные соли (ДКС), содержащие в качестве основных составляющих заряженные координационные частицы, чрезвычайно удобны для создания таких предшественников. Изначально близкое расположение ионов различных металлов в кристаллической решетке этих соединений позволяет получать при их термическом разложении металлические и металлсодержащие системы. Для успешного развития данного направления необходимо иметь фундаментальную информацию о свойствах и строении соединений-предшественников.

Возникший в последние годы бум «золотого» катализа, во многом определил наш интерес к ДКС, содержащим в своем составе золото. В докладе представлены данные о 32 новых ДКС, содержащих Au(III) либо в катионной (двух- и трехзарядные комплексные катионы состава $[\text{AuEn}_2]^{3+}$, и $[\text{AuDienCl}]^{2+}$), либо в анионной части (комплексные анионы состава $[\text{AuCl}_4]^-$ и $[\text{AuBr}_4]^-$) и комплексные ионы различных платиновых металлов в качестве противоионов. Все соединения изучены методами РФА, РСА, ИК-спектроскопии, проведено изучение термического разложения ДКС в разных атмосферах. Изучена стереохимия координационных узлов, обнаружены интересные биядерные комплексы золота и палладия, золота и платины. Полученная информация об изоструктурности рядов, полученных ДКС определяет возможность синтеза твердых растворов, содержащих в своем составе три и более различных металлов с заданной стехиометрией.

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ХИРАЛЬНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Кучеренко А.С., Лисняк В.Г., Кочетков С.В., Герасимчук В.В., Злотин С.Г.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, e-mail: Alexkucherenko@yandex.ru*

Асимметрический органокализ представляет собой способ проведения реакций под действием небольших органических молекул (природных аминокислот, амидов, хиральных 1,2-диаминов и их производных)¹. Органокалитический подход имеет несомненные преимущества при получении лекарственных препаратов, поскольку при этом полностью исключается возможность их загрязнения примесями тяжелых металлов. Наиболее эффективные органокализаторы имеют, как правило, несколько стереоцентров в составе молекул, поэтому их синтез достаточно дорог и трудоемок. Этот факт, по нашему мнению ограничивает их применение для промышленного получения практически важных хиральных соединений. Попытки устранить этот недостаток путем продления срока использования катализаторов за счет нанесения их на различные полимеры оказались неудачными². Решить эту проблему по нашему мнению позволит их иммобилизация на различные ионные матрицы, которые позволяют управлять свойствами катализаторов и значительно продлевают срок их службы^{3,4}.

Литература

1. Zlotin S.G., Kucherenko A.S., Beletskaya I.P., *Russ. Chem. Rev.*, 2009, **78**, 737.
2. Gruttadauria M., Giacalone F., Marculescu A. M., Noto R., *Adv. Synth. Catal.*, 2008, **350**, 1397.
3. Kucherenko A.S., Gerasimchuk V.V., Lisnyak V.G., Nelyubina Y.V., Zlotin S.G., *Eur. J. Org. Chem.*, **2015**, 25, 5649.
4. Lisnyak V.G., Kucherenko A.S., Valeev E.F., Zlotin S.G., *Journal of Organic Chemistry*, 2015, **80**, 9570.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук, МК 7441.2016.3, и РФФИ, проект 16-03-00767 А.

ДИОКСИД ХЛОРА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СЕРА- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Кучин А.В., Рубцова С.А., Логинова И.В., Лезина О.М., Фролова Л.Л.,
Гребёнкина О.М.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, Первомайская, 48,
e-mail: kutchin-av@chemi.komisc.ru*

Диоксид хлора (ClO_2) является одним из интересных и доступных окислителей, выпускаемых в промышленных масштабах и используемый для отбеливания целлюлозы и в водоподготовке для очистки и обеззараживания воды. В докладе будут обобщены результаты взаимодействия диоксида хлора с сера- и кислородсодержащими соединениями и представлена оценка возможности использования этого реагента в химии органических соединений с учетом эффективности и стереонаправленности процессов окисления.

Установлены закономерности окисления алкан-, арил-, гетерил- и терпенилтиолов и дисульфидов ClO_2 . Открыта новая реакция тиолов и дисульфидов образованием сульфохлоридов. Выявлено новое направление реакции терпеновых тиолов и дисульфидов с диоксидом хлора с образованием трисульфидов.

При окислении алкил-, фенил-, бензил-, кето-, терпенил- и азотсодержащих гетероциклических сульфидов ClO_2 показана высокая хемоселективность и умеренная стереоселективность и энантиоселективность.

Окисление терпеновых вторичных спиртов и вторично-третичных вицинальных диолов ClO_2 в пиридине приводит к образованию соответствующих кетонов и гидрокси-кетонов с высокой селективностью и хорошим препаративным выходом. Реакционная способность диолов по отношению к ClO_2 зависит, главным образом, от стереохимического расположения гидроксильных групп. Диоксид хлора в диметилформамиде при взаимодействии с рядом терпеновых бициклических спиртов и вторично-третичных 1,2-диолов является окислительно-хлорирующим реагентом. При окислительном дегидрировании вторично-вторичных 1,2-диолов борнановой и пинановой структуры ClO_2 в диметилформамиде образуются α -гидроксикетоны с высокой селективностью.

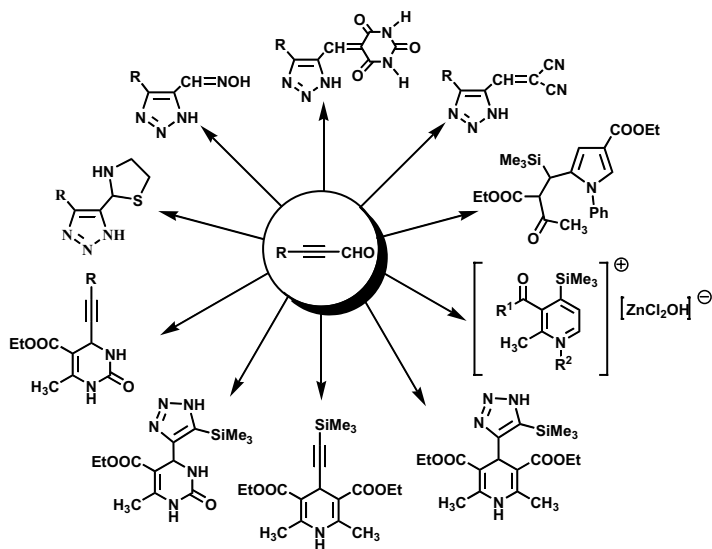
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Коми, проект 16-43-110358 р_а, и Уральского отделения РАН, проект 15-21-3-16.

КАСКАДНАЯ СБОРКА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНО- И БИС-ГЕТЕРОЦИКЛОВ ИЗ ПРОПИНАЛЕЙ

Медведева А.С., Демина М.М., Новокшенов В.В., Мареев А.В., Конькова Т.В.

*Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,
664033, Иркутск, Фаворского, 1, e-mail:amedved@iriokh.irk.ru*

Раскрыты широкие возможности для синтеза полифункциональных азотсодержащих моно- и бис-гетероциклических систем на основе тандемных и мультикомпонентных реакций амбидентных пропиналей с участием обоих электрофильных центров. Разработаны высокоэффективные, региоспецифичные методы синтеза функционализированных 1H-1,2,3-триазолов в результате мультикомпонентных реакций пропиналей с триметилсилилазидом (в том числе генерируемым *in situ*) и различными N-, C- моно- и бинуклеофилами. Реализована каскадная сборка неизвестных ранее тетразамещенных пирролов, пиридинов из триметилсилилпропиналя и енаминокарбонильных соединений, катализируемая хлоридом цинка.



$R = \text{Me}_3\text{Si}, \text{Et}_3\text{Ge}, t\text{-Bu}, \text{R}^3\text{R}^4\text{C}(\text{OH})$; $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{OEt}$; $\text{R}^2 = \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Ph}$

Продемонстрированы преимущества использования водной среды, супрамолекулярного катализа β -циклодекстрином или хитозаном, а также отсутствия растворителя при микроволновом (МВ) содействии (Anton Paar "Monowave 300").

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-99566а.

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА η -КАРБИДОВ M_3W_3C ($M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$)

Медведева Н.И., Суетин Д.В.

*Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Первомайская, 91,
e-mail: medvedeva@ihim.uran.ru*

Структурные, электронные и магнитные свойства η -карбидов M_3W_3C были исследованы первопринципным методом для 3d-переходных металлов $M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co$ и Ni . Для этих карбидов, мы предсказываем параметры решетки, координаты атомов, а также упругие константы и энергии образования. Модули упругости демонстрируют параболическую зависимость от порядкового номера металла с максимальными значениями для Fe_3W_3C . На основе эмпирических соотношений установлено, что микротвердость возрастает вдоль 3d ряда до Fe_3W_3C , а затем падает для конечных элементов. Согласно нашим результатам, все 3d ТМ η -карбиды являются механически и энергетически стабильными фазами при нулевой температуре и давлении.

Сравнение с бинарными карбидами M_xC_y позволило установить место M_3W_3C в последовательности появления карбидов в зависимости от 3d переходного металла. Для начальных элементов в 3d серии ($M = Ti, V$), карбиды MC со структурой $NaCl$ гораздо предпочтительнее, чем любые другие карбидов. Тройной карбид Cr_3W_3C и бинарные карбиды $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 и Cr_5C_2 имеют сравнимые отрицательные энтальпии образования, в то время как $Mn_{23}C_6$ более стабилен, чем Mn_3W_3C и другие карбиды Mn_xC_y . Тройные карбиды M_3W_3C элементов конца ряда ($M = Fe, Co$ и Ni), являются энергетически более стабильными, чем бинарные карбиды MC , M_3C , M_6C и $M_{23}C_6$.

Среди этих η -карбидов, Ti_3W_3C , V_3W_3C и Ni_3W_3C являются немагнитными, а остальные карбиды демонстрируют разнообразие магнитных свойств в зависимости от типа 3d элемента. Существуют различные типы распределения магнитных моментов по неэквивалентным позициям 3d атомов и возможно как ферромагнитное (Mn_3W_3C , Co_3W_3C), так и антиферромагнитное (Cr_3W_3C , Fe_3W_3C) упорядочение ферромагнитных тетраэдров. Показано, что магнитное упорядочение меняется не только с 3d-металлом, но также зависит от типа легких элементов (C или N) в η -фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-00324а.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ И Р – ЭЛЕМЕНТОВ

Мирочник А.Г., Калиновская И.В., Федоренко Е.В., Емелина Т.Б., Буквецкий Б.В., Жихарева П.А., Седакова Т.В., Шишов А.С., Третьякова Г.О., Петроченкова Н.В.

*Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток,
проспект 100 лет Владивостоку, 159, e-mail: mirochnik@ich.dvo.ru*

В докладе представлены данные о взаимосвязи строения, люминесцентных, триболюминесцентных, термохромных, оптических хемосенсорных и фотохимических свойств комплексных соединений лантаноидов и р- элементов и полифункциональных материалов на их основе.

Особое внимание уделено синтезу и исследованию новых лантанидных триболюминофоров и “включающимся” оптическим хемосенсорам на основе соединений европия, тербия и бора, в которых возникает люминесцентный сигнал при механическом воздействии (триболюминофоры) или при связывании субстрата с аналитом в результате внутри- или межмолекулярных процессов переноса заряда (оптические хемосенсоры).^{1,2}

Полученные данные могут быть использованы при разработке оптических хемосенсорных материалов для детектирования паров вредных химических соединений, в частности, моноциклических ароматических углеводородов, аммиака, аминов, ацетона. Приведены примеры нано- и микроструктурированных функциональных оптических материалов на основе комплексных соединений лантаноидов и бора. Показаны примеры оптических материалов, перспективных для разработки устройств для преобразования и обработки оптических сигналов.

Определена перспектива поиска новых функциональных полимерных систем для нужд оптической сенсорики, мониторинга окружающей среды, оптоэлектроники.

Литература

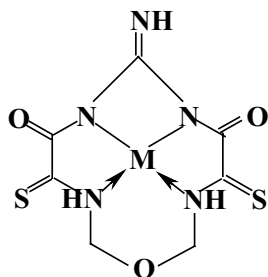
1. Буквецкий Б.В., Петроченкова Н.В., Мирочник А.Г. *Известия АН. Серия химическая*, 2015, **42**, 774.
2. Mirochnik A.G., Petrochenkova N.V., Shishov A.S., Bukvetskii B.V., Emelina T.B., Sergeev A.A., Vosnesenskii S.S. *Spectrochimica Acta A*, 2016, **155**, 111.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ «ТЕМПЛАТНЫХ» МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН

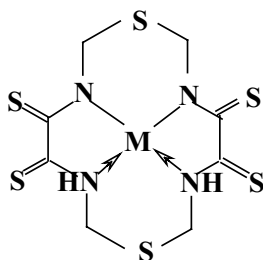
Михайлов О.В., Чачков Д.В.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, Карла Маркса, 68, e-mail: ovm@kstu.ru

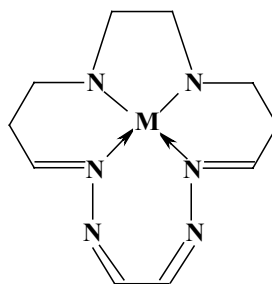
Проанализированы и обсуждены результаты квантово-химических расчетов молекулярных структур ряда (5456)-, (5555)-, (5656)- и (5676)-макротетрациклических металлокомплексов ионов 3d-элементов M(II) с (NNNN)-координациями к комплексообразователю (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu), которые реально или в принципе могут образовываться при темплатном синтезе в тройных системах ион M(II)– (N,O)- или (N,S)-содержащее органическое соединение– соединение с одной или двумя (C=O) группами, протекающем в металлгексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матрицах, в частности I (5456), II (5656) и III (5676)



(I)



(II)



(III)

выполненных с использованием метода **DFT OPBE/TZVP** и программы Gaussian09. Рассчитаны координаты всех входящих в состав металлокомплексов атомов, межатомные расстояния, валентные и торсионные углы, их электрические моменты диполя и стандартные термодинамические характеристики. Представлен ряд примеров структур таких соединений. Отмечено, что практически плоскими являются лишь металлокомплексы типа (5555), тогда как металлокомплексы всех остальных типов – в той или иной степени некомпланарными.^{1,2}

Литература

1. Mikhailov O.V. *Inorg. Chim. Acta*, 2013, **394**, 664.
2. Mikhailov O.V., Chachkov D.V. *Inorg. Chim. Acta*, 2013, **408**, 246.

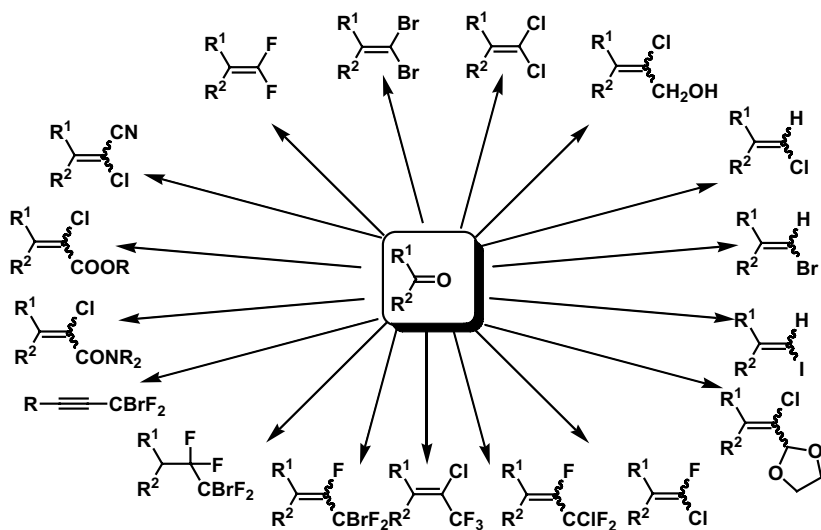
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, проект 4.1584.2014/К.

РЕАКЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОЛЕФИНИРОВАНИЯ И ДРУГИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИГАЛОГЕНАЛКАНОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ГИДРАЗИНА

Ненайденко В.Г.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: nenajdenko@gmail.com

Реакция каталитического олефинирования представляет собой новый подход к созданию новой двойной C=C связи. Реакция *N*-незамещенных гидразонов с полигалогеналканами в присутствии медного катализатора и основания приводит к соответствующим алкенам с высокими выходами. Реакция имеет широкий синтетический потенциал и позволяет получать в том числе и функционально замещенные и фторсодержащие алкены. Достоинствами метода являются простая методика проведения эксперимента, дешевизна и доступность исходных соединений.



ЦИМАНТРЕН-КАРБОКСИЛАТЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Нефедов С.Е.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: snef@igic.ras.ru*

Интерес к карбоксилатам переходных металлов связан с их необычными физико-химическими свойствами (магнитными, электронными, оптическими, каталитическими), а также с возможностью получения на их основе ультрадисперсных частиц и материалов. Простейшие карбоксилаты могут быть использованы как «строительные блоки» для синтеза сложных полиядерных молекул и кластеров.

Изучено строения изоструктурных аддуктов $M[(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2 [O(H)Me]_4$ ($M=Mn^{II}, Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}$) (**1**)¹⁻³, содержащих лабильные молекулы MeOH. Обнаружено, что растворение **1** в координирующих растворителях дает комплексы $M_3[\mu-(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_4[\mu-\eta^2-(OOC_5H_4)Mn(CO)_3]_2 L_4$ ($L=NCMe, THF, M= Ni^{II}, Co^{II}, Zn^{II}$) (**2**) и 1-D полимеры ($M=Mn^{II}$). Для **1** и **2** исследованы реакции с моно-, бидентатными N-, O-донорами (пиразол и его аналоги, фенантролин, γ, γ' -дипиридил, мочевины), возможность их использования в качестве элементарных «строительных блоков» для синтеза 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 комплексов полученных в однотипных реакциях.



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 РФФИ, гранты 14-03-00733, 14-03-00771.

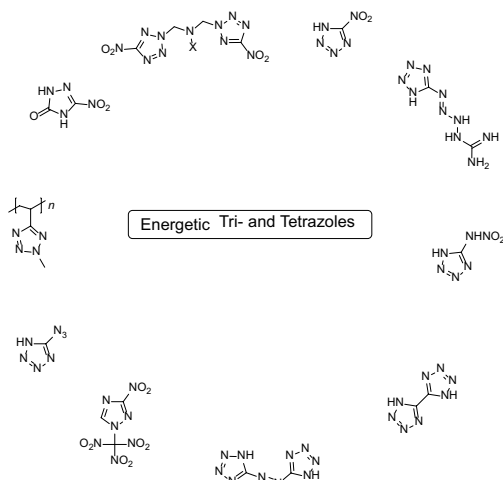
ТРИАЗОЛЫ И ТЕТРАЗОЛЫ КАК КОМПОНЕНТЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

Островский В.А.,^а Илюшин М.А.,^а Трифонов Р.Е.^{а,б}

^аСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26, e-mail: va_ostrovskii@mail.ru

^бСанкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

Триазолы и тетразолы являются уникальными аккумуляторами химической энергии¹.



Введение к эндоциклическим атомам азота и углерода в триазольный или тетразольный циклы эксплозифорных групп позволяет получить соединения, представляющие интерес как компоненты энергетических систем и материалов с высокой прикладной значимостью^{2,3}.

Литература

- Ostrovskii V.A., Pevzner M.S., Kofman T.P., Shcherbinin M.B., Tselinskii I.V. Energetic 1,2,4-triazoles and tetrazoles synthesis, structure and properties. Targets in Heterocyclic Systems, 1999, vol. 3, 467-526.
- Klapotke T.M. Chemistry of high-energy materials, 2011, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, New York, 233p.
- Gerasimov S.I., Ilyushin M.A., Kuz'min V.A., Shugalei I.V. Optical Initiation of Polymer Containing Formulations of Azole Metal Complexes. Central European Journal of Energetic Materials, 2015, vol. 12, N4, p. 671-687.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВ И АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ И НОВЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ

**Парфенова Л.В.,^а Ковязин П.В.,^а Тюмкина Т.В.,^а Ивченко П.В.,^{б,в} Нифантьев И.Э.,^{б,в}
Халилов Л.М.,^а Джемилев У.М.^а**

^аИнститут нефтехимии и катализа РАН,
450075, Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: ink@anrb.ru

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1-3

^вИнститут нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 29

Комплексные катализаторы на основе солей и соединений на основе металлов подгруппы Ti в сочетании с алюминийорганическими соединениями (АОС) широко применяются в реакциях ди-, олиго- и полимеризации алкенов и сопряженных диенов¹, а также гидро-, карбо- и циклоалюминирования алкенов, ацетиленов и диенов². В докладе будут представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований механизмов реакций гидро-, карбо- и циклоалюминирования алкенов, которые могут быть рассмотрены в качестве моделей промежуточных стадий полимеризационных процессов. Показано, что в качестве активных центров этих реакций выступают биметаллические комплексы различного строения, внутри- и межмолекулярная динамика которых определяет активность, хемо- и энантиоселективность изучаемых каталитических систем. Впервые исследована роль активатора метилалюмоксана (МАО) при формировании комплексов МАО-кластеров с Zr, Al- гидридными интермедиатами, вероятных каталитически активных центров реакций ди-, олиго- и полимеризации алкенов.

На основе проведенной работы по изучению механизмов реакций неклассических процессов Циглера-Натта предложена стратегия одnoreакторного получения новых функционально замещенных димеров и олигомеров алкенов, перспективных в качестве структурных блоков для синтеза биологически активных соединений.

Литература

1. Collins R.A., Russell A.F., Mountford P. *Appl. Petrochem. Res.* 2015, **5**, 153.
2. Dzhemilev U.M., D'yakonov V.A. *Top Organomet. Chem.* 2013, **4**, 215.

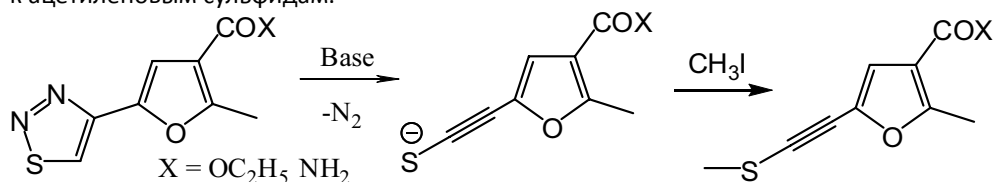
Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 15-03-03227а, 16-33-00162mol_a, 16-33-60203mol_a-dk.

НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНОВ НА ОСНОВЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ 4-(2- И 3-ФУРИЛ)-1,2,3-ТИАДИАЗОЛОВ

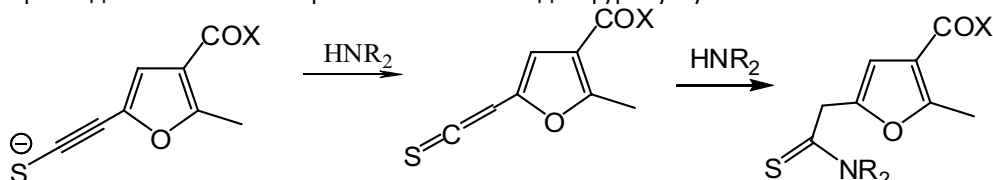
Петров М.Л., Певзнер Л.М., Маадади Р., Ремизов Ю.О.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26,
e-mail: mlpetrov@lti-gti.ru

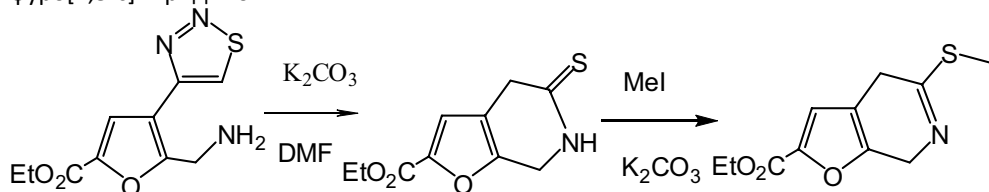
Исходя из производных 2- и 3-ацетилфурана разработан метод синтеза 4-(2- и 3-фурил)-1,2,3-тиадиазолов. Показано, что термическая стабильность фурилтиадиазолов обеспечивается присутствием акцепторного заместителя в фурановом кольце, такого как сложноэфирная или амидная группа. Под действием оснований тиадиазольное кольцо в этих соединениях раскрывается с выделением азота и образованием фурилацетиленовых тиолятов. Алкилирование тиолятов иодистым метилом приводит к ацетиленовым сульфидам.



В присутствии доноров протонов тиоляты превращаются в тиокетены, которые присоединяют амины с образованием тиоамидов фурилуксусных кислот.



Реакция может идти и внутримолекулярно с образованием производных фуро[2,3-с]пиридинов



Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, 01201257278.

ТЕРМОДИНАМИКА АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ АДАМАНТАНОВ

Пимерзин А.А.

*Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, Молодогвардейская, 244, e-mail: pimerzin@sstu.smr.ru*

Интерес к производным адамантана продолжает оставаться на высоком уровне уже несколько десятилетий. Эти соединения широко используются в медицинской практике при лечении старческого слабоумия, болезней Паркинсона и Альцгеймера, а также в качестве противовирусных препаратов. Совершенствование технологий производства лекарственных форм, как и любых химических технологий в целом, основывается на глубоком термодинамическом анализе.

Обзор литературы показывает, что надежные значения термодинамических свойств алкиладамантанов $\Delta_f H_m^\circ$, $\Delta_f^\circ H_m^\circ$, $\Delta_{cr}^\circ H_m^\circ$, C_p° известны только для адамантана. Для метиладамантанов имеющиеся данные взаимно рассогласованы¹⁻³. Для алкиладамантанов имеется только одно прецизионное измерение энтальпии образования 1-этиладамантана³. Ряд работ посвящен изучению химического равновесия реакций позиционной и структурной изомеризации алкиладамантанов^{1,4}; полученные результаты представляют собой различия между $\Delta_f H_m^\circ$ участников реакций.

Для оценки надежности значений $\Delta_f H_m^\circ$, $\Delta_f^\circ H_m^\circ$ в ряду алкиладамантанов, а также для понимания взаимосвязи между строением и термодинамическими свойствами алкиладамантанов, -циклогексанов и -циклопентанов был избран аддитивный подход. Такой выбор обусловлен тем, что квантово-химические методы (G3, G4) в приложении к алкиладамантанам дают смещенные оценки термохимических свойств.

Аддитивная схема, разработанная в этой работе с учетом цикличности атомов углерода⁵, обеспечивает на выборке из 62 соединений среднее отклонение расчета от эксперимента равное 0.65 кДж·моль⁻¹. В результате выполнена оценка надежности экспериментальных $\Delta_f H_m^\circ$, $\Delta_f^\circ H_m^\circ$ и рекомендован набор взаимно-согласованных величин для дальнейшего применения. В рамках классической теории строения молекул установлены величины 1,5-невалентных взаимодействий в алкиладамантанах, -циклогексанах и -циклопентанах. Предложенная схема обладает значительным предсказательным потенциалом.

Литература

1. Clark T., Knox T.McO. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, v.101, 2404.
2. Steele W.V., Watt I. *J. Chem. Thermodyn.* 1977, v.9, 843.
3. Melkhanova S., Pimenova S., Pimerzin A. *J. Chem. Thermodyn.* 2000, v.32, 1311.
4. Пимерзин А.А., Саркисова В.С. *Изв. Вузов. Химия и хим. технология.* 1999, т.32, 57.
5. Кабо Г.Я., Роганов Г.Н. Термодинамика и равновесия изомеров. Минск. 1986. 224 с.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, проектная часть госзадания 2014/199.

БОРДИПИРРИНОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

Румянцев Е.В.,^а Марфин Ю.С.,^а Соломонов А.В.,^{а,б} Тимин А.С.^{а,в}

^аИвановский государственный химико-технологический университет, 153000, Иваново, Шереметевский проспект, 7, e-mail: evr@isuct.ru

^бWeizmann Institute of Science, 7600001, Rehovot, 234 Herzl st., Israel

^вRASA центр в Томске, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Томск, проспект Ленина, 30

Синтезирована серия новых борфторидных комплексов дипирринов – Bodipy путем введения «протяженных» и объемных заместителей в мезо-положение дипиррольного лиганда, расширения π -системы за счет конденсации пиррольных колец с индольными кольцами, введения «тяжелых» атомов иода в α - и β -положения пиррольных циклов, увеличения числа и протяженности алкильных групп, функционализации донорно-акцепторными группами (содержащими гидроксильные, amino- и силильные группы), увеличением числа люминофоров-доменов в одной молекуле – *buc*(Bodipy), *trpc*(Bodipy). Исследованы особенности влияния молекулярной структуры Bodipy и свойств растворителей (полярные, неполярные, донорные, акцепторные, вязкость) на спектральные и фотофизические характеристики люминофоров. Изучены процессы свертывания крови в присутствии ряда Bodipy. С использованием различных подходов проведено закрепление ряда функциональных Bodipy в полимерных матрицах неорганической (золь-гель материалы на основе диоксидов кремния и титана), органической (ПММА) и комбинированной природы (ультрадисперсные материалы – допированные органическими функциональными полимерами и молекулами неорганические матрицы и каркасы), а также на полипропиленовый материал типа Спанбонд. Синтезированы и охарактеризованы матрицы для иммобилизации люминофоров Bodipy – модифицированные кремнеземы с привитыми октильными, фенильными, уринопропильными группами, а также содержащие полигуанидины, поливинилпирролидон и бычий сывороточный альбумин. Получены ультрадисперсные материалы, совмещающие в себе механически прочный каркас полимерного кремнезема и пришитый к нему функциональный биоцидный полимер и Bodipy. Показаны возможности применения Bodipy в качестве активной среды OLED-устройств, сенсоров вязкости, полярности и др.

Представленные в докладе исследования поддержаны РФФИ, проекты 15-33-20002, 15-43-03214, 16-03-01028 и 16-33-00966, а также гранта Президента РФ, МК-8835.2016.3.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ОТДЕЛЬНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ В СЛОЖНЫХ МНОГОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ

Рыжков М.В.,^а Дэлли Б.^б

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН,

620990, Екатеринбург, Первомайская, 91, e-mail: ryz@ihim.uran.ru

^бИнститут Поля Шеррера, WHGA 123, CH-5232, Виллиген, Швейцария

При теоретическом моделировании химических реакций в жидкой фазе необходимо рассматривать сложные системы, включающие молекулы или наночастицы сорбента, сорбируемые объекты, молекулы воды, гидроксильные группы или ионы кислот (NO_3^- , Cl^- и т.д.). Результатом квантово-химического моделирования таких систем является формирование сложных комплексов, включающих не только сорбент и сорбируемый объект, но и молекулы воды, ионы гидроксидов и кислот. Кроме того, в системе также присутствуют не входящие в этот комплекс многочисленные ионы и молекулы, между которыми действуют ионные и водородные связи.

Получаемая в таком расчете энергия системы является малоинформативной, поскольку отражает не только стабильность изучаемого комплекса (например, сорбента с сорбируемым объектом), но и все связи между молекулами и ионами в системе. Для “выделения” энергии взаимодействия между определенными компонентами нами предложена схема, состоящая из основного расчета и трех расчетов модельных систем. Например, для оценки энергии связи иона металла с молекулой сорбента в растворе, где и ион металла, и молекула сорбента взаимодействуют с молекулами воды, которые также взаимодействуют друг с другом, данная процедура состоит из следующих шагов. После оптимизации геометрии системы и получения её полной энергии (E_{opt}), проводится расчет энергии модельной системы (E_{r1}), где атом металла удаляется на $200 \text{ \AA}$, а положения остальных – остаются неизменными. Во второй модельной системе сдвигается молекула сорбента (E_{r2}), а в третьей – комплекс молекулы сорбента и иона металла (E_{r3}). После получения четырех величин – E_{opt} , E_{r1} , E_{r2} , E_{r3} энергия взаимодействия иона металла с молекулой сорбента ($E_{\text{Me-S}}$) может быть вычислена по формуле:

$$E_{\text{Me-S}} = \frac{1}{2}(E_{\text{opt}} - E_{r1} - E_{r2} + E_{r3})$$

Полученное выражение легко обобщается для вычисления энергии взаимодействия между любыми двумя компонентами в произвольной многоатомной системе. Применение этой методики иллюстрируется на примерах связывания актинидов различными сорбентами в растворах.

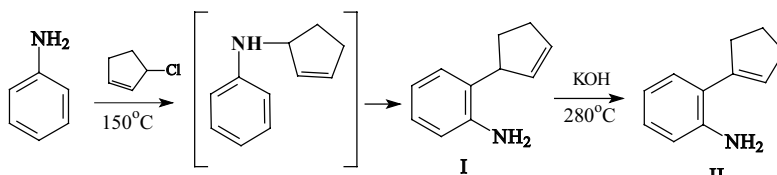
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3,1-БЕНЗОКСАЗИН-4,1'-ЦИКЛОПЕНТАНА

Салихов Ш.М.,^а Мустафин А.Г.,^б Абдрахманов И.Б.^а

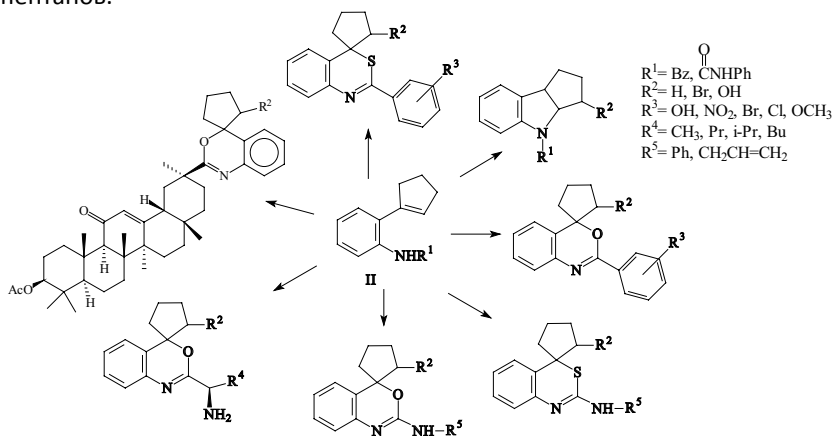
^аУфимский институт химии РАН, 450054, Уфа, проспект Октября, 71,
e-mail: Salikhov@anrb.ru

^бБашкирский государственный университет, 450074, Уфа, 3. Валиди, 32

Ароматическая amino-перегруппировка Кляйзена, в отличие от ее классического аналога, протекает в очень жестких условиях. Однако разработанный нами одnoreакторный автокаталитический вариант приводит с высокими выходами к орто-2-(цикло)-алкенилированным анилинам (**I**). На этой основе были синтезированы разнообразные азотсодержащие гетероциклические соединения индолинового, хинолинового, бензимидазольного и аминокинданового рядов. Нами обнаружено другое направление приложения продуктов (**I**) в органическом синтезе – получение производных 3,1-бензоксазинов.



Взаимодействием орто-(циклопент-1-енил)анилина (**II**) с ароматическими, алифатическими и терпеновыми кислотами, а также кислотами пиридинового ряда, α -аминокислотами и алкилизотиоцианатами получены амиды, которые при обработке с $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, Br_2 или H_2O_2 превращаются в производные 3,1-бензоксазин-4,1'-циклопентанов.

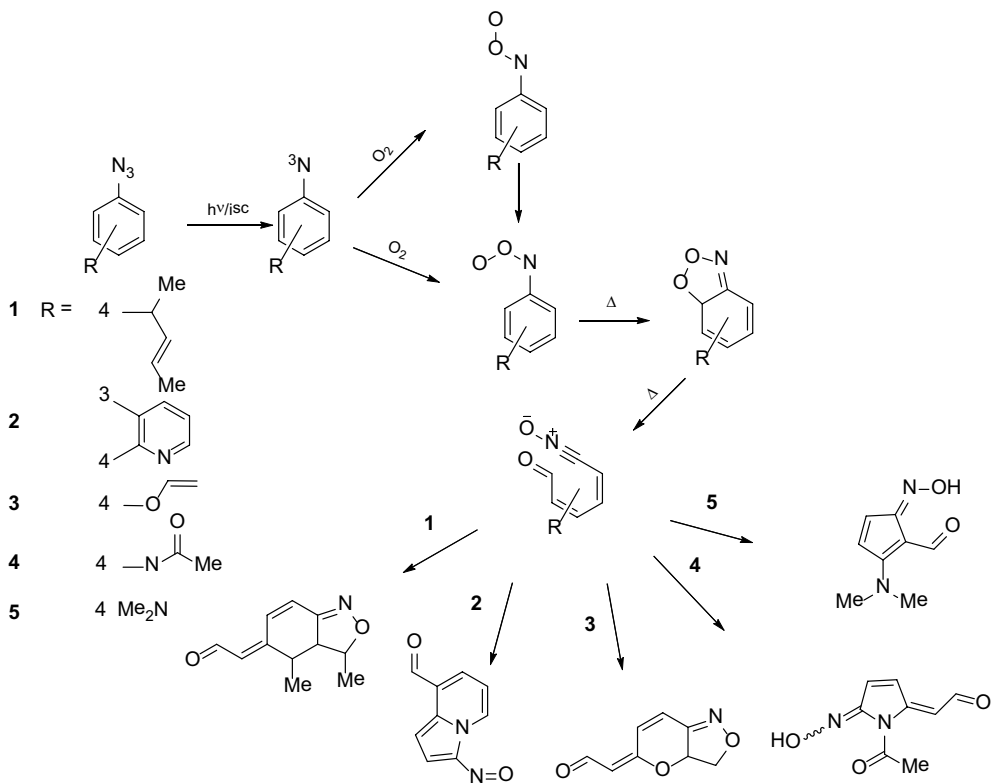


ФОТООКИСЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗИДОВ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сафиуллин Р.Л., Чайникова Е.М.

Уфимский Институт химии РАН, 450054, Уфа, проспект Октября, 71,
e-mail: kinetic@anrb.ru

Показано, что фотоокисление некоторых ароматических азидов может служить удобным однореакторным методом синтеза карбо- и гетероциклических соединений. Распад молекулы азида является триггером цепочки тандемных превращений типа «домино» из 7 – 8 стадий, приводящей к образованию с высокими выходами (70-90%) конечных продуктов, природа которых определяется заместителем в молекуле исходного азида. Эти продукты являются результатом внутримолекулярных термических трансформаций соответствующих нитрозооксидов – лабильных частиц, образующихся при взаимодействии триплетных нитренов с молекулярным кислородом.



КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ШКАЛА СОЛЬВОФОБНЫХ ЭФФЕКТОВ

Седов И.А., Соломонов Б.Н.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского Федерального Университета,
420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: igor_sedov@inbox.ru*

Сольвофобные эффекты являются одной из движущих сил процессов самосборки амфифильных молекул в супрамолекулярные структуры, такие как мицеллы, везикулы, бислои и лиотропные жидкокристаллические мезофазы, влияют на скорости и равновесия реакций в растворах. Интерес представляет возможность управления этими эффектами путем смены или изменения состава растворителя. Однако теория сольвофобных эффектов не разработана, нет и общепринятых параметров, характеризующих относительную силу этих эффектов в различных растворителях^{1,2}.

В серии наших работ предложена новая общая шкала³, позволяющая ранжировать силу сольвофобных эффектов в различных средах. В ее основу положено сравнение соотношений между значениями энергии Гиббса и энтальпии сольватации неполярных соединений в этих средах. Подход применен к широкому спектру органических и неорганических растворителей, их смесей, ионным жидкостям. Показано, что отклонение от линейной корреляции между энергией Гиббса и энтальпией сольватации является общим признаком сольвофобных эффектов. Нами определены величины вкладов этих эффектов в энергии сольватации различных веществ в разных растворителях. В молекулярных растворителях сольвофобные эффекты связаны с наличием межмолекулярных водородных связей, а их вклад в энергии Гиббса сольватации коррелирует с концентрацией водородных связей в единице объема растворителя. В апротонных ионных жидкостях они связаны с ионными взаимодействиями, и их вклад коррелирует с концентрацией ионных пар, а в протонных влияют как ионы, так и водородные связи. Для любого из растворителей наблюдается линейный рост вклада сольвофобного эффекта с ростом молекулярного объема растворенной молекулы, причем его величина не зависит от того, есть ли в молекуле полярные группы. Методами компьютерного моделирования нами также показано, что сольвофобные эффекты связаны с высокими затратами на образование полости в растворителе. Продемонстрирована корреляция кинетических параметров реакций и значений ККМ с предложенной шкалой.

Литература

1. Седов И.А., Соломонов Б.Н. Журнал структ. химии, 2013, 54, S81.
2. Wijaya E.C., Greaves T.L., Drummond C.J. Faraday Discuss., 2013, 167, 191.
3. Sedov I.A., Stolov M.A., Solomonov B.N. Fluid Phase Equilibria, 2014, 382, 164.

НАПРАВЛЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сидоров А.А., Еременко И.Л.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: sidorov@igic.ras.ru*

Хорошо известно, что направленное изменение свойств координационных соединений, в которых ионы металлов связаны с органическими или неорганическими фрагментами (или молекулами) за счет образования донорно-акцепторных и в определенной степени ковалентных связей можно осуществлять либо путем трансформации координационного окружения металлоцентров, либо путем изменения электронного состояния самих металлических ионов, например, в результате их окисления или восстановления или замены на ионы других металлов. В итоге, если такая методология применяется направленно по отношению к лигандам или к металлоцентрам, то можно говорить о направленной модификации тех или иных структур с целью получения какого-то нового свойства или заданной совокупности свойств для всей молекулярной архитектуры, не важно является ли она мооядерной (т.е. содержит один ион металла) или полиядерной (т.е. содержит несколько металлоцентров). Поскольку координационные соединения являются некой «иерархической» системой, состоящей из металлоцентров и заряженных (обычно анионных) и нейтральных лигандов, то и смысл понятия «модификация координационных соединений» учитывает возможность варьирования всех компонентов, образующих комплекс. Изменения в строении лигандов проще всего достигаются их замещением на другие, требуемого строения, хотя для достижения цели могут быть использованы и более сложные варианты, основанные на реакциях внутрисферных превращений.

В представленном сообщении будут продемонстрированы различные способы модификации комплексов, основанные на направленном варьировании лигандов, приводящие, в частности, к увеличению растворимости, гидрофобности, гидрофильности или амфифильности соединений, а также приведены примеры изменения природы металлоцентров, что позволяет менять магнитные, фотолюминесцентные, каталитические и другие свойства комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-23-00176.

УНИКАЛЬНЫЙ АТОМНЫЙ ПОРЯДОК ГИПЕР-КАГОМЕ В СТРУКТУРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Таланов В.М.,^а Широков В.Б.,^{б,в} Таланов М.В.^в

^а Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, Просвещения, 132, e-mail: valtalanov@mail.ru

^б Южный научный центр РАН, 344006, Ростов-на-Дону, проспект Чехова, 41

^в Южный федеральный университет,
344006, Ростов-на-Дону, Большая Садовая, 105/42

Теоретико-групповыми, термодинамическими и структурными методами современной теории фазовых переходов Ландау исследован уникальный атомный и орбитальный порядок гипер-кагоме в структурах неорганических веществ и, в частности, в шпинелеподобной структуре $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$.

Образование атомной гиперкагоме решетки в $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ теоретически описано на основе концепции прафазы. Прафаза иридата натрия имеет шпинелеподобную структуру (пространственная группа $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) и состав $[\text{Na}_{1/2}\text{Ir}_{3/2}]^{16(\text{d})}[\text{Na}_{3/2}]^{16(\text{c})}\text{O}^{32(\text{e})}_4$. Установлен критический параметр порядка. Показано, что расчетная структура $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ образуется в результате смещений атомов натрия, иридия и кислорода, а также упорядочения атомов натрия, иридия и кислорода, упорядочения d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} – орбиталей в структуре прафазы. Упорядочения всех атомов происходит по типу 1:3. Ir и Na атомы образуют интригующий атомный порядок – сеть углами связанных Ir треугольников, называемый решеткой гипер-кагоме. Атомы Ir образуют металлические нанокластеры – декагоны.

Теоретически предсказано существование гипер-кагоме решеток в шести типах структур упорядоченных шпинелей, в пироклорах, фазах Лавеса (C15). Установлены структурные механизмы формирования прогнозируемого гипер-кагоме атомного порядка в некоторых фазах упорядоченных шпинелей. Для них в рамках теории фазовых переходов Ландау построены типичные диаграммы возможных фазовых состояний кристаллов.

Предложенная теория согласуется с экспериментальными данными. Она открывает новые возможности в поиске веществ с аномальными физическими свойствами, в том числе и со сверхпроводимостью.

Литература

1. Talanov V.M., Shirokov V.B., Talanov M.V. Acta Cryst. 2015. A71. 301.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-32-60025 мол_а_дк.

НОВЫЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КРОСС-СОЧЕТАНИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ С-О СВЯЗИ

Терентьев А.О., Крылов И.Б., Виль В.А., Павельев С.А.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, e-mail: alterex@yandex.ru*

Реакции окислительного сочетания с образованием С-С связи наиболее изучены, образование С-N, С-P и С-O связи является менее исследованным процессом. Окислительный синтез с образованием С-O связи представляет нерешенную проблему вследствие склонности исходных реагентов к более глубокому окислению, например, с получением спиртов и карбонильных соединений. Таким образом, основной задачей в исследовании и поиске новых реакций С-O кросс-сочетания является поиск подходящих окислителей и реагентов для проведения синтеза.

В настоящей работе мы обнаружили процессы окислительного С-O кросс-сочетания 1,3-дикарбонильных соединений и их гетероаналогов с оксимами, гидроксиамидами и пероксидами (рис. 1).

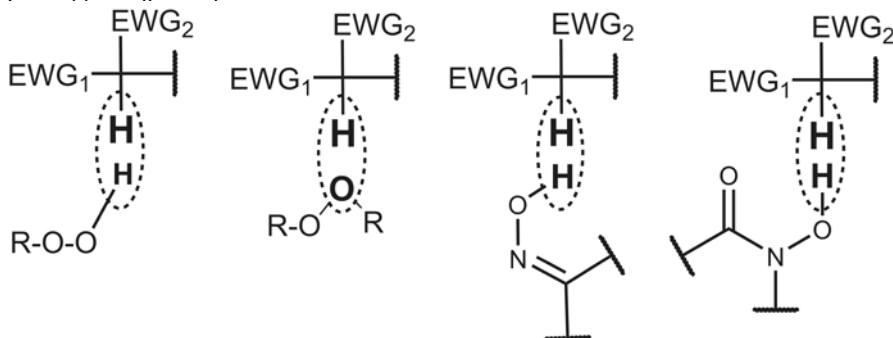


Рисунок 1. Реакции С-O кросс-сочетания 1,3-дикарбонильных соединений и их гетероаналогов с пероксидами, оксимами и гидроксиамидами.

Литература

1. Terent'ev A.O., Vil' V.A., Gorlov E.S., Nikishin G.I., Pivnitsky K.K., Adam W. J. Org. Chem. 2016, 81, 810.
2. Terent'ev A.O., Krylov I.B., Timofeev V.P., Starikova Z.A., Merkulova V.M., Ilovaisky A.I., Nikishin G.I. Adv. Synth. Catal. 2013, 355, 2375.
3. Terent'ev A.O., Krylov I.B., Timofeev V.P., Shelimov B.N., Novikov R.A., Merkulova V.M., Nikishin G.I., Adv. Synth. Catal. 2014, 356, 2266.
4. Terent'ev A.O., Borisov D.A., Yaremenko I.A., Chernyshev V.V., Nikishin G.I., J. Org. Chem. 2010, 75, 5065.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 14-23-00150.

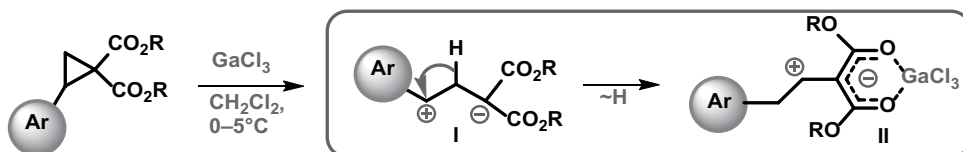
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ХИМИИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ

Томилов Ю.В., Новиков Р.А.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, e-mail: tom@ioc.ac.ru

Рассмотрены основные направления химических превращений донорно-акцепторных циклопропанов, инициируемых кислотами Льюиса, и их использование в органическом синтезе. Существенное внимание уделено реакциям димеризации 2-арилциклопропан-1,1-дикарбоксилатов (АЦДК), способных в зависимости от природы кислот Льюиса и условий реакции кардинально менять направления их химических трансформаций. При этом оказывается возможным образование димеров ациклической структуры, замещенных циклопентанов и циклогексанов, а также аннелированных карбо- и гетероциклических структур.¹

Исключительно важным направлением химических превращений АЦДК являются впервые обнаруженные нами реакции, протекающие со "смещением" положительного заряда от возникающего бензильного центра 1,3-диполя I с образованием относительно стабильного 1,2-диполя II. Следует отметить, что такой процесс достигается исключительно использованием безводного GaCl₃, в результате чего АЦДК выступают в качестве источников формальных четных диполей (1,2- и 1,4-).²



Реакции с участием 1,2-диполя II рассмотрены на примере различных вариантов димеризации АЦДК, а также при взаимодействии АЦДК с алкенами, алкинами, ароматическими альдегидами и кетонами в присутствии GaCl₃, которые в большинстве случаев сопровождаются процессами аннелирования с ароматическим кольцом.^{2,3}

Литература

1. Novikov R.A., Tomilov Yu.V. Mendeleev Commun., 2015, 25, 1.
2. Novikov R.A., Tarasova A.V., Korolev V.A., Timofeev V.P., Tomilov Yu.V. Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53, 3187.
3. Novikov R.A., Tarasova A.V., Korolev V.A., Shulishov E.V., Timofeev V.P., Tomilov Yu.V. J. Org. Chem., 2015, 80, 8225.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-13-01054.

СОВРЕМЕННАЯ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ: САМООРГАНИЗАЦИЯ, ИОННАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

Хохлов В.А.

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620990, Екатеринбург, Академическая, 20, e-mail: V.Khokhlov@ihte.uran.ru*

Рассмотрена динамика изменения представлений о строении и реальном ионном составе солевых расплавов, начиная от развитой М.И. Темкиным¹ классической теории совершенных ионных растворов до современных теоретически и экспериментально доказанных воззрений, свидетельствующих о самоорганизации ионов в различных видах солевых расплавов², которая приводит к изменениям в пространственном расположении составляющих их частиц и существенным отклонениям свойств от рассчитанных для «совершенных растворов». Особую роль эти явления играют в околокритических областях (вблизи температур фазовых переходов), в электрохимических системах на границах электродов с расплавленным солевым электролитом, в высокотемпературных системах с адсорбцией ионов солевого расплава на малоразмерных частицах нерастворимых в нем твердых веществ.

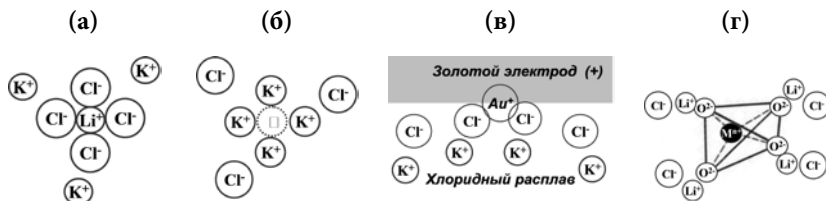


Рисунок 1. Примеры самоорганизующихся структур в системах с расплавленными солями: **а** - расплав LiCl-KCl; **б** - разбавленный раствор металлического калия в его расплавленном хлориде; **в** - межфазная граница золотого электрода с расплавленным хлоридом калия; **г** - наноразмерная оксидная частица в расплавленном хлориде лития.

Выполненные к настоящему времени всесторонние исследования расплавленных солей и их смесей показали, что в этих системах возникают зависящие от состава, температуры, градиентов электрического, теплового и концентрационного полей условия для появления сложных частиц (самоорганизующихся ионных сольватов, комплексов ионов), влияющих на их физико-химические свойства, термодинамику и кинетику протекающих в них химических и электрохимических реакций.

Литература

1. Temkin M.I. Acta Physicochim. U.R.S.S., 1945, 20, 411.
2. Khokhlov V.A. Proc. VI-th International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology, 2001, Shanghai (China), 194.

ПРОИЗВОДНЫЕ ТЕРПЕНОФЕНОЛОВ: СИНТЕЗ И НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

**Чукичева И.Ю., Федорова И.В., Королева А.А., Буравлёв Е.В.,
Сукрушева О.В., Кучин А.В.**

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, Первомайская, 48,
e-mail: chukicheva-iy@chemi.komisc.ru*

Значительное количество исследований и публикаций, посвященных проблемам окислительной деструкции органических материалов, включая биосистемы, приводят к выводу, что необходимым условием устойчивости и долговечности любой органической системы является наличие в ней функционально разнообразных антиоксидантов. Фенольные соединения природного и синтетического происхождения занимают особое место среди антиоксидантов.

В настоящее время фенольные стабилизаторы широко применяются в различных отраслях промышленности (полимерной, резинотехнической, косметической, пищевой). Поскольку большинство фенольных соединений нетоксичны, они находят применение в производстве медицинского оборудования, пищевых упаковок, а также продуктов питания и кормов. Препараты антиоксидантного типа действия составляют новую фармакологическую группу лекарственных средств, обладающих разнообразным спектром биологической активности. Важнейшим классом экзогенных антиоксидантов являются низко- и высокомолекулярные фенольные соединения.

Нами разработаны селективные методы синтеза хиральных и оптически активных *орто*-терпенофенолов с различным строением терпенового заместителя, терпенил-фениловых эфиров.

Интересным направлением является разработка на основе терпенофенолов новых полифункциональных или гибридных структур, поскольку введение объемных заместителей или функциональных групп разной природы может привести к изменению физико-химических свойств.

Продемонстрирована перспективность синтеза терпенофенолов и их функциональных производных с целью получения новых фармакологических субстанций, радиопротекторов, антиоксидантов и стабилизаторов технического назначения, полученные результаты представляют несомненный интерес для дальнейших фундаментальных исследований в области синтеза аналогов природных соединений.

Работа выполняется при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 15-29-01220, программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект 15-6-3-6.

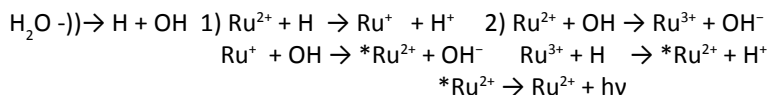
ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, ИНИЦИИРУЕМАЯ СОНОЛИЗОМ

Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Гареев Б.М., Якшембетова Л.Р.

*Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075, Уфа, проспект Октября, 141,
e-mail: glus@anrb.ru*

Исследование свечения жидкостей под акустическим воздействием – сонолюминесценции (СЛ) с успехом используется для моделирования процессов преобразования энергии механических колебаний в световую и химическую энергии с иницированием сонохимических реакций. Одним из каналов генерации СЛ является хемилюминесценция (ХЛ), сопровождающая реакции радикальных продуктов сонолиза¹. В частности, подобная сонохемилюминесценция (СХЛ) характерна для слабощелочных водных растворов люминола. Она возникает как при много-, так и при однопупырьковом режимах сонолиза и СЛ^{2,3}. Другие примеры достаточно интенсивной СХЛ обнаружены только для неводных растворов.

В настоящем сообщении описан новый пример интенсивной СХЛ, обнаруженной для водных растворов соединения двухвалентного рутения – $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$. Данная СХЛ регистрируется с разной эффективностью в режимах одно- и многопупырькового сонолиза водных растворов рутения с концентрацией 10^{-5} – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л в виде полосы свечения иона Ru^{2+} с максимумом в районе 610 нм (совпадающей с известной полосой рутения при фотовозбуждении), наложенной на континуум растворителя, характерный для соответствующего режима СЛ. Вывод об обусловленности свечения рутения при сонолизе именно ХЛ продуктов сонолиза, а не другими возможными механизмами, например, известной для растворов красителей сонофотолюминесценцией, сделан на основе анализа спектров СЛ, влияния на СЛ насыщения растворов Ar и O_2 , а также добавок акцепторов H и OH , сравнения СЛ и фотолюминесценции растворов рутения и родамина В. Обсуждены два возможных канала сонохемилюминесцентных реакций с участием Ru^{2+} :



Литература

1. Маргулис М.А. Успехи физических наук, 2000, **170**, 263.
2. Harvey E.N. J. Am. Chem. Soc., 1939, **61**, 2392.
3. Hatanaka Sh., Mitome H., Yasui K., Hayashi Sh. J. Am. Chem. Soc., 2002, **124**, 10250.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА

Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С.

Южно-Уральский государственный университет,
454080, Челябинск, проспект Ленина, 76, e-mail: sharutin50@mail.ru

Взаимодействием галогенидов тетраорганилфосфония с галогенидами серебра AgHal ($\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в растворе диметилсульфоксида синтезированы комплексы с Ag, Hal -содержащими анионами, дизайн которых определяют соотношение исходных реагентов и природа заместителей в тетраорганилфосфониевом катионе.

По данным РСА комплексы состоят из тетраэдрических катионов тетраорганилфосфония и мономерных $[\text{AgHal}_3]^{2-}$, димерных $[\text{Ag}_2\text{Hal}_4]^{2-}$, тримерных $[\text{Ag}_3\text{Hal}_6]^{3-}$, пентамерных $[\text{Ag}_5\text{Hal}_9]^{4-}$, полимерных $[\text{Ag}_2\text{Hal}_3]_n^{n-}$ анионов, в которых $\text{KЧ}(\text{Ag}^+)$ равно 3, 4 (рис. 1). Структурная организация кристаллов обусловлена слабыми водородными связями между атомами водорода катионов тетраорганилфосфония и атомами галогенов анионов.

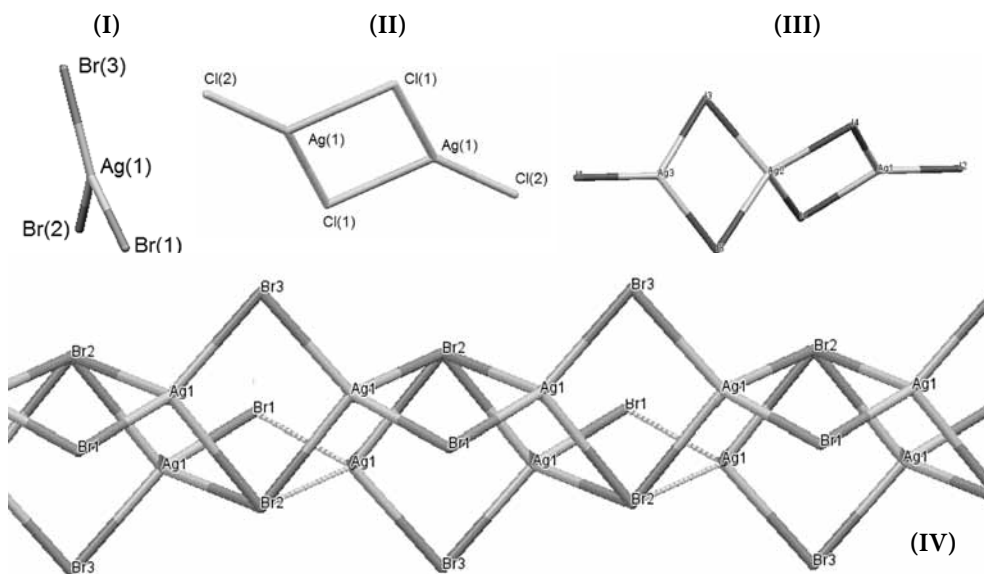


Рисунок 1. Строение анионов $[\text{AgBr}_3]^{2-}$ (I), $[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ (II), $[\text{Ag}_3\text{I}_6]^{3-}$ (III) и $[\text{Ag}_2\text{Br}_3]_n^{n-}$ (IV).

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Шарутин О.К., Шарутин В.В., Сенчурин В.С.

Южно-Уральский государственный университет, 454080, Челябинск, проспект Ленина, 76, e-mail: sharutinao@mail.ru

Изучено влияние природы катиона, металла, галогена, растворителя, соотношения реагентов на дизайн анионов в комплексах, полученных взаимодействием бромидов и хлоридов тетраорганилфосфония и стибония с комплексными солями металлов платиновой группы.

Синтезированы новые комплексы с фосфониевыми катионами и анионами $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ (ацетонитрил, ацетон), $[\text{Pd}_2\text{Br}_6]^{2-}$ (диметилформамид) $[\text{PdBr}_3(\text{dmsO-S})]^-$ (диметилсульфоксид). Впервые восстановлением комплексной соли Ru(IV) в присутствии хлоридов тетраорганилфосфония в смеси: диметилсульфоксид – этанол – соляная кислота получен комплекс с анионом $[\text{trans-RuCl}_4(\text{dmsO-S})_2]^-$. Установлено, что природа катиона (фосфония или стибония) не влияет на дизайн аниона $[\text{trans-IrCl}_4(\text{dmsO-S})_2]^-$. Бромсодержащий комплекс Ir^{4+} с сурьмаорганическими катионами $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{dmsO-O})]^+[\text{IrBr}_6]^{2-}$ восстанавливается в диметил-сульфоксиде до комплекса Ir^{3+} $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{dmsO-O})]^+[\text{trans-IrBr}_4(\text{dmsO-S})_2]^-$. Реакции гексагалогеноосмата(IV) натрия с галогенидами тетраорганилфосфония или -стибония в диметилсульфоксиде протекают без изменения степени окисления осмия, анионы $[\text{OsHal}_6]^{2-}$ являются кинетически инертными. Впервые получен и структурно охарактеризован комплекс родия, в кристалле которого присутствуют два типа анионов, являющихся *cis*-, *trans*-изомерами: $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{dmsO-O})]_2[\text{trans-RhBr}_4(\text{dmsO-S})_2][\text{cis-RhBr}_4(\text{dmsO-S})_2]$ (рис. 1).

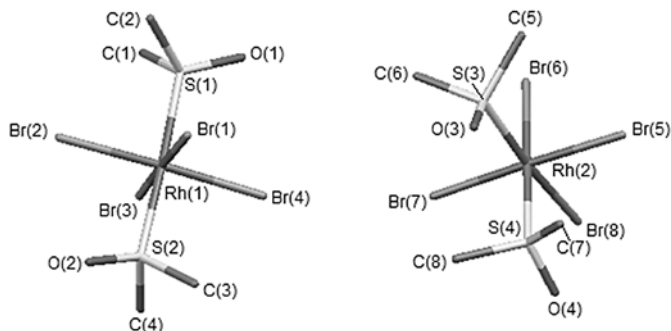


Рисунок 1. Структура анионов комплекса $[p\text{-Tol}_4\text{Sb}(\text{dmsO-O})]_2[\text{trans-RhBr}_4(\text{dmsO-S})_2][\text{cis-RhBr}_4(\text{dmsO-S})_2]$

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания №2014104-ГЗ на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности, код проекта 976.

ПРИРОДА СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С БИОЛИГАНДАМИ

**Штырлин В.Г., Гилязетдинов Э.М., Бухаров М.С., Серов Н.Ю.,
Крутиков А.А., Захаров А.В.**

*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета,
420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: Valery.Shtyrilin@gmail.com*

Понимание причин специфичности и селективности процессов в живой природе составляет одну из крупнейших проблем современного естествознания. Решение этой проблемы требует исследования закономерностей металл-лигандных, слабых межлигандных, внешнесферных взаимодействий и сольватации в процессах комплексообразования, широко распространенных в биологических системах. Однако факторы, определяющие специфичность и селективность комплексообразования биометаллов с биолигандами, остаются пока еще малоизученными. Для выявления и количественной оценки этих факторов нами выполнены детальные исследования структуры, термодинамики и стереоселективности образования гомо- и гетеролигандных комплексов в водных растворах никеля(II), меди(II) и цинка(II) с энантиомерно однородными и рацемическими формами аминокислот, природными ди- и трипептидами на фоне солей различной концентрации. Достоверные результаты получены благодаря использованию комплекса взаимодополняющих методов, включая рН-метрию, СФ-метрию, ЭПР и многочастотную ЯМР-релаксацию, в сочетании с математическим моделированием по новой авторской программе STALABS и квантово-химическими расчетами. Выявлены основные факторы, контролирующие стереоселективность комплексообразования: 1) трансвлияние; 2) образование внутрикомплексных водородных связей; 3) межлигандное электростатическое или стерическое отталкивание; 4) *d*- π -взаимодействие металл-лиганд; 5) «мягкость» лиганда и центрального иона; 6) доказанное пентакоординационное окружение меди(II) в растворах;¹ 7) сольватационные взаимодействия; 8) внешнесферная ассоциация с компонентами фонового электролита. На основе выявленных факторов проанализированы известные литературные данные о стереоселективности образования различных комплексных соединений. Рассмотрена взаимосвязь проблем стереоселективности и гомохиральности в биосистемах.

Литература

1. Bukharov M.S., Shtyrilin V.G., Mamin G.V., Stapf S., Mattea C., Mukhtarov A.Sh., Serov N.Yu., Gilyazetdinov E.M. *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 9777.

АГРЕГАЦИЯ И ДЕЗАГРЕГАЦИЯ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ, ОПИСЫВАЕМАЯ ДИСКРЕТНЫМИ КИНЕТИЧЕСКИМИ УРАВНЕНИЯМИ: НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Щёкин А.К., Бабинцев И.А., Аджемян Л.Ц.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская, 1, e-mail: akshch@list.ru*

Кинетика агрегации мономеров ПАВ в мицеллы и дезагрегации мицелл в растворах ПАВ управляется посредством пошагового механизма и механизма слияния-распада.¹ Изменение размера агрегата с помощью пошагового механизма происходит с захватом или испусканием одного мономера ПАВ.^{2,3} С помощью механизма слияния-распада осуществляется с некоторой вероятностью слияние двух агрегатов при их столкновении и происходит спонтанное деление агрегатов на фрагменты из-за внутренних нестабильностей больших агрегатов. Совместное действие двух механизмов можно описать с помощью обобщенных кинетических уравнений Смолуховского,⁴ которые включают в себя как коагуляционные, так и фрагментационные члены. Хотя основные кинетические схемы теперь ясны, очевидна недостаточность имеющегося экспериментального и численного анализа конкретного проявления механизмов мицеллообразования, особенно в случае не малых начальных изменений мицеллярного состояния.

Описание полного набора времен релаксации и мод в зависящих от времени распределениях мицелл по числам агрегации для обоих мицеллярных механизмов представлено в настоящем докладе. Мы нашли численные решения дискретных обобщенных кинетических уравнений Смолуховского при различных брутто-концентрациях ПАВ при релаксации сферических мицелл в рамках капельной модели для мицелл при малых и больших начальных отклонений от равновесия. Мы дали подробное описание развития во времени стадий исчезновения цилиндрических мицелл после мгновенного существенного уменьшения брутто-концентрации ПАВ ниже второй ККМ. Проведено сравнение с известными аналитическими подходами к кинетике мицеллообразования на основе непрерывных дифференциальных кинетических уравнений.

Литература

1. *Dynamics of Surfactant Self-Assembles, Micelles, Microemulsions, Vesicles, and Lyotropic Phases*, ed. R. Zana, Taylor & Francis: Boca Raton, 2005.
2. Babintsev I.A., Adzhemyan L.T., Shchekin A.K. *J. Chem. Phys.* 2012, **137**, 044902.
3. Shchekin A.K., Babintsev I.A., Adzhemyan L.T., Volkov N.A. *RSC Adv.* 2014, **4**, 51722.
4. Zakharov A.I., Adzhemyan L.T., Shchekin A.K. *J. Chem. Phys.* 2015, **143**, 124902.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 14-13-00112.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

TRANSITION METAL COMPLEXES OF CNC-PINCER-TYPE 1,2,3-TRIAZOL-5-YLIDENES: CATALYTIC AND PHOTOCHEMICAL APPLICATIONS

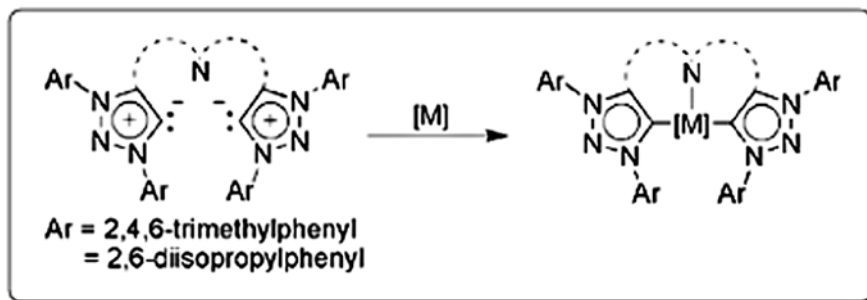
Kleinhans G.,^a Guisado-Barrios G.,^b Bertrand G.,^c Bezuidenhout D.I.^a

^aDepartment of Chemistry, University of Pretoria, Private Bag X20, Hatfield 0028, Pretoria, South Africa, e-mail: u28074620@tuks.co.za.

^bDepartamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universitat Jaume I, Avenida Vicente Sos Baynat s/n, 12071 Castellon, Spain

^cUCSD-CNRS Joint Research Laboratory (UMI 3555), Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093-0343, USA

The design of catalytically active or photo-active compounds for 'greener' processes with increased atom economical organic syntheses; or for their ability to harvest light energy (for storage or to exploit by driving a catalytic reaction), remain areas of critical importance to evade the need for energy intensive processes accompanied by large scale waste production.



Scheme 1. Synthesis of CNC-pincer complexes

The strong σ -donor properties of 1,2,3-triazol-5-ylidenes have resulted in a surge of interest in these carbene ligands.¹ Furthermore, these five-membered heterocycles lack a dimerization pathway, leading to relaxed steric requirements for their isolation.¹ As such, tridentate pincer complexes (M = Rh, Ir, Au, etc.) featuring two flanking 1,2,3-triazol-5-ylidenes as well as a central coordinating amine ligand,² with subsequent catalytic and photo-luminescent properties of the synthesized complexes, is presented (Scheme 1).

References

1. (a) Melaimi M., Soleilhavoup M., Bertrand G. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 8810. (b) Kilpin K.J., Paul U.S.D., Lee A-L., Crowley J.D. *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 328. (c) Crabtree R.H. *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 755. (d) Donnelly K.F., Petronilho A., Albrecht M. *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 1145.
2. (a) Bezuidenhout D.I., Kleinhans G., Guisado-Barrios G., Liles D.C., Ung G., Bertrand G. *Chem. Comm.*, 2014, **50**, 2431. (b) Kleinhans G., Guisado-Barrios G., Liles D.C., Bertrand G., Bezuidenhout D.I. *Chem. Comm.*, 2016, **52**, 3504.

NEW APPROACHES TO DESIGN NEAR-INFRARED EMITTING LANTHANIDE COMPLEXES

Utochnikova W.,^{a,b} Kalyakina A.S.,^{a,c} Kovalenko A.D.,^a Vaschenko A.A.,^b Kuzmina N.P.^a

^a*Moscow State Lomonosov University, Leninskie Gory, 1/3, Moscow, 119991, Russia,
e-mail: valentina@inorg.chem.msu.ru*

^b*P.N. Lebedev Physical Institute, RAS, Leninsky prospect, 53, Moscow, 119991, Russia*

^c*Karlsruhe Institute of Technology, Kaiserstraße 12, Karlsruhe, 76131, Germany*

Near-infrared (NIR) luminescence is attracting much interest because of its significant technological applications in telecommunications, lasers, OLED devices, as well as for biological assays. Lanthanide coordination compounds are one of the most perspective classes of NIR emitters because of several advantages for each of the possible applications, including large lifetimes and Stokes shift or triplet state participation in charge transfer processes. Nevertheless, in contrast to the urgent need, the number of available effective NIR phosphors based on Ln complexes is negligible, and quantum yields of their powders is usually less than 1%.

To solve this task new lanthanide coordination compounds of NIR luminescent ions (Yb, Nd, Er and Dy) with Schiff bases and aromatic carboxylates as anionic ligands were synthesized. The ligand choice was connected with the following demands: 1) lack of quenching functional groups in ligand structure; 2) ligand excited state energy suitability to feed lanthanide excited state. Besides bimetallic complexes were synthesized to exclude concentration quenching.

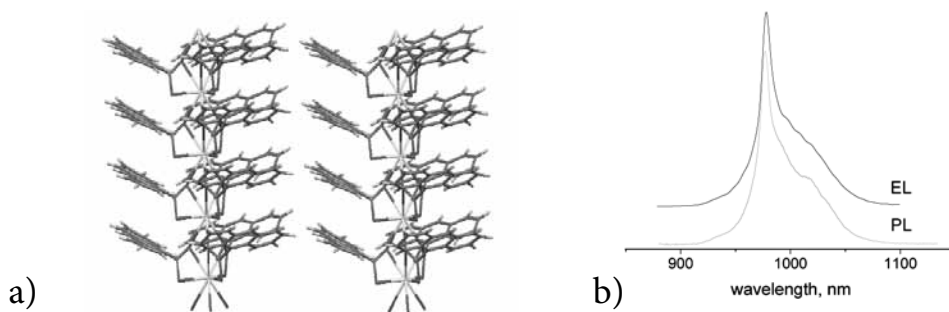


Figure 1. a) Crystal structure and b) electro- and photoluminescence spectra of ytterbium 9-antracenate

As a result, new NIR emitting materials with quantum yield up to 2.5% were obtained and were successfully tested in OLED structure.

НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ АРИЛИРОВАНИЕ АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ АМИНОВ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫМИ ГЕТЕРОАРЕНАМИ

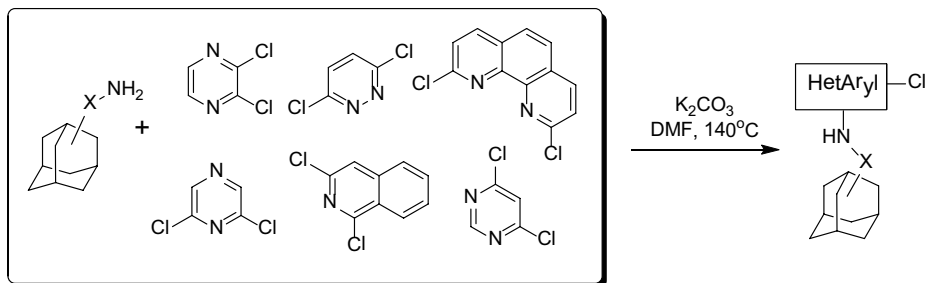
Абель А.С.,^а Аверин А.Д.,^а Бутов Г.М.,^б Савельев Е.Н.,^в Орлинсон Б.С.,^в Новаков И.А.,^в Белецкая И.П.^а

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские Горы, 1-3, e-mail: antonabel@list.ru

^бВолжский политехнический институт - филиал ВГТУ,
404121, Волжский, Энгельса, 42а

^вВолгоградский государственный технический университет,
400131, Волгоград, проспект Ленина, 28

Адамантансодержащие амины и их арилзамещенные производные представляют интерес для создания новых психотропных и противовирусных препаратов, что делает разработку их синтеза весьма актуальной задачей. Известно, что введение в ядро арильного заместителя атома галогена существенно повышает биологическую активность соединений.



В работе исследовано некаталитическое арилирование адамантансодержащих аминов различными хлорзамещенными производными пиримидина, пиразина, пиридазина, изохинолина и 1,10-фенантролина. Реакции проводили в ДМФА при 140°C в присутствии поташа в качестве основания. Целевые продукты были выделены с высокими выходами вплоть до близких к количественным.

Литература

1. Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А. Фармакология адамантанов. – Волгоград: Волгоградская медицинская академия, 2001. – 320 с.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, 16-03-00349.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИИ 4-ЭТОКСИ-4'-ЦИАНАЗОБЕНЗОЛА: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Абулясова Л.К., Абдикеева В.Х., Алимбаева М.Т.

*Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова,
100000, Караганда, Университетская, 28, e-mail: lyazzat.kz07@mail.ru*

К термотропным одноосным двухкольчатым мезогенным соединениям относится 4-этоксиг-4'-цианазобензол (рис. 1), конформационные свойства которого рассматриваются в данной работе. В азобензолах группа N=N является мостиковым фрагментом, терминальные заместители служат алкильные и алкилоксирадикалы, сильнополярные группы, такие как нитрильная и др.

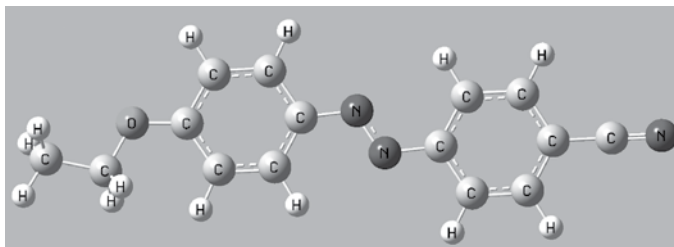


Рисунок 1. 3D – структура молекулы 4-этоксиг-4'-цианазобензола

Методом функционала плотности B3LYP с использованием валентно-расщепленных базисов выполнены оптимизация геометрии молекулы по всем независимым координатам с целью нахождения минимальноэнергетической конформации и сканирование поверхности потенциальной энергии (ПЭБ) при совместном внутреннем вращении фрагментов молекулы вокруг одинарных связей C_{Ar}-N (рис. 2).

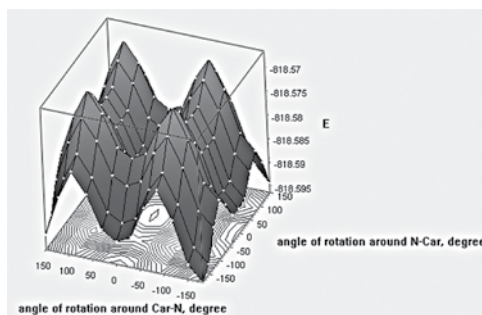


Рисунок 2. ПЭБ молекулы 4-этоксиг-4'-цианазобензола

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РК, проект 0115PK00979.

СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ И СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Fe (Se, Te) С ЧАСТИЧНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ ЖЕЛЕЗА ПАЛЛАДИЕМ

Абухасва А.С.,^а Меренцов А.И.,^а Селезнева Н.В.,^а Баранов Н.В.^{а,б}

^аУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19,

e-mail: aliabohaswa@hotmail.com

^бИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,

620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 18

Среди возможных замещений в Fe(Se, Te) наиболее информативным является, замещение атомов железа ионами переходными металлами^{1,2}. Целью настоящей работы является изучение влияния частичного замещение железа палладием на его свойства сверхпроводящего материала $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, обладающего максимальным значением критической температуры ($T_c \sim 14.5$ K) в серии соединений Fe(Se,Te). Мы выбрали в качестве замещающего элемента палладий, так как он принадлежит к разряду 4d переходных элементов и не обладает собственным магнитным моментом. Кроме того, Pd^{2+} имеет ионный радиус (~ 0.80 Å), близкий к ионному радиусу Fe^{2+} (~ 0.77 Å). Поликристаллические образцы $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ с номинальной концентрацией палладия вплоть до $x = 0.2$, были получены с помощью метода твердофазных реакций. Образцы были исследованы с помощью рентгеновской дифракции, измерений удельного электрического сопротивления и намагнитченности. Основная фаза в образце без палладия является тетрагональной фазой PbO-типа с P4/nmm пространственной группой, в то же время было обнаружено небольшое количество примесных фаз (гексагональной фазы со структурой типа NiAs и оксида железа Fe_3O_4 с кубической структурой). Показано, что параметр решетки сверхпроводящей фазы увеличивается при замещении железа палладием. Увеличение содержания палладия в образцах $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ вплоть до $x = 0.5$ приводит к возникновению другой тетрагональной фазы, которая не обладает сверхпроводящими свойствами. Наблюдается падение критической температуры с увеличением содержания палладия, ранее такое поведение критической температуры отмечалось и для других переходных металлов. Сделано предположение, что такое изменение T_c обусловлено изменением параметра решетки с сверхпроводящей тетрагональной фазы при увеличении содержания палладия.

Литература

1. Zhang A. M., Xia T.L., Kong L.R., Xiao J.H., Zhang Q.M. J.Phys. Condens.Matter 2010, **22**, 245701.
2. Gunther A., Deisenhofer J., Kant C., Nidda H.A., Tsurkan V., Loidl A. *Supercond. Sci. Technol.* 2011, **24**, 045009.

ПОЛИМАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ КОНЬЮГАТЫ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНА – ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

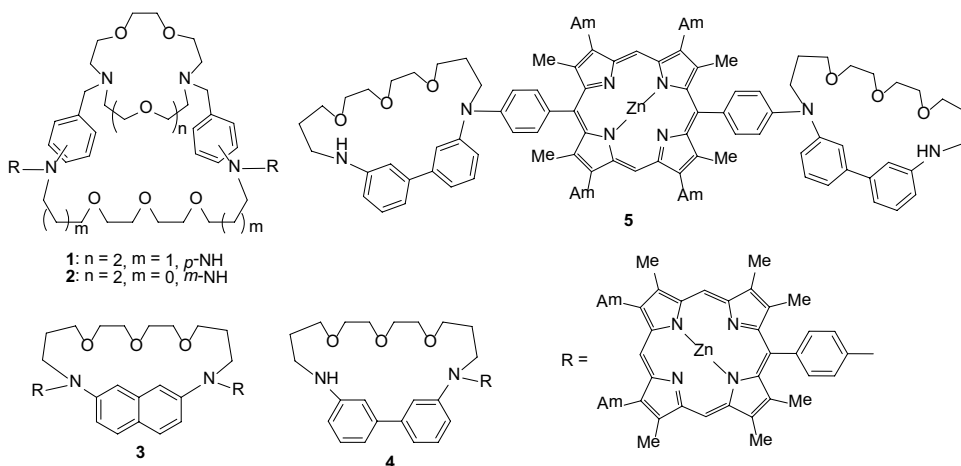
Аверин А.Д.,^а Якушев А.А.,^б Сырбу С.А.,^в Койфман О.И.,^в Белецкая И.П.^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1-3, e-mail: alexaveron@yandex.ru

^бИнститут физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31-4

^вИвановский государственный химико-технологический университет, 153000, Иваново, Шереметьевский проспект, 7

Реакции Pd(0)-катализируемого аминирования успешно применены для синтеза макроциклических соединений, содержащие фрагменты 2,7-дизамещенного нафталина и 3,3'-дизамещенного бифенила, а также для получения макробициклических соединений, содержащих центральные диазакраун-эфирные фрагменты. На их основе получены соединения, содержащие один или два порфириновых фрагмента. Синтезированные полимакроциклические конъюгаты были исследованы с помощью спектроскопии УФ и флуоресценции в присутствии катионов 17 металлов. Обнаружено, что в большинстве случаев добавление катионов Cu(II) приводит к тушению флуоресценции, которая может сопровождаться изменениями в спектрах поглощения. Получены потенциальные флуоресцентные хемосенсоры на катионы Cu(II) (полимакроциклы **1-3**), молекулярные пробы на Cu(II) и Pb(II) (бисмакроцикл **4**), на катионы Cu(II), Cr(III) и Al(III) (трисмакроцикл **5**).



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-04698.

КОНКУРЕНТНОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ФТОРА (S_N^F) И ВОДОРОДА (S_N^H) В 6,7-ДИФТОРХИНОКСАЛИНАХ

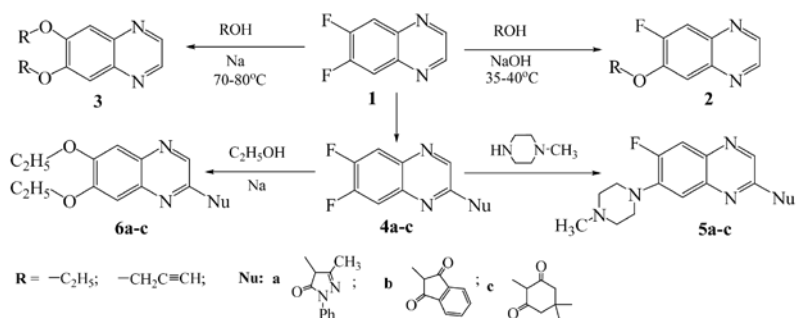
Азев Ю.А.,^а Ермакова О.С.,^а Ежикова М.А.,^б Кодесс М.И.,^{а,б} Шафигов М.З.,^б
Бакулев В.А.,^а Чупахин О.Н.^{а,б}

^аУральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, Мира 19, e-mail:azural@yandex.ru

^бИнститут органического синтеза УрО РАН,
620137, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22

Примеры конкурентного замещения атомов галогенов или водорода в аренах и гетероаренах рассмотрены в обзоре¹.

При изучении превращений 6,7-дифторхиноксалина **1** в реакциях со спиртами нами был выявлен ступенчатый характер замещения атомов фтора: в мягких условиях (этанол, 35-40 °С, NaOH) происходит замещение одного атома фтора с образованием монозамещенного производного **2**, а в более жестких (75-80 °С, C_2H_5ONa) - диэтоксипроизводного **3**. Аналогично, при нагревании **1** в пропаргиловом спирте в присутствии NaOH при 35-40 °С получен продукт монозамещения **2**, а при 75-80 °С – дизамещения **3**.



Прямое замещение водорода в гетероциклическом ядре с образованием продуктов **4a-c** происходит при взаимодействии хиноксалина **1** с C-нуклеофилами в присутствии кислоты. Соединения **4a-c** реагируют с метилпиперазином с замещением F⁷ атома и образованием продуктов **5a-c**.

В результате реакций соединений **4a-c** с этилатом натрия получены продукты дизамещения **6a-c**.

Литература

1. Makosza M., Wojciehowski K. Nucleophilic substitution of hydrogen in arenes and heteroarenes., eds V.N. Charushin, O.N. Chupakhin, in series Topics in Heterocycl. Chem., Springer, Switzerland, 2014, **37**, с.51-106.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-01033.

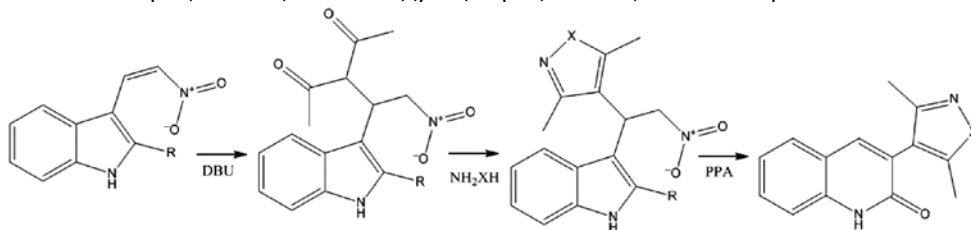
СИНТЕЗ 3-ГЕТАРИЛ-2-ХИНОЛОНОВ РЕАКЦИЕЙ ТРАНСАННЕЛИРОВАНИЯ 2-ГЕТАРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ИНДОЛИЛНИТРОЭТАНОВ

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

Северо-Кавказский федеральный университет, Пушкина, 1а, Ставрополь,
355009, 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 зачастую включают в себя получение труднодоступных исходных соединений.

Ранее в нашей лаборатории была показана реакция трансаннелирования индолилацетогидроксамовых кислот в 3-замещенные-2-хинолоны. Превращение протекает с высокими выходами и позволяет получить широкий ряд 2-хинолонов, используя доступные исходные вещества. Данный проект посвящен получению 2-гетарил-замещенных 2-индолилнитроэтанов с помощью простой последовательности: реакция Михаэля-гетероциклизация с последующей рециклизацией в 3-гетарил-2-хинолоны.



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.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭНАНТИОМЕРНОЧИСТЫХ ИНДОЛИЛАЦЕТОГИДРОКСАМОВЫХ КИСЛОТ

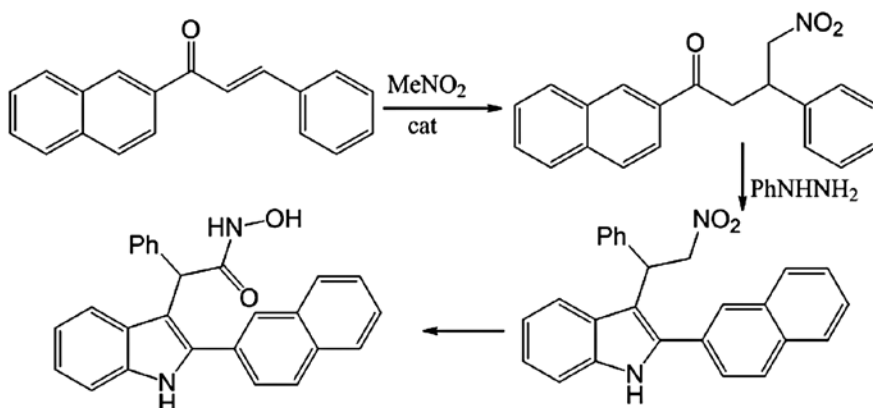
Аксенов А.В.,^а Аксенов Н.А.,^а Аксенова И.В.,^а Рубин М.А.^б

^аСеверо-Кавказский федеральный университет, 355009, Ставрополь, Пушкина, 1а,
e-mail: radioanimation@rambler.ru

^бDepartment of Chemistry, University of Kansas and Center for Environmentally
Beneficial Catalysis

Одной из важнейших фундаментальных проблем органической и фармацевтической химии является получение энантиомерно чистых органических соединений с заданным сочетанием структурных элементов. Наиболее важным методом получения таких соединений является направленный энантиоселективный синтез с использованием хиральных катализаторов.

Индолилацетогидрооксамовые кислоты показали высокую биологическую активность против определенных типов раковых клеток, но наши предшествующие работы велись со смесью энантиомеров. Для решения задачи получения энантиомерно чистых соединений нами была предложена последовательность: высокоэнантиоселективная реакция присоединения по Михаэлю нитрометана к α,β -непредельным карбонильным соединениям с последующей реакцией Фишера и изомеризацией нитросоединений в ацетогидрооксамовые кислоты.



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

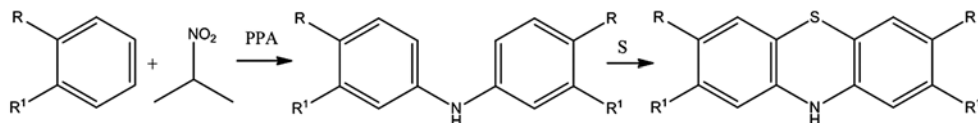
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПРИВОДЯЩАЯ К 10Н-ФЕНОТИАЗИНАМ

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

*Северо-Кавказский федеральный университет, 355009, Ставрополь, Пушкина, 1а,
e-mail: alexsaks05@rambler.ru*

Фенотиазины используются для лечения серьезных психических и эмоциональных расстройств, в том числе шизофрении и других психотических расстройств. 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 был разработан прямой метод синтеза диариламинов используя реакцию аренов с нитропропаном в среде ПФК. Данный метод позволяет получить из доступных исходных соединений диариламины с высокими выходами. Эту реакцию можно использовать как первую стадию *in-one-pot* синтеза фенотиазинов, используя последовательность реакция аренов с нитропропаном и дальнейшее превращение в искомый продукт с участием серы.



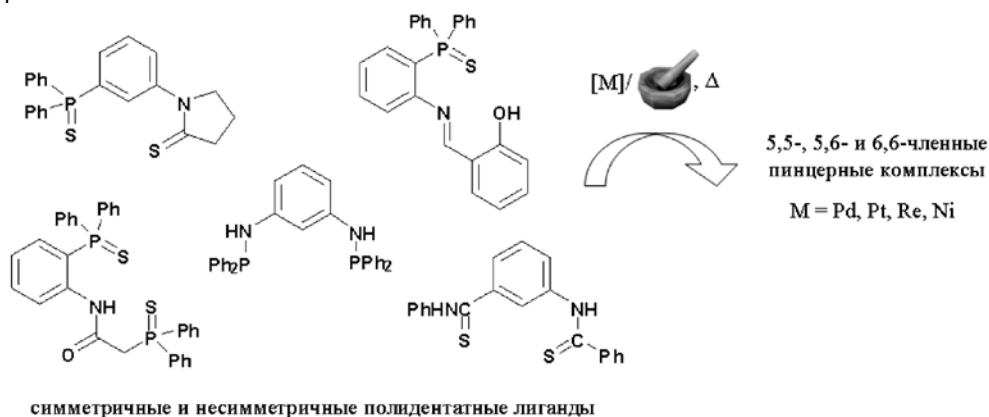
Работа выполнена при поддержке РНФ, грант 14-13-01108.

ТВЕРДОФАЗНОЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАНИЕ В ПИНЦЕРНЫХ И РОДСТВЕННЫХ ПОЛИДЕНТАТНЫХ СИСТЕМАХ

Алексанян Д.В., Айсин Р.Р., Чурусова С.Г., Козлов В.А.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119991, Москва, Вавилова, 28, e-mail: aleksanyan.diana@ineos.ac.ru

Известно множество химических реакций с участием металлоорганических соединений, которые могут быть успешно проведены в твердом состоянии, однако лишь некоторые из них приводят к образованию связи металл–углерод. Описанные в литературе примеры относятся к термически индуцированному циклометаллированию в координационных комплексах, приводящему к монометаллациклическим продуктам. Нами впервые показано, что твердофазное циклометаллирование может быть легко осуществлено в ряду полидентатных лигандов пинцерного или родственного типов простым нагреванием гомогенных смесей лиганда и удобного металлического предшественника, полученных перетиранием реагентов в ступке. Новый подход эффективен для широкого ряда симметричных и несимметричных лигандов, циклометаллирование которых требует активации C–H, N–H или O–H связей. Для наиболее активных систем твердофазное циклометаллирование протекает даже при комнатной температуре. Полученные результаты показывают перспективность предлагаемой твердофазной методологии как эффективной, дешевой и экологически безопасной альтернативы традиционным методам синтеза сложных металлоорганических соединений в растворе.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00915.

СПОСОБЫ УЛУЧШЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ КИСЛОРОДНО-ПРОТОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

Алябыхева И.В., Матвеев Е.С., Кочетова Н.А., Анимича И.Е.

*Уральский федеральный университет, 620083, Екатеринбург, Мира, 19,
e-mail: I.V.Alyabyшева@urfu.ru*

Сложный оксид бария-индия $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5[\text{V}_\text{O}^\text{s}]_1$ ($\text{V}_\text{O}^\text{s}$ – структурная вакансия кислорода) обладает смешанной кислородно-дырочной проводимостью в сухой атмосфере, а во влажной ниже 600°C за счет внедрения воды становится протонным проводником. Наличие вакансий кислорода в структуре и характер их упорядочения определяют электротранспортные свойства индата бария. Благодаря таким особенностям $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ является хорошим модельным объектом для изучения возможности модифицирования его структуры и свойств путем допирования различного типа.

В настоящей работе изучалось влияние гомогенного (Al^{3+} , $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{In}^{3+}$, с образованием твердых растворов состава $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{MxO}_{5+6}$) и гетерогенного ($\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ в качестве инертной добавки) допирования $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ на процессы гидратации и транспортные свойства, в частности на кислородно-ионную и протонную проводимость.

Образцы были получены твердофазным синтезом и аттестованы методом РФА. Возможность внедрения воды изучалась с помощью методов термогравиметрии, масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. При исследовании транспортных свойств использовался метод электрохимического импеданса при варьировании температуры, $p\text{H}_2\text{O}$, $p\text{O}_2$.

Установлено, что метод гомогенного допирования способствует существенно росту проводимости: ~ 0.7 порядка величины для твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ ($x=0.20-0.45$); $\sim 1.5-2$ порядка величины для $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+3x/2}$ ($x=0.10-0.20$). Интересные результаты были получены и при гетерогенном допировании. В системах $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) был обнаружен композитный эффект: рост проводимости составил $\sim 2-3$ порядка величины (добавка 20–30 мол% фазы Ba_2InMO_6 , 300°C). Однако природа данного эффекта остается до конца не понятой, исследования в этом направлении продолжаются.

По данным термогравиметрии и масс-спектрометрии все образцы способны внедрять молекулы воды из газовой фазы в разных количественных соотношениях. Вследствие этого во влажной атмосфере ($T < 600^\circ\text{C}$) появляется протонная составляющая проводимости, и электропроводность всех образцов существенно возрастает ($\sim 1.5-2$ порядка величины при 300°C).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, 16-33-00285.

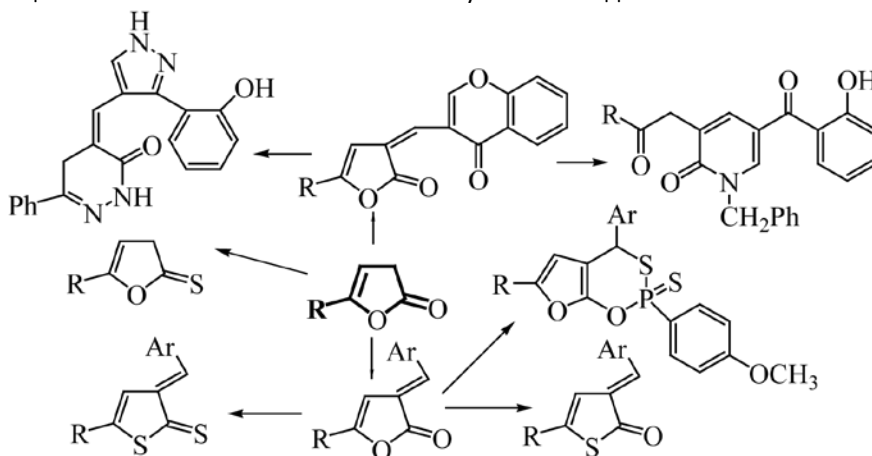
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 15-43-02088.

5-R-3Н-ФУРАН-2-ОНЫ – СУБСТРАТЫ В СИНТЕЗЕ S- И N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Аниськова Т.В., Стулова Е.Г., Веревошкин А.А., Бабкина Н.В., Егорова А.Ю.

Институт химии Саратовского государственного университета
имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, 83,
e-mail: aniskovatv@mail.ru

Арилметиленовые производные 3Н-фуран-2-онов сочетают в себе свойства сложных эфиров и непредельных карбонильных соединений, способны участвовать в различных химических превращениях, приводящих к синтезу разнообразных гетероциклов[1-5]. Введение в структуру изучаемых соединений биологически активных фрагментов, таких как хроменоный фрагмент и атом серы, значительно расширяет потенциальные биологические свойства полученных соединений.



Введение серы в структуру конечных соединений осуществлялось взаимодействием исходных соединений с реактивом Лавессона, с роданидом аммония, в присутствии соляной кислоты. Структура образующихся продуктов подтверждена с привлечением спектральных данных (ЯМР¹H, ЯМР¹³C, HSQC, HMBC).

Литература

1. Anis'kova T.V., Chadina V.V., and Yegorova A.Yu. *Synt. Com.* 2011, **41**, 2315.
2. Anis'kova T.V., Chadina V.V., and Yegorova A.Yu. *Mendeleev Communications*. 2008, **3**, 167.
3. Аниськова Т.В., Егорова А.Ю. *ХГС* 2011, **4**, 621.
4. Аниськова Т.В., Егорова А.Ю. *ЖОрХ*. 2012, **48**, 1315.
5. Аниськова Т.В., Егорова А.Ю. *ЖОрХ*. 2013, **49**, 1534.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 16-03-00530.

УЧАСТИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОЦЕССАХ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА

Анучина М.М., Панкратов Д.А.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1-3, e-mail: pankratov@radio.chem.msu.ru*

Коррозионные процессы металлоконструкций распространены повсеместно. Они наносят значительный экономический ущерб и являются причиной экологических загрязнений. Например, большую опасность представляет коррозия боеприпасов, находящихся как в водных, так и в почвенных системах. Основным органическим компонентом почв являются гуминовые вещества (ГВ), представляющие собой сложную смесь высокомолекулярных природных соединений. Благодаря наличию в составе большого количества функциональных групп, ГВ способны активно взаимодействовать с ионами металлов с образованием комплексов или стабилизировать наноразмерные оксо(гидроксо) формы металлов.

В работе изучали влияние ГВ на протекание коррозионных процессов металлического железа в водной среде при контакте с атмосферой воздуха. Превращения в системе «металлическое железо – вода – ГВ» изучали с помощью физико-химических методов таких как: спектрофотометрия, флуориметрия, химический анализ, потенциометрия, ЭПР спектроскопия, DLS. Установлено, что конечным продуктом превращений железа в данной системе является наноразмерный Fe_3O_4 , что было подтверждено методами мессбауэровской и ИК спектроскопии, магнитной восприимчивости, РФА, ПЭМ, СЭМ, ТГА. Показано, что в отличие от аналогичных систем без участия ГВ в системе «металлическое железо – вода – ГВ» наблюдаются существенные изменения окислительно-восстановительного потенциала, pH, оптической плотности раствора и др. Наблюдаемые изменения указывают на непосредственное участие ГВ в коррозионных процессах металлического железа посредством кислотно-основного взаимодействия, взаимных окислительно-восстановительных процессов, образования комплексных соединений, формирования и стабилизации золь различных оксогидрооксо соединений железа, и их агрегации на заключительных стадиях развития изучаемой системы.

Таким образом, из результатов работы следует, что при рассмотрении коррозии металлов, находящихся в контакте с почвой, необходимо учитывать влияние ГВ, как активных реагентов, проявляющих кислотно-основные, окислительно-восстановительные и поверхностно-активные свойства.

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект 16-14-00167.

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МАТЕРИАЛА НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ

Апостолова Е.С.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, 9, e-mail: apostolova.elena7@gmail.com

Эффект формы в температуре плавления наноразмерных частиц (НРЧ) вещества радиуса r изучен на примере CuCl сравнением с экспериментом¹ размерных зависимостей полученных по уравнению Гиббса – Томсона:

$$T_r = T_\infty \exp\left(-k \frac{\sigma V}{RT_r}\right), \quad \frac{k}{r} = \frac{\partial S_{\text{НРЧ}}}{\partial V_{\text{НРЧ}}}$$

при $T = T_\infty = 681$ К, $\sigma = 0.07$ Дж/м², $k = 2$ и 2.937 для НРЧ сферической и эллипсоидальной формы. Эллипсоид вращения с полуосями $a=r+k$, $b=r-k$ был получен при сжатии шара без изменения объема. Хорошее согласие с экспериментом (Рисунок) позволяет сделать вывод о размерном изменении формы НРЧ CuCl от сферической ($r < 4$ нм) к эллипсоидальной ($r > 7$ нм) и исчезновении зависимости от формы при $r > 20$ нм.

Таким образом проведена апробация метода оценки радиуса максимума размерного эффекта r_{max}^k в термодинамических свойствах наносостояния вещества на основе уравнения Кельвина, сформулированного ранее².

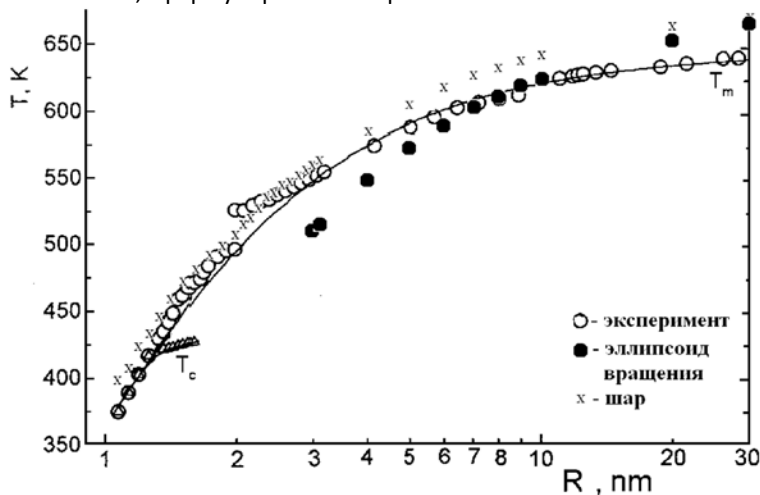


Рисунок. Размерная зависимость температуры плавления НРЧ CuCl.

Литература

1. Валов П.М., Лейман В.И. *Физика Твердого Тела*, 1999, **41** (2), 310.
2. Апостолова Е.С., Тихонов А.П. *Журнал Физической Химии*, 2011, **85** (10), 1896.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА NZP/NASICON

**Асабина Е.А.,^а Глухова И.О.,^а Петьков В.И.,^а Ермилова М.М.,^б Орехова Н.В.,^б
Ярославцев А.Б.^б**

^аНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23, e-mail: elena.asabina@inbox.ru

^бИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 29

Фосфаты структурного типа $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP/NASICON) изучаются благодаря термической, химической и радиационной стабильности. Введение в состав таких фосфатов d-переходных металлов, способных менять степень окисления, представляет интерес в плане разработки на их основе функциональных материалов, в частности, катализаторов различных процессов с участием органических веществ.

В работе изучено фазообразование, структура $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{FeTi}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} - \text{Mn, Zn, Co, Ni, Cu}$; $0 \leq x \leq 2$) и исследована каталитическая активность фосфатов в реакциях превращения метанола.

Фосфаты синтезированы методом совместного осаждения солей из водных растворов с последующей термообработкой. Полученные образцы исследованы с помощью порошковой рентгенографии, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и микрозондового анализа. Результаты изучения фазообразования позволяют заключить, что протяженность областей гомогенности твердых растворов типа NZP/NASICON в системах $\text{M}_{0.5(1+x)}\text{FeTi}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ увеличивается с ростом радиуса катиона элемента в степени окисления +2 (от $0 \leq x \leq 1.0$ для $\text{M} - \text{Mn}$ до $0 \leq x \leq 0.3$ для $\text{M} - \text{Ni}$).

Данные структурного исследования, проведенного методом Ритвельда, свидетельствуют, что катионы Fe^{3+} и Ti^{4+} статистически распределяются в позициях каркаса структуры фосфатов, а ионы M^{2+} заселяют полости.

Конверсия метанола при использовании в качестве катализаторов изученных фосфатов протекала по двум основным направлениям – дегидрирование и дегидратация. Диметиловый эфир – перспективное дизельное топливо в заметных количествах получался лишь на фосфатах меди и кобальта при температурах не выше 320–350°C. Оптимальные условия получения формальдегида: 340–360°C, катализатор $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$). Температура этого процесса ниже, чем для используемой в промышленности реакции окислительной конверсии метанола (650°C).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-03-00716 а, 16-33-00888 мол_а.

ВЫБОР ФУНКЦИИ РЕЛАКСАЦИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ДИССИПАТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ В ЛАТЕКСНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: lomovskoy@phychе.ac.ru*

Ранее для анализа поведения латексных сополимеров в присутствии ионного фта-лоцианина привлечен способ качественного определения релаксационной неоднородности диссипативного процесса, в основе которого лежит сопоставление нормированных интенсивностей диссипативных потерь λ и температурного изменения в нормированном интервале температур дискретного времени релаксации τ_i . Этому соответствует соотношение $\lambda/\lambda_{\max} = f \{(T-T_{\max})/T_{\max}\}$.

Целью исследования был выбор функции релаксации и выяснение возможности ее использования для количественной оценки неоднородности релаксационной структуры полимера.

Оказалось, что в этом случае процесс релаксации удовлетворительно описывается дробно-экспоненциальной функцией Кольрауша: $\psi(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^b \right]$, определяю-

щей зависимость функции релаксации $\psi(t)$ от времени релаксации t . Показатель степени b характеризует релаксационную неоднородность и может быть использован для описания процесса в латексных полимерах. При релаксационной однородности ($b=1$) все структурные единицы системы релаксируют с одним временем, и функция Кольрауша переходит в функцию Максвелла, которая описывает процесс при статическом режиме внешнего силового воздействия на систему.

При отклонении времен релаксации от дискретного τ приводит к тому, что процесс описывается непрерывным спектром времен релаксации. Величина отклонения характеризует ширину спектра $H(\tau)$. Для характеристики физико-механических характеристик систем, параметр дробности b может также служить параметром, определяющим степень отклонения.

Проведена математическая обработка спектров внутреннего трения $\lambda=f(T)$ латексных полимеров при температурах от -150° до $+250^\circ\text{C}$ с привлечением функции Кольрауша. Получено удовлетворительное совпадение с данными оценки неоднородности полимеров по ширине непрерывного спектра времен релаксации.

ЭФФЕКТ СТАБИЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ МАРГАНЦА (IV) ЦИРКОНИЕМ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Астафуров В.И.

Научно-технический центр радиационно-химической безопасности и гигиены ФМБА России, 123182, Москва, Щукинская, 40, e-mail: vastafurov@mail.ru

При проведении реакции Гияра в растворе нитрата циркония образующийся $Mn(IV)$ при определенных условиях не выпадает в осадок, удерживаясь в составе жидкой фазы¹. Показано, что $Mn(IV)$ можно экстрагировать из растворов, стабилизированных цирконием, кислыми эфирами фосфорной кислоты $(RO)_2PO(OH)$, где R – алкильный радикал².

Образующаяся в растворе система $Zr(IV) - Mn(IV)$ является физико-химической системой типа «молекула в клетке», где «молекулами» являются ассоциаты диоксида марганца, а «клетками» – ячейки трехмерной полимерной структуры гидроксокомплексов циркония³. Между ассоциатами MnO_2 и комплексами $Zr(IV)$ отсутствует химическая связь; эти две структуры являются автономными; взаимодействие между ними обусловлено стерическими факторами и силами Ван-дер-Ваальса.

Области применения стабилизированных растворов $Mn(IV)$: получение высокодисперсных сорбентов смешанного состава, концентрирование радионуклидов из водных проб большого объема, исследование полимерной структуры $Zr(IV)$ в растворах^{3,4}.

Интенсивно окрашенный $Mn(IV)$, удерживаемый в растворе полимерной структурой циркония, может являться индикатором химического состояния циркония в растворе. С использованием разработанного индикаторного метода контроля исследована динамика разрушения полимерной структуры циркония, сформированной в растворе с низкой кислотностью, при изменении состава раствора и определены интервалы кислотности, в которых происходит перестройка структуры^{3,4}. Устойчивые полимерные структуры циркония существуют в интервалах кислотности 0,01-0,03 моль/л и 0,08-0,4 моль/л. Полученные данные могут быть использованы при разработке технологических процессов и в аналитической химии.

Литература

1. Астафуров В.И., Вашман А.А., Коляда Н.С. *Авт. свид.* 1117285 СССР, 1984.
2. Астафуров В.И., Вашман А.А., Коляда Н.С. *Авт. свид.* 1533236 СССР, 1989.
3. Астафуров В.И. *ФЭН-НАУКА*, 2012, № 12, 5.
4. Астафурова М.В. XVII Междунар. конф. «Химия и химическая технология в XXI веке», 2016, Томск (в печати).

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА МЕТАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОМЕТРИИ

Ахмедов М.А., Хидиров Ш.Ш.

*Дагестанский государственный университет, 367000, Махачкала, Гаджиева, 43-а,
e-mail: ama.mag@mail.ru*

Разработка новых методов анализа продуктов электрохимического процесса синтеза метансульфокислоты имеет как практическое, так и теоретическое значение. В процессе электролиза водных растворов диметилсульфона (ДМС) образуется два продукта: метансульфокислота (МСК) и диметилдисульфид (ДМДС)¹⁻³. Выход того или иного продукта зависит от исходной концентрации ДМС.

В данной работе использован метод КР-спектроскопии для идентификации обоих продуктов (рис.1) полученных путем электролиза водных растворов диметилсульфона.

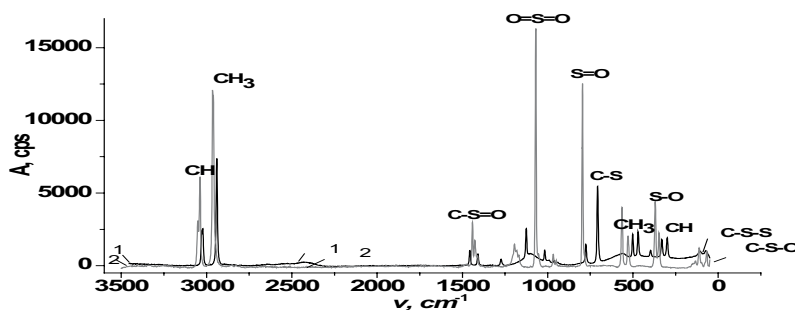
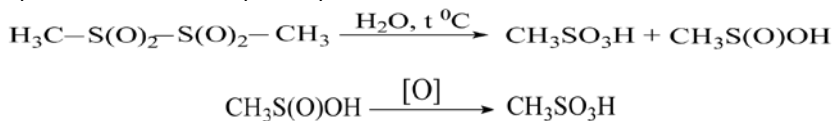


Рисунок 1. КР-спектры диметилдисульфона (1) и метансульфокислоты (2), образующихся при электролизе водных растворов диметилсульфона

Количественный выход основного продукта МСК достигается разложением ДМДС путем нагревания конечного раствора-анолита.



Литература

1. Ахмедов М.А., Хидиров Ш.Ш. Журнал структурной химии, 2014, **55**, 1204.
2. Хидиров Ш.Ш и др. Патент 2496772 РФ. 2013.
3. Хидиров Ш.Ш., Ахмедов М.А., Рабаданов М.Х. Патент 2554880 РФ. 2015.

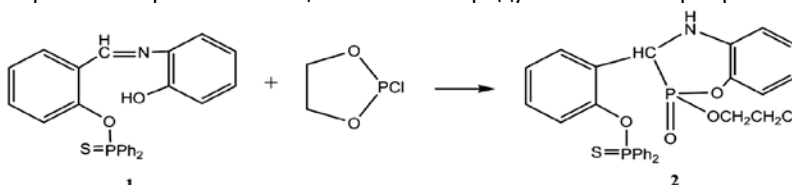
Работа выполнена при финансовой поддержке программы УМНИК 2-15-10, проект 8809ГУ2/2015, код 0016996.

ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ АЗОМЕТИНЫ НА ОСНОВЕ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА В РЕАКЦИЯХ С ХЛОРАНГИДРИДАМИ КИСЛОТ ФОСФОРА

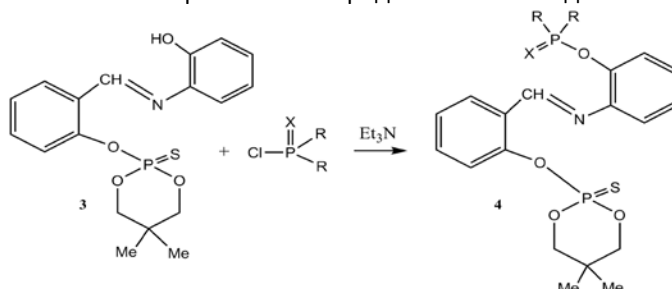
Багаутдинова Р.Х., Пудовик М.А., Бурилов А.Р.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Казань, Арбузова, 8,
e-mail: bagrosa@iopc.ru

Впервые синтезированы дифосфорилированные производные О-фосфорилированных азометинов. Соединение **1** вступает во взаимодействие с этиленхлорфосфитом с образованием циклического продукта – оксаазофосфинина **2**.

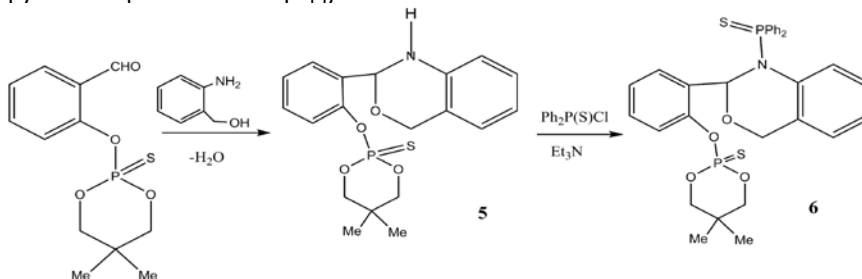


Азаметин **3** с хлорангидридами кислот P(V) реагирует с образованием дифосфорилированных азаметинов **4** – перспективных тридентатных лигандов.



R = -OCH₂CMe₂CH₂O-, X=S; R = -OCH₂CMe₂CH₂O-, X=O; R=Ph, X=S

Фосфорсодержащий бензоксазин **5** легко фосфорилируется по эндоциклической аминогруппе с образованием продукта **6**.



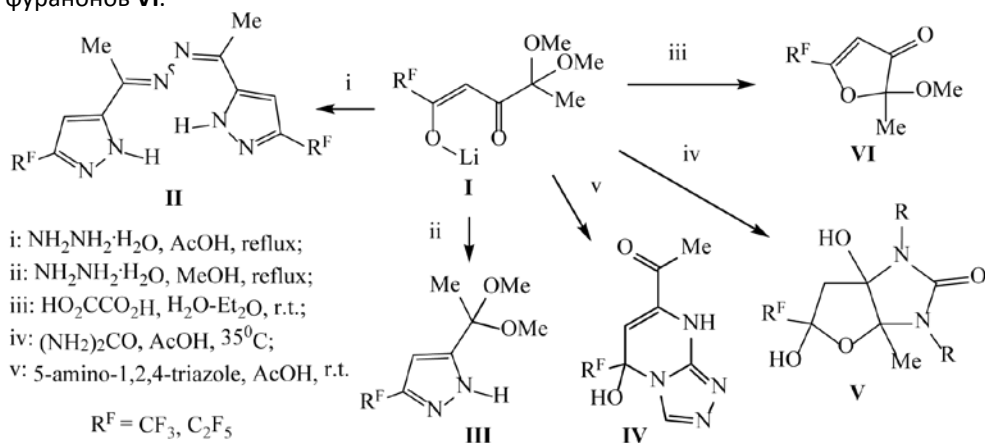
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 15-03-01046.

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ НА ОСНОВЕ 1-(ПЕРФТОРАЛКИЛ)-5,5-ДИМЕТОКСИ-4-ОКСОГЕКСЕНОЛЯТОВ ЛИТИЯ

Бажин Д.Н., Кудякова Ю.С., Бургарт Я.В., Салютин В.И.

Институт органического синтеза им. И.Я. Пастовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: dnbazhin@gmail.com

В поиске новых биологически активных соединений одной из актуальных задач органической химии является введение фторсодержащих заместителей в структуры органических молекул. В данной работе представлен подход к получению фторированных гетероциклов на основе новых литиевых солей 1,3-дикетонов **I**, содержащих ацетальных фрагмент.^{1,2} Найдено, что в зависимости от pH среды литиевые соли **I** в реакции с гидразином приводят к функциональным пиразолам **II** и **III**. Результатом взаимодействия 5-амино-1,2,4-триазола и мочевины с **I** являются соответствующие триазолопиримидины **IV** и фууроимидазолы **V**. Показано, что литиевые соли **I** в кислой среде подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием непредельных фуранонов **VI**.



Литература

1. Bazhin D.N., Kudyakova Y.S., Röscenthaler G.-V., Burgart Y.V., Slepukhin P.A., Isenov M.L., Saloutin V.I., Charushin V.N. *Eur. J. Org. Chem.* 2015, **23**, 5236.
2. Bazhin D.N., Chizhov D.L., Röscenthaler G.-V., Kudyakova Y.S., Burgart Y.V., Slepukhin P.A., Saloutin V.I., Charushin V.N. *Tetrahedron Lett.* 2014, **55**, 5714.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00115 мол_а, стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам, СП-1895.2016.4.

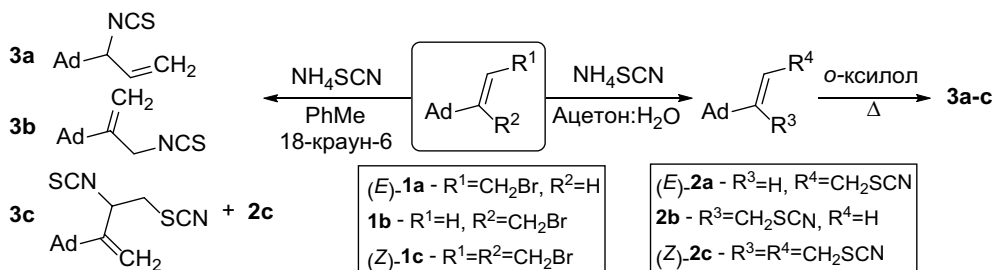
СИНТЕЗ И ПЕРЕГРУППИРОВКА АЛЛИЛТИОЦИАНАТОВ АДАМАНТАНОВОГО РЯДА

Баймуратов М.Р., Леонова М.В., Ширяев В.А., Климочкин Ю.Н.

Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, Молодогвардейская, 244, e-mail: orgchem@samgtu.ru

Аллилтиоцианаты являются важными прекурсорами в синтезе тиолов, дисульфидов, изотиоцианатов и гетероциклических соединений. Известно, что аллилтиоцианаты легко подвергаются [3,3]-сигматропной перегруппировке, приводящей к аллилизотиоцианатам.

Взаимодействие аллилбромидов **1a-c** с тиоцианатом аммония в водном ацетоне приводит к аллилтиоцианатам **2a-c**, при кипячении **2a,b** в *o*-ксилоле образуются аллилизотиоцианаты **3a,b**. При нагревании аллилбромидов **1a,b** с тиоцианатом аммония в толуоле наблюдается образование только изотиоцианатов **3a,b**, а в случае аллилдибромидов **1c** происходит образование смеси двух продуктов **2c** и **3c** в соотношении 1:2 (по данным ЯМР ^1H). Термическая перегруппировка дитиоцианата **2c** приводит к образованию смеси изомеров с тем же соотношением.



Изомеризацию в аллилизотиоцианат можно рассматривать как [3,3]-сигматропную перегруппировку, однако тиоцианат-ион обладает амби-дентными свойствами и может приводить к продуктам атаки как по *N*-, так и по *S*-нуклеофильным центрам реагента. Для определения механизма реакции нами проведены кинетические исследования с применением метода ЯМР ^1H спектроскопии. Установлено, что реакция имеет первый порядок, определенное из температурной зависимости большое отрицательное значение $\Delta S^\ddagger$ свидетельствует о высокой степени упорядоченности переходного состояния. Квантово-химические расчеты показали, что рассчитанное значение энергии активации ($\Delta E_{\text{A(расч)}} = 95.5$ кДж/моль) близко к экспериментальному ($\Delta E_{\text{A(эксп)}} = 87.0$ кДж/моль), что свидетельствует в пользу согласованного механизма перегруппировки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение 14.574.21.0120, уникальный идентификатор RFMEFI57414X0120.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЛИНИЙ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО УРАВНЕНИЯ ШРЕДЕРА-ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ

Байсанов С.О., Толоконникова В.В., Нарикбаева Г.И.

*Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева,
100009, Республика Казахстан, Караганда, Ермакова, 63,
e-mail: tolokon-splav@mail.ru*

Проблема решения прямой задачи Гиббса связана с созданием корректных математических моделей диаграмм состояния в аналитической форме¹. При анализе ряда диаграмм состояний бинарных металлических и оксидных систем, нами была обнаружена общая закономерность, заключающаяся в отклонении энергетических свойств реальной системы от идеальной.

Для идеальной системы линии моновариантных фазовых равновесий описываются уравнением Шредера-Ле-Шателье:

$$\ln \frac{X_{i,id}^L}{X_{i,id}^S} = \frac{\Delta H_{m,i,l}}{R} \left(\frac{1}{T_{m,i,l}} - \frac{1}{T} \right) + \int_T^{T_{m,i,l}} \left[\frac{1}{RT^2} \int_T^{T_{m,i,l}} \Delta C_{p,l} dT \right] dT \quad (1)$$

В качестве меры отклонения использовали известный в литературе коэффициент Бьерума-Гуггенгейма² (Φ_i), который для равновесия «твердое-жидкость» записывается в следующей форме:

$$\Phi_i = \frac{\Delta G_{m,i}^{S \rightarrow L}}{\Delta G_{m,i}^{id}} = \frac{\Delta \mu_i^L - \Delta \mu_i^S}{\Delta \mu_{i,id}^L - \Delta \mu_{i,id}^S} = \frac{\ln(a_i^L/a_i^S)}{\ln(x_i^L/x_i^S)} = 1 + \frac{\ln \gamma_i^L / \ln \gamma_i^S}{\ln x_i^L / \ln x_i^S} \quad (2)$$

Основопологающие уравнения математического описания линий моновариантных фазовых равновесий могут быть представлены в виде:

$$\ln X_i^L = \frac{\frac{\Delta H_{m,i}}{R} \left(\frac{1}{T_{m,i}} - \frac{1}{T} \right)}{\Phi_i''} \quad (3)$$

$$\ln X_i^S = \frac{\Delta H_{m,i}}{R} \left(\frac{1}{T_{m,i}} - \frac{1}{T} \right) \cdot \left(\frac{1}{\Phi_i''} - \frac{1}{\Phi_i'} \right) \quad (4)$$

Литература

1. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. - М.: Металлургия, 1988. - 559 с.
2. Гуггенгейм Е.А. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. Пер. с англ. под ред. С.А. Щукарева. - Л.: Госхимиздат, 1941. - 188 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН РК, проект 1282/ГФ.

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ГИББСА НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ БЬЕРРУМА-ГУГГЕНГЕЙМА

Байсанов С.О., Толоконникова В.В., Нарикбаева Г.И.

*Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева,
100009, Республика Казахстан, Караганда, Ермекова, 63, e-mail: tolokon-splav@mail.ru*

Разработанная методика математического описания линий фазовых равновесий позволила корректно решить прямую задачу Гиббса, а именно, получить аналитическую зависимость составов фаз от температуры при фазовых равновесиях на основе закономерностей формирования фаз. Доказано, что с помощью осмотического коэффициента Бьеррума - Гуггенгейма (Φ_i) детально может быть определено реальное равновесие в системе и получено их корректное аналитическое выражение¹⁻².

Решение обратной задачи Гиббса, заключается в извлечении термодинамической информации заложенной на диаграмме состояния при условии корректного решения математической проблемы фазовых равновесий³. Выразим коэффициент активности через осмотический коэффициент Бьеррума-Гуггенгейма. В физико-химической литературе данный коэффициент называется осмотическим коэффициентом⁴ и он устанавливает связь между активностью и концентрацией компонента в растворе. В связи с этим рассмотрен вывод аналитических выражений парциальных избыточных энтальпии ($\Delta H_i^{(E)}$) и энтропии (ΔS_i^E) смешения ликвидусного компонента в системах Fe-Mn, Fe-Cr, Fe-Si, Fe-Al.

$$\Delta S_i^E = -R \ln(\Phi_i - 1 + B_i \cdot a_i \frac{\Delta H_{m,i}}{RT}); \quad (1)$$

$$\Delta H_i^{E(M)} = -B_i \cdot a_i \cdot \Delta H_{m,i} \cdot \ln x_i. \quad (2)$$

Литература

1. Байсанов С.О., Толоконникова В.В., Нарикбаева Г.И., Корсукова И.Я. Закономерности формирования полей кристаллизации фаз системы Fe-Si. // XIII Российская конф.: «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» Екатеринбург, 2011.
2. Байсанов С.О., Толоконникова В.В., Нарикбаева Г.И. Аналитическое описание линий моновариантных фазовых равновесий систем на основе модифицированного уравнения Шредера-Лешателлье // XIII Российская конф.: «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» Екатеринбург, 2011.
3. Гуггенгейм Е.А. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. Пер. с англ. под ред. С.А. Щукарева. - Л.: Госхимиздат, 1941. - 188 с.
4. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. - М.: Металлургия, 1988. - 559 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН РК, проект 1284/ГФ.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТОНКИХ ПЛЕНОК И ОСАДКОВ

Бахтеев С.А., Юсупов Р.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, Карла Маркса, 68, e-mail: said-bah@yandex.ru*

С целью оптимизации гидрохимического синтеза тонких пленок и осадков оксидов и сульфидов металлов создана симуляционная модель равновесных процессов в системах $M^{2+}-H_2O-OH^-(R)$, где R – реагенты, образующие комплексные соединения в растворе или в виде твердой фазы. Основной проблемой моделирования данных систем является расчет перекрывающихся областей образования твердых фаз в диапазонах $pCM^{2+}=7\div 0$ и $pH=15\div 0$.

Кроме того, необходимо учитывать отклонения от равновесного состояния в виде колебания pH растворов и кинетических ограничений при достижении равновесного состояния системы.

При моделировании равновесного состояния системы помимо правила произведения растворимости необходимо применять предложенное нами правило растворимости по интермедиату¹, правило молекулярной растворимости и правило выбора приоритетной фазы для расчета области стыки двух областей формирования твердых фаз. Например, выражения насыщенности раствора по интермедиату для областей формирования твердых фаз PbO выглядят следующим образом:

$$[Pb^{2+}][OH^-]^2 K_1 K_2 = [Pb(OH)_2] = K_{Si0'}$$

$$[Pb^{2+}][OH^-]^3 K_1 K_2 K_3 = [Pb(OH)_3^{3-}] = K_{Si1'}$$

$$[Pb^{2+}][OH^-]^4 K_1 K_2 K_3 K_4 = [Pb(OH)_4^{2-}] = K_{Si2'}$$

$$[Pb^{2+}][OH^-]^5 K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 = [Pb(OH)_5^{3-}] = K_{Si3'}$$

где K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 – ступенчатые константы устойчивости классического ряда гидроксокомплексов Pb(II); $K_{Si0'}, K_{Si1'}, K_{Si2'}, K_{Si3'}$ – константы растворимости по интермедиату над осадками PbO_s (желтый – массикот), $PbO \cdot Pb(OH)_{2s'}$, PbO_s (зеленый), PbO_s (красный – глет) соответственно.

При использовании только правила произведения растворимости данные осадки должны существовать только в области образования осадка $Pb(OH)_{2s'}$, а не последовательно друг за другом по шкале pH раствора.

Литература

1. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А., Смердова С.Г. Расчет областей существования осадков в системах ион металла H_2O комплексообразующий агент с учетом растворимости интермедиа- тов // Журнал физической химии, 2010, Т.84, №7, С. 1391-1393.

Работа выполнена в рамках утвержденного задания № 4.1584.2014/К конкурсной части государственного задания на 2014-2016 гг. Измерения проведены на оборудовании ЦКП КНИТУ.

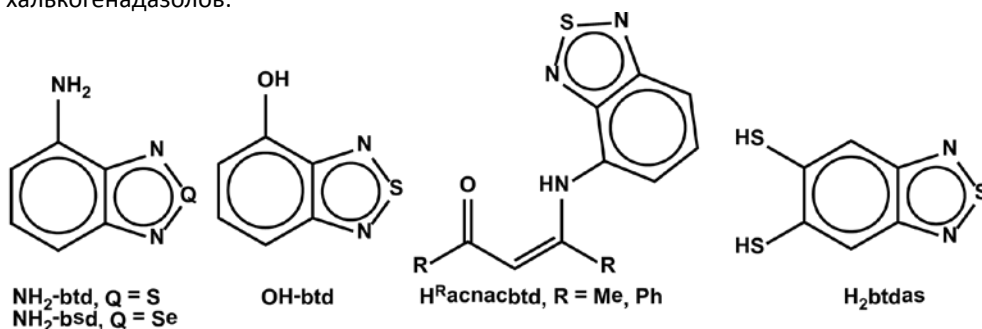
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ 2,1,3-БЕНЗОХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ

Баширов Д.А.,^а Сухих Т.С.,^а Огиенко Д.С.,^а Пылова Е.К.,^б Конченко С.Н.^а

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, проспект Лаврентьева, 3, e-mail: bashirov@niic.nsc.ru

^бНовосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, Пирогова, 2

Халькоген-азотные гетероциклы, в частности, производные 2,1,3-бензотиадиазола и 2,1,3-бензоселенадиазола, привлекают внимание исследователей своими интересными фотофизическими и окислительно-восстановительными свойствами, однако химия координационных соединений с этими гетероциклами в качестве лигандов изучена мало. Данная работа посвящена синтезу и изучению свойств координационных соединений, лигандами в которых являются следующие производные 2,1,3-бензохалькогенадазолов:



В работе была получена серия новых комплексов различных металлов (Al, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, Cd, Sm, Eu, Er, Gd, Dy) с нейтральными ($\text{NH}_2\text{-btd}$ и $\text{NH}_2\text{-bsd}$) или депротонированными (O-btd^- , acnacbtd^- , btDas^{2-}) формами этих гетероциклов. Было установлено, что данные соединения могут координироваться к иону металла как атомами азота гетероцикла, так и атомами донорных групп заместителей. Строение полученных комплексов было установлено методом РСА. Для большинства из них были изучены фотолюминесцентные, магнитные и окислительно-восстановительные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 16-33-00305, 16-03-00637.

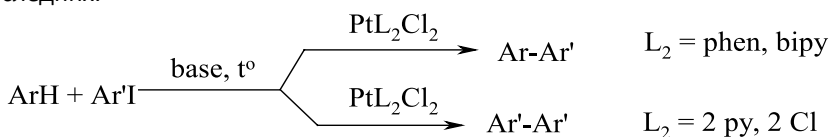
ЛИГАНД-КОНТРОЛИРУЕМАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ В КАТАЛИЗИРУЕМЫХ ПЛАТИНОЙ РЕАКЦИЯХ СОЧЕТАНИЯ

Безбожная Т.В., Литвиненко С.Л., Харанеко А.О.

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,
83114, Донецк, Р. Люксембург, 70, e-mail: b.t.v@i.ua*

Структурная единица биарила является важным фрагментом биологически активных соединений, включая антибиотики, полимерных проводников, жидко-кристаллических материалов. Развитие эффективных каталитических методов синтеза биарилов является важной задачей органического синтеза. В последние годы активно исследуются методы, в которых арены (ArH) прямо кросс-сочетаются с арилгалогенидами без предварительного синтеза и выделения металлоорганического соединения¹.

В этой работе изучены катализируемые платиной реакции прямого арилирования неактивированных ("простых") аренов арилиодидами. Установлено, что в зависимости от состава координационной сферы платинового катализатора возможна реализация либо каталитического кросс-сочетания аренов и арилиодидов, либо гомосочетание последних.



На основании квантовохимических расчетов зарядов на атоме платины, энергий граничных молекулярных орбиталей металлокомплексов и субстратов предложен подход к прогнозированию влияния строения катализатора на направление процессов сочетания. В соответствии с экспериментом, при $|E_{\text{HOMO-Pt}} - E_{\text{B3MO-ArH}}| < |E_{\text{B3MO-Pt}} - E_{\text{HOMO-Ar'I}}|$ происходит образование несимметричных бифенилов, при $|E_{\text{HOMO-Pt}} - E_{\text{B3MO-ArH}}| > |E_{\text{B3MO-Pt}} - E_{\text{HOMO-Ar'I}}|$ - образуются симметричные бифенилы.

Литература

1. Lei A., Liu W., Liu Ch., Chen M. *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 10352-10361.

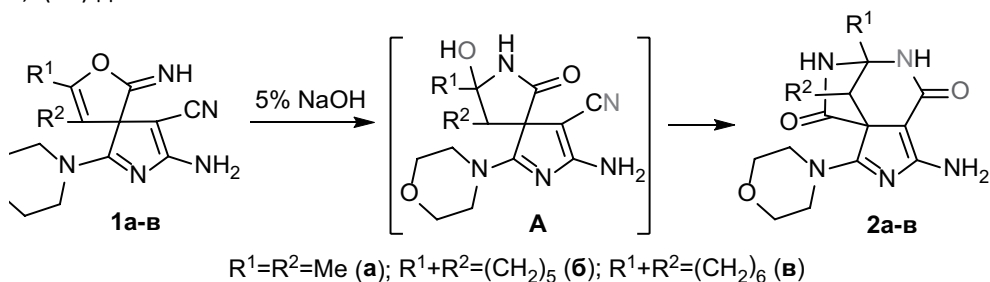
СИНТЕЗ 3,4-ДИГИДРО-1H-3,5a-МЕТАНОПИРРОЛО[3,4-e][1,3]ДИАЗЕПИНОВ – ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ НОВОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Беликова И.В., Беликов М.Ю.

*Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова,
428015, Чебоксары, Московский проспект, 15, e-mail: belikovmil@mail.ru*

Разработка подходов к направленному синтезу сложнопостроенных соединений является актуальной проблемой органической химии и смежных областей. В синтезе различных кислород- и азотсодержащих гетероциклов важное место занимает осуществление внутримолекулярного взаимодействия нуклеофильной функции (гидроксид-, аминогруппы) и цианогруппы. Нам удалось реализовать данный подход при получении ранее неизвестных спиросочлененных мостиковых структур.

Найдено, что при взаимодействии спиросоединений **1a-в**^{1,2} с 5%-ным раствором гидроксида натрия происходит образование сложнопостроенных 8-амино-3,9-диалкил-6-морфолино-3,4-дигидро-1H-3,5a-метанопиррол[3,4-e][1,3]дiazепин-1,5(2H)-дионов **2a-в**.



Вероятно данный процесс включает промежуточное образование спиросоединения **A**, в котором реализуется внутримолекулярное взаимодействие OH- и CN-групп, находящихся в различных циклах спиросистемы **1**.

Структура соединений **2a-в** доказана с использованием методов ИК, ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Литература

- Беликов М.Ю., Иевлев М.Ю., Беликова И.В., Ершов О.В. и др. *Химия гетероциклических соединений*, 2015, **51** (6), 518.
- Беликов М.Ю., Ершов О.В., Липовская И.В., Федосеев С.В. и др. *Журнал органической химии*, 2013, **49**, (6), 880.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00865 мол_а.

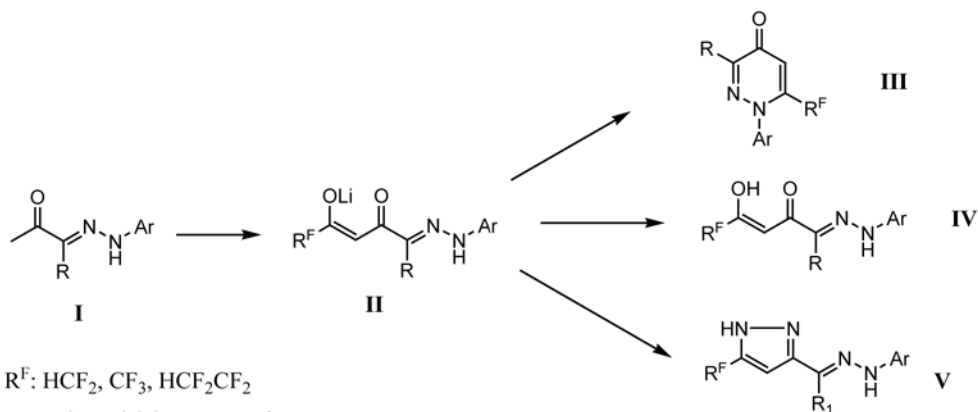
СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ 2,4-ДИКЕТОГИДРАЗОНОВ И ИХ АНАЛОГОВ

Беляев Д.В., Чижов Д.Л., Русинов Г.Л., Чупахин О.Н., Чарушин В.Н.

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: d.belyaev@ios.uran.ru*

Фторсодержащие 1,3-дикарбонильные соединения находят широкое применение в различных областях органической, аналитической, координационной и медицинской химии. Введение рядом с дикарбонильным фрагментом заместителей, способных к функционализации, значительно расширяет синтетический потенциал этих дикарбонильных соединений. Такой функциональной группой может быть еще одна карбонильная группа или ее аналог, например, гидразон.

В настоящей работе нами были впервые получены фторсодержащие 2,4-дикетогидразоны в виде литиевых енолятов (**II**) с выходами до 70% конденсацией Кляйзена арилгидразонов (**I**) с эфирами полифторкарбоновых кислот в присутствии гидрида лития.



R^{F} : HCF_2 , CF_3 , HCF_2CF_2

R : H , CH_3 , COOEt , $\text{N}=\text{N-Ph}$

Ar : Ph , 4-MeOPh , 2-MeOPh , 4-MePh , 2-MePh , $2,4\text{-Cl}_2\text{Ph}$

Показано, что еноляты (**II**) могут быть превращены в ранее неизвестные фторсодержащие пиридазин-4-оны (**III**), дикетогидразоны (**IV**) или пиразолы (**V**). Структура всех полученных соединений доказана данными ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{13}C спектроскопии и элементным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума УрО РАН, проект № 15-21-3-7, и Программы поддержки ведущих научных школ, грант НШ 8922.2016.3.

ТЕРМОДИНАМИКА СОСТОЯНИЯ РАСТИТЕЛЬНОЙ ЛИГНОУГЛЕВОДНОЙ МАТРИЦЫ

Боголицын К.Г.

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
Архангельск, набережная Северной Двины, 17
Институт экологических проблем Севера УрО РАН,
Архангельск, набережная Северной Двины, 23, e-mail: k.bogolitsyn@narfu.ru*

С позиций физикохимии полимеров растительная углеводная матрица¹ является квазиравновесной ограниченно упорядоченной системой биотермодинамически устойчивых структур (макромолекулы гемицеллюлоз, нано- и микрофибриллы целлюлозы 2-60 нм, нанокластеры лигнина 14-70 нм). Термодинамически несовместимые целлюлоза и лигнин образуют микрогетерогенные области, окруженные гелем гемицеллюлоз. Гемицеллюлозы, обладая высокой степенью химического сродства и ассоциации к лигнину, а также термодинамической совместимостью (параметр растворимости Гильдебранда, свободная энергия смешения компонентов) как с лигнином, так и с целлюлозой на участках с различной степенью её ацетилирования, являются в растительной матрице совместителями биополимеров. Основная часть лигнинной составляющей в виде твердого раствора гемицеллюлоз в лигнине сосредоточена в межклеточном пространстве и является наиболее лабильной частью при внешних воздействиях. Нерегулярность пространственной структуры и полифункциональность химической природы лигнина, усиливающиеся в процессе его биосинтеза, приводят к росту сил внутримолекулярного взаимодействия и формированию наиболее выгодной с точки зрения термодинамики конформации макромолекулярного клубка. Биосинтез фибрилл (волокон) целлюлозы и гемицеллюлоз идет одновременно, но ограниченная их совместимость приводит к расслаиванию бинарной системы. По мере увеличения степени полимеризации линейной макромолекулы целлюлозы, изменения соотношения размеров микрофибрилл, роста внутримолекулярных взаимодействий формируется наиболее термодинамически устойчивая спиралевидная структура². За счет межмолекулярного взаимодействия элементарные фибриллы связываются водородными связями в агрегаты целлюлозы с различной степенью кристалличности.

Литература

1. Боголицын К.Г., Лунин В.В. и др. Физическая химия лигнина. – М.: Академкнига, 2010. – 492с.
2. Bogolitsyn K.G., Zubov I.N., Gusakova M.A., Chukhchin D.G., Krasikova A.A. *Planta*, 2015, **241**, 1231.

ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бокова Е.С., Коваленко Г.М., Бокова К.С.

*Московский государственный университет дизайна и технологии,
117997, Москва, Садовническая, 33-1, e-mail: gregoryi84@mail.ru*

На протяжении последних лет одним из актуальных направлений химии и технологии полимеров является изучение процессов кооперативного взаимодействия между комплементарными макромолекулами с образованием интерполимерных комплексов (ИПК) различного состава и строения. Уникальность этих соединений заключается в их особой структуре, где имеет место чередование комплементарно сочленённых и разобщённых звеньев, так называемых дефектов в виде петель и хвостов (структура типа «застёжка-молния»), соотношение между которыми можно менять, влияя тем самым на состав, структуру и свойства ИПК.

Особое место занимают поликомплексы, стабилизированные кооперативной системой водородных связей, на основе поликарбоновых кислот и неионогенных полимеров. Именно эти ИПК характеризуются простыми условиями получения (смешение водных растворов исходных полимерных компонентов при комнатной температуре); широкими вариациями химического состава; высокими сорбционными свойствами при избирательной (селективной) проницаемости; способностью к пластификации без растворения (увеличение эластомерных свойств); повышенной термостабильностью и термостойкостью по сравнению с исходными полимерами.

Вышеперечисленные характеристики позволяют использовать ИПК в качестве уникальных модификаторов структуры и свойств полимерных материалов: при модификации прядильных растворов водорастворимых полимеров для получения нетканых материалов медицинского назначения методом электроформования; с целью направленного регулирования процессов структурообразования растворов полиэфируретанов для создания нового поколения синтетических кож с гетеропорозной структурой и повышенными гигиеническими свойствами (паропроницаемость – 5,8 г/(см²·ч), гигроскопичность – 10 %, влагоотдача – 9,8 %); для получения пожаробезопасных нетоксичных текстильных материалов (кислородный индекс – 30-32 %, время горения 0-50 с); при модификации суперабсорбирующих полимеров для создания «smart» систем с контролируемым переходом «коллапс-деколлапс» в зависимости от pH среды.

СИНТЕЗ ОКСИМОВ 5-ГИДРОКСИ-5-(ПОЛИФТОРАЛКИЛ)ИЗОКСАЗОЛ-4(5H)-ОНОВ

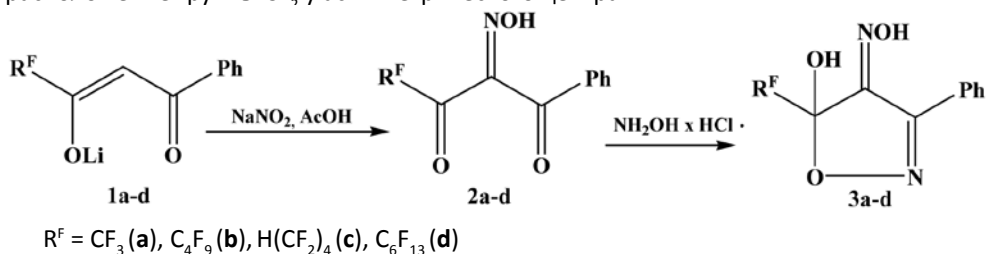
Болтачева Н.С.,^а Палысаева Н.В.,^б Филякова В.И.,^а Шереметев А.Б.,^б Чарушин В.Н.^а

^аИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22, e-mail: vif@ios.uran.ru

^бИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
Москва, Ленинский проспект, 47, e-mail: sab@ioc.ac.ru

Производные изоксазола широко применяются в органическом синтезе, являясь прекурсорами циано- и иминокетонов, ненасыщенных кетонов и кетоксимов, β-ди- и поликетонов, γ-аминоспиртов и др.¹ Введение функциональной группы в положение 4 изоксазольного цикла значительно расширяет синтетические возможности.

Нами впервые показано, что взаимодействие 2-гидроксимино-4-(полифторалкил)-пропан-1,3-дионов **2a-d**, легко получающихся при нитрозировании 1,3-дикетонатов лития **1a-d**, с гидрохлоридом гидроксиламина приводит к образованию 5-(полифторалкил)-5-окси-4-оксиимино-изоксазолинов **3a-d**. Обе стадии просты в исполнении, а выходы целевых продуктов составляют 70-80%. Изоксазолины **3** охарактеризованы данными ИК-, ЯМР ¹H и ¹⁹F спектроскопии, ГХ-МС и элементным анализом. Наличие в спектрах ЯМР ¹⁹F АВ системы диастереотопных атомов фтора подтверждает расположение группы CF, у асимметрического центра.



Изоксазолин **3a** является аллергеном, вызывающим сильный кожный зуд и отек лица. Изоксазолины **3b-d** такими свойствами практически не обладают.

Литература

1. Comprehensive organic Chemistry. The Synthesis and Reactions of Organic Compounds. Ed.: Ollis W D., Barton D. Pergamon press, 1979, v.4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума УрО РАН, проект 13-3-033, и программы 211 Правительства Российской Федерации, соглашение 02.A03.21.0006, гранта НШ-8922.2016.3.

НЕОЖИДАННЫЙ ПРОДУКТ ОКИСЛЕНИЯ 2-АЛКИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

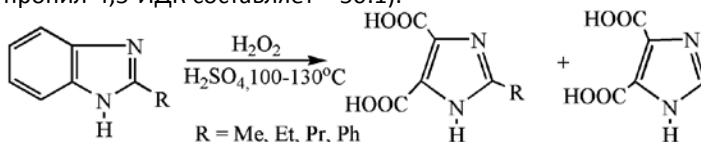
Брусина М.А.,^{а,б} Николаев Д.Н.,^б Пиотровский Л.Б.,^б Рамш С.М.^а

^аСанкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26,
e-mail: mashasemen@gmail.com

^бИнститут экспериментальной медицины,
197376, Санкт-Петербург, акад. Павлова, 12

2-Алкилпроизводные имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты (4,5-ИДК) представляют интерес и как реагенты для дальнейших трансформаций, и как биологически активные молекулы. Одним из распространенных методов синтеза данных соединений является окисление 2-алкилбензимидазолов, которое может проводиться в серной кислоте бихроматом калия¹⁻² или пероксидом водорода²⁻³. Однако этот метод позволяет получать в препаративных количествах только саму 4,5-ИДК и ее низшие 2-алкилпроизводные (R = Me, Et, Pr)²⁻³.

Изучение окисления 2-алкилбензимидазолов пероксидом водорода в серной кислоте показало, что в реакционной смеси протекают два процесса – окисления ароматического остатка и окислительной деструкции 2-алкильного заместителя, приводящей к неожиданному продукту формального восстановления – незамещенной 4,5-ИДК. Доля этого продукта возрастает с удлинением 2-алкильной цепи, вплоть до его существенного преобладания в случае 2-пропильного заместителя (соотношение 4,5-ИДК – 2-пропил-4,5-ИДК составляет ~ 50:1).



Уменьшение количества пероксида водорода на 30% по сравнению с рекомендованным в методике² позволило выделить беспримесную 2-пропил-4,5-ИДК с выходом 60%, а также получить в препаративных количествах 2-алкилпроизводные с большей длиной цепи: 2-бутил-4,5-ИДК (53%, ранее этим методом не была получена) и 2-пентил-4,5-ИДК (46%).

Отсутствие в реакционной смеси незамещенной 4,5-ИДК при уменьшении количества окислителя показывает, что процессы окислительной деструкции бензольного кольца и заместителя в положении 2 протекают последовательно: деструкция заместителя начинается только после того, как исходный 2-алкилбензимидазол полностью окислился до 2-алкил-4,5-ИДК.

Литература

1. Эфрос Л.С., Хромов-Борисов Н.В., Давиденков Л.Р. ЖОХ, 1956, **26**, 455.
2. Иванов В.А. ЖПХ, 1979, **52**, 1655.
3. Schubert H., Hoffmann S., Lehmann G. Z. Chem., 1975. **15**, 481.

КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНАЯ МОДЕЛЬ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗВСИМОСТИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Бугаева Я.А., Малышев В.П., Макашева А.М.

*Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Республика Казахстан,
100009, Караганда, Ермекова, 63, ХМИ, e-mail: eia_hmi@mail.ru*

Авторами монографии¹ была разработана новая зависимость вязкости от температуры в полном диапазоне жидкого состояния, основанная на концепции хаотизированных частиц:

$$\eta = \eta_1 (T_1/T)^{a=a_2(T_2/T)^b} \quad (1)$$

где η_1 – реперная точка динамической вязкости (в Па·с) при соответствующей температуре T_1 (К); a – степень ассоциации кластеров, b – мера понижения степени ассоциации кластеров.

Для оксида алюминия (1) имеет вид:

$$\eta = 58,4(2325/T)^{9,71(2425/T)^{1,28945}} \quad (2)$$

Таблица 1. Справочные² и рассчитанные данные по динамической вязкости жидкого оксида алюминия

T , К	η^2 , мПа·с	$\eta(2)$, мПа·с	T , К	η^2 , мПа·с	$\eta(2)$, мПа·с	T , К	η^2 , мПа·с	$\eta(2)$, мПа·с
$T_m = 2323$	–	58,92	2950	–	9,53	3025	–	8,37
2325	58,4	58,40	2975	–	9,11	3050	–	8,04
2425	38,8	38,80	2985	–	8,95	3075	–	7,73
2525	29,5	27,25	2990	–	8,87	3100	–	7,44
2625	–	20,07	2991	–	8,86	3125	–	7,17
2725	–	15,38	2994	–	8,81	3150	–	6,92
2825	–	12,21	2995	–	8,80	3200	–	6,47
2925	–	9,98	3000	–	8,72	$T_p=3250$	–	6,08

Литература

- Малышев В.П., Бектурганов Н.С., Турдукожаева (Макашева) А.М. Вязкость, текучесть и плотность веществ как мера их хаотизации. – М.: Научный мир, 2012. – 288 с.
- Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1977. – 56 с.

СИНТЕЗ АЛКОКСИПРОИЗВОДНЫХ 2-(Е)-(2-АНТРАЦЕН-9-ИЛ-ВИНИЛ)ХИНОЛИНА

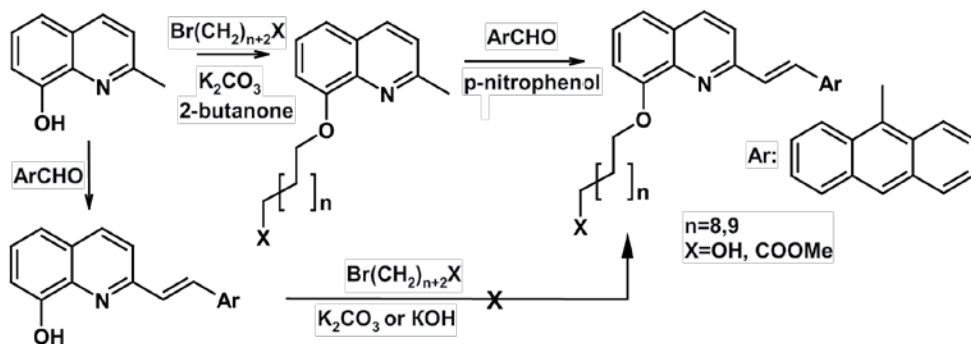
Будыка М.Ф.,^а Гавришова Т.Н.,^а Чащихин О.В.,^а Никулин П.А.^б

^аИнститут проблем химической физики, Российская академия наук, 142432, Черноголовка, Академика Семенова, 1, e-mail: budyka@icp.ac.ru

^бМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1

Структурной модификации 8-гидроксихинолина и его металлокомплексов, обладающих прекрасными фото- электролюминесцентными свойствами, посвящено множество работ¹. Модификация позволяет повысить термическую устойчивость и растворимость металлокомплексов, а также сместить максимум люминесценции в нужный диапазон. Одним из направлений такой модификации является синтез стирльных производных конденсацией легкодоступного 2-метил-8-гидроксихинолина с различными ароматическими альдегидами. Другим направлением модификации является алкилирование или ацилирование 8-гидроксигруппы.

В данной работе получены алкоксипроизводные 2-(Е)-(2-антрацен-9-ил-винил)хинолина с алкильными цепочками в 8-положении хинолина. Алкилирование 8-гидрокси-2-(Е)-(2-антрацен-9-ил-винил)хинолина осуществить не удалось, так как из-за сильного сопряжения фенолят-аниона, образующегося из 8-гидрокси-2-(Е)-(2-антрацен-9-ил-винил)хинолина при добавлении основания (K_2CO_3 или KOH), он не реагировал с бромалканом. Поэтому сначала алкилировали 2-метил-8-гидроксихинолин, а затем проводили его конденсацию с 9-антраценкарбальдегидом.



Литература

1. Липунова Г.Н., Носова Э.В., Трашыхова Т.В., Чарушин В.Н. *Успехи химии*, 2011, **80**, 1166.

РОЛЬ ЭФФЕКТА ЯНА-ТЕЛЛЕРА ВТОРОГО ПОРЯДКА В ТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ЭТИЛЕНА

Буравцев Н.Н.,^а Билера И.В.,^а Колбановский Ю.А.,^а Борисов Ю.А.^б

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: buravtsev@ips.ac.ru

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119991, Москва, Вавилова, 28

Во время импульсного нагрева до предпиролизных температур $950 < T < 1285$ К смеси этилена с аргонем в свободно-поршневой установке адиабатического сжатия методом кинетической спектроскопии исследовали этиленовый спектр поглощения света в УФ-области. Обнаружены новые интенсивные полосы поглощения света нагретым этиленом в диапазонах длин волн $210 < \lambda < 260$ и $440 < \lambda < 490$ нм (Рис.1А).

Выполнены неэмпирические квантово-химические расчеты механизма термической реакции *цис-транс*-изомеризации этилена (Рис.1Б). Показано, что при нагревании этой смеси в основном электронном состоянии этилена S_0 происходит обусловленное эффектом Яна-Теллера второго порядка понижение точечной группы симметрии молекулы этилена до C_1 , характерной для этилена в минимуме состояния S_1 .

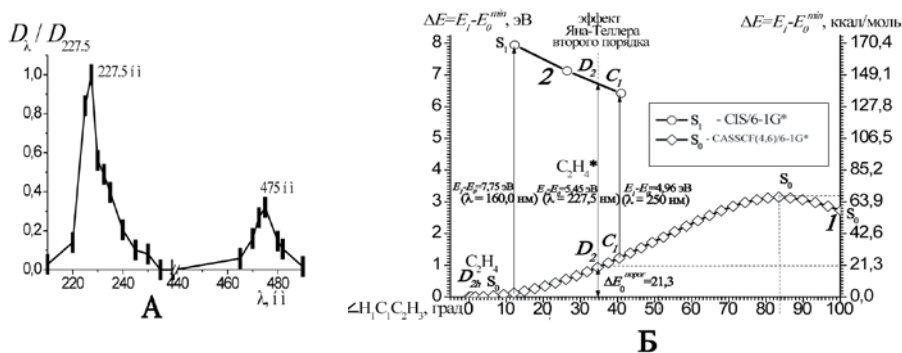


Рисунок 1. А - новые интенсивные полосы поглощения света в спектре нагретого этилена $C_2H_4^*$; D_λ - оптическая плотность поглощения света на длине волн λ ; Б - ab initio расчёты энергетической диаграммы термической реакции *цис-транс*-изомеризации этилена.

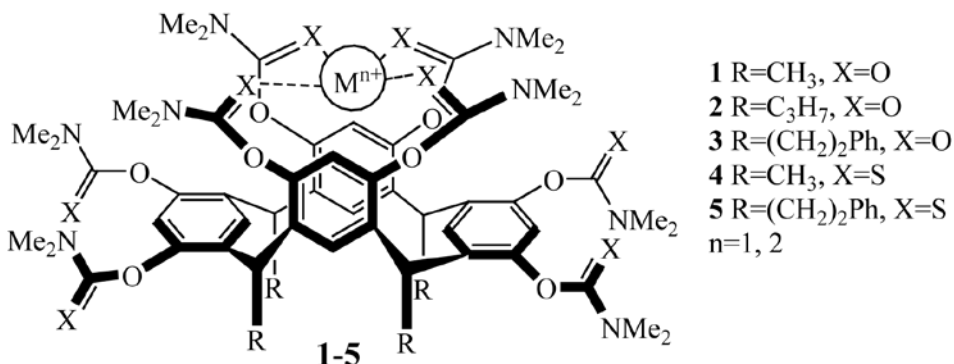
Работа выполнена при финансовой поддержке по программе Президиума РАН 1.25П

СЕЛЕКТИВНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ КАТИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ОКТАКАРБОМОИЛ- И ОКТАТИОКАРБАМОИЛ-КАЛИК[4] РЕЗОРЦИНАРЕНАМИ

Бурихина А.В., Серкова О.С., Ерофеева М.А., Масленникова В.И.

*Московский Государственный Педагогический Университет,
Институт биологии и химии, 119021, Москва, Несвижский пер., 3,
e-mail: him-vim@mail.ru*

Рассмотрены экстракционные способности октадентатных лигандов **1-5**, полученных исчерпывающим ацилированием каликс[4]резорцинаренов с различными заместителями в нижнем ободе макроцикла N,N-диметилкарбамоил- и N,N-диметилтиокарбамоил хлоридами¹. Исследование проводили методом жидкостной экстракции по отношению к пикратам d-элементов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+}) в процессе переноса из водной фазы в органическую.



Карбамоилированные резорцинарены **1-3** продемонстрировали высокую селективность по отношению к ионам Cd^{2+} , степень экстракции их в органическую фазу достигала 91% (соединение **3**), тогда как для других элементов не превышала 10%.

Тиокарбамоилированные аналоги **4, 5** менее эффективно извлекали из воды ионы Cd^{2+} (степень экстракции 66% для **5**), но проявили высокие связывающие способности по отношению к катионам Ag^+ (степень экстракции 78% для **5**) и Hg^{2+} (степень экстракции 77% (**5**) и 90% (**4**)).

Литература

1. Серкова О.С., Бурихина А.В., Васянина Л.К., Куприна О.С., Масленникова В.И., Нифантьев Э.Е. *Журн. общ. химии*. 2014, **84**, № 4, 670-678.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-03345а.

ПЕНТАКООРДИНАЦИЯ МЕДИ(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Бухаров М.С., Штырлин В.Г., Гилязетдинов Э.М., Серов Н.Ю.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского
федерального университета, 420008, Казань, Кремлевская, 18,
e-mail: mikhail.bukharov@gmail.com*

Определение структуры ближайшего окружения меди(II) в растворе представляет значительный теоретический и практический интерес, поскольку многие биологические процессы протекают с участием медьсодержащих ферментов, для понимания функционирования которых необходимо исследование их активных металлоцентров и модельных соединений. Согласно традиционной точке зрения медь(II) в растворе имеет гексакоординационное окружение. Однако, начиная с 2001 г., многие исследователи на основе данных различных методов высказывали предположение о пентакоординации меди(II) в растворе или о со-существовании нескольких структур с тетра-, пента- и гексакоординацией.

С целью прояснения вопроса о ближайшем окружении меди(II) в водном растворе, а также изучения влияния природы лигандов на структуру первой координационной сферы образуемых комплексов в данной работе методами ЭПР, многочастотной ЯМР-релаксации и квантовой химии были исследованы моно-/бис-комплексы меди(II) с аминокислотами, ди-, триглицинном и иминодиуксусной кислотой.^{1,2} Результаты исследований явно свидетельствуют о наличии только одной аксиально координированной молекулы воды в комплексах с аминокислотами, ди- и триглицинном, т.е. ион меди в данных соединениях находится в пентаокружении. В то же время в иминодиацетатном комплексе, Cu(IDA), оба аксиальных положения могут быть заняты молекулами растворителя. Эти результаты подтверждены данными квантово-химических расчетов методом DFT.

Показано, что донорная сила экваториальных лигандов и трансвливание сказываются на аксиальном связывании. Увеличение донорной силы лигандов ослабляет такое связывание и делает пентакоординацию меди(II) в водном растворе более предпочтительной, а взаимное трансвливание экваториальных лигандов может облегчить аксиальную координацию.

Литература

1. Bukharov M.S., Shtyrilin V.G., Mukhtarov A.Sh., Mamin G.V., Stapf S., Mattea C., Krutikov A.A., Il'in A.N., Serov N.Yu. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 9411.
2. Bukharov M.S., Shtyrilin V.G., Mamin G.V., Stapf S., Mattea C., Mukhtarov A.Sh., Serov N.Yu., Gilyazetdinov E.M. *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 9777.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00691.

АЦЕТИЛКАРБАМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХЛОРИДОВ И БРОМИДОВ РЗЭ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

Бушмелева А.С.,^а Савинкина Е.В.,^а Закалюкин Р.М.,^а Кумсков А.С.^б

^аМосковский технологический университет,
119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: albinabushmeleva@mail.ru

^бИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
119333, Москва, Ленинский проспект, 59

Комплексные соединения редкоземельных элементов являются перспективными прекурсорами для получения материалов, применяемых в широких областях науки и техники¹⁻³.

Нами были изучены структуры ацетилкарбамидных комплексов $\text{LnX}_3 \cdot 2\text{AcUr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, где $\text{LnX}_3 = \text{LaBr}_3(\text{I})$, $\text{PrBr}_3(\text{II})$, $\text{NdCl}_3(\text{III})$, $\text{SmCl}_3(\text{IV})$, $\text{AcUr} = \text{CH}_3\text{CONHCONH}_2$. Ацетилкарбамид координируется бидентатно через атомы кислорода двух карбонильных групп; во внутренней сфере комплексов находятся 5 молекул воды, КЧ=9, галогенид-ионы не координированы¹. Недавно была получена структура $[\text{Ho}(\text{AcUr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**V**), отличная от структур **I – IV**: атомом гольмия координировано 4 молекулы воды, КЧ=8, одна молекула воды не координирована и находится во внешней сфере.

Термический анализ показал, что разложение комплексов начинается при 80 – 82°C (**I – IV**), при 42°C (**V**) и протекает в несколько стадий.

По данным РФА продуктами разложения (при 500°) ацетилкарбамидных комплексов $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{AcUr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Ho}$) и $\text{LaBr}_3 \cdot 2\text{AcUr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ являются соответствующие оксигалогениды РЗЭ, перспективные в качестве добавок для катализа реакций полимеризации⁴⁻⁵. Продукт разложения комплекса **II** оказался аморфным.

Кроме того обнаружено, что в результате разложения соединения **V** образуются ромбическая модификация оксохлорида гольмия. Наночастицы оксохлорида гольмия охарактеризованны методом рентгенофазового анализа и электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения.

Литература

1. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Бушмелева А.С., и др. Координационная химия, 2014, **12**, 1.
2. Leonard J. P., Gunnlaugsson T. Journal of Fluorescence, 2005, **4**, 585.
3. Woods M., Kovacs Z., Sherry A. D. Journal of Supramolecular Chemistry, 2002, **2**, 1.
4. Люо С. Патент 2516519 РФ, 2009.
5. Stapp P.R. Patent 3429864 USA, 1964.

- Предложен метод регенерации отработанной водной фосфорной кислоты для возвращения ее в процесс, что позволяет исключить образование и накопление кислых сточных вод, необходимость их утилизации и повысить экологическую чистоту процесса.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ И 1-ГИДРОКСИ(АМИНО)ЭТИЛИДЕН-1,1-ДИФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

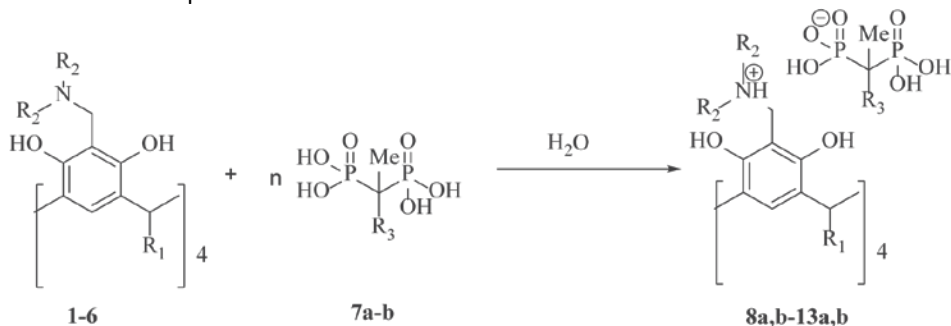
Вагапова Л.И.,^а Насирова З.А.,^б Бурилова Е.А.,^б Бурилов А.Р.,^а Амиров Р.Р.^б

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,
420088, Казань, академика Арбузова, 8, e-mail: vagarovan@mail.ru

^бКазанский (Приволжский) федеральный университет,
420111, Казань, Кремлевская, 4/5

В последнее время растет интерес к получению солей органических молекул. Некоторые из них обладают способностью образовывать супрамолекулярные агрегаты и проявлять гелеобразующие свойства¹, являются перспективными соединениями для создания нелинейно-оптических материалов².

В настоящей работе, нами впервые осуществлен синтез новых амфифильных солей (**8a,b**, **13a,b**), основанный на взаимодействии аминометилированных каликс[4]резорцинов (**1-6**) с дифосфоновыми кислотами (**7a,b**). Установлено, что состав образующихся супрамолекулярных агрегатов существенным образом зависит от длины алкильного заместителя на нижнем ободе каликс[4]резорцина. Изучены кислотно-основные свойства некоторых солей.



1, 8a,b: R ₁ =Me, R ₂ =Me, R ₃ =OH(a), NH ₂ (b);	4, 11a,b: R ₁ =Me, R ₂ =CH ₂ CH(OMe) ₂ , R ₃ =OH(a), NH ₂ (b);
2, 9a,b: R ₁ =Me, R ₂ =Et, R ₃ =OH(a), NH ₂ (b);	5, 12a,b: R ₁ =C ₅ H ₁₁ , R ₂ =Et, R ₃ =OH(a), NH ₂ (b)
3, 10a,b: R ₁ =Et, R ₂ =Et, R ₃ =OH(a), NH ₂ (b);	6, 13a,b: R ₁ =C ₇ H ₁₅ , R ₂ =Et, R ₃ =OH(a), NH ₂ (b)

Литература:

- Chen S., Yuan Y., Pan L., Xu S., Xia H.,Yuan L. Crystal growth and design, 2009, **9**, 874.
- Guo D., Ren Y., Liu J., Tao X. Dyes Pigm., 2013, **98**, 384.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-43-02088.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ *П*-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА, СОДЕРЖАЩИХ 1,3-БУТАДИИНОВЫЕ И АЗИДНЫЕ ФРАГМЕНТЫ И ИХ МОДИФИКАЦИЯ С ПОМОЩЬЮ КЛИК-ХИМИИ

Валияхметова А.М.,^а Бурилов В.А.,^а Антипин И.С.,^{а,б} Соловьева С.Е.^{а,б}

^аКазанский (Приволжский) федеральный университет,
420008, Казань, Кремлевская, 18

^бИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,
420088, Казань, акад. Арбузова, 8

(Тиа)каликс[4]ареновые производные хорошо известны в супрамолекулярной химии благодаря своим уникальным свойствам: возможности селективной функционализации нижнего и верхнего ободов, а так же разнообразию стереоизомерных форм, что позволяет получить различные по структуре рецепторы, благодаря чему каликсаареновые макроциклы широко используются в связывании и распознавании субстратов различной природы. Ковалентная конъюгация (тия)каликс[4]аренов с 1,3-бутадиinovыми производными позволит получить высокоселективные колориметрические сенсоры за счет полимеризации диацетиленовых фрагментов с получением полидиацетиленовой матрицы.

В рамках данной работы были получены новые прекурсоры тиакаликс[4]арена с 1,3-бутадиinovыми и азидоалкильными фрагментами в стереоизомерной форме *1,3-альтернат*. Наличие азидных групп позволяет ввести широкий круг полярных фрагментов по реакции 1,3-диполярного азид-алкинового циклоприсоединения.

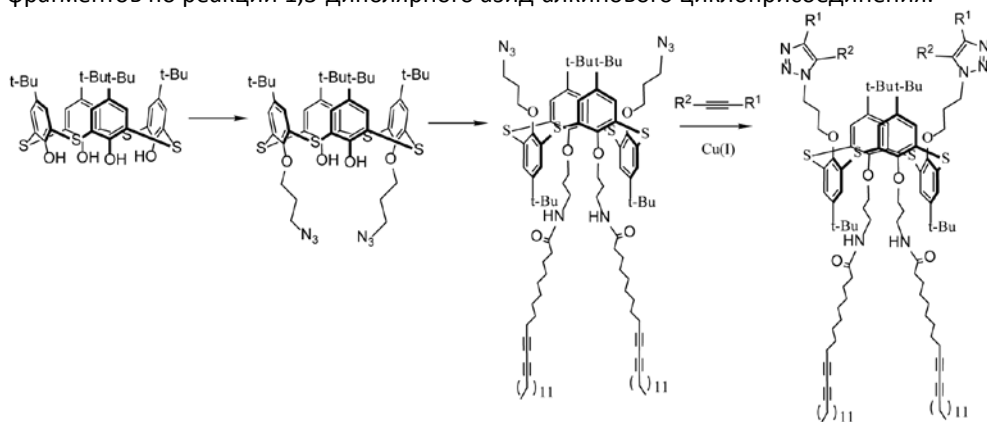


Схема 1. Стратегическая схема синтеза.

Благодарим за финансовую поддержку РФ, грант 14-13-01151.

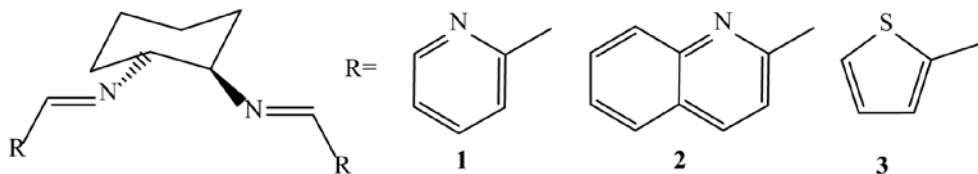
ГИДРИРОВАНИЕ С ПЕРЕНОСОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ БИС-ИМИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ (I)

Ванзаракшаева С.Ч., Бадырова Н.М., Ниндакова Л.О.

*Иркутский государственный технический университет,
664074, Иркутск, Лермонтова, 83, e-mail: nindakova@istu.edu*

Каталитическое гидрирование с переносом водорода часто применяется для восстановления кратных связей в кетонах из-за доступности доноров водорода и простоты технического оснащения эксперимента. Известно много успешных примеров асимметрического протекания реакций гидрирования с переносом водорода (ГПВ) на растворимых комплексах переходных металлов, с оптически активными фосфор- и азотсодержащими лигандами.¹

Изучен перенос водорода от 2-пропанола на ацетофенон (АФ) в присутствии системы $[Rh(cod)Cl]_2 + L$, где L - бис-альдиминовые лиганды **1**, **2** и **3** на основе (R,R)-1,2-циклогександиамина и пиридин-, хиолин- и тиюфенкарбоксальдегидов, соответственно.



In situ комплексы родия (I) с (1R, 2R) - N¹,N²-бис (пиридин-2-ил-метил) циклогексан-1,2-диаминами **1** показали высокую активность (до 489 ч⁻¹) и энантиоселективность в гидрировании ацетофенона и метибензоилформиата.

Предприняты кинетические эксперименты по изучению зависимости скорости реакции ГПВ от концентраций родия, субстрата и *t*-BuOK. С применением метода ЯМР-спектроскопии и квантово-химических расчетов установлена структура циклооктадиенового комплекса родия (I) с лигандом R,R-**1**.

Литература

1. Wang D. *Chem. Rev.*, **2015**, **115**, 6621

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, госзадание, базовое финансирование, проект 616.

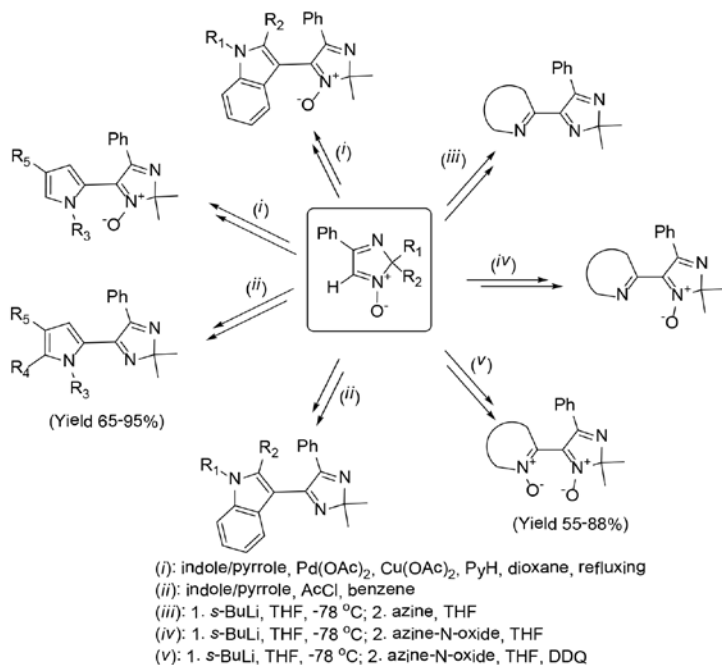
МЕТОДОЛОГИЯ C(sp²)-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ АЗОСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АНСАМБЛЕЙ

Вараксин М.В.,^а Мосеев Т.Д.,^а Утепова И.А.,^{а,б} Чупахин О.Н.,^{а,б} Чарушин В.Н.^{а,б}

^аУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

^бИнститут органического синтеза УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: chupakhin@ios.uran.ru

Методология C(sp²)-Н функционализации представляет собой атом-эффективный синтетический подход для получения новых гетероциклических производных имидазола. Было обнаружено, что циклические альдонитроны вступают в реакцию как с азолами (*i*, *ii*), так и азинами (*iii-v*) с получением новых гетероциклических систем¹⁻³.



Литература

1. Varaksin, M.V., Uteпова I.A., Chupakhin O.N., Charushin V.N. *J. Org. Chem.*, 2012, **77**, 9087.
2. Varaksin, M.V., Uteпова I.A., Chupakhin. *Chem. Heterocycl. Comp.*, 2012, **48**, 1213.
3. Varaksin, M.V., Uteпова I.A., Chupakhin O.N., Charushin V.N. *Tetrahedron*, 2015, **71**, 7077.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 14-13-01177 и Российского фонда фундаментальных исследований, проект 16-03-00958.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА В ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Вашурин А.С., Голубчиков О.А., Койфман О.И.

*Институт химии макрогетероциклических соединений,
153000, Иваново, Шереметевский проспект 7, e-mail: asvashurin@mail.ru*

Селективное окисление меркаптанов в дисульфиды в мягких условиях позволяет получать конечный продукт с высокой степенью чистоты. Этот процесс предполагает использование металлокомплексного катализа. Растворимые в воде металлофталочианины обладают высокой каталитической активностью в данном процессе.

Однако в настоящее время не существует однозначного понимания механизма данного процесса ввиду кооперативного влияния нескольких факторов на данный процесс, а именно степени агрегации катализатора в растворе, специфической сольватирующей способности среды, наличия конкурирующего комплексообразования и др.

В настоящей работе проведено комплексное кинетическое исследование процессов окисления N,N-карбомодитиолата и 2-меркаптоэтанола в присутствии ряда сульфопроизводных фталочианина кобальта и предложен механизм протекания данного процесса в гомогенных условиях.



Путем иммобилизации металлофталочианинов на поверхность полимерных матриц (органических и неорганических) получена серия гибридных материалов, для которых также проведены кинетические исследования каталитической активности. Установлено, что при гетерогенном катализе природа макроциклического лиганда оказывает большее влияние на каталитическую активность по сравнению с типом полимерного носителя.

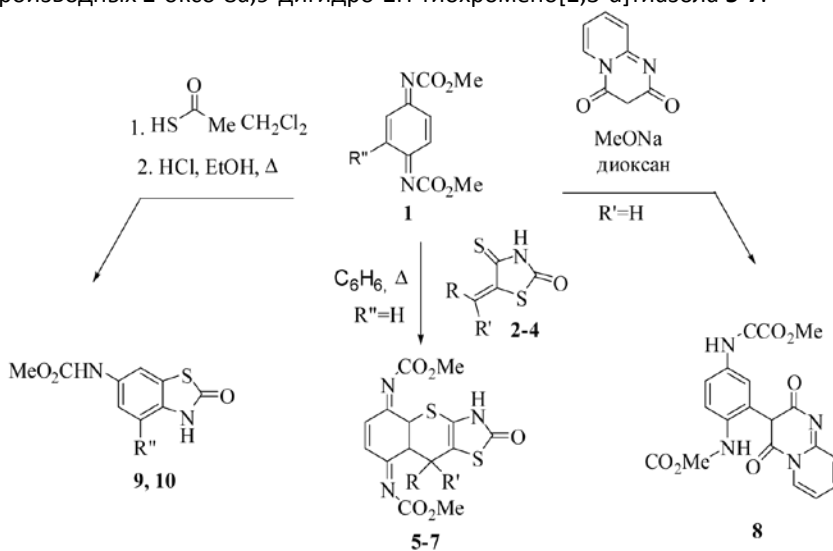
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 14-23-00204.

СИНТЕЗ НОВЫХ АЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ N,N'-ДИМЕТОКСИКАРБОНИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНДИИМИНА

Великородов А.В., Шустова Е.А., Куанчалиева А.К.

Астраханский государственный университет,
414000, Астрахань, площадь Шаумяна, 1, e-mail: avelikorodov@mail.ru

Хиноны и хиноидные соединения широко используются в органическом синтезе в качестве полупродуктов в синтезе различных гетероциклических соединений. Установлено, что конденсация хинондиимина **1** с гетеродиенами **2-4** приводит к получению производных 2-оксо-8а,9-дигидро-2Н-тиохромено[2,3-*d*]тиазола **5-7**.



R=R'=Me (**2,5**); R=Ph, R'=H (**3,6**); R=2-HOC₆H₄, R'=H (**4,7**); R''=H (**9**); R''=Cl (**10**)

Взаимодействие хинондиимина **1** с 2H-пиридо[1,2-*a*]пиримидин-2,4(3H)-дионом приводит к получению соответствующего продукта 1,4-присоединения ароматической структуры **8**. Реакция хинондиимина **1** (R' = H, Cl) с тиюксусной кислотой и последующая гетероциклизация аддуктов 1,4 присоединения по Михаэлю завершается образованием 1,3-бензтиазол-2(3H)-онов с карбаматной функцией при атоме C⁶ (**9,10**)¹.

Литература

1. Великородов А.В., Куанчалиева А.К., Ионова В.А. ХГС, 2012, **48**, 1808.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, проект 115021010181.

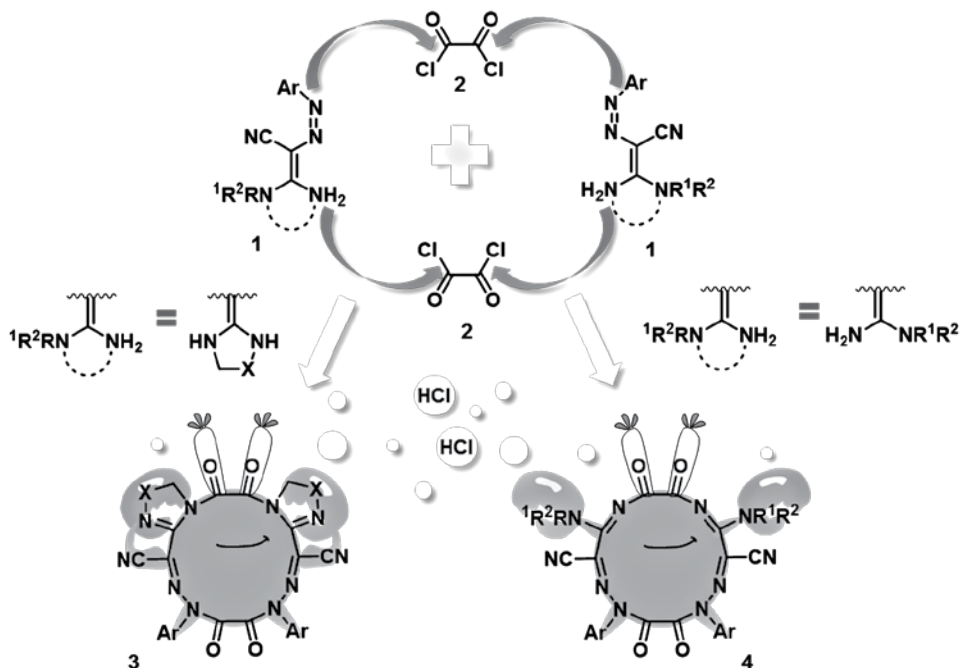
СИНТЕЗ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Гавлик К.Д., Ослоповских М.Н., Бельская Н.П.

Уральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: kseni.pt@mail.ru

Арилгидразоноамидины **1**, содержащие линейный и циклический амидиновый фрагмент, являются удобными билдинг-блоками для синтеза гетероциклических структур в реакциях с электрофильными агентами.¹

Взаимодействие амидинов **1** с оксалилхлоридом **2** привело к образованию ранее неизученных четырнадцатичленных гетероциклов: гексациклотетрадека-6,14-диенов **3** или гексациклотетрадека-6,8,12,14-тетраенов **4**.



Структура синтезированных соединений подтверждена комплексом спектральных данных и данных рентгеноструктурного анализа.

Литература

1. Belskaya N.P., Dehaen W., Bakulev V.A. Arkivoc, 2010, **1**, 275.

ДЕКАРБОНИЛИРОВАНИЕ ПРЕДМОСТИКОВЫХ АДАМАНТАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ЭФИРОВ В СИСТЕМЕ ОКСИД МАРГАНЦА (IV) – СЕРНАЯ КИСЛОТА

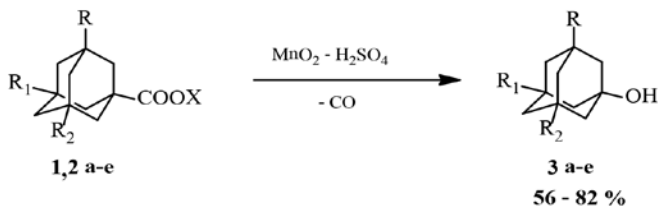
Гаврилова В.С., Ивлева Е.А., Климочкин Ю.Н.

*Самарский государственный технический университет,
443010, Самара, Куйбышева, 153, e-mail: vera.gavrilova91@list.ru*

Декарбонилирование карбоновых кислот является одним из возможных способов получения спиртов и в некоторых случаях является удобной альтернативой их синтеза. Особенно интересен такой подход для каркасных субстратов, поскольку такие карбоновые кислоты легко доступны по реакции Коха-Хаафа.

Нами разработан эффективный метод декарбонилирования адамантанкарбоновых кислот и их эфиров, заключающийся в использовании оксида марганца (IV) в среде серной кислоты. Метод может быть реализован на субстратах, имеющих в своих структурах до двух функциональных групп, непосредственно связанных с каркасом.

Для декарбонилирования замещенных 1-адамантанкарбоновых кислот и их эфиров требуется использование 2.5 экв. диоксида марганца, а в случае 1,3-адамантандикарбоновых кислот – 3 экв.



$R, R_1, R_2 = \text{H}$, $X = \text{H}$ (1a, 3a), Et (2a); $R = \text{Me}$, $R_1, R_2 = \text{H}$, $X = \text{H}$ (1b, 3b), Et (2b); $R, R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{COOH}$, $X = \text{H}$ (1c), $R_2 = \text{COOEt}$, $X = \text{Et}$ (2c); $R, R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{OH}$ (3c); $R, R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{COOH}$, $X = \text{H}$ (1d), $R_2 = \text{COOEt}$, $X = \text{Et}$ (2d), $R, R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{OH}$ (3d); $R, R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{CH}_2\text{COOH}$, $X = \text{H}$ (1e, 3e), $R_2 = \text{CH}_2\text{COOEt}$, $X = \text{Et}$ (2e).

При введении в реакцию кислот, в которых карбоксигруппа отделена от каркаса метиленовым звеном, декарбонилирования не наблюдается – происходит образование гидроксизамещенных адамантилуксусных кислот, в том числе и из 1-карбоксиметиладамантана. Мостиковые карбоновые кислоты реагируют с существенно меньшей скоростью.

Реакция 1-адамантанкарбоновой кислоты в системе MnO_2 -TsOH-PhCN дает продукт адамантирования только по бензольному кольцу, что свидетельствует о легкой генерации углеродцентрированного радикала в мягких условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения 14.574.21.0120, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57414X0120.

МЕТОДОЛОГИЯ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ И ОТКРЫТОЦЕПНЫХ КАРБОРАНОВ

Галлямова Л.А.,^а Степанова О.А.,^а Вараксин М.В.,^{а,б} Чарушин В.Н.,^{а,б} Чупахин О.Н.^{а,б}

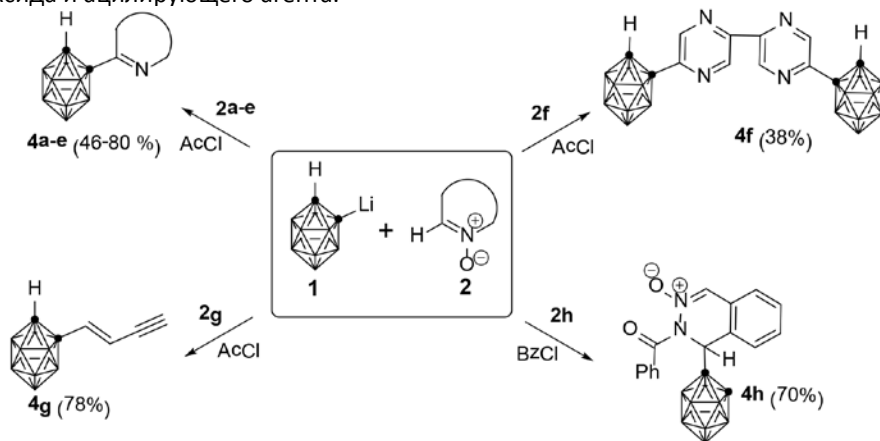
^аУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

^бИнститут органического синтеза УрО РАН,

620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: chupakhin@ios.uran.ru

Интерес к азагетероциклическим производным карборана обусловлен перспективами их применения в качестве агентов для борнейтронзахватной терапии онкологических заболеваний, а также возможностью конструирования на их основе металлокомплексов, обладающих каталитическими и люминисцентными свойствами.

Одним из эффективных приемов получения С-замещенных карборанов является методология прямой С-Н функционализации. Было обнаружено, что карбораниллитий вступает в прямое, некатализируемое переходными металлами С-Li/С-Н сочетание с разнообразными N-оксидами азинов с образованием гетероциклических и открытоцепных карборанов **4a-h**, строение которых определяется структурой используемого N-оксида и ацилирующего агента.¹



2: quinoline-1-oxide (a), 2,2'-bipyridyl-1-oxide (b), quinoxaline-1-oxide (c), pyrimidine-1-oxide (d), 1,10-phenanthroline-1-oxide (e), pyrazine-1-oxide (f), pyridazine-1-oxide (g), phthalazine-2-oxide (h)

Литература

1. Galliamova L., Varaksin M., Chupakhin O., Slepukhin P., Charushin V. *Organometallics* 2015, **34**, 5285–5290.

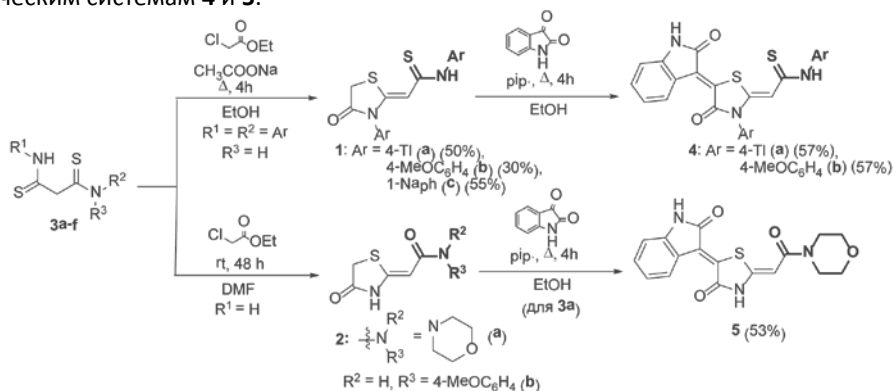
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 14-13-01177, и Российского фонда фундаментальных исследований, проект 16-03-00958.

СИНТЕЗ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ РАЛИТОЛИНА НА ОСНОВЕ МАЛОНТИОАМИДОВ

Галушинский А.Н., Обыденнов К.Л., Хамидуллина Л.А., Костерина М.Ф., Моржерин Ю.Ю.

Уральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: k.l.obydenov@urfu.ru

Ралитоллин – наиболее известный антиконвульсант ряда тиазолидинов¹. В то же время, в литературе значительное внимание уделяется синтезу и биологической активности тиазолидинов, связанных с индолин-2-оновым фрагментом². При этом производные индола также могут быть использованы при лечении эпилепсии³. Настоящая работа посвящена исследованию методов синтеза структурных аналогов ралитолина, а также ансамблей тиазолидина и 2-оксоиндола, соединенных двойной C=C связью. Синтез тиазолидинов **1a-c** и **2** осуществляли исходя из замещенных малонтиоамидов **3** с выходами 30–55%. Последующая конденсация с изатином приводила к гетероциклическим системам **4** и **5**.



Таким образом, нами был разработан метод синтеза ряда новых производных тиазолидина, являющихся структурными аналогами противосудорожного препарата – ралитоллин, из которых были синтезированы тиазолидинилиденные производные 2-оксоиндола.

Литература

1. Nikalje A.P.G., Shaikh S.I., Muly A., Khan F.A.K., Sangshetti J.N., Shaikh S. *Archiv. der Pharmazie*, 2014, **347**, 756.
2. Газиева Г.А., Измestьев А.Н., *ХГС*, 2014, **11**, 1649.
3. Mandour A., El-Sawy E., Shaker K., Mustafa M. *Acta Pharm.*, 2010, **14**, 73.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 16-33-00560 мол_а.

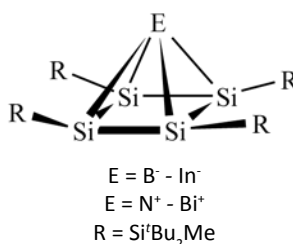
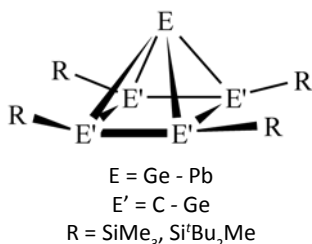
ПИРАМИДАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ III И V ГРУПП С КРЕМНИЕВЫМ ОСНОВАНИЕМ

Гапуренко О.А.,^а Ли В.Я.,^б Миняев Р.М.,^а Минкин В.И.,^а Секигучи А.^б

^аИнститут физической и органической химии, Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, Стачки, 194/2, e-mail: gapur@ipoc.sfedu.ru

^бУниверситет г. Цукуба, Цукуба, 305-8571, Ибаракы, Япония

Предсказанный более тридцати лет назад пирамидан $C[C_4H_4]$, неклассическое соединение с пирамидальным тетраординированным атомом углерода, до сих пор остается гипотетическим соединением. Однако получены аналогичные системы с тяжелыми атомами IV группы на вершине $E[C_4R_4]$ ($E = Ge, Sn, Pb$; $R = SiMe_3$)^{1,2}, а также другие пирамиданы IV группы $E[E'R_4]$ ($E = Ge, Sb, Pb$; $E' = Si, Ge$; $R = Si^tBu_2Me$).^{2,3}



В настоящей работе мы представляем результаты квантово-химических расчетов [B3LYP/Def2TZVP; Gaussian 09] анионных и катионных пирамидальных систем элементов III и V групп с кремниевым Si_4 -основанием.

Литература

1. Lee V.Ya., Ito Y., Sekiguchi A., Gornitzka H., Gapurenko O.A., Minkin V.I., Minyaev R.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 8794.
2. Lee V.Ya., Gapurenko O.A., Ito Y., Meguro T., Sugawara H., Sekiguchi A., Minyaev R.M., Minkin V.I., Herber R.H., Gornitzka H. *Organometallics*, 2016, **35**, 346.
3. Lee V.Ya., Ito Y., Gapurenko O.A., Sekiguchi A., Minkin V.I., Minyaev R.M., Gornitzka H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 5654.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект 4.71.2014/К.

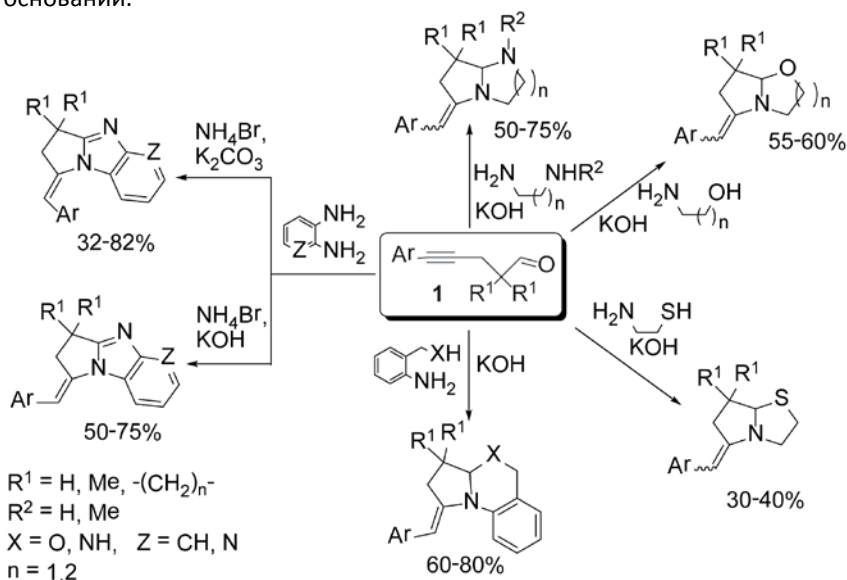
СИНТЕЗ АННЕЛИРОВАННЫХ АЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЗАЦИИ АЛК-4-ИНАЛЕЙ С БИНУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВНИЙ

Гвоздев В.Д.,^а Шаврин К.Н.,^а Баскир Э.Г.,^а Агешина А.А.,^б Неведов О. М.^а

^аИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, e-mail: vgvozdev2006@yandex.ru

^бВысший химический колледж РАН

Разработана новая универсальная методология получения разнообразных аннелированных азагетероциклов, основанная на одnoreакторном взаимодействии доступных алк-4-иналей **1** с диаминами, аминокспиртами и аминотиолами в ДМСО в присутствии оснований.



Особенностью этих процессов является протекание их ключевой стадии – гидроаминирования ацетиленового фрагмента – как 5-*exo-dig*-циклизации, что приводит к регио- и стереоселективному образованию конечных продуктов с экзоциклической двойной связью.

Литература

1. Gvozdev V.D., Shavrin K.N., Egorov M.P., Nefedov O.M. *Mendeleev Commun.*, 2016, **26**, 3

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 15-03-08195 А.

ВЛИЯНИЕ СПИНОВОГО СОСТОЯНИЯ НИКЕЛЯ (III) НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$

Гилев А.Р., Киселев Е.А., Черепанов В.А.

*Уральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: artem.gilev@urfu.ru*

Допированные никелаты лантана со структурой типа K_2NiF_4 известны как перспективные катодные материалы твердооксидных топливных элементов. Электропроводность в таких соединениях обусловлена преимущественно переносом локализованных на ионах Ni^{2+} ($t_{2g}^6 e_g^2$) электронных дырок (Ni^{3+}). В октаэдрическом окружении ионы Ni^{3+} могут находиться в низкоспиновом ($t_{2g}^6 e_g^1$) и высокоспиновом состоянии ($t_{2g}^5 e_g^2$)^{1,2}. Мы предполагаем, что между ними может устанавливаться равновесие $(\text{Ni}^{3+})_{LS} \leftrightarrow (\text{Ni}^{3+})_{HS}$.

С целью установления влияния изменения спинового состояния на транспортные свойства исследуемых оксидов был синтезирован ряд составов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($x=0.5, 0.6, 0.8, y=0.1-0.5$), получены температурные зависимости общей электропроводности σ , коэффициента Зеебека S и содержания кислорода ($4+\delta$) на воздухе в интервале 25-1000°C. Предложена модель для описания коэффициента термо-эдс S как функции парциальных вкладов низкоспиновых S_{LS} и высокоспиновых S_{HS} ионов Ni^{3+} , которые рассчитывались по модифицированной формуле Хайкеса с учетом соответствующих факторов спинового вырождения. Температурные зависимости общей концентрации

электронных дырок p рассчитывали из условия электронейтральности $p = 2\delta + x - y$ по экспериментальным температурным зависимостям кислородной нестехиометрии δ для сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$.

По результатам моделирования было показано, что предложенная модель хорошо согласуется с экспериментальными зависимостями $S=f(T)$ для всех исследуемых составов и, напротив, не описывает эксперимент без учета равновесия высоко- и низкоспиновых состояний катионов Ni^{3+} . Концентрация ионов Ni^{3+} в высокоспиновом состоянии увеличивается с ростом температуры и увеличении концентрации стронция x . Энергия прыжка электронных дырок между ионами Ni^{2+} с образованием высокоспинового состояния Ni^{3+} в 2-7 раз превышает таковую в случае образования низкоспинового состояния Ni^{3+} .

Литература

1. Millburn J.E., Rosseinsky M.J. *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**(6), 1413.
2. Rao C.N.R., Ganguly P., Singh K.K., Mohan Ram R.A. *J. Solid State Chem.*, 1988, **72**, 14.

ТЕРМОДИНАМИКА И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ГОМО- И ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II) С ГИСТИДИНОМ, МЕТИОНИНОМ И ЦИСТЕИНОМ

Гилязетдинов Э.М., Штырлин В.Г., Серов Н.Ю., Романова Л.А., Бухаров М.С.

Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, 420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: egilyaze@gmail.com

С целью выявления роли природы металлов и лигандов в процессах молекулярного распознавания в биологических системах, включая взаимодействия металло-фермент-субстрат и металл-биомолекула, необходимы сравнительные исследования стереоселективных эффектов комплексообразования как в рядах биолигандов, так и в рядах биометаллов. Для достижения этой цели полезно сопоставить стереоселективность образования различных аминокислотных и олигопептидных комплексов в ряду соседних металлов: никель – медь – цинк, – соединения последнего из которых наименее изучены и составили предмет данного исследования. В настоящей работе методом рН-метрии в сочетании с математическим моделированием по новой программе STALABS исследована термодинамика гомо- и гетеролигандного комплексообразования в бинарных и тройных системах цинк(II) – *L/D/DL*-аминокислоты (гистидин, HisH; метионин, MetH; цистеин, CysH₂). Наиболее значительный стереоселективный эффект обнаружен в образовании гетеролигандного комплекса Zn(His)(Met) с доминированием *мезо*-формы (*DL*). Этот факт указывает на эффективное взаимодействие «мягкой» тиометильной группы лиганда с «мягким» ионом цинка. Согласно квантово-химическим расчетам структур различных изомеров комплексов Zn(*L*-His)(*L*-Met) и Zn(*D*-His)(*L*-Met) в оболочке из 10 молекул воды методом DFT по программе GAMESS на уровне CAM-B3LYP/TZVP, с учетом дополнительного эффекта растворителя в континуальной модели (C-PCM), наиболее выгодной действительно оказывается *мезо*-форма, в которой атом серы метионина и атом азота имидазольного фрагмента расположены в *транс*-положении друг к другу. Такое расположение благоприятствует *d*-π взаимодействию с переносом электронной плотности с *p*-орбитали донорного атома серы через *d*-орбиталь центрального иона на π-акцепторную систему имидазольного кольца. Обсуждается совокупность факторов, контролирующих стереоселективность образования данных и других аминокислотных комплексов цинка(II), изученных ранее.

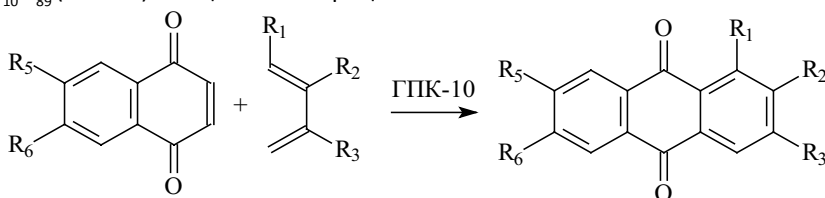
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 16-33-00674.

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ АНТРАХИНОНОВ ПО РЕАКЦИИ ДИЕНОВОВОГО СИНТЕЗА В ПРИСУТСТВИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ РАСТВОРА МО-V-P ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ

Гогин Л.Л., Жижина Е.Г.

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, проспект
Академика Лаврентьева, 5, e-mail: gogin@catalysis.ru

Мы исследовали новый одностадийный метод получения замещенных антрахинонов (АХ) через реакцию диенового синтеза в присутствии Мо-V-P гетерополикислот (ГПК) как бифункциональных (кислотных для диенового синтеза и окислительных) катализаторов. Одним из лучших катализаторов оказался раствор брутто-состава $H_{17}P_3Mo_3V_{16}O_{89}$ (ГПК-10). Общая схема процесса синтеза АХ показана ниже:



После окончания реакции плохо растворимый продукт отфильтровывают, а раствор ГПК-10 может быть регенерирован кислородом (воздухом) и использован многократно.

Результаты экспериментов¹ представлены в таблице 1.

Таблица 1.

№	Заместители	Выход замещенного АХ, %	Содержание основного вещества, %
1	$R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=H$	67	97
2	$R_1=R_3=R_5=R_6=H, R_2=CH_3$	72	98
3	$R_2=R_3=R_5=R_6=H, R_1=CH_3$	91	99
4	$R_1=R_5=R_6=H, R_2=R_3=CH_3$	78	98
5	$R_1=R_3=R_5=R_6=H, R_2=Cl$	30	95
6	$R_2=R_3=R_5=R_6=CH_3, R_1=H$	70	94
Условия: 0.2 М водный раствор ГПК-10, объемное соотношение ГПК-10:1,4-диоксан 1:1, время реакции 7 ч, 80 °			

Полученные в работе результаты открывают перспективы разработки малоотходных одностадийных процессов производства замещенных АХ из замещенных 1,3-бутадиенов и 1,4-нафтохинона.

Литература

1. Гогин Л.Л., Жижина Е.Г. Катализ в промышленности, 2014, 4, 33.

СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ (ГАФНИЯ)

Годнева М.М.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН,
184209, Апатиты, Академгородок, 26а, e-mail: Motov@chemy.kolasc.net.ru*

Центры свечения, ответственные за рентгенолюминесценцию (РЛ), приписывают собственным дефектам – возбужденным состояниям атомов, например, F^* , которые должны зависеть от прочности связей этих атомов в полиэдре и определяться межатомными расстояниями. Концевым атомам присущи более короткие связи, чем менее прочным мостиковым. На примере соединений с известной структурой и соответственно с известными межплоскостными расстояниями показана зависимость от них РЛ. Так, соединения K_3ZrF_7 , $K_3ZrF_5SO_4 \cdot H_2O$ и, вероятно, $K_3ZrF_5C_2O_4$, содержащие в структуре только концевые атомы фтора, не светятся. В то же время гексафторометаллаты, обладающие помимо концевых, мостиковыми связями фтора, обладают интенсивным свечением¹.

Фторофосфатные (ФФМе) соединения содержат, кроме атомов фтора, способные к возбуждению, атомы кислорода и фосфора. ФФМе выделены в виде мелких кристаллов, непригодных для рентгеноструктурного анализа. Для них определено наличие мостиковых атомов фтора методом ИК- спектроскопии и ЯМР. Присутствующие мостиковые атомы фтора коррелируют с РЛ.

Катионы щелочных элементов, находящиеся во внешней сфере комплексов, притягивают атомы фтора, увеличивая расстояния Zr-F, тем самым ослабляя эту связь. Притяжение тем больше, чем тяжелее катион. Этим объясняется очень слабая РЛ для соединений с натрием, довольно слабая с калием и наибольшая с рубидием и цезием. Все средние и кислые фторофосфатоцирконаты рубидия или цезия могут быть использованы в качестве рентгеновских люминофоров либо при комнатной температуре либо после нагревания. Такие же соединения гафния светятся слабее, чем циркония. Лишь $CsHf_2(PO_4)_3$, полученный прокаливанием $CsH_2Hf_2F_2(PO_4)_3 \cdot 2H_2O$, обладает интенсивным свечением. Отсутствие кристаллохимических данных (КЧ, полиэдров, длин связей) не позволяет рассмотреть в полной мере зависимость РЛ ФФМе от структуры.

Литература

1. Годнева М.М. Химия подгруппы титана: фториды, фосфаты, фторофосфаты из водных сред. Апатиты КНЦ РАН, 2015, 222 стр.

НОВЫЕ ХИНОИДНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ. СИНТЕЗ, ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

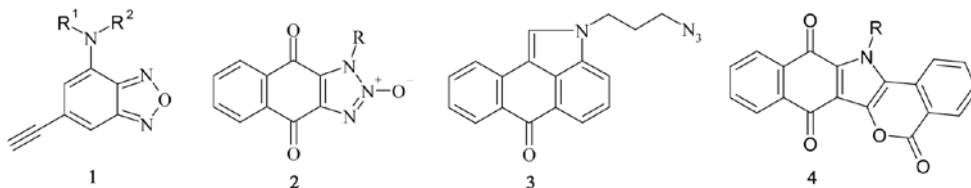
Горностаев Л.М.,^а Арнольд Е.В.,^а Каргина О.И.,^б Кузнецова А.С.,^а Лаврикова Т.И.,^а Фоминых О.И.,^а Халявина Ю.Г.^а

^аКрасноярский государственный педагогический университет
имени В.П. Астафьева, 660049, Красноярск, А. Лебедевой, 89,
e-mail: gornostaev@kspu.ru

^бУральский государственный медицинский университет, 620028, Екатеринбург,
Репина, 3

Интересным направлением использования люминофоров является применение в качестве люминесцентных меток для изучения биохимических процессов.

На основе легкодоступных исходных веществ синтезированы группы хиноидных гетероциклов **1-4**, обладающих флуоресцентными свойствами. Некоторые из них (**1-3**) способны связываться с биохимическими объектами¹, а вещества **2** обладают цитотоксической активностью².



1. 4-Алкиламино-6-этинил-2,1,3-бензоксадиазола;
2. 1-R-4,9-диоксо-1H-нафто[2,3-d][1,2,3]триазол-2-оксиды;
3. (3-Азидопропил)нафто[1,2,3-cd]индол-6(2H)-он;
4. 13-Алкилбензо[f]изохромено[4,3-b]индол-5,7,12(13H)-трионы.

В докладе обсуждаются маршруты исследуемых реакций, химические и спектральные свойства синтезированных веществ **1-4**.

Литература

1. Vasilyeva S.V., Kuznetsova A.S., et al. *Nucleos., Nucleot., Nucl. Acids*, 2014, **33**, 615.
2. Штиль А.А., Глазунова В.А., Лаврикова Т.И., Халявина Ю.Г., Горностаев Л.М. *Патент* 2545091 РФ, 2015.

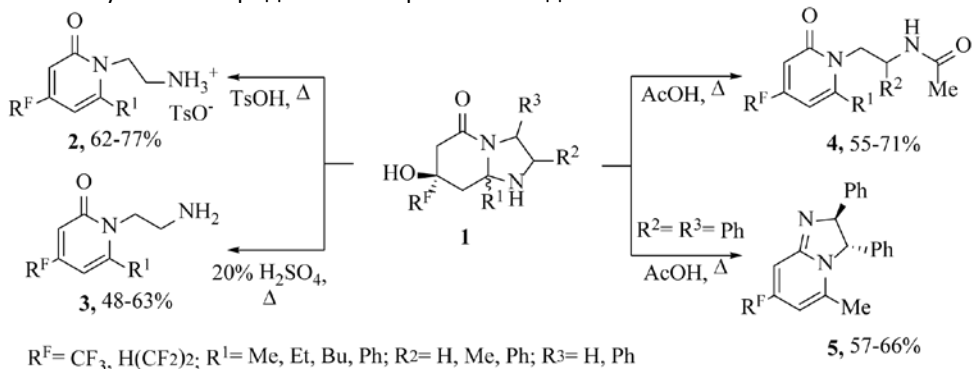
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (2014-2016 гг.), проект 2854.

НЕОЖИДАННЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ 7-ГИДРОКСИ-7-ПОЛИ-ФТОРАЛКИЛ ГЕКСАГИДРОИМИДАЗО[1,2-*a*]ПИРИДИН-5-ОНОВ

Горяева М.В., Бургарт Я.В., Ежикова М.А., Кодесс М.И., Салоутин В.И.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: pmv@ios.uran.ru

Обнаружены неожиданные трансформации полученных нами ранее 7-гидрокси-7-полифторалкилгексагидроимидазо[1,2-*a*]пиридин-5-онов **1**¹. Найдено, что гетероциклы **1** в условиях дегидратации не только отщепляют молекулу воды по связи C⁶–C⁷, но и претерпевают раскрытие имидазолидинового цикла по связи C^{8a}–N¹ с образованием замещенных пиридонов **2–4** или дигидроимидазо[1,2-*a*]пиридинов **5** в зависимости от условий реакции и строения пятичленного фрагмента. Так, при кипячении в толуоле в присутствии *p*-толуолсульфокислоты происходит образование солей **2**, тогда как нагревание в разбавленной серной кислоте позволяет выделить 1-(2-аминоэтил)-6-алкил-4-полифторалкилпиридин-2-оны **3** в виде оснований. Проведение реакции в кипящей уксусной кислоте в случае стерически ненагруженных гетероциклов **1** (R³= H) дает ацилированные аминоктилпиридоны **4**, тогда как 2,3-дифенилсодержащие аналоги **1** (R²= R³=Ph) претерпевают рециклизацию в 2,3-дигидроимидазо[1,2-*a*]пиридины **5**. Полученные пиридоны **2–4** перспективны для биологических испытаний.



Литература

1. Goryaeva M.V., Burgart Ya.V., Kudyakova Yu.S., Ezhikova M.A., Kodess M.I., Slepukhin P.A., Saloutin V.I. *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, **2015**, 6306.

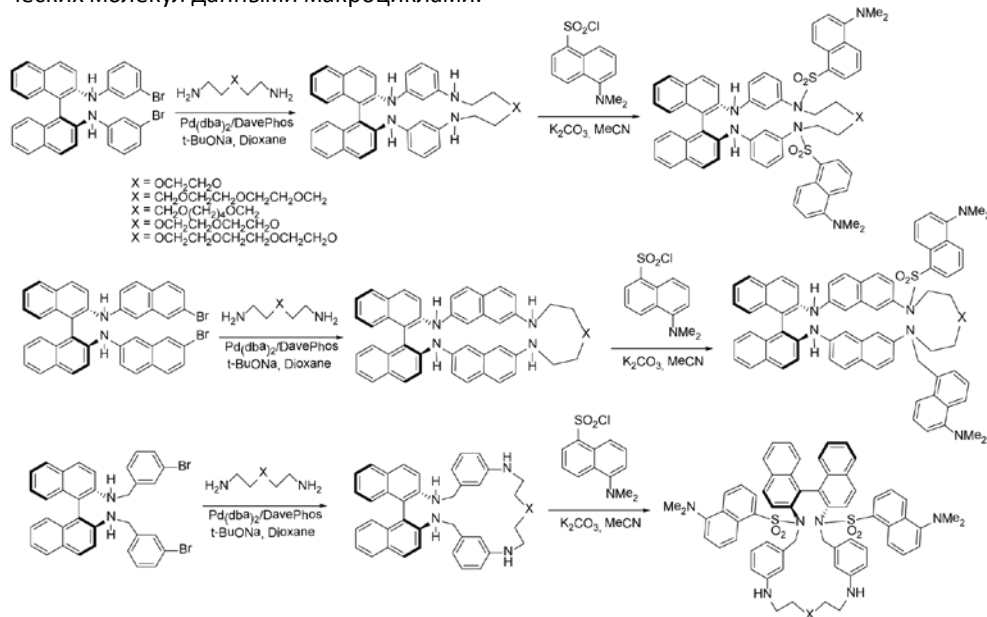
Работа выполнена при финансовой поддержке программы УрО РАН, 15-21-3-5.

АЗОТ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ХИРАЛЬНЫЙ 2,2'-ДИАМИНОБИНАФТАЛИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Григорова О.К., Аверин А.Д., Белецкая И.П.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские Горы, 1-3, e-mail: grigorovao@gmail.com*

С использованием Pd(0)-катализируемого аминирования получена обширная серия хиральных азот- и кислородсодержащих макроциклических соединений, содержащих в своем составе C2-хиральный 2,2-диаминобинафталиновый фрагмент. Исходный диамин был модифицирован двумя бромфенильными, бромнафтильными или бромбензильными заместителями по атомам азота, далее соединения были введены в реакции каталитической макроциклизации с рядом оксидиамин. Показано, что выходы макроциклов в значительной степени зависят от строения спейсеров и оксидиамин. Ряд полученных макроциклов были введены в реакции с дансилхлоридом для получения флуоресцентных макроциклических хемосенсоров на малые хиральные органические молекулы. Проведено исследование возможностей детектирования катионов переходных металлов и некоторых малых полярных хиральных органических молекул данными макроциклами.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-04698.

ФРАГМЕНТАЦИЯ АРИЛБЕНЗОПИРРОЛОИМИДАЗОЛОНОВ В УСЛОВИЯХ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ И ИОНИЗАЦИИ

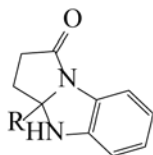
Гринёв В.С.,^{a,b} Егорова А.Ю.⁶

^aИнститут биохимии и физиологии растений и микроорганизмов, РАН, 410049, Саратов, Энтузиастов, 13, e-mail: grinev@ibppm.sgu.ru

^bСаратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, 83

Молекулы, включающие бензимидазольный (БИ) фрагмент, проявляют широкий спектр биологической активности, в связи с чем они активно изучаются, в том числе с помощью масс-спектрометрии^{1,2,3}.

В литературе мало сведений о поведении производных БИ в условиях лазерной десорбции и ионизации (ЛДИ). Целью данного исследования было изучить характер фрагментации 3а-фенил- и 3а-(4-метилфенил)-2,3,3а,4-тетрагидро-1H-бензо[d]пирроло[1,2-а]имидазол-1-она в условиях ЛДИ.



R = Ph (m/z 250),
4-Me-C₆H₄ (m/z 264)

При лазерной ионизации данные гетероциклы образуют небольшое количество фрагментов с m/z менее 300 а.е.м., что открывает перспективу использования их в качестве матриц МАЛДИ для исследования низкомолекулярной области биополимеров. При увеличении мощности лазера закономерно происходит ионизация димеров и кластерных ионов, что характеризуется появлением сигналов более низкой интенсивности с m/z 300-555 а.е.м. Ранее эта особенность для производных БИ в литературе не обсуждалась. Предложена схема фрагментации, включающая три пути распада данных молекул. Склонность к димеризации изучаемых систем может быть объяснена наличием в их кристаллах межмолекулярных водородных связей и π - π стэкинговых взаимодействий.

Литература

1. Ibrahim H.K., El-Tamany S.H., El-Shaarawy R.F., El-Deen I.M. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.*, 2008, **27**, 65.
2. Cvilink V., Szotakova B., Vokral I. *et al. Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2009, **23**, 2679.
3. Musharraf S.G., Bibi A., Shahid N., *et al. Chemistry Central Journal*, 2013, **7**, 77.
4. Grinev V.S., Egorova A.Yu. *Acta Cryst. C*, 2013, **C69**, 880.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда, проект 15-13-10007.

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Гришин И.Д., Курочкина Д.Ю., Стахи С.А., Гришин Д.Ф.

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И.Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, Гагарина, 23,
e-mail: grishin_i@ichem.unn.ru*

Сополимеры акрилонитрила (АН) находят широкое применение в различных отраслях промышленности. На сегодня одной из наиболее важных сфер их применения является переработка в углеродное волокно – ценный конструкционный материал, активно применяемый в наукоемких областях индустрии, начиная от медицины и заканчивая космическими технологиями. Для производства качественного углеволокна необходимы сополимеры акрилонитрила, характеризующиеся узким молекулярно-массовым распределением и заданными значениями молекулярной массы.

Современные методы контролируемой радикальной полимеризации позволяют эффективно решать задачи, связанные с получением полимеров с нужными молекулярно-массовыми характеристиками. В данной работе системы на основе галогенидов меди были успешно применены для получения полиакрилонитрила, а также сополимеров АН с метилакрилатом и производными итаконовой кислоты в режиме «живых» цепей.

Установлено, что каталитические системы на основе галогенидов меди(I) в сочетании с азотсодержащими лигандами: 2,2-бипиридилом и трис(2-пиридилметил)амином способны инициировать полимеризацию АН и проводить ее до высоких конверсий. Процесс характеризуется линейным увеличением молекулярной массы полимера с увеличением конверсии в соответствии с теоретически рассчитанными значениями. Полученные образцы характеризуются высокими значениями среднечисленной молекулярной массы и коэффициентом полидисперсности на уровне 1.2-1.6. Показано, что введение сомономеров не влияет на контролируемый характер протекающего процесса, однако приводит к его небольшому замедлению.

Калориметрические исследования полученных образцов показали, что присутствие сомономеров сглаживает экзотермический эффект при температурной обработке полимера, что положительно сказывается на качестве получаемого волокна.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации, проект МК-7578.2015.3.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ С ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Губанова Ю.О., Шарутин В.В., Шарутина О.К.

*Химический факультет, Южно-Уральский государственный университет,
454080, Челябинск, Ленина, 76, e-mail: ulchik_7757@mail.ru*

Особенностью реакций пентафенилсурьмы с дикарбонowymi кислотами является возможность замещения атомов водорода на фрагмент $(C_6H_5)_4Sb$ как в одной, так и в двух карбоксильных группах. Строение продукта определяется такими факторами как соотношение реагентов, природа кислоты, растворитель и температура.

Установлено, что взаимодействия пентафенилсурьмы с тетрахлорфталевой, тетрафторфталевой и ферроцендикарбоновой кислотами в толуоле вне зависимости от соотношения реагентов протекают с образованием карбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы).

Продуктами реакции пентафенилсурьмы с янтарной кислотой являются кислый сукцинат тетрафенилсурьмы (мольное соотношение 1:1, диоксан) или сукцинат *бис*(тетрафенилсурьмы) (2:1, толуол).

Реакции пентафенилсурьмы с ацетилендикарбоновой и карборанилдикарбоновой кислотами при соотношении реагентов 2:1 приводят к образованию соответствующих карбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы). Однако при соотношении пентафенилсурьмы и кислоты 1:1 наблюдается декарбоксилирование одной из карбоксильных групп кислоты и синтез пропиолата или карборанилкарбоксилата тетрафенилсурьмы соответственно.

Строение вновь синтезированных сурьмаорганических производных дикарбоновых кислот установлено методом рентгеноструктурного анализа (например, рис. 1).

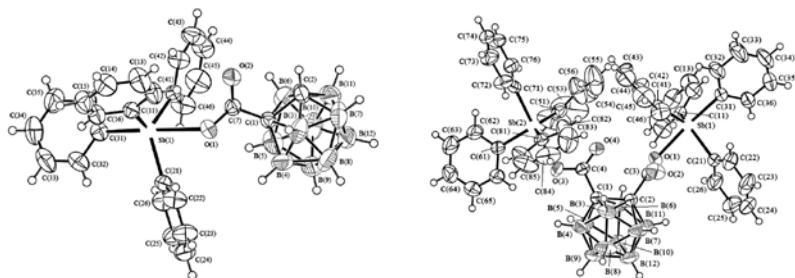


Рисунок 1. Строение молекул карборанилкарбоксилата тетрафенилсурьмы и карборанилдикарбоксилата *бис*(тетрафенилсурьмы)

ТЕРМОДИНАМИКА АДсорбЦИИ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА СОРБЕНТАХ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР

Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х.

*Башкирский государственный университет,
450076, Уфа, 3. Валиди, 32, e-mail: guscov@mail.ru*

С развитием нанотехнологий всё большее внимание уделяется созданию материалов с высокоупорядоченной на наноуровне поверхностью. В этой связи, представляют интерес супрамолекулярные сетчатые структуры, способные образовывать плоские или гофрированные слои с полостями определённого размера, формы и полярности. Поэтому представляет интерес получение сорбентов на основе таких структур. В работе изучены термодинамические характеристики адсорбции органических молекул на сорбентах на основе супрамолекулярных структур урацила, 6-метилурацила, 5-гидрокси-6-метилурацила, 5-фторурацила, меламина и циануровой кислоты, нанесённых на различные твёрдые тела.

Было установлено, что при адсорбции органических молекул на модифицированных супрамолекулярными сетчатыми структурами наблюдается нарушение аддитивности для теплоты и энтропии адсорбции в случае пары молекул одного гомологического ряда, различающихся на одну метильную группу, один из которых имеет размер несколько меньше размера полости, а другой – несколько больше. Подобное явление зависит от максимальных размеров молекул тест-сорбатов и не зависит от критического диаметра. Полярность поверхности зависит от наличия внутри полости функциональных групп, полярности и среднего диаметра пор исходного сорбента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базового государственного задания, проект 2522.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ДИМЕРИЗУЮЩИХСЯ ТВЕРДОСФЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Давыдов А.Г., Пешкина К.Г., Ткачев Н.К.

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620137, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: a1ex_davydov@mail.ru*

Оценка химических равновесий в неидеальных системах является одним из наиболее сложных вопросов в области физической химии, поскольку активности участников реакций зависят от сил, действующих между частицами на микроскопическом уровне. Проблему, связанную с димеризацией в перекрывающихся твердосферных системах можно рассматривать как наиболее простую теоретическую задачу.¹

В этом сообщении мы представляем статистическо-термодинамический анализ димеризационного равновесия в чистой жидкости ($2A_1=A_2$) и бинарных смесях A_1B_{1-c} ($2A_1=A_2$, $2B_1=B_2$, $A+B=AB$) в рамках модели твердых сфер различных диаметров. Расчет димеризационного равновесия при постоянной температуре и давлении приводит к решению двух уравнений, закона действующих масс (ЗДМ) и уравнения состояния (УС), так как любое изменение в химическом равновесии приводит к изменению плотности системы и наоборот.²⁻⁵ Представлены и проанализированы предсказания модели ван-дер-ваальсовского типа, а также теории Перкуса-Йевики. И положительные и отрицательные отклонения от идеальности в системе димеризующихся твердых сфер могут быть описаны минимальным числом параметров, характеризующих перекрывание твердых сфер и соотношение молекулярных размеров в смесях. Тепловые эффекты при смешивании варьируются от чисто эндотермических к знакопеременным в зависимости от соотношения диаметров в димеризующихся растворах.

Установлено, что с ростом различий в размерах атомов компонентов происходит изменение типов концентрационных зависимостей энтальпии смешения и избыточной энтропии смешения. Прослежена эволюция указанных отклонений от идеальности от чисто положительных к отрицательным при изменении соотношений диаметров и размерных параметров.

Литература:

1. Ткачев Н.К., Зинатуллина А.Р. *ЖФХ*, 2013, **87**, N. 9, 1457.
2. Пешкина К.Г., Ткачев Н.К. *Расплавы*, 2015, N. 2, 67.
3. Давыдов А.Г., Ткачев Н.К. *Расплавы*, 2015, N. 5, 22.
4. Ткачев Н.К., Пешкина К.Г. *ТВТ*, 2016, **54**, N. 2, 302.
5. Peshkina K.G., Tkachev N.K. *J. Mol. Liq.*, 2016, **216**, 856.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-01588.

КОНСТАНТЫ ^1H - ^{15}N СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ^{15}N -МЕЧЕНЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛО[5,1-с][1,2,4]ТРАЗИНАХ – НОВЫЙ ПОДХОД В СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ N-АДАМАНТИЛПРОИЗВОДНЫХ

Деев С.Л.,^а Шестакова Т.С.,^а Ельцов О.С.,^а Русинов В.Л.,^а Чупахин О.Н.^{а,б}

^аУральский федеральный университет имени первого Президента России

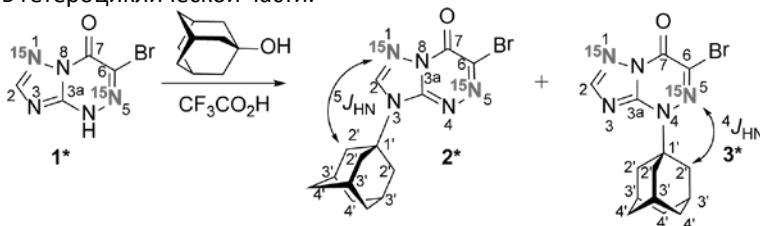
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: deevsl@yandex.ru

^бИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,

620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 20

Введение адамантильного фрагмента в структуру различных азотсодержащих гетероциклов является актуальной задачей с точки зрения поиска биологически активных соединений.¹ Ранее нами была разработана процедура модификаций 1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]триазин-7-онов с использованием 1-адамантола в кислой среде.²

Самостоятельной задачей в данном случае оказалась проблема установления строения полученных соединений. Это связано с тем, что традиционные методы 2D ЯМР (2D ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMBC и др. эксперименты) малоэффективны в определении положения адамантильного фрагмента из-за низкого содержания атомов водорода и углерода в гетероциклической части.



Использование ^{15}N -меченого гетероцикла и анализ ^1H - ^{15}N КССВ позволили успешно решить данную проблему. Эффективность метода продемонстрирована на примере установления строения соединений **2*** и **3***, которые образуются при взаимодействии триазолотриазина **1*** с 1-адамантолом. Оценка ^1H - ^{15}N КССВ была основана на данных 2D ^1H - ^{15}N HMBC экспериментов. Необходимо отметить, что представленный подход может успешно применяться и в случае других классов азолазинов.

Литература

1. Zarubaev V.V., Golod E.L., Anfimov P.M., Shtro A.A., Saraev V.V., Gavrilov A.S., Logvinov A.V., Kiselev O.I., *Bioorg. Med. Chem.* 2010, **18**, 839.
2. Уломский Е.Н., Деев С.Л., Русинов В.Л., Чупахин О.Н., *ДАН*, 2001, **379**, 214.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ – госконтракт 2458.

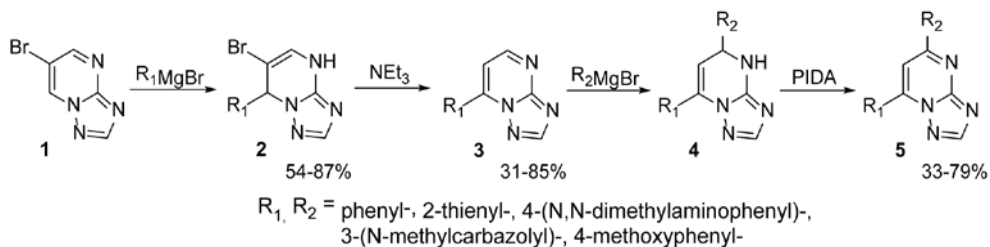
NEW APPROACH IN 6-BROMO-[1,2,4]TRIAZOLO[1,5-a]PYRIMIDINE FUNCTIONALIZATION

Demina N.S.,^a Rasputin N.A.,^b Rusinov G.L.,^b Charushin V.N.^b

^aUral Federal University, Mira, 19, 620002, Ekaterinburg, Russia

^bI.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, UB RAS, S. Kovalevskoy, 22, Ekaterinburg, 620137, Russia, e-mail: nar@ios.uran.ru

Lewis acid activation is known to be an approach for triazolopyrimidine nucleophilic functionalization^{1,2}. Herewith, there are no references to triazolopyrimidine interactions with strong nucleophiles such as Grignard reagents.



Recent research indicated Grignard reagent first nucleophilic adjunction pathway to extend selectively at low temperatures to C7 of 6-bromo-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine forming σ^H -adduct **2**. The latter became aromatic in the sense of trimethylamine resulting in **3**. C7-substituted triazolopyrimidine re-attached nucleophiles forming σ^H -adducts **4** which oxidized by either phenyliodonium diacetate or air oxygen during extraction.

References

1. Rusinov G.L., Plekhanov P.V., Ponomareva A.U., Chupakhin O.N. *Mendeleev Commun.*, 1999, **9**(6), 233–234.
2. Bartashevich E.V., Plekhanov P.V., Rusinov G.L., Potemkin V.A., Belik A.V., Chupakhin O.N. *Russian Chemical Bulletin*, **48**, 1999, 1553–1557
3. Fedorova O.V., Zhidovinova M.S., Rusinov G.L., Ovchinnikova I.G. *Russian Chemical Bulletin*, **52**, 2003, 1768–1769.

СПИН-СТЕКЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ МАНГАНИТА ГАДОЛИНИЯ

Дорогина Г.А., Балакирев В.Ф.

*Институт металлургии УрО РАН,
620016, Екатеринбург, Амундсена, 101, e-mail: ga-dorogina@yandex.ru*

В работе ¹ обнаружено, что замещение малого количества лантана гадолинием в манганите лантана приводит к значительному уменьшению сопротивления и изменению характера его температурной зависимости. Термическая стабильность $GdMnO_3$ и фазовые равновесия в системе $Gd-Mn-O$ в широком интервале переменных значений температуры и давления кислорода рассмотрены в ². Исследования были продолжены на равновесных материалах $GdMnO_3$ по определению магнитных свойств.

Температурные зависимости удельной намагниченности определялись для двух режимов ZFC и FC. В режиме ZFC образец охлаждался до температуры 4 К, затем прикладывалось магнитное поле напряженностью 0,05 Т. В процессе нагрева проводили измерения и сравнивали намагниченность, измеренную по режиму FC, при котором охлаждали и нагревали образец в поле 0,05 Т.

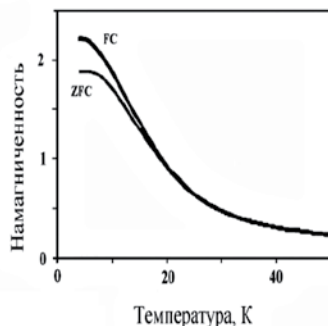


Рисунок 1. Температурная зависимость намагниченности при измерениях в режимах ZFC и FC.

Сравнительный анализ показал, что при температуре 15,7 К обнаружено расщепление намагниченности в зависимости от режима нагрева и охлаждения, что может указывать на спин-стекольное состояние.

Литература

1. Бебенин Н.Г., Зайнуллина Р.И., Машкауцан В.В. и др. Физика твердого тела, 2001, 43, 1482.
2. Ведмидь Л.Б., Янкин А.М., Балакирев В.Ф., Федорова О.М. Физика и химия стекла. 2015, 41, 2, 322.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН, тема 0396-2015-0075, с использованием оборудования ЦКП "Урал-М".

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ВОДЫ И АЗОТОСОДЕРЖАЩИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ

Егоров Г.И., Макаров Д.М.

*Институт химии растворов РАН, 153045, Иваново, Академическая, 1,
e-mail: gie@isc-ras.ru*

Приводятся и обсуждаются результаты исследования объемных свойств жидкофазных смесей воды с азотосодержащими неэлектролитами, а именно: N,N-диметилформамидом (ДМФА), формамидом (ФА), гидразином (Г), этилендиамином (ЭДА), карбамидом (К) в интервале температур 278.15 – 323.15 К и давлений 0.1 – 100 МПа. В связи с ограниченной растворимостью карбамида в воде смеси вода – карбамид исследовали в ограниченном интервале составов, а из-за замерзания ЭДА при ≈ 284 К, смеси богатые этилендиамином, были исследованы только при температурах выше $T_{\text{зам}}$ ЭДА.

На основе экспериментально измеренных при атмосферном давлении плотностей ρ , коэффициентов сжимаемости $k = (v_0 - v)/v_0$ рассчитаны молярные изотермические сжимаемости K_T , молярные изобарические расширяемости E_p , молярные изохорные упругости β , внутреннее давление p_{int} , кажущиеся молярные объемы $\tilde{V}_{\text{фп}}$, парциальные молярные объемы $\tilde{V}_i$, включая предельные значения $\tilde{V}_2^\infty$ интервале температур 278.15–323.15 К и давлений 0.101–100 МПа.

В докладе рассматривается структурная организация индивидуальных жидкостей и смесей на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ, грант 15-43-03092-р-центр-а, грант 15-43-03093-р-це

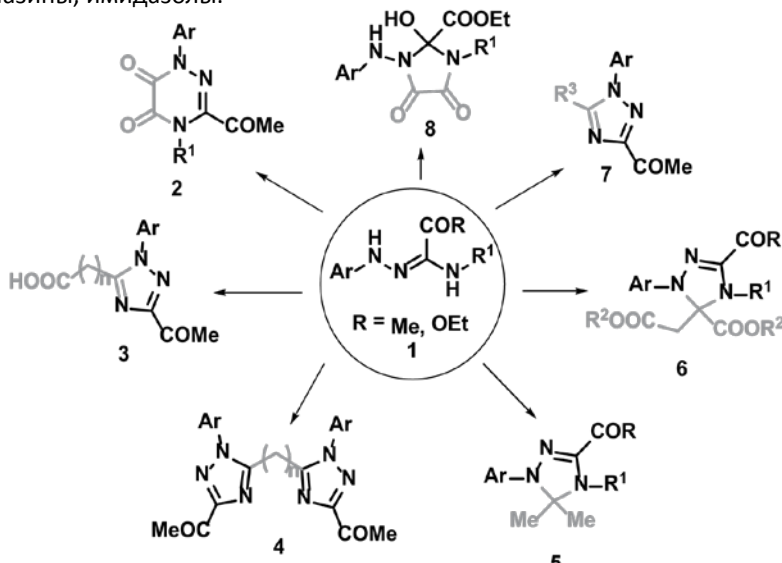
РЕАКЦИИ АМИДРАЗОНОВ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ

Елисеева А.И., Бельская Н.П.

Уральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: Eliseeva-aleksandra@yandex.ru

Амидразоны являются удобными билдинг-блоками в гетероциклической химии. Реакции этих соединений с бисэлектрофилами, приводят к образованию различных по размеру и типу азотсодержащих гетероциклических соединений, которые обладают противогрибковым, противомикробным, противоасматическим действием [1-3].

Мы исследовали взаимодействие аминогидразонов **1** с производными ацетилен-дикарбоновой кислоты, кетонами, хлорангидридами моно- и дикарбоновых кислот. В результате проведенного исследования были получены моно- и бис(1,2,4-триазолы), 1,2,4-триазины, имидазолы.



Строение всех полученных продуктов **2-8** было подтверждено спектральными данными, а также данными элементного анализа и PCA, изучены особенности их строения и фотофизические свойства.

Литература

1. Drutkowski G., Donner C., Schulze I., Froberg P. *Tetrahedron*. 2002, **58**, 5317.
2. Vijesh A.M., Isloor A.M., Shetty P., Sundershan S., Fun H.K. *Europ. J. Med. Chem.* 2013, **62**, 410.
3. Peng Y., Zhang Q., Arora S., Keenan S.M., Kortagere S., Wannemacher K.M., Howells R.D., Welsh W.J. *Bioorg. Med. Chem.* 2009, **17**, 6442.

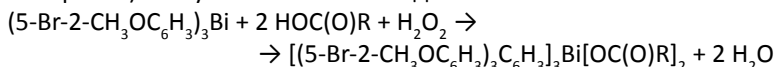
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИС(5-БРОМ-2-МЕТОКСИФЕНИЛ)-ВИСМУТА С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Ермакова В.А., Смагина Я.Р., Шарутина О.К., Шарутин В.В.

Южно-Уральский Государственный Университет,
454080, Челябинск, проспект Ленина, 76, e-mail: valentinka_super.1996@bk.ru

Реакции окислительного присоединения триарильных соединений висмута Ar_3Bi ($Ar = Ph, p\text{-Tol}$) лежат в основе эффективного одностадийного способа синтеза производных висмута(V) с различными электроотрицательными лигандами¹.

Нами впервые изучено взаимодействие *трис*(5-бром-2-метокси-фенил)висмута с карбоновыми кислотами в присутствии пероксида водорода или *трет*бутилгидропероксида. Установлено, что реакции в присутствии пероксида водорода протекают в диэтиловом эфире (20°C, 24 ч) с образованием дикарбоксилатов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута с высоким выходом.



$\text{R} = \text{CCl}_3$ (Т.пл. 145 °C, 96%); CF_3 (Т.пл. 138 °C, 83%); C_6H_5 (Т.пл. 135 °C, 96 %) и др.

Найдено, что *трет*бутилгидропероксид является неэффективным окислителем *трис*(5-бром-2-метоксифенил)висмута, возможно, из-за возникающих стерических затруднений.

Для установления особенностей строения синтезированных соединений использован метод рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

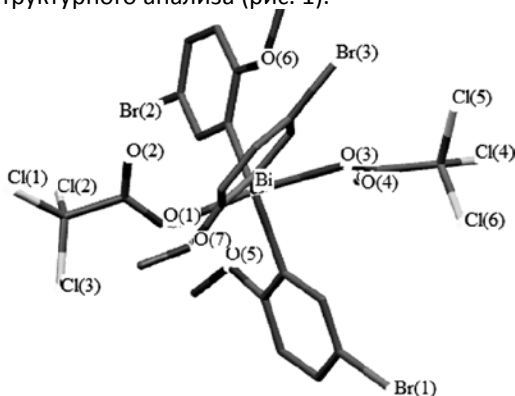


Рисунок 1. Строение молекулы $[(5\text{-Br-2-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3)_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{CCl}_3]_2$

Литература

1. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. Именные реакции в химии элементоорганических соединений: справочник. – Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2011. – 472 с.

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ ЦИАНОГИДРОКСОКОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ МЕДИ (I)

Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск,
проспект Академика Лаврентьева, 3, e-mail: ermolaev@niic.nsc.ru*

В последние годы интенсивно исследуются соединения, содержащие кластерные комплексы рения $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q})_8\text{L}_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{L} = \text{CN}^-, \text{OH}^-$). Интерес к данным соединениям обусловлен их физико-химическими свойствами, такими как высокая устойчивость к термическим и химическим воздействиям, возможность образования полимерных структур¹ и люминесценция как в растворе, так и в твердом теле.

В работе обсуждаются результаты синтеза и исследование новых координационных полимеров на основе комплексных катионов меди (I), кластерных комплексных анионов $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$ и $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$, содержащих два типа терминальных лигандов – CN^- и OH^- . Такие смешаннолигандные прекурсоры синтезированы по известной реакции $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с KCN в кипящем водном растворе^{2,3}. Интересно отметить, что при $\text{Q} = \text{S}$ образуется кластерный анион с двумя терминальными CN^- лигандами и четырьмя OH^- , в то время как при $\text{Q} = \text{Se}$ – с четырьмя CN^- и двумя OH^- .

Новые координационные полимеры синтезировали в гидротермальных условиях при 150 °C с использованием в качестве прекурсоров октаэдрические халькогенидные цианогидрохсокомплексы рения, CuCN , bpy (4,4'-бипиридил) или bpen (1,2-бис(4-пиридил)этилен). Были получены соединения $[\text{Cu}_{0.5}(\mu\text{-bpy})_{0.75}][\{\text{Cu}_{3.5}(\mu\text{-bpy})_{3.25}\}\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 2\text{bpy}$ и $[\{\text{Cu}_4(\mu\text{-bpen})_3\}\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеющие каркасное строение.

Литература

1. Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. *Polyhedron*, 2015, **102**, 417.
2. Mironov Y.V., Brylev K.A., Smolentsev A.I., Ermolaev A.V., Kitamura N., Fedorov V.E. *RSC Advances*, 2014, **4**, 60808.
3. Mironov Y.V., Brylev K.A., Kim S.-J., Kozlova S.G., Kitamura N., Fedorov V.E. *Inorganica Chimica Acta*, 2011, **370**, 363.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00195 мол_а.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ (III) С ПУРИНОВЫМИ, ПИРИМИДИНОВЫМИ ОСНОВАНИЯМИ И АМИНОКИСЛОТАМИ.

Есина Н.Я.,^а Курасова М.Н.,^а Тачаев М.В.,^б Малага М.У.^в

^аРоссийский университет дружбы народов, 117198, Москва, Миклухо-Маклая, 6

^бРоссийский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева, 127550, Москва, Тимирязевская, 49, e-mail: tatchaev@mail.ru

^вUniversité Polytechnique de Kougoulevu, Gabon, B.P. 12479, Libreville

Высказываются предположения о перспективах применения комплексных соединений Rh(III), Ru(III) и Pd(II) с амбидентатными O-, N-, S-содержащими лигандами в медицине, как проявляющих антиоксидантную, кардиотоническую и противоопухолевую активность.

Изучение комплексообразования родия(III) в растворах методом потенциометрии показало достаточно высокую устойчивость комплексов Rh(III) как с аминокислотами, так и с нуклеоснованиями^{1,2}.

Был синтезирован ряд как однороднолигандных, так и разнолигандных соединений Rh(III) с аденином, гипоксантином, цитозином, аланином, серином, лизином и аспарагиновой кислотой. Вещества хорошо растворяются в воде, спирте, ДМСО, мало растворимы в ацетоне и плохо растворим в эфире.

Элементный и дифференциально-термический анализ подтвердили предполагаемый состав выделенных комплексных соединений. ИК и ЯМР-спектроскопия позволили сделать заключение о способе координации лигандов ионом металла: аспарагиновая кислота в соединениях является бидентатным лигандом, осуществляя взаимодействие с ионом металла за счет карбоксильной и амино-групп, вторая карбоксильная группа участия в координации не принимает; в гипоксантине во взаимодействии с ионом-комплексообразователем участвуют три донорных центра - атомы азота N-3, N-7 гетероцикла, а также атом кислорода C=O группы.

Изучение комплексов с применением рентгеновской спектроскопии поглощения EXAFS, XANES дало возможность уточнить истинное строение 1^{ой} координационной сферы синтезированных соединений, а также подтвердило существование комплексных частиц данного состава, как в твердом состоянии, так и в растворе.

Литература

1. Есина Н.Я. и др. *Научно-технический вестник Поволжья*, 2015, **1**, 23.
2. Молодкин А.К., Есина Н.Я., и др. *Научно-технический вестник Поволжья*, 2013, **2**, 52.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ДИАРОКСИДОВ ТРИС(4-ФТОРФЕНИЛ)СУРЬМЫ

Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К.

*Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет),
454080, Челябинск, Ленина, 76, e-mail: distorshn_94@ru*

Органические соединения сурьмы находят применение в самых разнообразных областях, поэтому получение и изучение свойств новых производных сурьмы весьма актуально.

В настоящей работе впервые синтезированы диароксиды *трис*(4-фторфенил)сурьмы и установлены особенности их строения.

Бис(4-нитрофеноксид), *бис*(4-хлорфеноксид), *бис*(4-бромфеноксид), *бис*(2,4-дибромфеноксид) *трис*(4-фторфенил)сурьмы получены с выходом до 90% по реакции окислительного присоединения из *трис*(4-фторфенил)сурьмы, фенола и *трет*-бутилгидропероксида (1:2:1 мольн.) в диэтиловом эфире. Данный метод синтеза является одностадийным и характеризуется мягкими условиями проведения реакции (20 °С, 12 ч).

По данным РСА, атомы сурьмы в диароксидах *трис*(4-фторфенил)сурьмы имеют тригонально-бипирамидальную координацию с практически плоским фрагментом SbC_3 . Экваториальные заместители (4-фторфенильные радикалы) находятся дальше от центрального атома, чем аксиальные (ароксигруппы) (рис. 1). В формировании пространственной структуры кристаллов принимают участие межмолекулярные водородные связи $F \cdots H - C$.

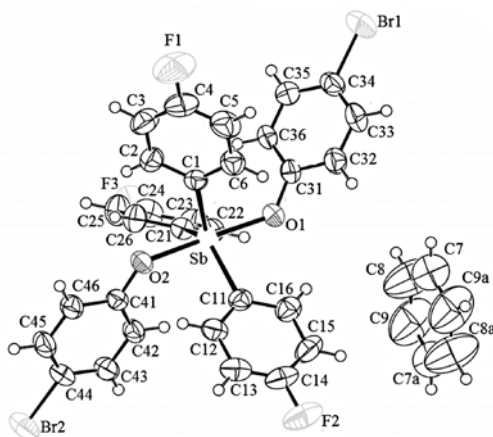


Рисунок 1. Строение сольвата *бис*(4-бромфеноксид) *трис*(4-фторфенил)сурьмы с бензолом

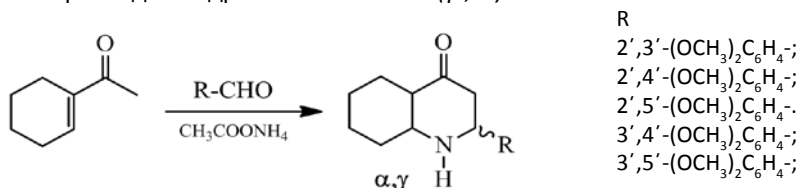
СИНТЕЗ И СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ 2-ДИМЕТОКСИФЕНИЛДЕКАГИДРОХИНОЛИН-4-ОНОВ

Жилкибаев О.Т., Шоинбекова С.А., Ибрашева Р.К.

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
050040, Республика Казахстан, Алматы, проспект аль-Фараби, 71,
e-mail: zhilkibaevoral@mail.ru*

С целью получения физиологически активных веществ с заданными свойствами, осуществлен синтез 2-диметоксифенилдекагидрохинолин-4-онов с различными положениями метоксильных групп в фенильном кольце. Декагидрохинолиновый каркас составляет основу ряда природных веществ (алкалоидов, нейротоксинов и др), а диметоксифенильные группы несут собственный фармакологический потенциал (входит в состав многих природных соединений и лекарственных препаратов). Объединение этих фрагментов в одну молекулу привел к эффективным физиологически активным соединениям с широким спектром биологического действия.

Декагидрохинолины получены одностадийным методом: конденсацией ацетилциклогексена с соответствующим диметоксибензальдегидом в абс. этаноле в присутствии ацетата аммония. В результате реакций образуется смесь двух изомеров 2-диметоксифенилдекагидрохинолин-4-онов (γ -, α -)



Стереoisомеры были разделены на индивидуальные формы. В смеси преобладают γ -изомеры аминокетонов с экваториальной ориентацией диметоксифенильной группы. Структура индивидуальных стереоизомеров установлено на основании данных ИК-, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии.

Установлено, что все синтезированные соединения обладают широким спектром биологического действия. Изучена их антиаритмическая и спазмолитическая активность. Обнаружено ряд соединений одновременно обладающие и антиаритмической и спазмолитической активностью. По индексу антиаритмической активности некоторые соединения обладают меньшей токсичностью и высокой активностью по сравнению со всеми эталонными препаратами (новокаиномид, хинидин, лидокаин, верапамил). Спазмолитическая активность производных декагидрохинолина в 2-5 раз превосходит папаверин и приближается к но-шпе при низкой токсичности.

Эти данные расширяют представления о биологической активности производных декагидрохинолина и открывают новые перспективы.

МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЛАНТАНОИД-МЕДЬ КОМПЛЕКСЫ КАК НОВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Забродина Г.С.,^a Кремлев К.В.,^a Юнин П.А.,^b Татарский Д.А.,^b
Каткова М.А.,^a Кетков С.Ю.^a**

^aИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
603950, Нижний Новгород, Тропинина, 49, e-mail: kudgs@mail.ru

^bИнститут физики микроструктур РАН,
603087, Нижегородская обл., Афонино, Академическая, 7

Металламакроциклические Ln(III)-Cu(II) комплексы представляют собой новый класс полиядерных соединений, обладающих уникальным строением и свойствами¹. Ранее нами было предложено использование комплексов в качестве молекулярных прекурсоров для направленного низкотемпературного синтеза новых наноструктурированных материалов². Проведенные исследования термических свойств комплексов Ln(III)[15-MC_{Cu(II)}-5] показали, что в интервале 220-250°C наблюдается значительный экзотермический эффект, зависящий от природы лантаноида.

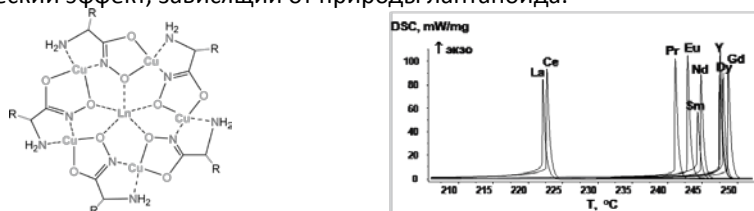


Рисунок 1. Схематическое строение и кривые ДСК для Ln(III)[15-MC_{Cu(II)}-5].

На основе Ce(III)[15-MC_{Cu(II)}-5] в гидротермальных условиях синтезирован наноматериал CeO₂-Cu₂O/МУНТ с использованием в качестве носителя многостенных углеродных нанотрубок.

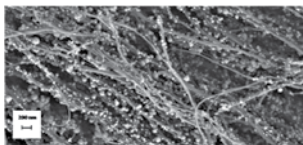


Рисунок 2. СЭМ-фотография наноматериала CeO₂-Cu₂O/МУНТ.

Литература

1. Mezei G., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 4933–5003.
2. Kremlev K.V., Samsonov M.A., Zabrodina G.S., Arapova A.V., Yunin P.A., Tatarsky D.A., Plyusnin P.E., Katkova M.A., Ketkov S.Yu. *Polyhedron*, DOI: 10.1016/j.poly.2015.11.006.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-13-00832.

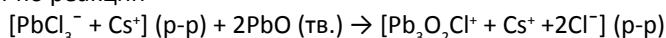
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{PbO-PbCl}_2\text{-CsCl}$

**Закирьянова И.Д.,^{а,б} Архипов П.А.,^а Корзун И.В.,^а Закирьянов Д.О.,^б Холкина А.С.,^{а,б}
Баушева А.В.,^б Худорожкова А.О.^б**

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620219, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: optica96@ihte.uran.ru
^бУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

Получены новые сведения о влиянии хлоридного расплава $\text{PbCl}_2\text{-CsCl}$ на реакционную способность оксида свинца (II), необходимые для решения одной из наиболее актуальных современных экологических проблем — утилизации и переработки техногенных свинецсодержащих отходов, в частности аккумуляторного лома:

- установлены фазовые равновесия в тройной системе $\text{PbO-PbCl}_2\text{-CsCl}$, добавка оксида свинца в которых составила до 20 мол. %;
- определена растворимость PbO в расплавленной смеси $\text{PbCl}_2\text{-CsCl}$ в зависимости от температуры и содержания хлорида свинца;
- рассчитаны термодинамические параметры растворения оксида свинца в свинецсодержащих хлоридных расплавах;
- *In situ* с использованием метода рамановской спектроскопии доказано химическое взаимодействие оксида свинца (II) с расплавом $\text{PbCl}_2\text{-CsCl}$, определены тип, строение и состав образующихся в расплавах оксихлоридных ионных группировок. Установлено, что взаимодействия оксида свинца (II) с расплавом CsCl-PbCl_2 происходит по реакции



- измерена электропроводность расплава тройной системы $\text{PbO-PbCl}_2\text{-CsCl}$ в зависимости от температуры и состава электролита.

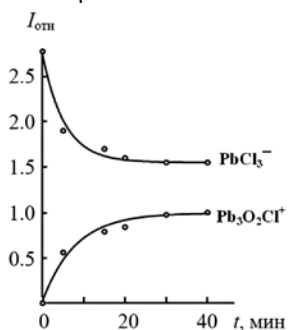


Рисунок 1. Кинетика растворения PbO в расплаве $\text{PbCl}_2\text{-CsCl}$ при 773 K, отраженная в изменениях относительных интенсивностей колебательных полос присутствующих в нем комплексных ионов $[\text{PbCl}_3]^-$ (230 см^{-1}) и $[\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}]^+$ (430 см^{-1}).

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С РАСПЛАВОМ $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$

Закирьянова И.Д.,^{а,б} Корзун И.В.,^а Докутович В.Н.,^а Антонов Б.Д.^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

620219, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: optica96@ihte.uran.ru

^бУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

Получены сведения о различной реакционной способности α и γ модификаций Al_2O_3 в расплавленной карбонатной эвтектике $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$, необходимые для описания структуры и физико-химических свойств загущенных ионных расплавов, используемых в карбонатных топливных элементах.

С использованием методов синхронного термического анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгенофазового анализа (РФА) установлено:

- добавка 40 мол. % мелкодисперсного (средний размер гранул 5 мкм) α - Al_2O_3 к карбонатному расплаву не приводит к изменению температуры ликвидуса (397 °С) и энтальпии плавления (182 Дж/г) карбонатной эвтектики, а теплоёмкость загущённой оксидом алюминия смеси 164,8 Дж/(мол·К) близка к аддитивной теплоёмкости 161,7 Дж/(мол·К), рассчитанной из величин теплоёмкости расплавленной карбонатной смеси и α - Al_2O_3 ; частота полносимметричного валентного колебания и полуширина колебательной полосы аниона CO_3^{2-} в загущенном карбонатном расплаве не меняются в течение нескольких часов при стационарных условиях; в застывших плавах после проведения эксперимента обнаружены фазы карбонатов щелочных металлов и α - Al_2O_3 .

- добавка 40 мол. % мелкодисперсного (средний размер гранул 0,7 мкм) γ - Al_2O_3 к карбонатному расплаву приводит к понижению температуры ликвидуса и уменьшению энтальпии плавления карбонатной эвтектики, появлению дополнительных сигналов на кривой ДСК и постепенному снижению массы образца; в спектрах КРС загущенного карбонатного расплава наблюдали постепенное изменение формы контура колебательной полосы аниона CO_3^{2-} ; при РФА застывших плавов обнаружены карбонаты щелочных металлов, соединения Al_4CO_4 и K_3AlO_3 , оксид алюминия не обнаружен.

Проведенные исследования показали инертность α - Al_2O_3 к расплаву карбонатной эвтектики $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ и химическое взаимодействие γ - Al_2O_3 с карбонатным расплавом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-00368.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ МИКРОВОЛНОВОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Нечаева В.М.

*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Институт химии и проблем устойчивого развития,
125047, Москва, Миусская площадь, 9, e-mail: vv1992@yandex.ru*

Разработка современных путей трансформации серы в различные соединения (например, в полимерную форму, обладающую рядом ценных свойств) является актуальной задачей, т. к. может повысить мировой спрос на элементарную серу. Полимерная сера также может быть использована в качестве минеральных удобрений, обеспечивающее дозированное поступление соединений серы в почву.

В ходе работы исследовались системы различного состава: бензол –элементарная сера, бензол – ионная жидкость, бензол – элементарная сера –ионная жидкость (использовалась ионная жидкость три-*n*-бутилметилфосфония диметилфосфат). Исследуемые системы нагревались при температуре 433 К в течение 180 мин (микроволновый реактор Biotage Initiator+, частота излучения 2,45 ГГц). Дальнейшее исследование исходных систем и систем, подвергшихся нагреву, проводилось методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (импульсный спектрометр Bruker CXP-200; исследования выполнены в Центре коллективного пользования имени Д. И. Менделеева).

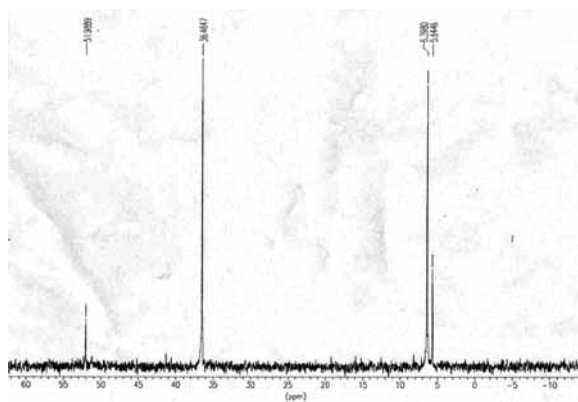


Рисунок 1. ЯМР-спектр на ядрах ^{31}P системы бензол – элементарная сера –три-*n*-бутилметилфосфония диметилфосфат после микроволнового нагрева в течение 180 мин

Данные ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{31}P позволяют сделать вывод о том, что в результате микроволнового облучения может происходить полимеризация серы с раскрытием цепи и присоединением к ней радикала фосфатной группы ионной жидкости.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОЛИГОПЕПТИДОВ С ПАРООБРАЗНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Зиганшин М.А.^а, Герасимов А.В.,^а Горбачук В.В.,^а Зиганшина С.А.,^б Бухараев А.А.^б

*^аКазанский (Приволжский) федеральный университет,
химический Институт им. А.М.Бутлерова,*

420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: Marat.Ziganshin@kpfu.ru

*^бКазанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН,
420029, Казань, Сибирский тракт, 10/7*

Наноструктурированные материалы вызывают значительный интерес и активно исследуются, благодаря их огромному потенциалу для практического применения. Весьма перспективными строительными блоками для получения таких материалов считаются короткоцепные олигопептиды, способные к самоорганизации с образованием различных наноматериалов в зависимости от условий формирования.

Особенностью олигопептидов является «мягкий характер» взаимодействия между молекулами, что дает возможность изменения их взаимного расположения в твердой фазе под действием внешних факторов. Это свойство олигопептидов используют для получения наноструктур различного типа.

В настоящей работе методами термического анализа, атомно-силовой микроскопии и гравиметрических сенсоров изучено взаимодействие порошков и пленок ряда короткоцепных олигопептидов с парами воды и органических соединений, относящихся к различным классам.

В результате исследования, установлен характер влияния молекулярных размеров органических соединений на сорбционные свойства олигопептидов и термическую стабильность продуктов насыщения порошков олигопептидов пареообразными соединениями. Обнаружена корреляция между изменением морфологии поверхности тонкой пленки олигопептидов и стехиометрией образующихся клатратов с органическими соединениями. Показано, что форма и размер нано- и микро-объектов, образующихся на поверхности пленок сильно зависит от молекулярных размеров и физико-химических свойств органических соединений и структуры олигопептида.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

МОДИФИКАЦИЯ УРАЦИЛОВ ПУТЕМ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ

Зимин Ю.С., Борисова Н.С., Мустафин А.Г.

*Башкирский государственный университет,
450076, Уфа, 3. Валиди, 32, e-mail: ZiminYuS@mail.ru*

Многие полифункциональные кислоты обладают физиологической активностью, усиливают обменные процессы в живых организмах, повышая при этом их энергетические возможности и сопротивляемость к различным неблагоприятным воздействиям. Некоторые производные урацила также проявляют фармакологическую активность, вследствие чего находят применение в медицинской практике. Перспективным представляется модифицирование свойств урацилов посредством их комплексообразования с полифункциональными кислотами.

Настоящая работа посвящена изучению комплексообразования урацилов с рядом высоко- и низкомолекулярных полифункциональных кислот. Установлено, что пектины (яблочный, цитрусовый), их окисленные фракции, окисленная фракция арабиногалактана, янтарная, фумаровая и галактуронозная кислоты образуют с урацилом и его производными комплексные соединения состава 1 : 1, т. е. на одну карбоксильную группу полифункциональных кислот приходится одна молекула урацила. Определены константы и термодинамические параметры комплексообразования. Обнаружено, что электронодонорные заместители, помещенные в пятое положение 6-метилурацила, повышают устойчивость его комплексов с полифункциональными кислотами.

Биологическими исследованиями показано, что комплексы производных урацила с полифункциональными кислотами обладают повышенной фармакологической активностью по сравнению с исходными веществами¹⁻³.

Литература

1. Гимадиева А.Р., Мышкин В.А., Мустафин А.Г., Чернышенко Ю.Н., Борисова Н.С., Зимин Ю.С., Абдрахманов И.Б. // Химико-фармацевтический журнал, 2014, **48**, 25.
2. Борисова Н.С., Зимин Ю.С., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г., Ларионов С.Л., Сафарова И.В. *Патент 2543375 РФ*, 2015.
3. Борисова Н.С., Зимин Ю.С., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г. *Патент 2563258 РФ*, 2015.

Работа выполнена при поддержке проекта 4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности, и РФФИ, грант 14-03-97026 р_поволжье_а.

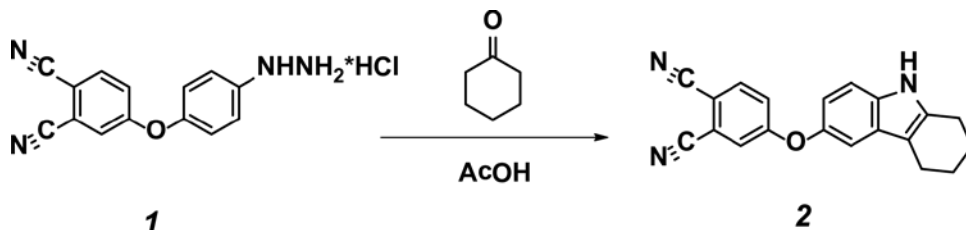
СИНТЕЗ ФТАЛОНИТРИЛА С ТЕТРАГИДРОКАРБАЗОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ

Зиминов А.В., Фурман М.А., Борисов Е.В., Рамш С.М., Храброва Е.С.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26,
e-mail: ziminov@inbox.ru*

Ранее¹ было показано, что тетра(карбазолиокси)фталоцианин цинка является эффективным фотосенсибилизатором активных форм кислорода. Помимо этого, производные карбазола и тетрагидрокарбазола находят применение в качестве противоопухолевых² и противовоспалительных препаратов³. Однако в литературе отсутствуют данные о металлофталоцианинах, содержащих тетрагидрокарбазольный заместитель. Известно, что исходными соединениями для синтеза металлофталоцианинов являются фталонитрилы. В связи с этим синтез фталонитрилов, содержащих тетрагидрокарбазольный фрагмент, является актуальной задачей.

В данной работе конденсацией фталонитрила (**1**)⁴ с циклогексаноном синтезирован ранее неизвестный 4-((2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазол-6-ил)окси)фталонитрил (**2**). Строение (**2**) доказано с помощью ЯМР ¹H, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.



В докладе обсуждаются синтез целевого фталонитрила (**2**), его спектральные характеристики и возможность получения металлофталоцианинов на его основе.

Литература

1. Khoza P., Nyokong T. J. *Coord. Chem.*, 2015, **68**, 1117.
2. Алексеева Н.В., Боканов А.И., Алексеева Л.М., Буданова Л.И.. *Хим.-фарм. журнал*, 2003, **37**, 26.
3. Rosenbaum C. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 224.
4. Ziminov A.V., Pudova D.I., Stretovich M.A., Furman M.A., Ramsh S.M. *Macroheterocycles*, 2015, **8**, 26.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проектная часть государственного задания, 10.735.2014/К.

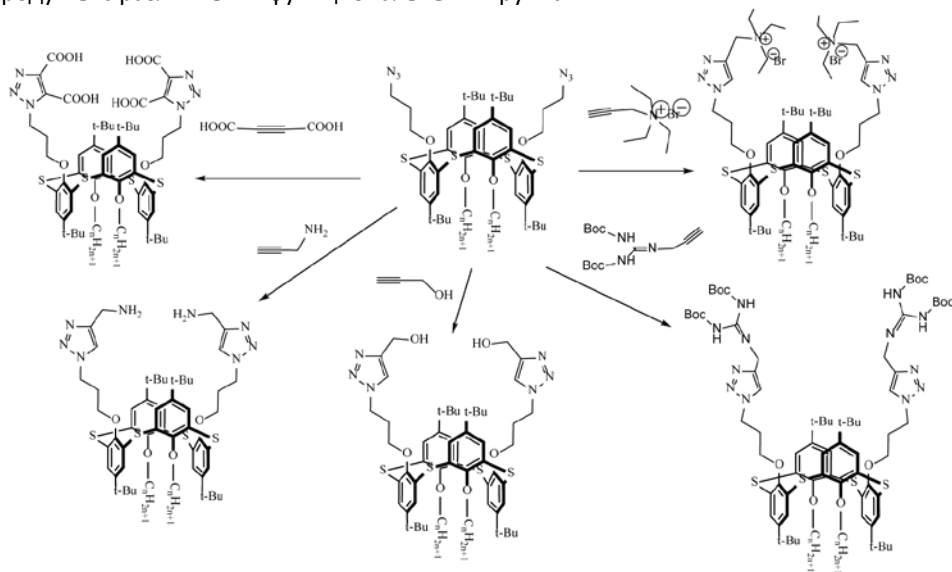
СОЗДАНИЕ АМФИФИЛЬНЫХ РЕЦЕПТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ П-ТРЕТ-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОДХОДОВ КЛИК-ХИМИИ

Ибрагимова Р.Р.,^а Миронова Д.А.,^а Бурилов В.А.,^а Соловьева С.Е.,^{а,б} Антипин И.С.^{а,б}

^аКазанский (Приволжский) федеральный университет,
420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: rena_gi@mail.ru

^бИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,
420088, Казань, акад. Арбузова, 8

В рамках данной работы нами были синтезированы производные *p*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, содержащие алкильные заместители различной длины и азидные/алкинильные фрагменты по нижнему ободу. Полученные соединения были вовлечены во взаимодействие с рядом модельных алкин/азид-содержащих соединений для оптимизации условий проведения синтеза амфифильных рецепторных молекул, в результате которого были получены амфифильные триазол-содержащие продукты с различными функциональными группами.



Среди синтезированных производных особый интерес представляют соединения, содержащие кватернизованные аммонийные и гуанидиниевые фрагменты, с помощью которых такие соединения могут распознавать и/или вызывать конденсацию различных отрицательных биополимеров (ДНК, БСА).

Благодарим за финансовую поддержку РФН, грант 14-13-01151.

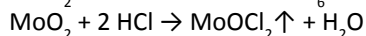
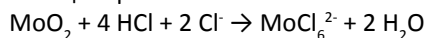
УСТОЙЧИВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Мо (IV) В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Иванов А.Б., Волкович В.А., Васин Б.Д., Бабинцев А.И.

Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19,
e-mail: chivasch@yandex.ru

Молибден в расплавах хлоридов щелочных металлов способен образовывать ионы в степени окисления от +3 до +6, последние только в кислородсодержащей форме. Мо (IV) ионы очень слабо изучены и настоящая работа направлена на изучение реакции оксида молибдена (IV) с хлористым водородом в расплаве на основе эвтектической смеси NaCl-KCl-CsCl, используя высокотемпературную электронную спектроскопию поглощения (ЭСП). При 550-600 °С в расплаве образуются MoCl_6^{2-} ионы и ЭСП содержит только полосы, соответствующие электронным переходам этого ионного комплекса (рис. 1). Кроме того образовывался и сублимировал из расплава оксихлорид молибдена MoOCl_2 . Проведение реакции при более высокой температуре приводит к образованию в расплаве смеси Мо (IV) и Мо (III), рис. 2, и MoOCl_2 с MoCl_5 сублимируют и конденсируются в холодной части реакционной ячейки.

Реакция протекает в соответствии со следующими уравнениями:



При более высоких температурах (выше 600 °С) MoCl_6^{2-} диспропорционирует на Мо (III) и Мо (V):

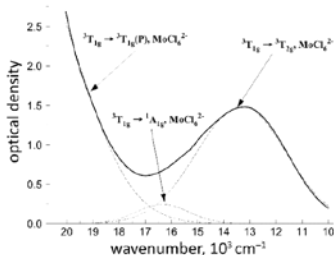
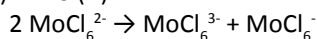


Рисунок 1. Разложение на индивидуальные компоненты ЭСП расплава NaCl-KCl-CsCl, содержащего продукты взаимодействия диоксида молибдена с хлористым водородом при 600°С. Продолжительность хлорирования – 11 мин

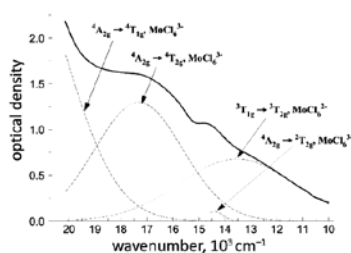


Рисунок 2. Разложение на индивидуальные компоненты ЭСП расплава NaCl-KCl-CsCl, содержащего продукты взаимодействия диоксида молибдена с хлористым водородом при 650°С. Продолжительность хлорирования – 1 мин

ВОДНЫЕ ЭМУЛЬСИИ НА ОСНОВЕ ГУММИАРАБИКА

Иванова А.А.,^а Булатов М.А.,^а Хаддад Дж.М.^б

^аУниверситет машиностроения (Институт химического машиностроения им Л.А. Костандова), 105066, Москва, Старая Басманная, 21/4,
e-mail: sashai0307@yandex.ru

^бAgrigum International LTD, St Mary's Court, The Broadway, Old Amersham, Buck. HP7 0UT, United Kingdom

Гуммиарабик (природный ПАВ) используют в различных отраслях промышленности как эффективный стабилизатор дисперсных систем (эмульсий масло - вода), материал для микрокапсулирования, а также он входит в состав моющих диспергирующих растворов¹.

В работе определены структурно-динамические характеристики эмульсий, стабилизированных гуммиарабиком² и исследовалось влияние времени гомогенизации на дисперсный состав получаемых эмульсий.

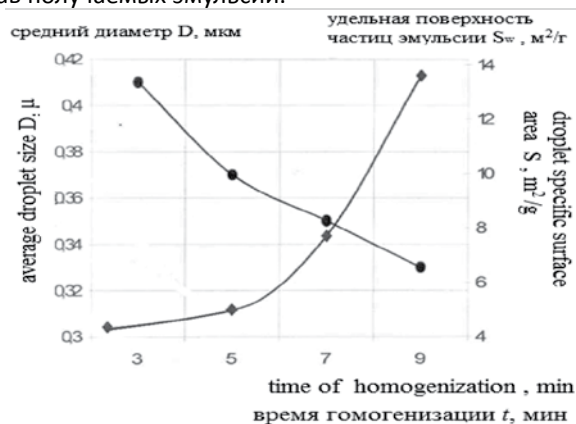


Рисунок 1. Зависимость среднего диаметра D частиц от времени t гомогенизации.

Полученные результаты используются при приготовлении моющих растворов для удаления нефтесодержащих осадков в экологически ориентированных технологиях переработки водно-технологических систем³.

Литература

1. Иванова А.А., Станиславская Ю.С., Булатов М.А., Хаддад Дж. *Известия МГТУ «МАМИ»* № 3(21), 2014, т. 3
2. Idris O.H.M., G.M. Haddad. The proceeding of the World Conference "New developments in Acacia Gums Research and Product" September 2010, Glyndwr University, Wrexham, Wales, UK
3. Булатов М.А. Комплексная переработка многокомпонентных жидких систем: Теория и техника управления образованием осадков/ - М.:Мир,2012 (3-ье изд.).-304с.

ТРИФТОРМЕТИЛСОДЕРЖАЩИЕ АЗАГЕТЕРОЦИКЛЫ В РЕАКЦИЯХ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

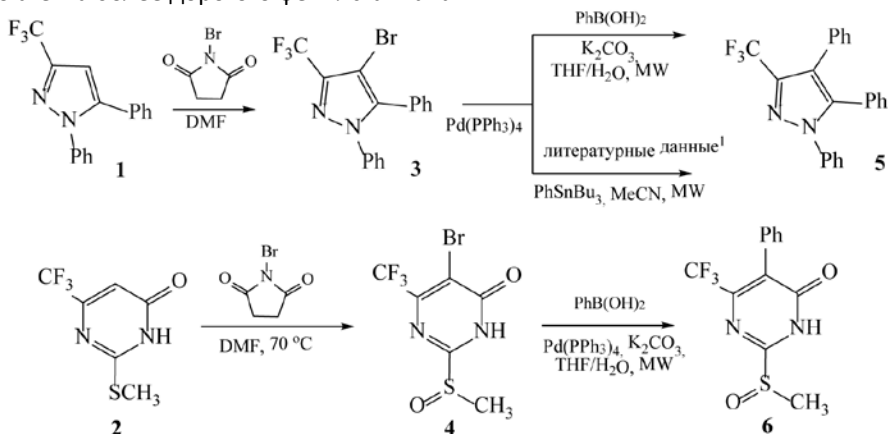
Иванова А.Е., Бургарт Я.В., Салоутин В.И.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: ivanova@ios.uran.ru

Трифторметилсодержащие азаетероциклы, особенно пиразолы и пиримидины, являются перспективными объектами для создания биологически активных соединений путем их химической модификации.

Модификация трифторметилсодержащих пиразола **1** и 6-трифторметил-2-метилтиопиримидин-4-она **2** нами выполнена с помощью реакции кросс-сочетания. Для этого первоначально из гетероциклов **1**, **2** взаимодействием с *N*-бромсукцинимидом получены соответствующие бромпроизводные **3**, **4**. При этом бромирование пиримидинона **2** сопровождалось окислением метилтиольной группы до метилсульфинильной.

Бромзамещенные гетероциклы **3**, **4** вводили в реакцию кросс-сочетания с фенолбороновой кислотой в микроволновом синтезаторе при 155 °С (250 Вт), что позволило получить 1,4,5-трифенил-3-трифторметилпиразол **5** и 2-(метилсульфинил)-6-трифторметил-5-фенилпиримидин-4(3*H*)-он **6** с хорошими выходами. Следует отметить, что пиразол **6** был получен ранее¹ с использованием в качестве арилирующего агента более дорогого фенилстаннана.



Литература

1. Jeon S.L., Choi J.H., Kim B.T., Jeong I.H. *Journal Fluorine Chemistry*, 2007, **128**, 1191

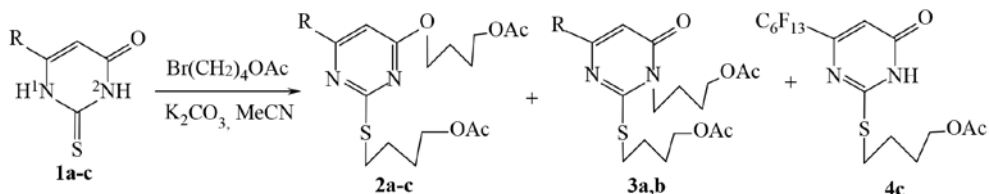
Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН, проект 15-21-3-9.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ТИОУРАЦИЛОВ (4-БРОМБУТИЛ)АЦЕТАТОМ

Иванова А.Е.,^a Бургарт Я.В.,^a Салоутин В.И.,^a Борисевич С.С.,⁶ Хурсан С.Л.⁶^aИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: ivanova@ios.uran.ru⁶Уфимский Институт химии РАН, 450054, г. Уфа, проспект Октября, 71

Изучено алкилирование тиюрацилов **1a-c** под действием (4-бромбутил)ацетата. Выбор алкилирующего агента обусловлен тем, что 4-гидроксibuтильный заместитель входит в состав противовирусного ациклического нуклеозида 9-(4-гидроксibuтил)гуанина (HBG).

Алкилирование 2-тиоурацилов **1a-c** проводили при кипячении с избытком (4-бромбутил)ацетата в ацетонитриле в присутствии карбоната калия. Во всех случаях основными продуктами реакции были *S,O*-дизамещенные тиюрацилы **2a-c**. Из реакций тиюрацилов **1a,b** дополнительно выделены *N,S*-дизамещенные продукты **3a,b**. В отличие от этого моно-*S*-замещенный гетероцикл **4c** получен как побочный продукт в реакции тиюрацила **1c** с длинным фторированным заместителем.

1-3: R = Me (**a**), CF₃ (**b**), C₆F₁₃ (**c**)

Гетероциклы **1a,b** имеют четыре неэквивалентных нуклеофильных центра (атомы N¹, N², S и O), по которым может проходить атака электро-фильного реагента. В приближении B3LYP/6-311+G(d,p) (программа GAUSSIAN09) рассчитаны локальные индексы реакционной способности нуклеофильных центров 6-(трифтор)метил-2-тиоурацилов **1a,b**. Сравнение индексов Фукуи (*f*) и визуализация электронной плотности показали предпочтительность атаки по *S*- и *O*-центрам для гетероциклов **1a,b**, что коррелирует с экспериментальными данными.

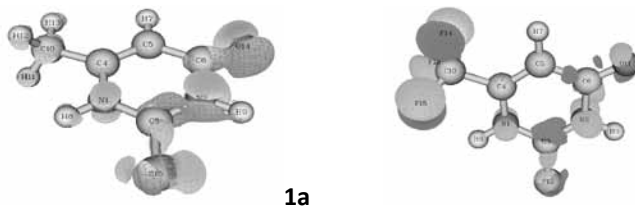


Рисунок 1. Визуализация индексов Фукуи (*f*) реакционных центров в тиюрацилах **1a** и **1b**.

СИНТЕЗ НОВЫХ НЕРАЦЕМИЧЕСКИХ КИСЛОТ БРЁНСТЕДА, ИМЕЮЩИХ β -ПЕПТИДНЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КАРКАС

Иванцова П.М., Кудрявцев К.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1-3, e-mail: polina_ivanz@mail.ru

Акриламиды рацемических и энантиомерно чистых мономерных и олигомерных производных 5-арилпирролидин-2,4-дикарбоновых кислот изучены в качестве диполярофилов в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с азотинами (Схема 1).^{1,2}

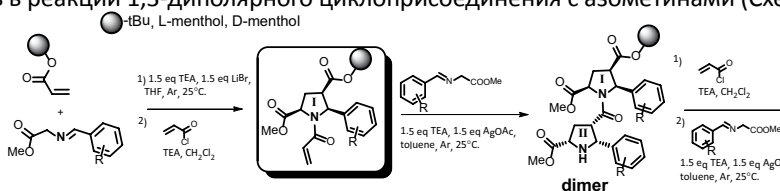


Схема 1. Синтез новых поли- β -пролинов.

Последовательное применение реакций акрилоилирования и 1,3-диполярного циклоприсоединения позволило получить ди-, три-, тетра-, пента- и гексамерные упорядоченные структуры с поли- β -пролиновым каркасом.¹⁻³

При селективном гидролизе соответствующих *tert*-бутиловых эфиров получены новые нерацемические карбоновые кислоты, содержащие кислотный центр в различном асимметрическом окружении (Схема 2). Новые хиральные карбоновые кислоты будут исследованы в качестве новых органокатализаторов.

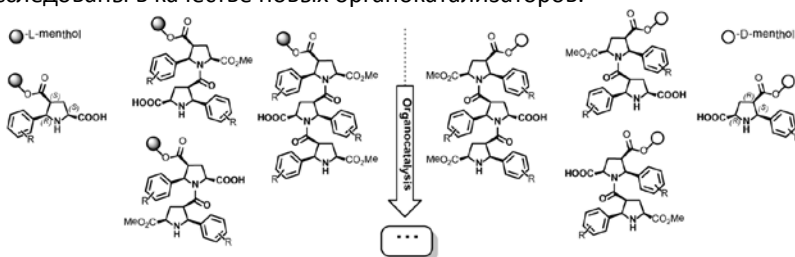


Схема 2. Новые нерацемические кислоты Брёнстеда.

Литература

1. Kudryavtsev K.V., Ivantcova P.M., Churakov A.V., Wiedmann S., Luy B., Muhle-Goll C., Zefirov N.S., Bräse S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12736.
2. Kudryavtsev K.V., Ivantcova P.M., Muhle-Goll C., Churakov A.V., Sokolov M.N., Dyuba A.V., Arutyunyan A.M., Howard J.A.K., Yu C.-C., Guh J.-H., Zefirov N.S., Bräse S. *Org. Lett.* **2015**, 17, 6178
3. Kudryavtsev K.V., Yu C.-C., Ivantcova P.M., Polshakov V.I., Churakov A.V., Bräse S., Zefirov N.S., Guh J.-H. *Chem. Asian J.* **2015**, 10, 383.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00574_мол_а.

ОЦЕНКА ГЛУБИНЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОНДУКТО-ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ивашкевич А.Н., Ким О.В.

*Государственный социально-гуманитарный университет,
140410, Коломна, Зелёная, 30, e-mail: chimocol@mail.ru*

Согласно наиболее общей теорий кислот и оснований Усановича химическое взаимодействие, продуктом которого является соль или электролит, всегда представляет собой взаимодействие между кислотой и основанием. То есть, любое вещество, при взаимодействии которого с кислотами образуется электролит, – основание, а любое вещество, образующее электролит с основаниями, – кислота.

Возникновение или увеличение электропроводности растворов по сравнению с исходными компонентами может служить критерием факта кислотно-основного взаимодействия и количественной мерой его глубины.

Показано, что для этого следует использовать произведение удельной электропроводности на динамическую вязкость, чтобы нивелировать изменение вязкости раствора ($\kappa\eta$ – исправленная электропроводность).

Если компоненты, образующие раствор, сами обладают заметной проводимостью, то оценку глубины кислотно - основного взаимодействия необходимо проводить по величине отклонения экспериментальной изотермы $\kappa\eta$ от изотермы, рассчитанной в предположении отсутствия взаимодействия компонентов $\Delta\kappa\eta^1$. Эта величина пропорциональна глубине химического взаимодействия. Величины отклонений $\Delta\kappa\eta$ различных систем будут пропорциональны глубине кислотно-основных взаимодействий.

В работе это показано на примере систем, образованных хлоруксусной кислотой (ХК) с анизолом (АН), нитробензолом (НБ) и изомерами нитроанизола. В таблице приведены максимальные величины отклонений изученных систем.

Таблица 1. Отклонение экспериментальных изотерм $\kappa\eta$ систем ХК-растворитель от рассчитанных в предположении отсутствия взаимодействия компонентов.

Растворитель	АН	м-НА	НБ	п-НА	о-НА
$\Delta\kappa\eta \cdot 10^4 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{мПа} \cdot \text{с}$	0	1.8	2.0	2.6	3.1

Из таблицы видно, что глубина кислотно-основного взаимодействия хлоруксусной кислоты возрастает в ряду: анизол < м-нитроанизол < нитробензол < п-нитроанизол < о-нитроанизол.

Литература

1. Ивашкевич А.Н., Костынюк В.П. *Электрохимия*, 1987, **23**, 887.

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ С ИЗОПРОПАНОЛОМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: ivitcheva@mail.ru*

Синтез наночастиц металлов, интерметаллидов, халькогенидов, металлических твердых растворов и кластеров металлов разной морфологии в пустотах упорядоченных 2D и 3D опалоподобных структур и других мезопористых материалов различного функционального назначения в спиртах в сверхкритическом (СК) состоянии при температурах, не превышающих 300°C, вызывает особый интерес.

Изучено взаимодействие солей и оксидов различных элементов (Au, Pt, Pd, Cu, Ag, Zn, Fe, Ni, Co, Mn, Ru, Sb, Bi, Te и др.), импрегнированных в опаловую матрицу (ОМ) и мезопористые материалы с СК-изопропанолом. Экспериментально показана возможность образования в нанокompозитах металлических и гетерометаллических наночастиц, металлических твердых растворов, интерметаллидов подгруппы железа, халькогенидов и висмутидов металлов¹⁻³.

На основании экспериментальных данных (РФА, ЯМР, ГЖХ, ГХ, ИК спектроскопии), количественной оценки выхода продуктов реакций и термодинамических расчетов показано, что восстанавливающим агентом при обработке СК-спиртами высокодисперсных солей и оксидов является водород, который образуется при каталитическом дегидрировании изопропанола до ацетона. Катализаторами процесса окислительного дегидрирования спирта выступают ультрадисперсные оксиды d-элементов, импрегнированные в мезопористые материалы, а замкнутая система эксперимента инициирует восстановление водородом высокодисперсных оксидов до металлов и гетерометаллических наночастиц или приводит к изменению кислородной стехиометрии ряда высших оксидов до низших степеней окисления.

Литература

1. Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Сахаров С.Г. *Журнал неорганической химии*, 2014, **59**, №10, 1312.
2. Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Ашмарин А.А., Шворнева Л.И., Иванов В.К. *Журнал неорганической химии*, 2012, **57**, №11, 1508.
3. Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Шворнева Л.И., Куцев С.В., Юрков Г.Ю. *Неорганические материалы*, 2012, **48**, №3, 346.

КОМПЕНСАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ИНИЦИИРОВАННОМ ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Илолов А.М., Талышинский Р.М., Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Хаджиев С.Н.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: ilolov@ips.ac.ru*

Получено более общее по сравнению с кинетическим компенсационным эффектом (ККЭ) математическое выражение динамического компенсационного эффекта (ДКЭ) в катализе. Предложена классификация процессов по шкале: катализ, инициирование, индукция в зависимости от числа подвижных активных центров, образующихся под влиянием взаимодействия индуктора (или инициатора) каталитического процесса. Вклад индукции в каталитический процесс оказывает существенное влияние на эффективность каталитической системы и зависит от интенсивности образования инициирующих радикалов, что определяется в первом приближении индукционно-каталитическим факториальным выражением *динамического компенсационного эффекта* (ДКЭ):

$$\ln K_o = \frac{a}{\psi} + bE \quad \text{индуцированный катализ} \quad (1)$$

где индукционный фактор

$$\psi = \frac{(K_o + n!)}{K_o n!} = \frac{1}{K_o} + \frac{1}{n!} \quad (2)$$

$$0 < \psi < 1$$

K_o – число активных соударений в катализе

n – число активных мобильных частиц на поверхности катализатора,

$n!$ – фактор активных разветвлений в цепном превращении (динамический фактор соударений разветвленного цепного индукционного процесса.)

Уменьшение значения ψ от 1 до 0 отражает усиление индукции в катализе:

$\psi=1-0$, 2– классический гетерогенный катализ;

$\psi=1-0$, 2– инициирование;

$\psi < 0,01$ – индукция.

ГИДРОФОСФОРИЛИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИЗА ТРЕТИЧНЫМИ ФОСФИНАМИ

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

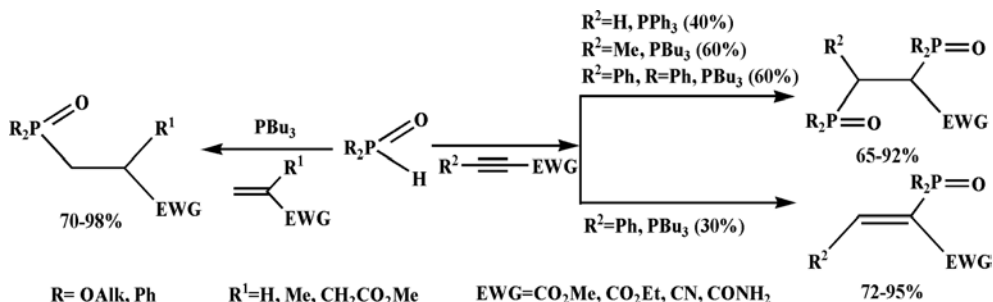
*Казанский федеральный университет, 420008, Казань, Кремлевская, 18,
e-mail: Antonilin.1989@mail.ru*

Фосфин-катализируемые реакции в настоящее время находят все большее применение в синтетической химии. В данной работе третичные фосфины были использованы в качестве органокатализаторов в реакциях гидрофосфорилирования алкенов и алкинов, активированных электроноакцепторными группами.

Показано, что присоединение диалкилфосфитов, фосфинитов и вторичных фосфиноксидов к алкенам, активированным эфирной, нитрильной или амидной группой, протекает гладко в среде ацетонитрила при комнатной температуре в присутствии 5-70 мольн.% PBu_3 и приводит к целевым продуктам с высокими выходами (70-98%). Установлено, что реакция является толерантной к наличию длинноцепочечных алкильных групп в гидрофосфорильном соединении.

Изучена реакция гидрофосфорилирования этилового эфира фенилпропиоловой кислоты в условиях катализа PBu_3 , в которой отмечено изменение региоселективности по сравнению с классическим сопряженным присоединением по Михаэлю на неклассическое α -присоединение. В реакции с дифенилфосфиноксидом выделен продукт вицинального бисприсоединения к данному алкину.

Фосфин-катализируемые реакции гидрофосфорилирования метилпропиолата и метилтетролата приводят к продуктам вицинального бисприсоединения независимо от природы гидрофосфорильного соединения и молярного соотношения реагентов. Механизмы изученных реакций обсуждаются в докладе.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-33-20067 а.

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛА С УЧЕТОМ И БЕЗ УЧЕТА СПЕЦИФИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Ильина М.Г.,^а Хамитов Э.М.^б

^аБашкирский государственный университет,

450074, Уфа, 3. Валиди, 32, e-mail: margarita.kondrova@yandex.ru

^бУфимский институт химии РАН, 450054, Уфа, проспект Октября, 71

Урацилы входят в группу наиболее важных пиримидинов, играющих ключевую роль в структуре и функционировании нуклеиновых кислот, ферментов и некоторых лекарственных средств¹. Квантово-химические расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian09 Rev. D². Оптимизация всех исследуемых структур выполнена с помощью DFT(TPSS)/6-311+G(d, p). Учёт специфической сольватации молекулами воды осуществляли с использованием метода супермолекулы. Неспецифическую сольватацию учитывали с помощью модели SMD. Таким образом, установлено, что в модели с учетом специфических взаимодействий значения энергий Гиббса занижены (рис. 1).

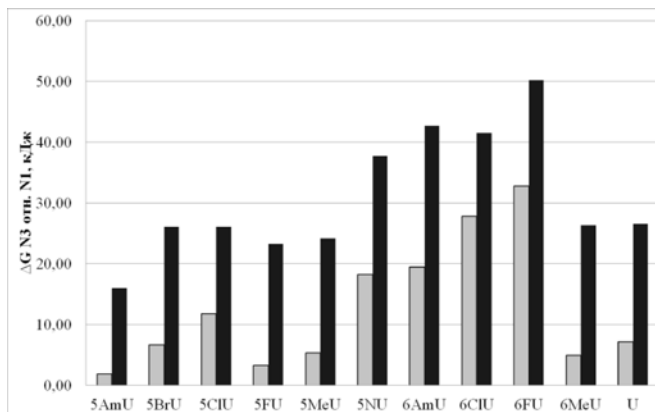


Рисунок 1. Ряды относительной устойчивости урацила и его производных в зависимости от того, учтены специфические взаимодействия или нет (серые столбики – с учетом взаимодействия, черные – без учета)

Литература

1. Гимадиева А.Р., Чернышенко Ю.Н., Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г. Синтез, модификации и биологическая активность урацилов, Уфа, 2013.
2. Расчеты были проведены на кластерном суперкомпьютере Enterprise в ГУП ИНХП РБ.

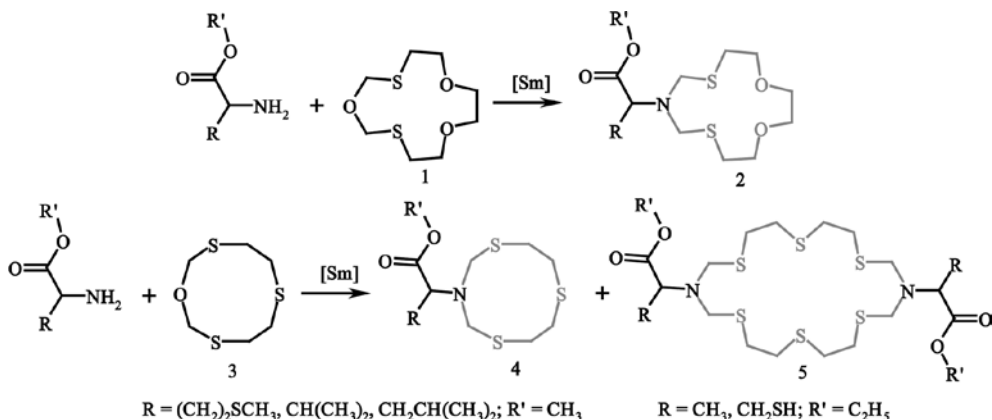
Работа выполнена при поддержке проекта 4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

СИНТЕЗ КРАУН-ПОДОБНЫХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ АМИНОКИСЛОТ

Исмагилов Р.А., Рахимова Е.Б., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М.

*Институт нефтехимии и катализа РАН,
450075, Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: rakhimovaelena@mail.ru*

Среди огромного разнообразия гетероциклических соединений особый интерес и практическую ценность представляют краун-соединения¹. В продолжение проводимых исследований в области каталитического синтеза краун-подобных соединений, мы изучили реакцию рециклизации 1,6,9-триокса-3,12-дитиациклотридекана **1** или 1-окса-3,6,9-тритацклодекана **3** с эфирами аминокислот. Установили, что эфиры аминокислот взаимодействуют с эквимольным количеством триоксадитиациклотридекана в присутствии Sm-содержащего катализатора с образованием N-замещенных 1,11-диокса-4,8-дитиа-6-азациклотридеканов **2** с выходами 84–95%. Реакция оксатритацклодекана с метиловыми эфирами аминокислот проходит по типу конденсации [1+1] и [2+2] с образованием смеси соответствующих N-замещенных 1,5,8-трита-3-азацклодеканов **4** и 1,5,8,11,15,18-гексатиа-3,13-дизаацклоикозанов **5** с общим выходом 81–91%. Реакция оксатритацклодекана с этиловыми эфирами аминокислот осуществляется исключительно по типу конденсации [2+2] и приводит к селективному образованию N-замещенных 1,5,8,11,15,18-гексатиа-3,13-дизаацклоикозанов **5** с выходом 78–86%.



Литература

1. Хираока М. Краун-соединения: свойства и применение. – М.: Мир, 1986. – 363с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00240-а, 14-03-97023 р_поволжье_а.

ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ, СТРУКТУРА ФТОРОАНТИМОНАТОВ(III) $K_{0.7}Rb_{0.3}SbF_4$ И $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$

Кавун В.Я., Герасименко А.В., Макаренко Н.В., Полянцев М.М. Земнухова Л.А.

*Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток,
проспект 100-летия Владивостока, 159, e-mail: makarenko@ich.dvo.ru*

С целью поиска соединений с высокой ионной подвижностью исследованы тетрафтороантимонаты(III) состава $K_{0.7}Rb_{0.3}SbF_4$ и $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$, полученных путем изоморфного замещения части ионов калия ионами рубидия и аммония в суперионном проводнике $KSbF_4$.

Анализ спектров ЯМР ^{19}F позволил установить, что в диапазоне температур 150 – 500 К происходит изменение вида ионных движений во фторидной подрешетке: жесткая решетка → локальные движения (реориентации фторсодержащих группировок) → трансляционная диффузия. Переход к диффузии осуществляется в результате фазовых переходов (ФП) с образованием высокопроводящих фаз. Переход ионов аммония к диффузии в соединении $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$ начинается выше 440 К и к 490 К вся аммонийная подрешетка участвует в диффузии. Образующиеся в результате ФП высокотемпературные фазы обоих соединений характеризуются более низкими энергиями активации локальных (диффузионных) движений в обеих подрешетках и высокими значениями ионной проводимости ($10^{-2} - 10^{-4}$ См/см при 450–500 К). С течением времени β -фазы переходят в исходную α -модификацию.

Структуры α - и β - модификаций соединения $K_{0.7}Rb_{0.3}SbF_4$ - моноклинные (пр.гр. $P2_1/m$). Основными структурными единицами в них являются статистически замещающие друг друга катионы K^+ и Rb^+ и комплексные анионы $^{1}_{\infty}[SbF_4]^-$, связанные в зигзагообразные цепочки мостиковыми атомами фтора. В ближайшем окружении атомов сурьмы находится по 5 атомов фтора, и с учетом неподеленной пары электронов полиэдр сурьмы можно описать как искаженный октаэдр SbF_5E (ψ -октаэдр).

При 460 К соединение $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$ претерпевает фазовый переход с образованием модификации с моноклинной элементарной ячейкой ($a=12.820(6)$, $b=6.069(3)$, $c=14.085(7)$ Å, $\beta=108.02(3)^\circ$). Дальнейшее нагревание до 490 К сопровождается вторым фазовым переходом и соединение индицируется также в моноклинной сингонии, но с другими параметрами ячейки.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ДВО РАН, гранты 0265-2015-0009 и 0265-2015-0016.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ТВЁРДОФАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, КОНЦЕНТРИРУЮЩИХСЯ ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ ГАЗ-ЖИДКОСТЬ

Казаков Д.А.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Пермь, Комсомольский проспект, 29, e-mail: kazakovbiotech@mail.ru*

Рассмотрена возможность интенсификации гетерогенных реакций в системах газ - жидкость - твёрдофазный катализатор за счёт переноса реакционного пространства в пограничный слой жидкости, прилегающий к границе раздела газовой и жидкой фаз.

Реакции, протекающие в жидкой фазе с участием твёрдофазного дисперсного катализатора и абсорбируемого жидкостью газообразного реагента имеют важное значение для химической технологии и решения задач охраны окружающей среды. В эту группу реакций входят, например, жидкофазное каталитическое окисление органических соединений кислородом и каталитическое озонирование.

В случае, когда растворение газообразного реагента протекает медленно (например, применяется малорастворимый в жидкости газ) и является лимитирующей стадией процесса, целесообразно осуществить взаимодействие реагентов и катализатора непосредственно в пограничном слое жидкости. Для локализации реакционного пространства в этом слое необходимо сосредоточить в нём катализатор, что может быть достигнуто за счёт снижения смачиваемости поверхности его частиц, приводящего к увеличению капиллярной силы прилипания, которая удерживает частицы у границы раздела фаз газ-жидкость. Таким образом, реагенты и катализатор могут быть сосредоточены именно в пограничном слое жидкой фазы, что, как можно предполагать, будет приводить к интенсификации их взаимодействия.

Возможность практического решения такой задачи подтверждается экспериментом. На примере модельной системы, в которой жидкофазное окисление глюкозы до глюконовой кислоты кислородом протекает на поверхности палладия, нанесённого на частицы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, подтверждено, что макроскопическая скорость реакции существенно повышается при использовании катализаторов, смачиваемость поверхности частиц которых целенаправленно снижена за счёт присоединения алкильных радикалов определённой молекулярной массы в оптимальном количестве.

МАССОПЕРЕНОС В НЕПЕРЕМЕШИВАЕМОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Казаковцева Н.А.,^а Никитина Е. В.,^{а,б} Филатов Е. С.^{а,б}

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

620137, Екатеринбург, Академическая, 20, e-mail: nat_art@inbox.ru

^бУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира 19

Неперемешиваемый электролит в электрохимической ячейке обуславливает конвективную неустойчивость. Для случая с плоскими вертикальными электродами, интенсивность массообменного процесса характеризуется коэффициентом массопереноса K_S :

$$K_S = \frac{i}{zF |C_S - C_0|},$$

где i – плотность тока; z – заряд иона; F – число Фарадея; D – коэффициент диффузии; C_S и C_0 – концентрации потенциалопределяющих ионов у поверхности электрода и в объеме расплава, соответственно.

Соотношение диффузионных и конвективных потоков выражается числом Шервуда. По его значению можно судить о преобладании того или иного способа массопереноса.

$$Sh = \frac{K_S}{DL} = \frac{i}{zFDL |C_S - C_0|},$$

где L – длина пластины электрода.

Подставив уравнение Стокса-Эйнштейна для коэффициента диффузии, получим:

$$Sh = \frac{K_S}{DL} = \frac{6\pi i \xi r_{\text{и}}}{zkTLF |C_S - C_0|},$$

ξ – вязкость среды, $r_{\text{и}}$ – радиус иона, k – постоянная Больцмана.

Если подставить примерные значения величин вязкости (10^{-3}), коэффициента диффузии (10^{-8}), постоянной Больцмана (10^{-23}), радиус иона (10^{-9}) и концентрации (10^{-3}), можно убедиться, что числитель будет на порядок больше, а значит, даже в неперемешиваемом электролите массоперенос за счет конвекции преобладает над диффузионным потоком.

Литература

1. Mihal'ov U.G. *Dissipative structure and mass transfer in high-temperature electrochemical kinetics*, 2008, Krasnoyarsk, 386.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКТАМОЛИБДЕНОДИКОБАЛЬТАТА(II) АММОНИЯ СОСТАВА (NH₄)₂[Co(H₂O)₄]₂[Mo₈O₂₇]·6H₂O

Казиев Г.З.,^а Saul H. Quinones,^б Степнова А.Ф.,^а Хрусталеv В.Н.,^в Панурин Н.А.^а

^аМосковский государственный педагогический университет,
119435, Москва, Малая Пироговская, 1, e-mail: gkaziev@mail.ru

^бUniversidad Autonoma Metropolitana, Azcapotzalco, Mexico

^вРоссийский Университет Дружбы Народов, 117198, Москва, Миклухо-Маклая, 6

Детально подобная структура описана в работах^{1,2}. Синтезированное соединение кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 8.62923(9)$, $b = 9.4795(10)$, $c = 12.2071(13)$ Å, $\alpha = 104.326(2)^\circ$, $\beta = 109.910(2)^\circ$, $\gamma = 100.820(2)^\circ$. $V = 868.18(16)$ Å³, $\rho_{(выч.)} = 3.071$ г/см³, $Z = 1$. Пространственная группа P-1.

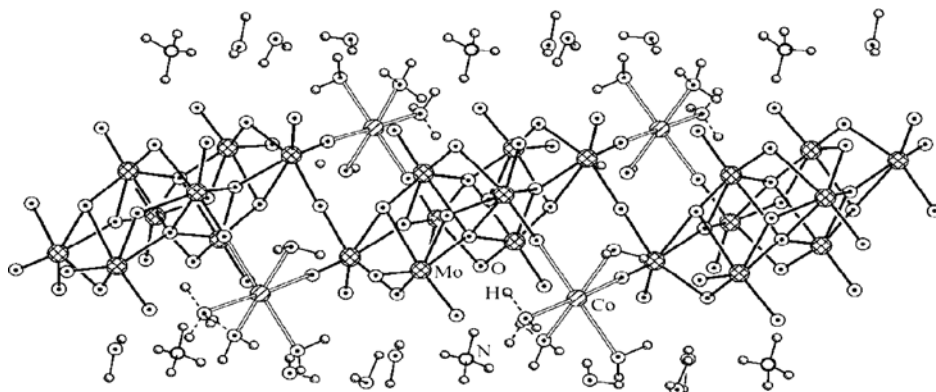


Рисунок 1. Структура полимер-аниона $[Co(H_2O)_4]_2[Mo_8O_{27}]^{2-}$

Таблица 1. Типы и средние значения металл-кислородных связей (Å) полианиона $[Mo_8O_{27}]^{6-}$

Тип связи	кол-ство	г (Å) Mo-O	Тип связи	кол-ство	г (Å) Mo-O	Тип связи	кол-ство	г (Å) Mo-O
	14	1.695	Mo-Mo	4	2.003		2	2.363
Mo-O _к -	2	1.687	Mo-O-Mo	6	1.924			

Литература

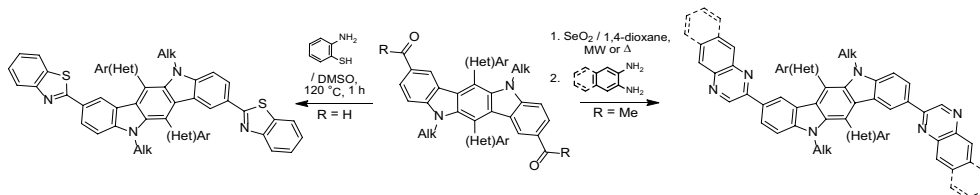
1. Казиев Г.З., Дутов А.А., Сауль О. Киньонес, Бельский В.К., Заводник В.Е., Карамнов М.А. Журнал структурная химии. 2003. Т 44. № 5. С.960-962.
2. Казиев Г.З., Hoiguin Quinones S., Степнова А.Ф., Хрусталеv В.Н., Панурин Н.А. Журнал структурная химия. 2015. Т.56. №5. С. 963-969

СИНТЕЗ НОВЫХ 2,6,8,12-ТЕТРА(ГЕТЕРО)АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ 5,11-ДИГИДРОИНДОЛО[3,2-*b*]КАРБАЗОЛОВ

Казин Н.А., Иргашев Р.А., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург,
620990, С. Ковалевской, 22, e-mail: nkazin@ios.uran.ru, irgashev@ios.uran.ru

5,11-Дигидроиндоло[3,2-*b*]карбазолы (И[3,2-*b*]К), гетероциклические аналоги пентацена, представляют собой важный класс π -избыточных *N*-гетероаценов с «лестничным» типом структуры. Представители данного класса веществ были широко представлены как рабочие компоненты для эффективных устройств органической электроники за прошедшее десятилетие. В свете этого, разработка удобных способов построения структур И[3,2-*b*]К, а также эффективных методов для их последующей селективной модификации являются важными задачами как для органической химии, так и для материаловедения. Нами разработаны удобные приемы для C2-, C8-формилирования, а также ацилирования производных И[3,2-*b*]К, имеющих (гетеро)ароматические заместители при атомах C6 и C12, при действии алкил дихлорметилвых эфиров в присутствии SnCl_4 ,¹ или ангидридов карбоновых кислот в присутствии эфирата BF_3 ,² соответственно.



Указанные 2,8-диацилсодержащие производные можно рассматривать в качестве функциональных билдинг-блоков, полезных для дизайна и синтеза новых 2,6,8,12-тетра(гетеро)арил-И[3,2-*b*]К. Так, симметричные И[3,2-*b*]К, содержащие фрагменты хиноксалина или бензо[*g*]хиноксалина при атомах C2 и C8, были получены из 2,8-диацетильных производных.² В тоже время, аналогичные производные И[3,2-*b*]К, несущие фрагменты бензо[*d*]тиазола при атомах C2 и C8, были получены из соответствующих 2,8-диальдегидов.

Литература

1. Irgashev R.A., Teslenko A.Yu., Zhilina E.F., Schepochkin A.V., El'tsov O.S., Rusinov G.L., Charushin V.N. *Tetrahedron* **2014**, 70, 4685–4696.
2. Irgashev R.A., Kazin N.A., Kim G.A., Rusinov G.L., Charushin V.N. *Synthesis*, **2015**, 47, 3561–3572.

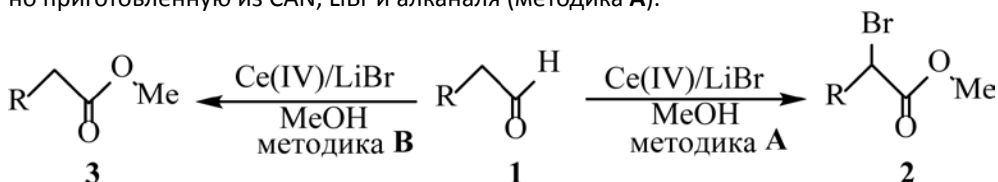
Исследование выполнено при поддержке РФФИ, гранты 15-03-00924_А, 16-33-00157-мол_а, а также Совета по Грантам Президента Российской Федерации, грант МК-4509.2016.3.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ЭТЕРИФИКАЦИЯ АЛКАНАЛЕЙ АЛКАНОЛАМИ В ЭФИРЫ α -БРОМАЛКАНОВЫХ КИСЛОТ ПОД ДЕЙСТВИЕМ Ce(IV)/LiBr

Капустина Н.И., Сокова Л.Л., Битюков О.В., Никишин Г.И.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, e-mail: kap@ioc.ac.ru*

В настоящей работе мы представляем новую реакцию окислительной трансформации алканалей (**1**), а именно - «one-pot» сочетание этерификации CHO-группы и бромирования α -CH₂-группы, что приводит к эфирам α -бромалкановых кислот (**2**). Реакция протекает под действием системы церий(IV)аммонийнитрата (CAN)/LiBr без применения растворителя, в «твердо-жидкой» фазе, состоящей из солей церия и лития, алканала и этерифицирующего алканола. Были использованы алканали состава C₅-C₁₀. Этерифицирующий реагент – метанол вводился в реакционную массу, предварительно приготовленную из CAN, LiBr и алканала (методика **A**).



При мольном соотношении реагентов **1** : CAN : LiBr : MeOH равным 1 : 4 : 3 : 2 алканали количественно окисляются при 20 °С за 18-20 ч., при 40 °С – за 4 ч. В этих условиях промежуточно образующиеся бромангидриды α -бромалкановых кислот превращаются в α -бромэфиры **2** с выходом 80-85% для R=C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁ и 50-70% для R=C₆H₁₃, C₇H₁₅, C₈H₁₇.

При введении алканалей в реакционную массу, приготовленную из трех других реагентов, мольном соотношении **1** : CAN : LiBr : MeOH равным 1 : 2 : 1 : 2, получены эфиры **3** с выходом 90-98% для всего ряда алканалей (методика **B**).

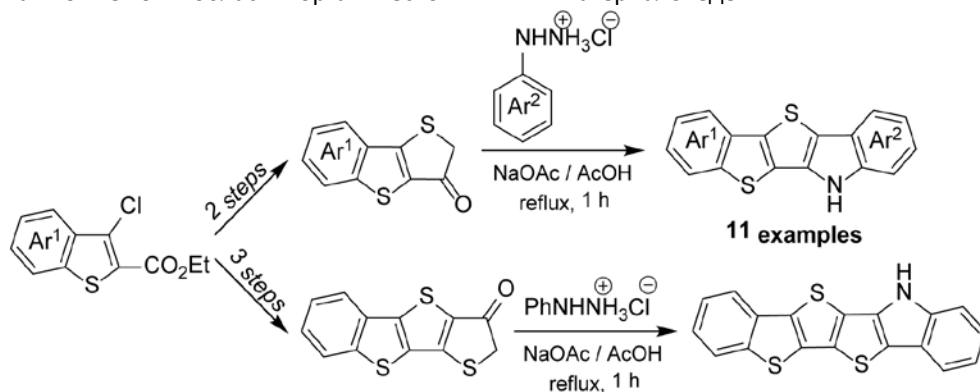
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00213.

УДОБНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НОВЫХ ЭЛЕКТРОНОНАСЫЩЕННЫХ *N,S*-ГЕТЕРОАЦЕНОВ ЧЕРЕЗ РЕАКЦИЮ ИНДОЛИЗАЦИИ ПО ФИШЕРУ

Кармацкий А.А., Иргашев Р.А., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н.

Институт Органического Синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург,
620990, С. Ковалевской, 22, e-mail: kar@ios.uran.ru, irgashev@ios.uran.ru

Конденсированные π-сопряженные гетероацены, содержащие фрагменты тиюфена и пиррола, в последнее время привлекают внимание исследователей из-за перспектив их использования в области органической электроники. В связи с этим, существует потребность в новых гетероаценах, а поиск рациональных путей их синтеза является важной темой в областях органической химии и материаловедении.



Мы разработали удобный метод синтеза производных 6*H*-бензо[4',5']тиено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]индолов, имеющих заместители в обоих концевых бензольных фрагментах, на основе синтеза индолов по Фишеру в качестве ключевой стадии. Трехстадийный синтез этих *N,S*-гетероаценов был выполнен из этил 3-хлоробензо[*b*]тиофен-2-карбоксилатов, которые, в свою очередь, были приготовлены из легкодоступных коричневых кислот в одну стадию. Кроме того, используя данную синтетическую стратегию, был осуществлен синтез шестичленной гетероциклической системы 12*H*-бензо[4'',5'']-[2'',3'':4',5']тиено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]индола.

Литература

1. Irgashev R.A., Karmatsky A.A., Rusinov G.L., Charushin V.N. *Org. Lett.* **2016**, 18, 804–807.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ, гранты 15-03-00924_А, 16-33-00157-мол_а, а также Совета по Грантам Президента Российской Федерации, грант МК-4509.2016.3.

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ СПИРТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМОЙ НИТРОКСИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ – ИОД

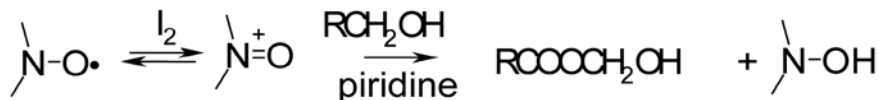
**Кашпарова В.П.,^а Кашпаров И.С.,^а Жукова И.Ю.,^б Астахов А.В.,^а
Ильчибаева И.Б.,^а Каган Е.Ш.^а**

^аЮжно-Российский государственный политехнический университет
имени М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, Просвещения, 132,
e- mail: kagan29@mail.ru

^бДонской государственный технический университет,
344000, Ростов-на-Дону, Страны Советов, 1

Одностадийное окисление первичных спиртов до соответствующих сложных эфиров является важной синтетической задачей. Описано очень ограниченное число примеров прямого органокаталического окисления спиртов до сложных эфиров.¹ Они основаны на окислении первичных спиртов солями оксоаммония до эфиров кислот. Практическое использование известных методов окислительной димеризации спиртов ограничено сложностью выполнения, в частности применением абсолютно безводных растворителей.

В настоящей работе показано, что окисление спиртов в двухфазной системе (хлористый метилен – вода) каталитической системой нитроксильный радикал – йод в присутствии пиридина приводит к образованию симметричных сложных эфиров с выходом 80 – 90 %.



Нитроксильный радикал в результате реакции превращается в гидроксиламин, который окисляется солью оксоаммония до радикала и каталитический цикл замыкается.

Каталитическое действие пиридина связано с нуклеофильным присоединением к карбонильной группе альдегида, образующегося при окислении спирта. Это приводит к активированию альдегида в реакции окисления и образованию ацилирующего агента. Коллидин, лутидин, хинолин эту реакцию не катализируют. Пиперидин, диэтиламин, триэтиламин блокируют реакцию окисления спиртов

Литература

1. Shan Tang, Jiwen Yuan, Chao Liua, Aiwen Lei // Dalton Trans. 2014.Vol. 43. P. 13460

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 14-23-00078.

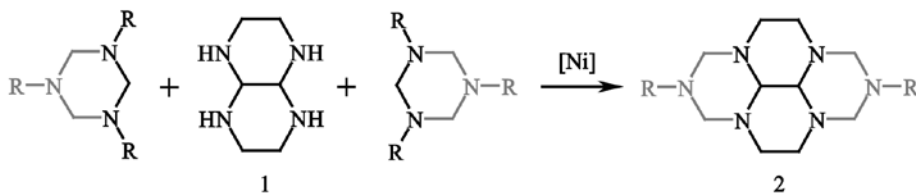
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2,7-ДИЦИКЛОАЛКИЛ-2,3а,5а,7,8а,10а-ГЕКСААЗАПЕРГИДРОПИРЕНОВ

Кирсанов В.Ю., Рахимова Е.Б., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М.

*Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075, Уфа, проспект Октября 141,
e-mail: rakhimovaelena@mail.ru*

Интерес к полиядерным соединениям вызван возможностью их использования в качестве органических люминофоров, селективных комплексообразователей, потенциальных «строительных блоков» в супрамолекулярной химии. Известно, что гексаазапергидропилены могут быть получены трехкомпонентной конденсацией¹ аминов, формальдегида и 1,4,5,8-тетраазадекалина в присутствии сильноокислого катионита Lewatit, а также каталитической межмолекулярной циклизацией² 1,4,5,8-тетраазадекалина с *N,N*-бис(метоксиметил)-*N*-алкиламинами.

С целью разработки нового метода синтеза 2,7-дициклоалкил-2,3а,5а,7,8а,10а-гексаазапергидропиренов мы изучили взаимодействие 1,4,5,8-тетраазадекалина с 1,3,5-трициклоалкил-1,3,5-триазином. Установлено, что тетраазадекалин **1** взаимодействует с 1,3,5-триазином в присутствии Ni-содержащего катализатора с селективным образованием 2,7-дициклоалкил-2,3а,5а,7,8а,10а-гексаазапергидропиренов **2** с выходами 50-70%. Без катализатора реакция проходит с выходом не более 10%.



R = цикло-C₃H₅, цикло-C₅H₉, цикло-C₆H₁₁, цикло-C₆H₁₀O, цикло-C₇H₁₃, цикло-C₈H₁₅

Структура новых 2,7-дициклоалкил-2,3а,5а,7,8а,10а-гексаазапергидропиренов **2** установлена на основании данных ЯМР с привлечением 2D методик (COSY, NOESY, HSQC, HMBC) и масс-спектрометрии MALDI TOF/TOF.

Литература

1. Neumann P., Aumueller A., Trauth H. *US Patent 4,904,779*, 1990.
2. Rakhimova E.B., Ismagilov R.A., Meshcheryakova E.S., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron Letters*, 2014, **55**, 6367.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00240-а, 14-03-97023 р_поволжье_а.

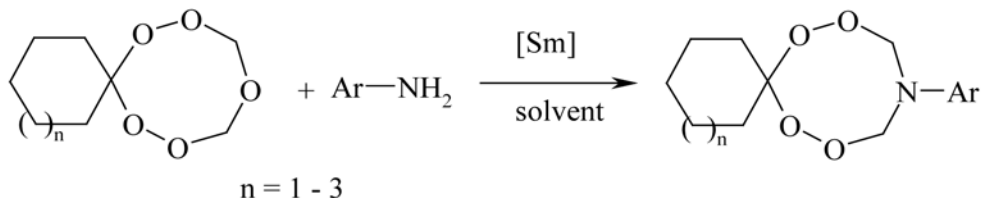
ПЕРВЫЙ ПРИМЕР КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА N-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАОКСАЗАСПИРОАЛКАНОВ

Киямутдинова Г.М., Махмудиярова Н.Н., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М.

*Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук,
450075, Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: natali-mnn@mail.ru*

Сведения о методах синтеза 1,2,4,5-тетраоксанов с азотсодержащими структурными фрагментами вне тетраоксанового цикла в литературе ограничены.¹⁻³ Сведения о методах синтеза тетраоксазаспироалканов, содержащих в дипероксидном цикле атом азота, на момент нашего исследования отсутствовали. Повышенный интерес к химии и фармакологии органических пероксидов обусловлен обнаруженной у них противомалярийной⁴ и противоопухолевой активности.⁵

Нами разработан селективный метод синтеза N-арилзамещенных тетраоксазаспироалканов с атомом азота в дипероксидном цикле реакцией рециклизации пентаоксаспироалканов с первичными аминами в присутствии Sm-содержащих катализаторов с выходами 75-99%. В отсутствие катализатора реакция не проходит.



Литература

1. Amewu R., Stachulski A.V., Ward S.A., Berry N.G., Bray P.G., Davies J., Labat G., Vivas L., O'Neill P.M. *Org. Biomol. Chem.* 2006, **4**, 4431.
2. Ellis G.L., Amewu R., Sabbani S., Stocks P.A., Shone A., Stanford D., Gibbons P., Davies J., Vivas L., Charnand S., Bongard E., Hall C., Rimmer K., Lozanom S., Jesus M., Gargallo D., Ward S.A., O'Neill P.M. *J. Med. Chem.* 2008, **51**, 2170.
3. Opsenica I., Opsenica D., Lanteri C.A., Anova L., Milhous W.K., Smith K.S., Solaja B.A. *J. Med. Chem.* 2008, **51**, 6216.
4. Haynes R.K. *Curr. Top. Med. Chem.* 2006, **6**, 509.
5. Opsenica I., Opsenica D., Smith K.S., Mithous W.K., Šolaja B.A. *J. Med. Chem.* 2008, **51**, 2261.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00240-а, №14-03-97023 р_поволжье_а, СП-951.2015.4.

ФОРМИРОВАНИЕ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ

Ковалева Е.А.,^а Кузубов А.А.,^{а,б} Попов З.И.,^{б,в} Федоров А.С.^б

^аСибирский федеральный университет,

660041, Красноярск, проспект Свободный, 79, e-mail: kovaleva.evgeniya1991@mail.ru

^бИнститут физики им. Л.В. Киренского СО РАН,

660036, Красноярск, Академгородок, 50-38

^вНациональный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

119991, Москва, Ленинский проспект, 4

Уникальным химическим свойством фуллеренов является образование эндоэдральных комплексов, наиболее перспективными из которых являются эндоэдральные металлофуллерены – ЭМФ, имеющие широкое практическое применение благодаря своим необычным электронным и магнитным свойствам.

Эндоэдральные металлофуллерены могут быть потенциальными кандидатами для применений в различных областях, таких как фотогальванические устройства, элементы нанoeлектроники и оптоэлектроники, в биомедицинской инженерии и т.д.

Несмотря на огромные усилия ученых всего мира, до сих пор остается много вопросов о механизме формирования ЭМФ, а также их термодинамической и кинетической стабильности. В настоящей работе формирование эндоэдральных комплексов фуллеренов со скандием было смоделировано методом молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности в приближении сильной связи (DFTB).

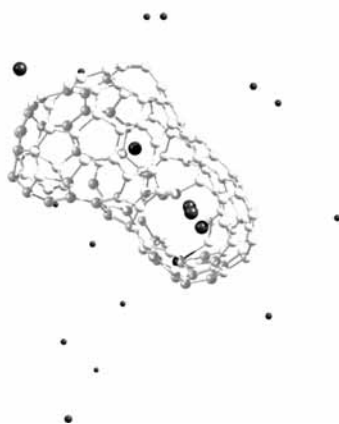


Рисунок 1. ЭМФ, полученный после 400 пикосекунд симуляции.

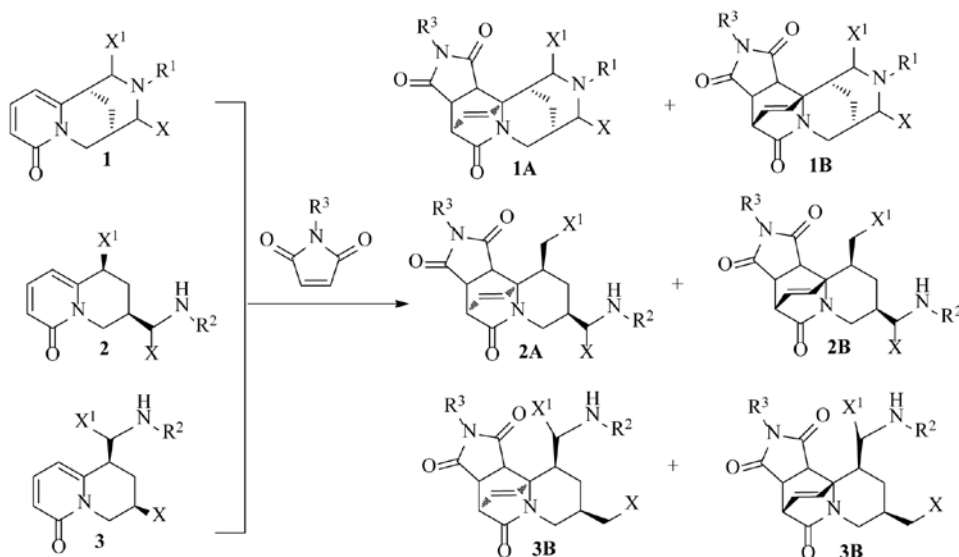
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, совместный российско-японский проект, соглашение 14.613.21.0010, ID RFMEFI61314X0010.

РЕАКЦИЯ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ (-)-ЦИТИЗИНА С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ ИМИДАМИ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ковальская А.В., Лобов А.Н., Борисевич С.С., Петрова П.Р.,
Цыпышева И.П., Хурсан С.Л.

Уфимский институт химии РАН,
450054, Уфа, проспект Октября, 71, e-mail: tsipisheva@anrb.ru

Исследована реакция Дильса-Альдера N-замещенных амидов малеиновой кислоты с производными (-)-цитизина **1-3**, полученных путем окислительных трансформаций исходного углеродного скелета.



$R^1 = \text{Me, All, Bn, (CO)NHAll, (CO)NHPh}$; $X = \text{H}$, $X^1 = \text{carbonyl}$; $X = \text{carbonyl}$, $X^1 = \text{H}$; $R^3 = \text{n-Pr, i-Pr, All, Ph, Bn, 4-MeO-Ph, 2-MeO-Ph}$ (**1**, **1A**, **1B**);

$R^2 = \text{Me, All, Bn}$; $X = \text{H}$, $X^1 = \text{COOMe}$; $R^3 = \text{n-Pr, i-Pr, All, Ph, Bn, 4-MeO-Ph, 2-MeO-Ph}$ (**2**, **2A**, **2B**);

$R^2 = \text{Me, All, Bn}$; $X = \text{COOMe}$, $X^1 = \text{H}$; $R^3 = \text{n-Pr, i-Pr, All, Ph, Bn, 4-MeO-Ph, 2-MeO-Ph}$ (**3**, **3A**, **3B**).

Рисунок 1. Реакция Дильса-Альдера производных (-)-цитизина **1-3**

Найдены условия эффективной стереодифференциации процесса - термический вариант реакции, приводящий к преимущественному образованию продуктов **1A-3A**, и условия статического высокого давления (СВД), приводящие у аддуктам **1B-3B**. Показано влияние СВД на соотношение продуктов реакции.

КАТАЛИЗ КАК СПОСОБ УСИЛЕНИЯ СИГНАЛА В МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ

Ковтунов К.В., Живонитко В.В., Коптюг И.В.

Международный томографический центр СО РАН, Институтская, 3а, Новосибирск, 630090, e-mail: koptyug@tomo.nsc.ru

Индукцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ) является сложившимся методом гиперполяризации ядерных спинов для значительного усиления сигнала ЯМР. Однако ИППЯ по-прежнему преимущественно используется в сочетании с гомогенными процессами гидрирования. Мы показали недавно, что эффекты ИППЯ можно наблюдать и в процессах гетерогенного гидрирования с использованием различных типов катализаторов¹. Это открывает новые возможности для непрерывного получения чистых гиперполяризованных жидкостей для различных практических приложений ЯМР и МРТ, включая исследования *in vivo*. Так, гидрирование пропена параводородом позволяет получать газообразный гиперполяризованный пропан, который был успешно применен для МРТ визуализации модельных объектов в сильных^{2,3} и слабых^{3,4} магнитных полях. Другой новой возможностью является разработка гиперчувствительного инструмента на основе ЯМР для каталитических исследований, примером которых может служить МРТ работающего микрореактора с зернистым слоем катализатора¹. Примером наблюдения эффектов ИППЯ для каталитических систем, не содержащих атомов металла, является активация параводорода фрустрированными Льюисовскими парами анса-аминоборанов⁵. Для гиперполяризации некоторых соединений в растворе мощным и популярным подходом становится метод SABRE. В дополнение к наблюдению эффектов SABRE в сильных магнитных полях⁶, мы продемонстрировали возможность усиления сигнала ЯМР ³¹P более чем в 100 раз при обратимом взаимодействии PPh₃ с комплексом металла и параводородом в растворе. Это позволило получить МРТ изображение модельного объекта по сигналу ЯМР ³¹P за очень короткое время⁷.

Литература

1. Kovtunov K.V., Zhivonitko V.V., Skovpin I.V., et al. *Top. Curr. Chem.* 2013, **338**, 123.
2. Kovtunov K.V., Barskiy D.A., Coffey A.M., et al. *Chem. Eur. J.* 2014, **20**, 11636.
3. Kovtunov K.V., Truong M.L., Barskiy D.A., et al. *J. Phys. Chem. C* 2014, **118**, 28234.
4. Kovtunov K.V., Truong M.L., Barskiy D.A., et al. *Chem. Eur. J.* 2014, **20**, 14629.
5. Zhivonitko V.V., Skovpin I.V., Koptyug I.V. *Chem. Commun.* 2015, **51**, 2506.
6. Barskiy D.A., Kovtunov K.V., Koptyug I.V., et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 3322.
7. Zhivonitko V.V., Telkki V.-V., Chernichenko K., et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 598.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 14-03-93183_MCX-а и 16-03-00407-а.

ХИРАЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Zn(II) И Cd(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ДИГИДРОФЕНАНТРОЛИНА, СОДЕРЖАЩИМИ ФРАГМЕНТЫ ПРИРОДНОГО (–)- α -ПИНЕНА: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

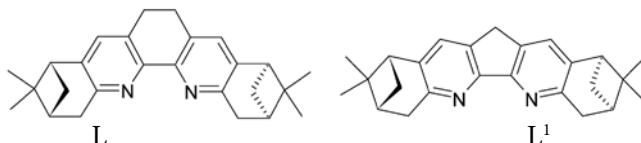
Кокина Т.Е.,^{а,б} Глинская Л.А.,^а Плюснин В.Ф.,^{б,г} Цой Ю.В.,^г Васильев Е.С.,^в
Ткачев А.В.,^{б,в} Ларионов С.В.^{а,б}

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 3, e-mail: kokina@niic.nsc.ru
^бНовосибирский национальный исследовательский государственный университет,
630090, Новосибирск, Пирогова, 2

^вНовосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 9

^гИнститут химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
630090, Новосибирск, Институтская, 3

Хиральные люминесцирующие комплексы Zn(II) и Cd(II) с лигандами, синтезированными на основе природных терпенов, активно изучаются как перспективные флуоресцентные материалы и сенсоры. Они интересны для изучения циркулярно поляризованной люминесценции.



Получены комплексы $[ZnLCl_2]$ (**1**), $[Cd_2L_2Cl_4]$ (**2**), ZnL^1Cl_2 (**3**), $[CdL^1Cl_2]_n$ (**4**), где **L** и **L**¹ – хиральные дигидрофенантролины, содержащие фрагменты (–)- α -пинена. Выращены монокристаллы **1**, **2**, **4** и $[ZnL^1Cl_2 \cdot CH_2Cl_2]$ (**5**). По данным РСА кристаллические структуры **1** и **5** построены из молекул одноядерных комплексов (полиэдр Cl_2N_2 – искаженный тетраэдр), а также сольватных молекул CH_2Cl_2 в структуре **5**. Лиганды **L** и **L**¹ являются бидентатно-хелатными. Структура **2** состоит из молекул двухядерного комплекса (Cl_3N_2 – искаженная тетрагональная пирамида). Кристаллическая структура 1D-координационного полимера **4** построена из цепочек, атомы Cl выполняют бидентатно-мостиковую лигандную функцию. Комплексы **1–4** исследованы методами ЯМР, ИК-, электронной и люминесцентной спектроскопии. **L** и **L**¹ обладают яркой синей фотолюминесценцией. Комплексы **1–4** также обладают фотолюминесценцией в видимой области спектра, наблюдается гипсохромный сдвиг полос по сравнению с положением полос в спектрах **L** и **L**¹. Определены квантовые выходы люминесценции **L**, **L**¹ и комплексов **1–4** в твердой фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-03-03828 и 14-03-00692, и Программы совместных лабораторий НГУ (Лаборатория молекулярной фотоники).

ДВА НАПРАВЛЕНИЯ РОСТА ЦЕПЕЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОЦЕНОВ

Колесов С.В., Сигаева Н.Н., Фризен А.К., Глухов Е.А.

Уфимский Институт химии РАН, 450054, Уфа, проспект Октября, 71,
e-mail: gip@anrb.ru

Радикально инициируемая полимеризация виниловых мономеров – метилметакрилата и стирола – в присутствии ряда металлоценов (МЦ) наряду с эффектом увеличения скорости процесса характеризуется рядом кинетических особенностей. Основные из них: конверсионное изменение ММ и ММР полимеров; способность полимеров, полученных в присутствии МЦ, возбуждать безобрывную полимеризацию новых порций мономеров; длительный, вплоть до полного исчерпания мономера пост-эффект полимеризации после кратковременного УФ облучения полимеризационной системы.

В работе исследован процесс радикально-координационной полимеризации метилметакрилата и стирола, инициированной пероксидом бензоила, либо динитрилом азоизомасляной кислоты в присутствии металлоценов Cr_2Fe , Cr_2ZrCl_2 , Cr_2TiCl_2 , $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}$, $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrCl}_2$ и $(\text{AcC}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$. Проведено квантово-химическое моделирование возможных взаимодействий в системах мономер – металлоцен – радикальный инициатор – свободный радикал. Показано, что радикально инициируемая полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценов (МЦ) характеризуется ростом цепи с участием двух типов активных центров (АЦ) – свободно-радикальных и координационных. То есть в обычном режиме радикальной полимеризации виниловых мономеров наряду со свободными радикалами могут формироваться АЦ координационной полимеризации, различающиеся по строению для случаев полимеризации неполярных (стирол) и полярных (метилметакрилат) мономеров. Вклад каждого из этих типов активных центров в общий вид кинетических зависимостей реакции полимеризации зависит от природы металлоцена и условий проведения полимеризации (температуры, соотношения компонентов). Продукты такой полимеризации способны возбуждать полимеризацию мономеров в отсутствие инициатора. Каталитическая активность “металлоценовых полимерных инициаторов” определяется предысторией их получения.

ДЕНДРИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Колкер А.М., Груздев М.С., Червонова У.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
153045, Иваново, Академическая 1, e-mail: amk@isc-ras.ru

Создание молекулярных материалов с контролируемой структурой и заданными характеристиками – одно из важнейших направлений современной химии. В связи с этим в работе был сделан выбор в пользу изучения дендримерных комплексов Fe(II) и Fe(III), в которых в качестве лигандов использовались замещенные основания Шиффа с дендримерным ветвлением¹⁻³ и дендримеры, производные полипропиленimina, рисунок 1.

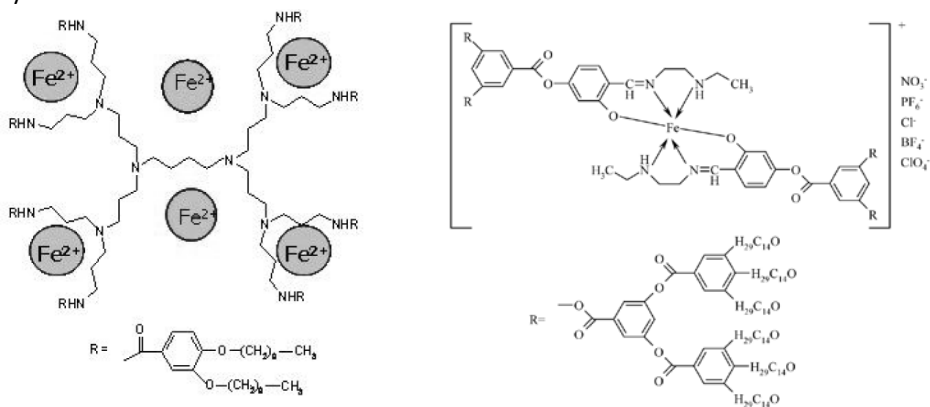


Рисунок 1. Комплексы Fe (II) и Fe (III) в различном координационном окружении.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термополяризационной микроскопии изучено фазовое поведение комплексов. Найдено, что соединения изучаемой азометиновой серии проявляют как твердофазные переходы, так и жидкокристаллические свойства в зависимости от того или иного противоиона. В случае дендримерных комплексов полипропиленimina все они проявляют термотропный мезоморфизм и фотоэмиссионные свойства.

Литература

1. Gruzdev M.S., Domracheva N.E., Chervonova U.V., Kolker A.M., Golubeva A.S. Journal of Coordination Chemistry. 2012. Vol. 65, P. 1812-1820.
2. Gruzdev M., Chervonova U., Zharnikova N, Kolker A. Liquid Crystals, 2013, Vol. 40, P. 1541-1549.
3. Gruzdev M, Chervonova U, Akopova O, Kolker A. Journal of Chemical Sciences, 2015, Vol. 127. P. 1801-1810.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00578 а.

НЕОБЫЧНОЕ ТРАНСРОТАЦИОННОЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ, ВЫЯВЛЯЕМОЕ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИЕЙ В КРИСТАЛЛИЗУЕМЫХ АМОРФНЫХ ПЛЁНКАХ

Колосов В.Ю.

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: kolosov@urfu.ru*

Последние 25 лет наблюдается возрастающий интерес к получению и исследованиям необычных для конденсированного состояния структур: квазикристаллов, фуллеренов и нанотрубок (и их модификаций), в т.ч. наноструктур. В данной работе излагаются экспериментальные результаты по формированию и строению на нано-, мезо- и микроуровне других, мало известных, необычных кристаллических образований, выявленных для целого ряда пленок полупроводников, окислов и металлов, приготовленных различными методами. Основные данные получены методами просвечивающей дифракционной электронной микроскопии.

Как показано ранее [1] рост кристаллов в нанотонких (до 100 нм) аморфных плёнках может сопровождаться сильным (до 300 градусов на 1 мкм) внутренним "искривлением кристаллической решетки" недислокационной природы. Для столь необычных микрокристаллов, соответствующих новому типу конденсированного состояния в тонкой пленке, введен термин "транспротационные" кристаллы [2], так как застройку атомной решетки упруго искаженной структуры можно схематично описать трансляцией элементарной ячейки кристаллической решетки, сопровождаемой небольшим постоянным вращением (до 0,1 градуса в расчете на элементарную ячейку), рис. 1. Наибольшее своеобразие транспротационной структуры проявляется на мезоуровне, когда на участках 100-1000 нм достигаются сильные закономерные, преимущественно неазимутальные, повороты решетки. Охарактеризованы факторы, влияющие на возникновение, величину и различные типы геометрии внутреннего искривления решетки транспротационных кристаллов.



Рисунок 1. Схема ориентировок элементарной ячейки в сечении тонкого кристалла

Литература

1. Bolotov I.E., Kolosov V.Y., Kozhyn A.V. *Phys. Stat. Sol.* 1982, **72a**, 645
 2. Kolosov V.Yu., Tholen A.R. *Acta Mater.*, 2000, **48**, 1829.
- Работа поддерживалась финансированием Минобрнауки и ППК 5-100.

ФИЗХИМИЯ ФОТОСИНТЕЗА

Комиссаров Г.Г.

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
119991, Москва, Косыгина, 4, e-mail: gkomiss@yandex.ru, komiss@chph.ras.ru*

В докладе представлены основные итоги исследований и намечены перспективы дальнейших работ лаборатории фотобионики ИХФ РАН по моделированию фундаментального биологического процесса – фотосинтеза. Первая в мире функциональная модель хлоропласта предложена (1966г.) и построена (1968г.) в ИХФ АН СССР. В рамках традиционного уравнения фотосинтеза воспроизведена *in vitro* световая стадия фотосинтеза – разложение воды под действием видимого света¹. В ходе последующих работ квантовый выход фототока увеличен до 50%².

Предложена новая концепция и новое уравнение фотосинтеза¹. Источником кислорода (водорода) служит не вода, а экзо- и эндогенный пероксид водорода (ПВ). Под действием света в хлоропласте увеличивается концентрация ПВ, который переносится на реакционный центр, где выделяется кислород и образуются первичные продукты.

Хромато-масс-спектроскопическим методом зарегистрировано образование под действием света формальдегида, спиртов, кетонов и других органических соединений (ОС) в системе: водная суспензия адсорбированного фталоцианина алюминия, 0.2 М ПВ и 0.4 М NaHCO_3 ³. Если удалить из реакционной системы один из компонентов (ПВ, гидрокарбонат или фталоцианин), образование ОС не наблюдается.

Полученные результаты вносят корректировку в принятые механизмы фотосинтеза, позволяют наметить пути повышения продуктивности сельскохозяйственных растений (7 патентов). Они открывают оригинальные подходы к проблеме зарождения жизни на Земле, образования ОС во Вселенной, к возможности получения ценных продуктов на основе углекислоты атмосферы.^{4,5}

Литература

1. Комиссаров Г.Г. *Фотосинтез: физикохимический подход*. – М.: УРСС, 2003. – 223с.
2. Илатовский В.А., Комиссаров Г.Г. *ДАН*, 2008, **420**, №1, 406.
3. Комиссаров Г.Г., Лобанов А.В., Неврова О.В. и др. *ДАН*, 2013, **453**, №4, 406.
4. Комиссаров Г.Г. *V съезд биофизиков России Материалы докладов*. 2015, Ростов-на-Дону, **1**, 246, 262, 263, 268, 279, 280; **2**, 73, 146, 164.
5. Komissarov G.G., Lobanov A.V. *Geochemistry International*, 2014, **52**, №13, 1222.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСА $[Zn_2(TEA)(C_6H_5COO)_3]$

Кондратенко Ю.А.,^а Тучина Т.А.^а, Кочина Т.А.^{а,б}

^аИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, e-mail: t-kochina@mail.ru

^бСанкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
198504, Санкт-Петербург, Университетский проспект, 26

Взаимодействие триэтаноламина (ТЭА) с солями металлов может привести к образованию комплексов различного строения: катионных, состоящих из $[M(N(CH_2CH_2OH)_3)]^{m+}$ катионов и анионов протонных кислот X^- , или нейтральных моно-, би- и полиядерных комплексов.

С целью получения новых металлосодержащих производных ТЭА было исследовано его взаимодействие с бензоатом цинка. Установлено, что в некоторых случаях ТЭА при взаимодействии с солями металлов может терять свои гидроксильные атомы водорода с образованием триэтанолминат-аниона. Взаимодействие ТЭА с $Zn(C_6H_5COO)_2$ привело к образованию кристаллического осадка, нерастворимого в метаноле. Строение комплекса $[Zn_2(TEA)(C_6H_5COO)_3]$, продукта реакции, было установлено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Комплекс $[Zn_2(TEA)(C_6H_5COO)_3]$ (рис. 1) является биядерным, атомы цинка координированы атомами кислорода и атомом азота ТЭА (O4, O6, O8 и N10), а также атомами кислорода карбоксильных групп от трех различных бензоат-анионов (O1 и O5, O3 и O9, O2 и O7). Одна из гидроксизтильных ветвей ТЭА депротонирована, только депротонированный атом кислорода (O4) ТЭА, выступая мостиковым лигандом, входит в координационную сферу обоих атомов цинка (Zn1 и Zn2).

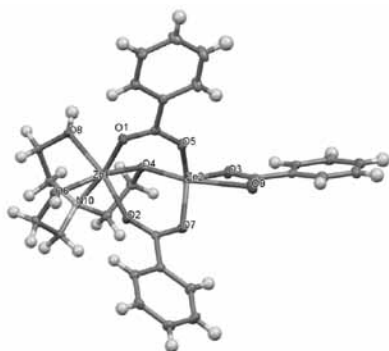


Рисунок 1. Строение комплекса $[Zn_2(TEA)(C_6H_5COO)_3]$ по данным РСА (атомы углерода и водорода не указаны)

Таблица 1. Длины связей Zn-O и Zn-N (Å) в комплексе $[Zn_2(TEA)(C_6H_5COO)_3]$

Связь	Длина, Å
Zn1-N10	2.1496(17)
Zn1-O6	2.2151(15)
Zn1-O8	2.1429(15)
Zn1-O4	2.1031(14)
Zn2-O4	1.9818(14)

Исследования методом РСА выполнены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

ОБЛАСТЬ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ЛИКВАЦИИ В СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ С ПОСТОЯННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ $\text{SiO}_2 = 70$ МОЛ. %

Конон М.Ю., Столяр С.В., Антропова Т.В.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, e-mail: marina-konon@mail.ru

Настоящая работа является продолжением исследования ликвационной структуры и свойств стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ методом дилатометрии, начатого в работе¹. Пунктирной линией на рисунке 1 отмечена область фазового разделения, установленная в рамках исследованных составов по данным дилатометрии, с использованием критерия оценки двухфазности структуры по характеристическим температурам (T_g и $T_{нд}$)².

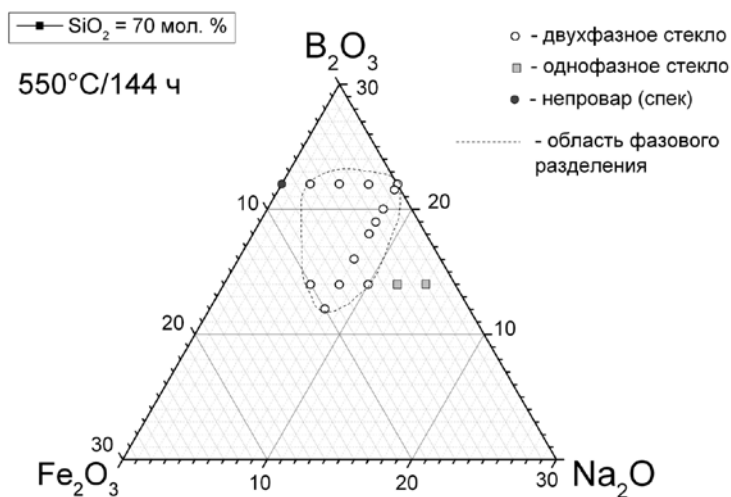


Рисунок 1. Диаграмма состояния в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ по разрезу 70 мол. % SiO_2

Литература

1. Конон М.Ю., Столяр С.В., Дикая Л.Ф. и др. *Физ. и хим. стекла*, 2015, **41**, 160.
2. Столяр С.В., Конон М.Ю., Дроздова И.А., Анфимова И.Н. *Физ. и хим. стекла*, 2014, **40**, 391.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проекты 16-33-00259 мол_а и 15-03-06258а, а также при частичной поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, проект СП-4236.2016.1.

НИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ И РОДИЯ

Корнев С.В.,^{а,б} Васильченко Д.Б.,^{а,б} Воробьёва С.Н.,^{а,б} Беляев А.В.^а

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, проспект акад. Лаврентьева, 3, e-mail: korenev@niic.nsc.ru

^бНовосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090, Новосибирск, Пирогова, 2

Коммерческие препараты «нитратов» платины и родия широко применяются для приготовления гетерогенных катализаторов на основе этих металлов. Такие соединения-предшественники не содержат галогенид-ионов, которые могут приводить к коррозионному разрушению катализаторов и снижать их активность. Несмотря на большую практическую значимость, состояние платиновых металлов в азотнокислых растворах и твердых фазах их «нитратов» остается слабо изученным.

В ходе данной работы спектральными методами (ЯМР, КР, УФ-Вид) исследованы азотнокислые растворы гидроксидов Pt(II), Pt(IV) и Rh(III). Определены формы существования платины и родия в данных растворах, их динамика во времени при различных условиях, выделены и структурно охарактеризованы кристаллические фазы, содержащие полиядерные и моноядерные нитратные комплексы данных металлов.

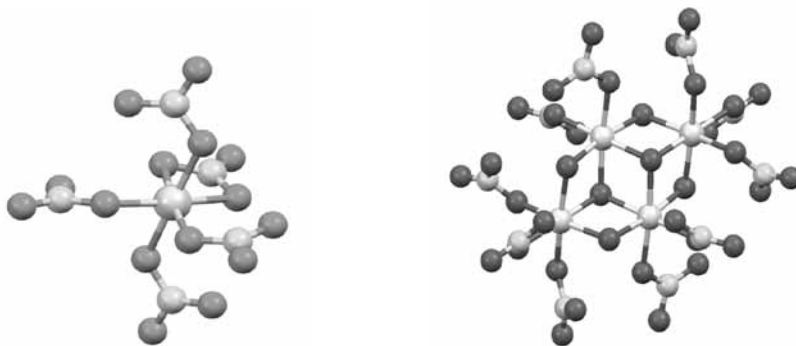


Рисунок 1. Строение аниона $[Rh(NO_3)_5]^{2-}$ (слева) и четырехядерного комплекса $[Pt_4(\mu-O)_2(\mu-OH)_4(NO_3)_{10}]$ (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00549.

ГИДРАТИРОВАННЫЕ ЦИМАНТРЕНКАРБОКСИЛАТЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Коротеев П.С., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н., Гавриков А.В., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: pskoroteev@list.ru*

Гетерометаллические карбоксилаты, содержащие один из атомов металла в составе металлоорганического лиганда представляют собой малоизученный тип соединений. В последние годы нами исследовались *Mn-4f*-гетерометаллические комплексы, содержащие цимантренкарбоксилатный лиганд CymCOO ($\text{Cym} = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$). Оказалось, что в водно-органических средах, в которых для лантаноидов формируются координационные полимеры^{1,2}, переходные металлы образуют изоструктурные комплексы $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CymCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$), построенные из изолированных ионов. Термолиз комплексов на воздухе приводит к шпинелям MMn_2O_4 , являющимся ценными магнитными материалами.

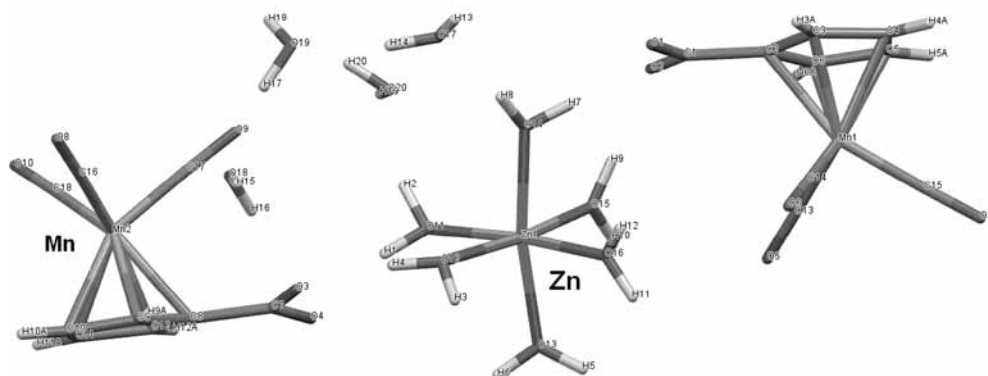


Рисунок 1. Структура $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CymCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Литература

1. Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б., и др., *Коорд. Хим.*, 2015, **41**, 736.
2. Koroteev P.S., Dobrokhotova Zh.V, Ilyukhin A.B. et. al, *Polyhedron*, 2015, **85**, 941.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00463 и 14-03-00470 и Президиума РАН, программа фундаментальных исследований I.14П.

КОМПЛЕКСЫ 3,5-ДИНИТРОБЕНЗОАТОВ ЛАНТАНОИДОВ С ДИАМИНОДУРОЛОМ

Коротеев П.С., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: pskoroteev@list.ru*

Проблемами в разработке магнитных материалов на основе лантаноидов являются невысокая, по сравнению с 3d-металлами, способность ионов РЗЭ к обменным взаимодействиям и присутствие в комплексах диамагнитных лигандов, «спинового балласта». Недавно нами был предложен оригинальный способ повышения спиновой плотности в подобных материалах - образование комплексов с переносом заряда (КПЗ) между лигандом и органической донорной молекулой.^{1,2} Получена серия новых изоструктурных аддуктов 3,5-динитробензоатов РЗЭ с *п*-диамино-тетраметилбензолом (диаминодуролом, DAD), $[\text{Ln}_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2)_6(\text{DMSO})_4] \cdot 4(1,4-(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{Me}_4)$ (Ln = Sm, Gd, Tb, Ho, Dy, Er, Y), в которых DAD образует КПЗ с 3,5-динитробензоатным лигандом. Исследованы структуры и магнетизм комплексов (Рис. 1).

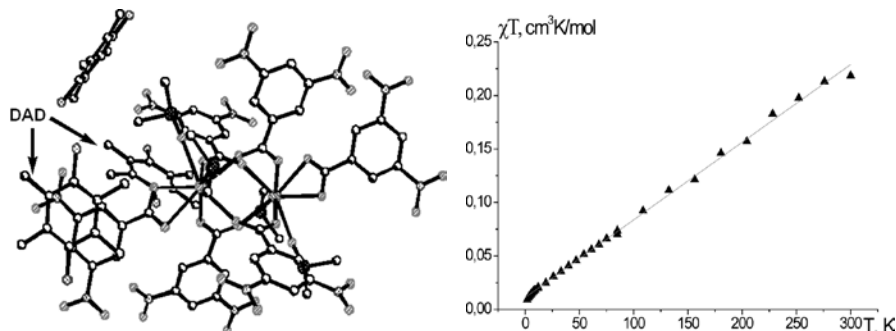


Рисунок 1. Молекулярная структура $[\text{Ln}_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2)_6(\text{DMSO})_4] \cdot 4(1,4-(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{Me}_4)$ (слева) и магнетизм производного иттрия (справа).

Литература

1. Koroteev P.S., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., et al., *Inorg. Chim. Acta*, 2016, **442**, 86.
2. Koroteev P.S., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Minin V.V. et. al, *Polyhedron*, 2015, **89**, 238.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00463 и 14-03-00470 и Президиума РАН, программа фундаментальных исследований I.8П.

ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАКОМПОЗИТОВ В ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ MAO₄ - V₂O₅ (M = Ca, Sr; A = W, Mo)

Котенёва Е.А.,^а Пестерева Н.Н.,^а Уваров Н.Ф.^б

^аУральский федеральный университет,

620000, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: Elena.Kotenyova@urfu.ru

^бИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск,
Кутателадзе, 18

Метакомпозитами называют композиты эвтектической природы образованные диэлектриком и полупроводником, и обладающие высокой ионной проводимостью, несмотря на то, что оба исходных компонента не являются ионными проводниками. «Метакомпозитный» эффект был обнаружен ранее при смешивании WO₃, - полупроводника n-типа, и диэлектрика CaWO₄.¹ В настоящей работе изучены транспортные свойства метакомпозитов, образующихся в системах {MAO₄·xV₂O₅}, где M = Ca, Sr; A = W, Mo; MAO₄ - типичные диэлектрики, а V₂O₅ – полупроводник n-типа с низкой поверхностной энергией.

Показано, что уже при малой концентрации полупроводника (x ≤ 5 мол. %) наблюдается резкий рост проводимости (рис.1). Наиболее ярко этот эффект выражается для системы CaWO₄-V₂O₅. Во всех исследуемых композитах в интервале составов 0 < x < 15 мол. % проводимость является преимущественно ионной, что показано методом ЭДС и отсутствием зависимости σ(Po₂).

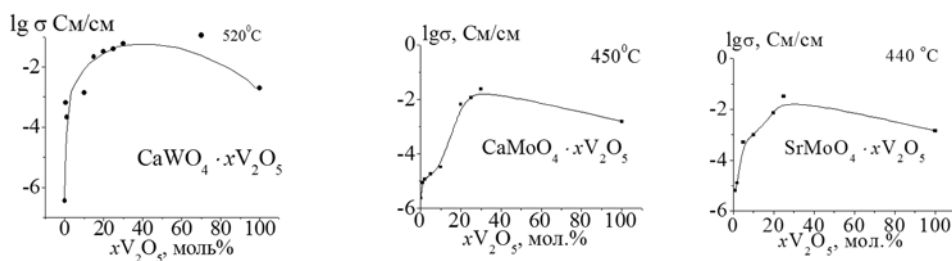


Рисунок 1. Концентрационные зависимости проводимости композитов.

Рост проводимости объясняется растеканием V₂O₅ вдоль межзеренных границ диэлектрика и образованием на возникающих межфазных границах неавтономной фазы с высокой ионной проводимостью.

Литература

1. Нейман А.Я., Пестерева Н.Н. и др. *Электрохимия*, 2006, **41**, 680.

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России и при поддержке РФФИ, грант 14-03-00804_а.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Кочнев В.К., Кузнецов Н.Т.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: kochnev@igic.ras.ru*

Почти сорок лет назад возникла точная концепция абсолютной электроотрицательности (R.G. Parr и др.¹). Она полностью объяснила ряд явлений в химии, относящихся к феномену электроотрицательности, например, принцип жёстких и мягких кислот и оснований. Тем не менее, один очень интересный вывод в оригинальной публикации 1978 года, а именно, принцип равных орбитальных электроотрицательностей, оказался забыт, не смотря на то, что это равенство диктуется точной теорией. По-видимому, это связано с невозможностью наблюдения картины отдельных орбиталей внутри произвольной молекулы в отличие от экспериментального наблюдения всей электронной плотности электронографическими и кристаллографическими методами. Расширение принципа равных электроотрицательностей для различных молекул идеального газа дано используя тот же самый стационарный принцип с множителями Лагранжа. Абсолютная электроотрицательность в равновесном состоянии постоянна не только в пределах атома или молекулы, но также у всех орбиталей всех молекул идеального газа. Даётся точная модель равновесного состава. Более того, приблизительное соотношение $E \approx \mu N$ (следствие определения электроотрицательности χ и химического потенциала $\chi = -\mu = -(\partial E / \partial N)_0$ становится точным, т.е. $E = \mu N$ для равновесного состояния газа, тогда как оно абсурдно не точно для отдельных молекул, содержащих какие-то атомы помимо водорода. По-видимому, есть общее согласие с тем, что уравнение $E = \mu N$ является тривиальным для невзаимодействующих электронов, и лишь очень грубым приближением для многоэлектронной проблемы. В то же время, поскольку оно следует математически наивно из точной теории, мы должны объяснить, как этот точный результат оказался фактически неверным, или как он может быть не абсурдным.

Литература

1. Parr R. G., Donnelly R. A., Levy M. and Palke W. E. *J. Chem. Phys.* 1978, **68**(8), 3802.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПРОТОЧНОМ ТРЕХМЕРНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Кошев А.Н.,^а Варенцов В.К.^б

^аПензенский госуниверситет архитектуры и строительства,
440028, Пенза, Г. Титова, 28, e-mail: koshev@pguas.ru

^бИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН,
630128, Новосибирск, Кутателадзе, 18

В докладе представлен комплекс математических моделей, позволяющих исследовать многостадийные нестационарные процессы электроокисления и электровосстановления ионов металлов с учетом реакций восстановления ионов водорода и молекулярного кислорода в проточном трехмерном электроде. Полное математическое описание содержит системы дифференциальных и интегральных уравнений в частных производных, позволяющих рассчитывать распределение потенциала электрода, парциальных плотностей токов электрохимических реакций и концентраций электроактивных компонентов по толщине электрода в пределах заданного временного интервала электрохимического процесса. Системы дифференциальных уравнений, описывающие распределение парциальных концентраций электроактивных веществ, содержат как уравнения относительно компонентов восстанавливающихся (окисляющихся) на электроде до электронейтрального состояния, так и до некоторого промежуточного состояния. В математической модели учитывается возможность перераспределения скорости потока электролита, пористости, удельной поверхности, удельной электропроводности электрода и других характеристик в локальном объеме электрода в течение электролиза. В качестве примера приведены моделирующие уравнения и результаты численного исследования электрохимического процесса в проточном трехмерном электроде из углеродного волокнистого материала для системы Fe(III)/Fe(II)/Fe с учетом реакции электровосстановления ионов водорода и молекулярного кислорода при различных значениях управляющих воздействий, таких как плотность поляризующего тока и скорость потока электролита. Показано, что в целом, распределение электрохимических функций – потенциала и парциальных плотностей тока по толщине электрода для системы, в которой могут протекать следующие электрохимические реакции: $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$; $\text{Fe(II)} \xrightarrow{+2e} \text{Fe}^0$; $2\text{H}^+ \xrightarrow{+e} \text{H}_2$; $\text{O}_2 + 4e + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, хорошо согласуются с результатами теоретических исследований процессов в трехмерных проточных электродах, что подтверждает работоспособность предложенной математической модели.

ПОЛИАРИЛЕНДИФТАЛИДЫ - НОВЫЙ КЛАСС ФТАЛИДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛЕНОВ

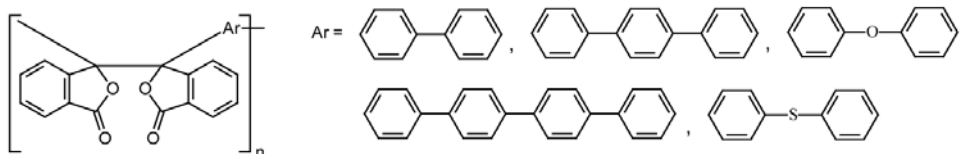
**Крайкин В.А.,^а Янгиров Т.А.,^а Фатыхов А.А.,^а Седова Э.А.,^а Гилева Н.Г.,^а Иванов С.П.,^а
Халилов Л.М.,^б Ионова И.А.^а**

^аУфимский институт химии РАН,

450054, Уфа, просп. Октября, 71, e-mail: kraikin@anrb.ru

^бИнститут нефтехимии и катализа РАН, 450075, Уфа, просп. Октября, 141

Во всех известных фталидсодержащих полимерах (полиэфирах, полиамидах, полиимидах, полиариленфталидах и др.) фталидная группировка регулярно чередуется с ароматическими (гетероароматическими) фрагментами основной цепи (**Ar**) и связана с ними через свой узловый четвертичный атом углерода $C(sp^3)-C(sp^2)$ связью. В полиарилендифталидах (ПАДФ) – полигетероариленах нового типа с **Ar** регулярно чередуется не одна изолированная, а две смежные фталидные группы, соединенные между собой $C(sp^3)-C'(sp^3)$ одинарной связью



Для получения ПАДФ были использованы два подхода, в основе которых лежит реакция дегалогенирования хлорангидридов о-дикетокислот и *п*-галогензамещенных 3,3'-диарилфталидов. Поликонденсация псевдохлорангидридов протекает по типу "голова к голове" и приводит к образованию статистических полимеров. Для получения стереорегулярных ПАДФ были использованы хиральные мономеры – диастереоизомеры *п*-бром-3,3'-диарилфталидов (мезо- и (±)рацемат), которые присоединяются к растущей полимерной цепи по типу "хвост к хвосту" с полным сохранением конфигурации хиральных центров. Гетеротактические ПАДФ, полученные из рацемических дифталидов, имеют хорошую растворимость в основных классах органических растворителей, синдиотактические ПАДФ, синтезированные на основе мезо дифталидов, растворимы только в концентрированной серной кислоте. ПАДФ полифениленового ряда характеризуются яркой фотолюминесценцией. Синтезированные полимеры начинают размягчаться и разлагаться при $\approx 350^\circ\text{C}$. Деструкция ПАДФ в инертной среде и на воздухе сопровождается термохромизмом в УФ и видимой области, и образованием (при глубоких степенях карбонизации) пенококса с повышенным содержанием алмазоподобного углерода и твердостью по шкале Мооса ≥ 8 .

НОВОЕ В ХИМИИ ТЕТРАЗОЛОЦИКЛАНОПИРИМИДИНОВ

**Кривенько А.П., Василькова Н.О., Матикенова А.А., Ивонин М.А., Калугина А.С.,
Сорокин В.В.**

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, 83,
e-mail:krivenko@info.sgu.ru*

В литературе хорошо представлены синтетические аспекты химии азолопиримидинов и несоизмеримо меньше родственнопостроенных систем, аннелированных карбоциклами, а так же данные по модификации их структуры с использованием различных реакций, в том числе окислительного дегидрирования («редокс» возможности дигидропиримидинсодержащих систем ответственны за процессы, протекающие в живых организмах), реакции алкилирования (что приводит к изменению или усилению биоактивности).

Нами изучены эти реакции на примере серии тетразолоцикланодигидропиримидинов, отличающихся размером аннелированного алицикла (C_5 - C_8), природой и положением замещающих групп (арил, гетарил, гетарилметилен). Направление и глубина окисления определяются специфичностью действия выбранного окислителя (S , $NaNO_2/CH_3COOH$, CrO_3/CH_3COOH , $NaOH/i-PrOH$), строением субстрата, условиями реакции (температурный режим, кислотность, основность среды). Установлена предпочтительность ароматизации дигидропиримидинового цикла, исчерпывающая ароматизация в системах с циклогексановым фрагментом, окислительная деструкция для субстратов с электроноакцепторными группами.

Из возможных направлений метилирования (CH_3I 20°C, 3% раствор $NaOH$ в $i-PrOH$) реализуется полностью селективное метилирование с образованием ранее неизвестных 4-метилтетразолоцикланопиримидинов.

Представлены новые данные о трехкомпонентном синтезе орто- R -фенилзамещенных тетразолоцикланопиримидинов в условиях термического и УЗ-воздействий и влиянии орто- замещения (Cl , OH , NO_2 , CH_3) в альдегидной компоненте на соотношение образующихся позиционных изомеров (от 1:0 до 1:6).

Строение синтезированных веществ установлено с использованием методик одномерной и двумерной спектроскопии (ЯМР ^1H , ^{13}C , NOE, HMBC, HSQC, COSY).

Среди новых веществ выделены соединения с высоким антибактериальным, цитотоксическим действием; альгидной активностью, свойствами ингибиторов коррозии стали.

МОДИФИКАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА 2,4-ДИНИТРОФЕНИЛГИДРАЗОНОВ 2,4-ДИАРИЛБИЦИКЛО[3.3.1]НОН-2- ЕН-9-ОНОВ

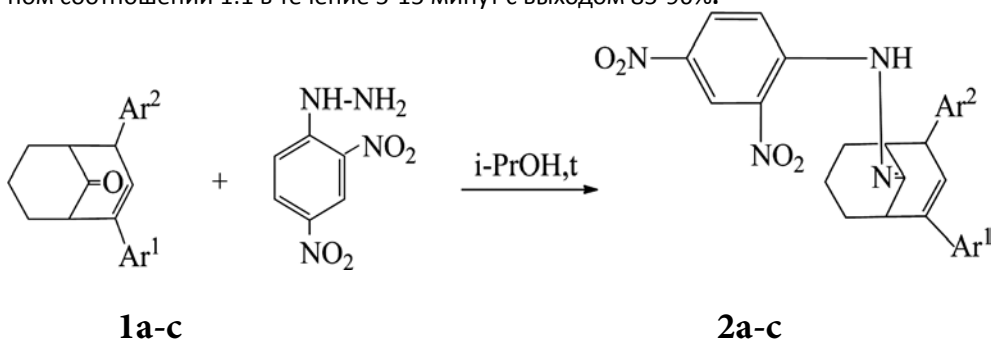
Крылатова Я.Г., Горностаев Д.П., Пчелинцева Н.В.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии,
410012, Саратов, Астраханская, 83, e-mail: yana.krylatova@yandex.ru

2,4-Динитрофенилфенилгидразоны карбонильных соединений широко используются в аналитической, органической и токсикологической химии для обнаружения и идентификации альдегидов и кетонов.

Известные способы получения 2,4-динитрофенилфенилгидразонов имеют ряд недостатков: приготовления кислотного раствора реагента, продолжительное время осаждения гидразонов и отмывание от кислоты. В отсутствии кислотного катализа активация достигается за счет добавления в реакционную смесь π -акцептора – тетрацианэтилена.

С целью упрощения технологии, сокращения продолжительности процесса, повышения выходов 2,4-динитрофенилгидразонов **2 а-с**, синтез последних проведен нами при сплавлении бициклических кетонов **1 а-с** с 2,4-динитрофенилгидразином в мольном соотношении 1:1 в течение 5-15 минут с выходом 85-96%.



$\text{Ar}^1=\text{Ar}^2=\text{C}_6\text{H}_5$ (**a**); $\text{Ar}^1=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Ar}^2=\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$ (**b**); $\text{Ar}^1=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Ar}^2=\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-4}$ (**c**)

При использовании микроволнового воздействия мощностью 750W в течение 1-1,5 ч выходы не превышают 23%. Состав гидразонов **2a-c** установлен на основании данных элементного анализа, строение по данным ИК спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, задание 4.1212.2014/К.

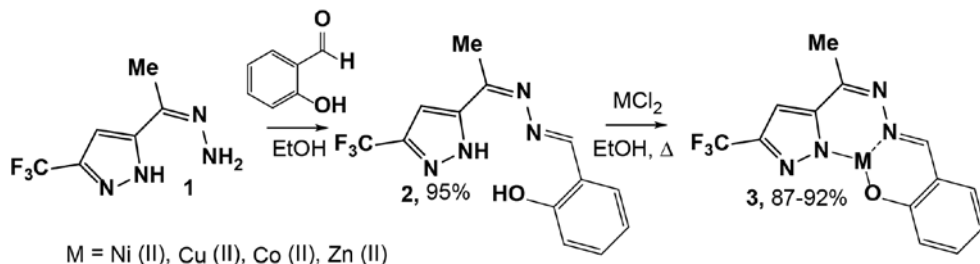
СИНТЕЗ НОВОГО ТРИФТОРМЕТИЛПИРАЗОЛСОДЕРЖАЩЕГО N₂O-ЛИГАНДА И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

Кудрякова Ю.С., Бажин Д.Н., Бургарт Я.В., Салоутин В.И.

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: kud@ios.uran.ru*

Основания Шиффа представляют собой широкий класс органических лигандов, способных к образованию как моно-, так и полиядерных металлокомплексов, обладающих каталитическими, биологическими, магнитными и люминесцентными свойствами.¹

Ранее нами получен CF₃-пиразол, содержащий аминокзометиновый фрагмент, способный к дальнейшим превращениям.² В настоящей работе установлено, что взаимодействие CF₃-пиразола **1** с салициловым альдегидом протекает с образованием основания Шиффа **2** с хорошим выходом. Показано, что продукт **2** представляет собой N₂O-лиганд, который образует моноядерные комплексы **3** с ионами переходных 3d металлов.



Литература

1. Vigato P.A., Peruzzo V., Tamburini S. *Coord. Chem. Rev.*, 2012, **256**, 953.
2. Bazhin D.N., Kudryakova Yu.S., Röschenthaler G.-V., Burgart Ya.V., Slepukhin P.A., Isenov M.L., Saloutin V.I., Charushin V.N. *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, **23**, 5236.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-60048 мол_а_дк, гранта НШ 8922.2016.3.

КОНТРОЛЬ МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕПИ ПРИ СИНТЕЗЕ СОПОЛИИМИДОВ В РАСПЛАВЕ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Кузнецов А.А., Батуашвили М.Р., Цегельская А.Ю., Перов Н.С., Каминский В.А.

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН,
117393, Москва, Профсоюзная, 70, e-mail: kuznets24@yandex.ru*

Проведен кинетический анализ процесса синтеза сополиимидов с 5- членными циклами (СПИ) «одностадийной» высокотемпературной каталитической поликонденсацией двух диаминов и одного диангирида тетракарбоновой кислоты в расплаве бензойной кислоты (БК) для разных режимов загрузки диангидрида. Разработана компьютерная математическая модель процесса синтеза СПИ, учитывающая обратимость промежуточной стадии образования амидокислотных звеньев^{1,2}. Факт катализа бензойной кислотой стадии ацилирования очень важен. Благодаря этому удалось использовать простую систему кинетических уравнений, в том числе для расчета скорости образования триад в любой момент времени для любого варианта загрузки, используя в качестве независимых переменных текущие концентрации реагирующих групп. Для нескольких пар мономеров и разных вариантов загрузки рассчитаны значения коэффициента микрогетерогенности цепи K_m в конечном СПИ. При расчете использованы предварительно полученные в независимых модельных экспериментах и экстраполированные к условиям синтеза СПИ значения констант скоростей реакций ацилирования, распада и имидизации амидокислотных звеньев. Расчетные значения K_m и длин блоков хорошо совпадают с экспериментальными данными, полученными из анализа спектров ¹³C ЯМР синтезированных образцов СПИ. Таким образом, установлено, что проводя синтез в расплаве БК и изменяя условия загрузки реагентов можно влиять на микроструктуру цепи СПИ, изменяя ее от статистической до мультиблочной. При этом не имеет значения, что является интермономером – диангидрид или диамин. Найденная закономерность аналогична таковой для процесса «идеальной» необратимой интербиополиконденсации³, проходящей в одну стадию.

Литература

1. Batauashvili M.R., Kaminskii V.A., Tsegelskaya A.Yu., Kuznetsov A.A. *High Performance Polymers*, 2014, **26**, 470.
2. Батуашвили М.Р., Каминский В.А., Цегельская А.Ю., Кузнецов А.А. *Известия Академии Наук. Сер., хим.* **2014**, №12, 2711.
3. Васнев В.А., Кучанов С.И. *Успехи химии*, 1973, **42**, 1020.

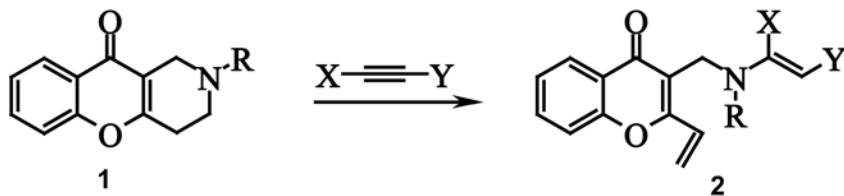
Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 13-03-00915, 16-03-01119.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХРОМЕНОПИРИДИНОВ С АКТИВИРОВАННЫМИ АЛКИНАМИ

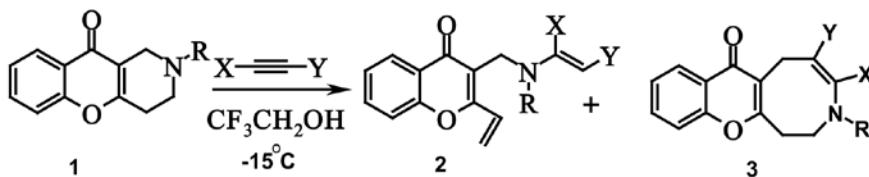
Куликова Л.Н.

Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, Миклухо-Маклая, 6,
e-mail: l-n.kulikova@yandex.ru

Взаимодействие тетрагидрохромено[3,4-с]пиридинов с активированными алкинами приводит к образованию замещенных кумаринов или хромено[4,3-*d*]азоцинов в зависимости от используемого растворителя [1]. Хромено[3,2-с]пиридины **1** при взаимодействии с метилпропиолатом, АДКЭ и ацетилацетиленом в метаноле и трифторэтанол при комнатной температуре получены продукты расщепления по Гофману – винилзамещенные хромоны **2** с высокими выходами (70-90%).



При проведении аналогичных реакций при пониженной температуре в трифторэтанол наряду с хромоны **2** происходит образование нового азатетероцикла – хромено[3,2-*d*]азоцинов **3** в соотношении 2:1.



Литература

1. Voskressensky L.V., Kulikova L.N., Gozun S.V., Khrustalev V.N., Borisova T.N., Listratova A.V., Ovcharov M.V., Varlamov A.V. *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 4189-4191

НОВАЯ МЕТОДОЛОГИЯ ЦИКЛОАМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ

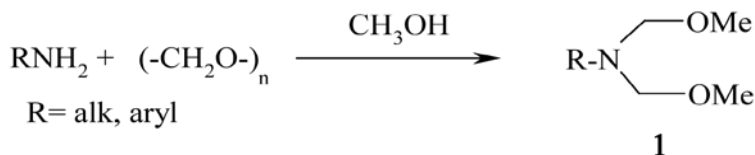
Кунакова Р.В.,^а Бикбулатова Э.М.,^б Ахмадиев Н.С.,^б Ахметова В.Р.,^б Ибрагимов А.Г.^б

^аАкадемия наук Республики Башкортостан, 450008, Уфа, Кирова, 15

^бИнститут нефтехимии и катализа Российской Академии Наук,
450075, Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: vnirara@mail.ru

Аминометилирование фенолов в *орто*-положение применяется для синтеза ингибиторов коррозии¹ и биологически активных соединений^{2,3}.

Нами предлагается новый подход к синтезу каркасных соединений фенола с использованием в качестве циклоаминометилирующего реагента бис-(метоксиметил)амины **1**, полученные реакцией первичных аминов с параформом в метаноле.



Установлено, что реагенты со структурой **1** эффективно реагируют с фенолами в присутствии как кислот Льюиса, так и оснований. В результате разработана методология каталитического циклоаминометилирования фенолов с использованием бис-(метоксиметил)аминов **1** с селективным получением каркасных соединений фенола.

Литература

1. Yusupov N.N. *Rus.Chem.Bull.* 1996, **45**, 6, 1433.
2. Chi. Ki W, Ahn Y.S., Shim K.T., Park T.H., Ahn J.S., *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 1999, **20**, 973.
3. Katritzky A.R., Manju K., Singh S.K., Meher W.K. *Tetrahedron*, 2005, **51**, 2555.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты 14-03-00240_А, 14-03-97023 р_Поволжье_а, и Гранта Республики Башкортостана молодым ученым и молодежным научным коллективам.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ АКТЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АКВАТЕРМОЛИЗА ПРОИЗВОДНЫХ ТРИГЛИЦЕРИДА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ СРЕДАХ

Курдюков А.И.,^а Офицеров Е.Н.,^б Габитова А.Р.,^а Гумеров Ф.М.^а

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Казань, К. Маркса, 68, e-mail: butlerov@mail.ru

^бРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9, e-mail: ofitser@mail.ru

Впервые проведены квантово-химические вычисления методом DFT элементарных актов окислительного акватермолиза реакционных систем с участием производных триглицеридов и водных растворов пероксида водо-рода, имеющих место в обычных и сверхкритических флюидных условиях (СКФ). Для комплексного решения поставленной задачи детально промоделированы: реакции формирования пероксидов карбоновых кислот; механизм их декарбоксилирования и генерации алкильных радикалов; механизм бета-элиминирования этилена от алкильных радикалов в условиях пиролиза и СКФ; промоторная активность воды в пиролизных и СКФ стадиях миграции радикальной валентности по углеродному скелету; разнообразные перегруппировки и реакции пероксида водорода с различным гидратным окружением и механизмы образования синглетного молекулярного кислорода и его разнообразных реакций; механизмы автокатализа водой в процессах окисления углеводородов и их производных с участием синглетного и триплетного молекулярного кислорода (элементарные акты горения); механизм формирования атомарного триплетного кислорода и многое другое¹.

Расчёты велись для реакционных систем с открытыми и закрытыми электронными оболочками с использованием новейших программ². Приводятся выводы, кардинально меняющие представления об окислительных и радикальных реакциях, как в технологических, так и в тонких биохимических процессах. Дается простой и эффективный методологический способ квантово-химического исследования сложных химических систем.

Литература

1. Курдюков А.И., Габитова А.Р., Гумеров Ф.М., Офицеров Е.Н., Егоров Д.Л. Квантово-химическое изучение трансформаций триглицеридов. Часть 4. Элементарные акты окислительного аква-термолиза модельных аналогов триглицеридов жирных кислот в сверхкритических флюидных средах. *Бутлеровские сообщения*, 2015, 44, **10**, 153-160.
2. Егоров Д.Л., Шамов А.Г., Храпковский Г.М. Оболочка P-AutoExtremum для автоматизации итерационного алгоритма исследования ППЭ с помощью программы Priroda. *Вестник Казанского технологического университета*, 2015, 18, **21**, 12-15.

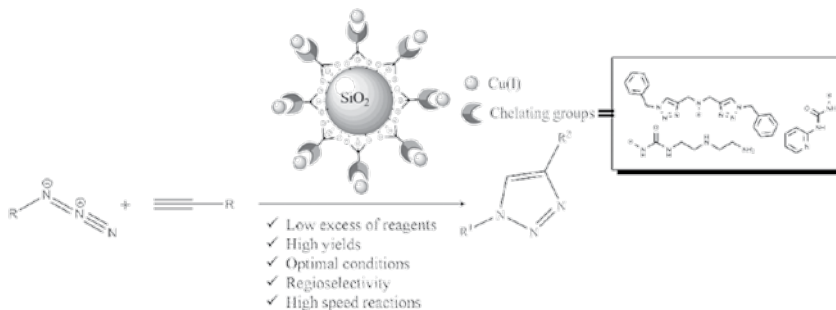
Работа выполнена при содействии Научного фонда имени А.М. Бутлерова и финансовой поддержке РФФИ, проект 13-03-12078.

НОВЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ КОВАЛЕНТНО ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО СИЛИКАГЕЛЯ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В Cu(I) – КАТАЛИЗИРУЕМОЙ РЕАКЦИИ АЗИД-АЛКИНОВОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ

Латыпова А.Т.,^а Бурилов В.А.,^а Миронова Д.А.,^а Антипин И.С.^{а,б}

^аКазанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: albinka2491@mail.ru

^бИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Казань, акад. Арбузова, 8



Известно большое количество важных в химическом отношении реакций органических соединений, катализируемых медью. Солями и комплексными соединениями меди (I) катализируются реакции азид-алкинового циклоприсоединения (CuAAC), макроциклизации, проводимые через 1,3-диполярное циклоприсоединение и некоторые реакции кросс-сочетания, такие как реакции Соногаширы или Ульмана.

В литературе представлено много примеров гомогенных катализаторов на основе комплексов меди (I), слабой стороной которых является низкая конверсия продуктов, сложность в эксплуатации и очистке, а также регенерации катализатора. Кроме того известно, что соли меди (I), используемые в данной реакции, токсичны. Для устранения этих недостатков в последние десятилетия используют подход “гетерогенизации” комплексных соединений металлов на носителе. Одним из удобных, дешевых и наиболее часто используемых носителей для гетерогенных катализаторов является силикагель. Неоспоримое преимущество имеет ковалентная иммобилизация на силикатную поверхность молекул катализатора, особенно если предполагается использование катализатора в режиме проточной реакции.

Таким образом, в рамках данной работы получены новые медь-содержащие катализаторы на основе силикагеля, которые могут быть успешно использованы в медь-катализируемых реакциях.

Благодарим за финансовую поддержку РФФИ, грант 16-33-00336 мол_а.

НОВЫЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

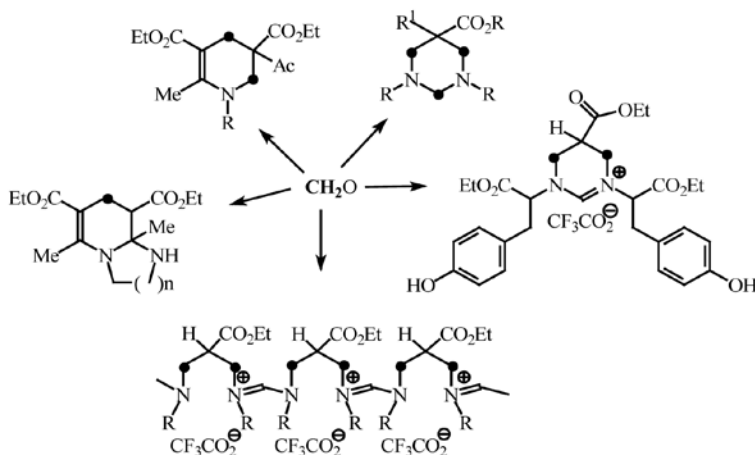
Латыпова Д.Р.,^а Докичев В.А.^{а,б}

^аУфимский Институт химии РАН, 450054,

Уфа, проспект Октября, 71, e-mail: dokichev@anrb.ru

^бУфимский государственный авиационный технический университет,
450008, Уфа, К. Маркса, 12

Представлены результаты исследований авторов в области синтеза азотистых гетероциклов (моно и бициклических производных гексагидропиримидина, пиперидина и др.), содержащих в своей структуре от 1 до 4-х карбонильных и карбоксильных групп. Разработаны новые препаративные одnoreакторные методы получения диэтил 1,2,3,4-тетрагидропиридин-3,5-дикарбоксилатов, 1,2,3,7,8,8а-гексагидроимидазо-[1,2-а]пиридин-6,8-дикарбоксилатов и 1,3,4,8,9,9а-гексагидро-2Н-пиридо[1,2-а]пиримидин-7,9-дикарбоксилатов с выходами до 98%.



Установлено, что в реакции этил 4,4,4-трифторацетоацетата с формальдегидом и природными аминокислотами протекает разрыв связи $\text{CH}_2\text{-COCF}_3$ с образованием солей тетрагидропиримидина и олигомера регулярной структуры. Предложены новые пути целенаправленной трансформации синтезированных азотистых гетероциклов в практически важные соединения, перспективные в качестве супрамолекулярных структур, лигандов для асимметрического металлокомплексного катализа и физиологически активных веществ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, проект 14-33-00022.

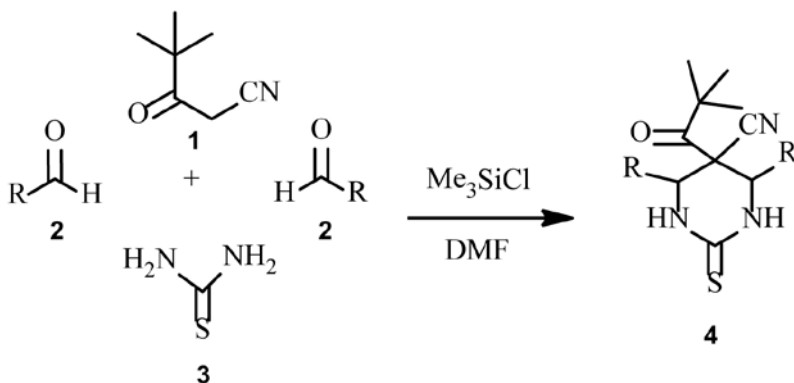
СИНТЕЗ 6-АДАМАНТИЛ- 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОПИРИМИДИН-2-ТИОНОВ

Лашманова Е.А., Ширяев А.К.

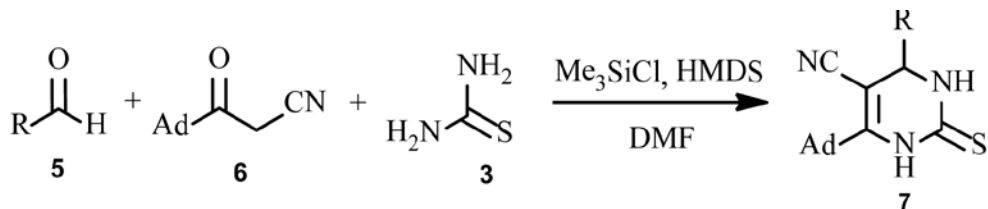
Самарский государственный технический университет,
443010, Самара, Куйбышева 153, e-mail: lashmanovaea@gmail.com

Производные пиримидин-2-тионов проявляют антигипертензивную и кардиоваскулярную активность, являются блокаторами кальциевых каналов и действуют как антагонисты нейропептидов. Введение адамантильного заместителя в структуру молекулы в значительной мере модифицирует активность, в связи с чем, целью нашей работы являлся синтез пиримидин-2-тионов, содержащих в своей структуре адамантильный фрагмент.

Известна четырехкомпонентная конденсация тиомочевинны **3** с бензальдегидом **2** и 4,4-диметил-3-оксопентаннитрилом **1** в ДМФА в присутствии триметилхлорсилана.¹



Нами найдено, что при взаимодействии 3-(1-адамантил)-3-оксопропанитрила с ароматическим альдегидом и тиомочевинной в присутствии гексаметилдисилазана и триметилхлорсилана образуются тетрагидропиримидин-2-тионы **7**.



Литература

1. Ryabukhin S., Plaskon A., Ostapchuk E., Shishkin O. *Org. Lett.*, 2007, **9**, 4215-4218.

АНСАМБЛИ НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ КАК ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЯ В ГИГА- И ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ

Лисичкин Г.В.,^а Земсков К.И.,^б Кудрявцева А.Д.,^б Чернега Н.В.,^б Сафронихин А.В.,^а
Жиленко М.П.,^а Эрлих Г.В.^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1-3, e-mail:safronikhin@petrol.chem.msu.ru

^бФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 53

Уникальные оптические свойства нанообъектов широко используют как для создания оптических устройств (детекторов и источников излучения), так и для исследования этих объектов. В настоящей работе представлены данные по воздействию наносекундных импульсов рубинового лазера на золи наночастиц различной природы – диэлектриков (NaCl, LaF₃), полупроводников (ZnS) и проводников (Au, Ag), синтезированных по опубликованным методикам^{1,2}. Показано, что при преодолении порогового значения мощности лазерного излучения (P , ГВт/см²) в изученных системах возбуждаются когерентные колебания наночастиц в гига- или терагерцовой областях спектра, приводящие к возникновению вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния света (ВНКР)³.

Таблица 1. Характеристики ВНКР для различных образцов золей наночастиц.

Образец	Коэффициент преобразования, %	P , ГВт/см ²	Сдвиг частоты ВНКР, ГГц	Диаметр наночастиц, нм
LaF ₃	22	0.05	5.1	80
NaCl	8	0.08	23.4	46
ZnS	10	0.10	430	10
Ag	20	0.10	330	10
Au	19	0.09	435	7

Высокий коэффициент преобразования накачки в рассеянное излучение свидетельствует об эффективном возбуждении акустических колебаний наночастиц. ВНКР может быть использовано для определения размеров, формы и акустических характеристик наночастиц в различных системах.

Литература

1. Ehrlich H., Shcherba T., Zhilenko M., Lisichkin G. Materials Letters, 2011, **65**, 107.
2. Vasil'eva S.Yu., Olenin A.Yu., Romanovskaya G.I. et al. Journal of Analytical Chemistry, 2009, **64**, 1214.
3. Tcherniega N.V., Zemskov K.I., Savranskii V.V. et al. Optics Letters, 2013, **38**, 824.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗИРОВАННОЙ L-ФОРМЫ N-(КАРБОКСИМЕТИЛ)АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Логинова Е.С., Никольский В.М.

*Тверской государственный университет, 170100, Тверь, Желябова 33,
e-mail: jeniatver@inbox.ru*

Природные аминокислоты проявляют оптическую активность, т.е. бывают в виде как D-, так и L-изомеров, причем подавляющее большинство их относится к L-ряду. В организме человека усваиваются и вовлекаются в биохимические процессы только L-изомеры аминокислот¹.

Представляет интерес изучение химических свойств востребованных природой L-изомеров N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (L-КМАК) в сравнении с химическими свойствами рацемата. Для этого был осуществлен синтез L-КМАК путем нагревания на водяной бане раствора содержащего L-аспарагиновую кислоту, хлоруксусную кислоту и гидроксид лития. Затем раствор охлаждали и подкисляли подкисляли HCl до pH 2–2.5 для выпадения осадка.

Таблица. Отрицательные логарифмы концентрационных и ступенчатых констант кислотной диссоциации D,L-КМАК, L-КМАК $I=0,1$ (KNO₃), $T=25^{\circ}\text{C}$

	$\text{p}k_1$	$\text{p}k_2$	$\text{p}k_3$
D,L-КМАК ²	$2.58 \pm$	$3.85 \pm$	$9.65 \pm$
L-КМАК	$3.32 \pm$	$4.40 \pm$	$10.42 \pm$

КМАК является экологически безопасным комплексоном, производным янтарной кислоты, обладающим биологически активными свойствами. Комплексоны металлов могут с успехом использоваться в виде микроэлементных удобрений, как катализаторы реакций обмена, как стабилизаторы необычной степени окисления металлов, как транспортные средства физиологически важных молекул, атомов и катионов через мембраны клеток, причем L-изомер нашел применение в качестве диссимметрического сорбента для расщепления рацематов методом лигандообменной хроматографии³.

Литература

1. Ковалёв Г.И., Фирстова Ю.Ю., Абаимов Д.А. *Журнал неврологии и психиатрии*, 2012, **112**, №3, 39.
2. Горелов И.П., Никольский В.М., Капустников А.И. *Журнал общей химии*, 1978, **48** №11, 2596.
3. Рогожин С.В., Ямсков И.А., Пушкин А.С. и др. *Известия АН СССР. Серия химическая*, 1976, №10, 2378.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА И ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ, КАК ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОСНОВЫ СИНТЕЗА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ломовской В.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31-4, e-mail: Lomovskoy@phychen.ac.ru*

Одним из основных теоретических вопросов синтеза новых материалов с заданными свойствами является вопрос о взаимосвязях химической природы, строения и структуры синтезируемых материалов и их физико-химическими и физико-механическими характеристиками.

Вопросы исследования этой взаимосвязи являются предметом изучения физико-химической механики. Основные направления развития физико-химической механики, были заложены академиком П.А. Ребиндером.

Изучение многих физико-химических и физико-механических характеристик и их взаимосвязей основано на анализе различных переходных процессов от одного равновесного (или неравновесного) состояния в другое, как всей структуры конденсированной системы в целом (модель непрерывного однородного сплошного континуума), так и отдельных структурно-кинетических элементов (подсистем), входящих в эту систему (дискретная атомно-молекулярная модель исследуемой системы). Наличие переходных процессов от неравновесного к равновесному состоянию неконсервативной системы приводит к термодинамической необратимости данного процесса. Следствием этого является диссипация в исследуемой системе части энергии внешнего силового воздействия. процесс необратимого рассеяния части механической энергии внешнего механического воздействия получил название внутреннее трение. Это один из наиболее информативных методов исследования данной взаимосвязи в конденсированных системах в физико-химической механике. По интенсивности изменения коэффициентов переходных функций может быть получена определенная информация о структуре исследуемых систем и установлена основная связь физико-химической механики: «химическое строение системы – физико-химические и физико-механические характеристики – синтез систем с заданными свойствами».

В данном докладе рассматриваются вопросы целенаправленного синтеза материалов (на примере ПММА) по анализу их реакции на внешнее неразрушающее воздействие и спектрм внутреннего трения.

ОЗОНИРОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СТИРОЛ

**Лукина Д.П., Ситмуратов Т.С., Шангараева А.Р., Мукбиль О.Г., Петухов А.А.,
Сибатагуллин А.А., Григорьев Е.В.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, Карла Маркса, 68, e-mail: dashalukina94@gmail.com*

В работе представлены результаты исследований по очистке промышленных стоков от содержащегося в них стирола с использованием метода озонирования.

Исследования проводили с использованием лабораторной установки, выполненной из стекла и состоящей из реактора озонирования, озонатора (Озонатор ОГВК-01В), измерители концентрации озона (МЭЛП), ротаметра, склянки, заполненной раствором KI с насыщенным раствором крахмала для дезактивации проскока озона. За эффективностью процесса озонирования следили по изменению показателя pH (Professional Meter PP-20) и снижения уровня показателя химического потребления кислорода (ХПК) (Экотест-120, автоматический). Все исследования проведены при температуре 22°C, объемный расход воздуха 22 л/ч, $[O_3] = 22-25$ мг/л.

Результаты проведенных исследований представлены в таблице.

Таблица 1. Озонирование раствора, который содержит стирол, результаты по ХПК

[стирол], % масс.	ХПК, мгО ₂ /л		
	до озонирования	после озонирования	конверсия, %
0.01	310	102	67
0.02	430	167	61
0.03	860	390	55
0.04	1040	476	55

В ходе реакции озонирования, pH-среда исследуемых растворов меняется со слабощелочной до кислой среды, а именно от 8.1-7.6 до 5-4.1. Установлено, что скорость окисления повышается с увеличением начального содержания стирола. В ходе последующих исследований выбраны оптимальные объемная скорость подачи воздуха ($ч^{-1}$), содержание озона в озono-воздушной смеси (мг/л).

О МЕТАЛЛИЗАЦИИ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ ПРИ СЖАТИИ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Магомедов М.Н.

*Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,
367030, Махачкала, проспект Шамиля, 39-а, e-mail: mahmag4@mail.ru*

Методом, предложенным в [1], рассчитано уравнение состояния $P(V, T)$ кремния и германия для трех полиморфных модификаций: алмазная структура (*cd*), структура *b* Sn (*tin*) и ГПУ структура (*hcr*). Расчеты были выполнены для двух типов парного потенциала межатомного взаимодействия Ми-Леннарда-Джонса, параметры для которых были получены в [2], и апробированы в [3]. Данные потенциалы отличаются глубиной потенциальной ямы. Как было показано в [1] для ковалентных кристаллов глубина межатомного потенциала, восстановленная из модуля упругости (D_b) больше той величины, что следует из энергии атомизации кристалла (D_s). Причем, разница: $\Delta D = D_b - D_s$, уменьшается с ростом массы атома в подгруппе IVa, и для свинца становится равной нулю: $\Delta D(\text{Pb}) \approx 0$.

Как было показано в [1, 2], при расчете свойств в области упругой (обратимой) деформации ковалентного кристалла лучшие результаты получаются при использовании D_b . Но при пластической (необратимой) деформации ковалентного кристалла лучшие результаты получаются с D_s .

Оказалось, что изотермическая зависимость $P(T=300 \text{ К}, V)$ рассчитанная для *cd*-фазы хорошо согласуется с экспериментальными данными из [4, 5] при использовании величины D_b , а для полиморфных модификаций *tin* и *hcr* хорошее согласие с данными [4, 5] получилось при использовании D_s .

Выводы. При барической металлизации Si и Ge происходит уменьшение глубины парного межатомного потенциала от D_b до D_s . Использование значения D_s позволяет получить зависимость $P(V)$ для *tin* и *hcr* фаз. Переход Si и Ge в металлическое состояние при сжатии является необратимым процессом, что и подтверждается в экспериментах [5].

Литература

1. Магомедов М.Н. *Журнал Технической Физики*, 2015, **85**, 11, 48.
2. Магомедов М.Н. *Журнал Неорганической Химии*, 2004, **49**, 12, 2057.
3. Магомедов М.Н. *Физика и Техника Полупроводников*, 2010, **44**, 3, 289.
4. Duclos S.J., Vohra Y.K., Ruoff A.L. *Physical Review B*, 1990, **41**, 17, 12021.
5. Mujica A., Rubio A., Munoz A., Needs R.J. *Review of Modern Physics*, 2003, **75**, 3, 863.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00041, и Программы Президиума РАН, программа I.11П(1).

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ГЕПТАФТОРОДИАНТИМОНАТЕ(III) ЛИТИЯ

Макаренко Н.В., Кавун В.Я., Удовенко А.А., Земнухова Л.А., Полянцев М.М.

*Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток,
проспект 100-летия Владивостока, 159, e-mail: makarenko@ich.dvo.ru*

Из водных растворов $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и Sb_2O_3 в присутствии HF впервые синтезировано соединение LiSb_2F_7 , которое относится к ромбической сингонии, пр.гр. Pnma . Элементарная ячейка LiSb_2F_7 включает 4 формульные единицы, состоящие из групп Sb_2F_7 . Структура образована катионами Li^+ и димерными комплексными анионами $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$, построенными из двух тригональных бипирамид SbF_4E , связанных между собой общей аксиальной вершиной – мостиковым атомом F.¹

Трансформация спектров ЯМР ^7Li , ^{19}F соединения LiSb_2F_7 показана на рис. В отличие от соединения LiSbF_4 , в котором до 40% ионов лития при 420 К принимают участие в диффузии¹, в литиевой подрешетке LiSb_2F_7 в интервале 150–420 К отсутствуют движения ионов с частотой выше 10^4 Гц (жесткая решетка). Некоторое сужение спектра ЯМР ^7Li выше 370 К вызвано частичным усреднением диполь-дипольных взаимодействий F–Li из-за появления локальной подвижности во фторидной подрешетке.

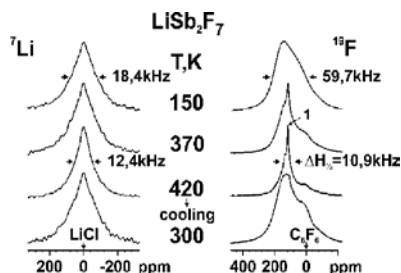


Рисунок 1. Спектры ЯМР ^7Li , ^{19}F соединения LiSb_2F_7

Установлено, что появление локальной подвижности во фторидной подрешетке LiSb_2F_7 наблюдается выше 290 К. Проведен анализ причин изменений асимметричных спектров ЯМР ^{19}F при вариациях температуры. При 320 К спектр ЯМР моделируется тремя линиями и на долю компоненты 1, отвечающей мобильным ионам фтора, приходится ~8% от общей площади спектра. Установлено, что вплоть до фазового перехода (обратимый эндозффект при 427 К, $T_{\text{плавл.}}$ выше 470 К) число высокоподвижных ионов фтора в области 320–420 К остается практически неизменным. При этом линия 1 в спектре ЯМР сужается до ~2.4 кГц при 420 К, что свидетельствует о наличии частичной диффузии во фторидной подрешетке LiSb_2F_7 .

Литература

1. Makarenko N.V., Udoenko A.A., Zemnukhova L.A., et al., J.Fluor.Chem. 2014, **168**, 184.

ПРЕИМУЩЕСТВЕННАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРОПАНОЛОВ И ПРОПАНДИОЛОВ

Макаров Д.М., Егоров Г.И.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
153045, Иваново, Академическая, 1, e-mail: dmm@isc-ras.ru*

В работе изучалось влияние состава смеси и давления на преимущественную сольватацию в водных растворах спиртов: 1-пропанол, 2-пропанол, 1,2-пропандиол и 1,3-пропандиол. Из полученных ранее $PV\chi$ -свойств и данных избыточных энергий Гиббса для водных смесей спиртов, при температуре 298 К и в интервале давлений 0.1-100 МПа, были определены интегралы Кирквуда–Баффа (G_{WA} , G_{WA} , G_{AA} , где индекс W - вода, а A - спирт). Интегралы позволили получить параметры локального состава n_{WA} , n_{WW} , n_{AA} . Эти параметры характеризуют преимущественную сольватацию и показывают избыток (или недостаток) молекул W (для n_{WA}) и A (для n_{AA}) вокруг центральной молекулы A по сравнению с их числом при полностью неупорядоченном распределении в пространстве.

При всех параметрах состояния в смесях воды с пропанолами величины n_{WW} и n_{AA} являются положительными, и их зависимости от состава проходят через максимум, т.е. молекулы предпочитают находиться в собственном окружении, что характеризует образование кластеров из молекул воды и спирта в данных смесях. Склонность к образованию скоплений молекул спирта существенно меньше, чем воды, при всех составах и давлениях $n_{AA} < n_{WW}$. Увеличение внешнего давления приводит к уменьшению избытка n_{AA} и n_{WW} , следовательно, давление будет приводить к уменьшению микрогетерогенности во всех изученных смесях, либо за счет уменьшения размеров таких кластеров, либо их количества.

В смеси воды с пропандиолами наблюдается противоположная по характеру картина, значительное превышение избытка молекул воды вокруг молекул диолов и дефицит молекул вокруг собственного окружения (n_{AA} и $n_{WW} < 0$). С ростом давления незначительно сокращает дефициты локальных составов вода-вода, и увеличиваются плотности воды вокруг диолов. Это говорит о том что, кооперативность водородных связей между водой и диолом сильнее, чем в объемной воде, и она усиливается при приложении давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 15-43-03092 и 15-43-03093.

УЧЕТ ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ БОЛЬЦМАНА НА ПРЕОДОЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ

Малышев В.П., Макашева А.М., Зубрина Ю.С.

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева,
100009, Караганда, Ермекова, 63, e-mail: eia_hmi@mail.ru

Распределение Больцмана

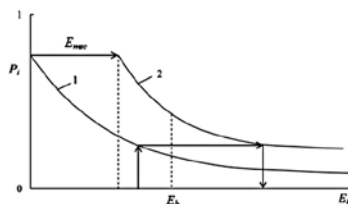
$$P_i = N_i/N = \exp(-\varepsilon_i/kT) / \sum_{i=1}^m \exp(-\varepsilon_i/kT)$$

позволяет определять долю сверхбарьерных (активных) частиц

$$P_a = \exp[-\varepsilon_a/(kT)] = \exp[-E_a/(RT)]'$$

которая образуется за счет хаотических тепловых обменных соударений.

Воздействие механической энергии (удара или давления) на твердое тело может рассматриваться как сдвиг распределения тепловой энергии для всех частиц в сторону более высоких энергий:



E_i — энергия частиц; E_0 — энергия барьера, равная энергии активации разрушения E_a ; E_y — энергия удара; P_i — доля частиц с энергией E_i до удара (1) и с энергией $E_i + E_y$ в момент удара (2).

Стрелками показано мгновенное повышение энергии произвольной частицы.

Это позволяет учитывать воздействие механической энергии в форме

$$P_a = \exp\left(-\frac{E_a}{RT + E_{mec}}\right),$$

обеспечивающей *относительное* (а не абсолютное) понижение энергии активации и тем самым облегченное протекание процесса, например, при пластической деформации или измельчении материалов, в том числе при механоактивации.

Обычно используемое выражение, учитывающее прямое (абсолютное) понижение энергии активации

$$P_a = \exp\left(-\frac{E_a - E_{mec}}{RT}\right),$$

может приводить к абсурдным результатам ($P_a > 1$) при $E_{mec} > E_a$.

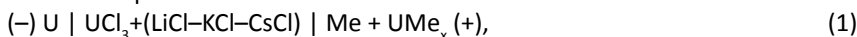
АКТИВНОСТЬ U В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ СПЛАВЕ In–Sn

Мальцев Д.С., Волкович В.А.

Уральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: d.s.maltcev@urfu.ru

Расплавленные соли и металлы обладают большим потенциалом для использования в качестве рабочих сред в пирохимической технологии переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Данная работа посвящена определению термодинамических свойств урана в эвтектическом сплаве In–Sn, перспективной жидкометаллической среде для селекции компонентов ОЯТ в пирохимической технологии.

Термодинамическую активность урана в сплаве In–Sn определяли методом электродвижущих сил (ЭДС). Для измерений использовали следующий гальванический элемент в интервале 707–1026K:



где Me – эвтектический сплав In–Sn (49.1 мас.% Sn). В качестве стандартного состояния урана в сплаве был принят γ -уран. Полученные результаты представлены на рисунке.

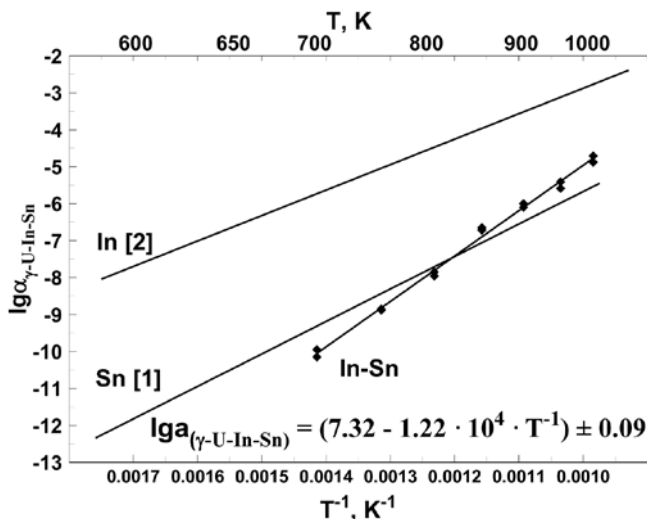


Рисунок 1. Активность γ -U в сплавах с In, Sn и In–Sn_{эвт}.

Литература

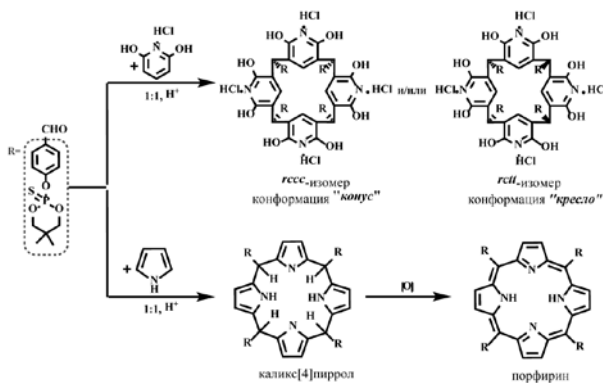
1. Thermodynamics of uranium in (Ga–Sn) eutectic alloy / D.S. Maltsev [et al.] // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2016. – Vol. 93. – P. 95-100.
2. Thermodynamic properties of uranium in Ga–In based alloys / V.A. Volkovich [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – Vol. 438. – № 1. – P. 94-98.

РЕАКЦИИ ТИОФОСФОРИЛИРОВАННОГО ПАРА-ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА С ГИДРОХЛОРИДОМ 2,6-ДИГИДРОКСИПИРИДИНА И ПИРРОЛОМ

Матвеева В.И., Князева И.Р., Бурилов А.Р., Пудовик М.А.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук;
420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, e-mail: vict.matveeva@hotmail.com*

Ранее нашей исследовательской группой был разработан одностадийный метод синтеза новых каликс[4]резорцинов, функционализированных тиофосфорильными фрагментами взаимодействием замещённых 2-,3-,4-гидроксibenзальдегидов с резорцином и его производными^{1, 2}. В продолжение этих исследований в результате кислотно-катализируемой конденсации гетероциклов (пиррола и гидрохлорида 2,6-дигидроксипиридина) с тиофосфорилированным производным *пара*-гидроксibenзальдегида были получены новые функционально замещённые макрогетероциклы.



Металлокомплексы на основе полученных макрогетероциклов, аналогично³, могут проявлять каталитические свойства в процессе электрохимического восстановления водорода из органических кислот.

Литература

1. Knyazeva I.R., Sokolova V.I., Gruner M., Habicher W.D., Syakaev V.V., Khrizanforova V.V., Gabidullin B.M., Gubaidullin A.T., Budnikova Y.H., Burilov A.R., Pudovik M.A. *Tetrahedron Letters*, 2013, **54**, 3538.
2. Knyazeva I.R., Matveeva V.I., Syakaev V.V., Gabidullin B.M., Gubaidullin A.T., Gruner M., Habicher W.D., Burilov A.R., Pudovik M.A. *Tetrahedron Letters*, 2014, **55**, 7209.
3. Khrizanforova V.V., Knyazeva I.R., Matveeva V.I., Nizameev I.R., Gryaznova T.V., Kadirov M.K., Burilov A.R., Sinyashin O.G., Budnikova Y.H. *Electrocatalysis*, 2015, **6**, 357.

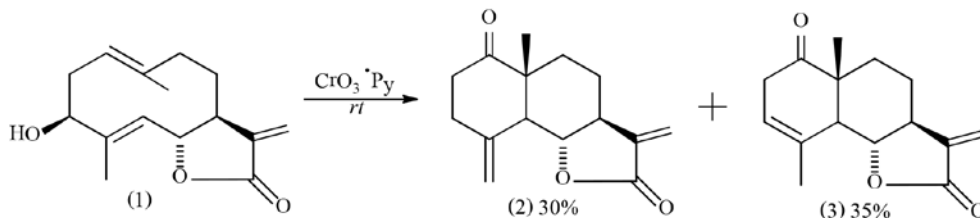
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 15-43-02088.

БИОМИМЕТИЧЕСКАЯ СТЕРЕОКОНТРОЛИРУЕМАЯ КАРБОЦИКЛИЗАЦИЯ ХАНФИЛЛИНА

Мерхатулы Н., Искандеров А.Н., Тургунов Э.Т., Омарова А.Т. Наушабекова Д.Д.

Казахандинский государственный университет им. Е.А.Букетова, Казахстан,
100028, Караганда, Университетская, 28, e-mail: merhatuly@ya.ru

Продолжая исследования в области биомиметических трансформаций гермакрановых сесквитерпеновых γ -лактонов [1-3], мы осуществили стереоконтролируемую карбоциклизацию *E,E*-гермакранолида ханфиллина (1) (выделен нами из *Achillea nobilis* L.), комплексом триоксида хрома с пиридином, приводящую к образованию новых *транс*-конденсированных-5 α (H),10 β (CH₃)-1-кето-эвдесманолидов (2) и (3) с выходами 30 и 35% соответственно.



Очевидно, что первоначальная стадия селективного окисления C₃-гидроксильной группы ханфиллина (1) инициирует последующие стадии стереоселективной карбоциклизации и внутримолекулярной перегруппировки, давая практически значимые бициклические C₁-кето-эвдесманолиды (2) и (3).

Строение синтезированных соединений (2) и (3) установлены методами ИК-, ЯМР-¹H, ¹³C, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

Литература

1. Мерхатулы Н., Жокижанова С.К., Балмагамбетова Л.Т. ЖОХ, 2006, **76**, 1403.
2. Мерхатулы Н. Вестник КарГУ. Сер. Хим, 2008, **2**, 46.
3. Merkhately N., Abeuova S.B., Iskanderov A.N., Aldabergenova S.K., Togizbaeva B.B. *Rus. J. of Org. Chem.* 2014, **5**, 757–758

МЯГКАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ 3d ОКСИДОВ

Месилов В.В., Шамин С.Н., Гижевский Б.А., Наумов С.В., Телегин С.В., Галахов В.Р.

*Институт физики металлов им. М.Н.Михеева УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С.Ковалевской, 18, e-mail: mesilov@imp.uran.ru*

Метод мягкой рентгеновской абсорбционной спектроскопии применен для исследования валентных состояний катионов в наноструктурированных 3d оксидах: манганитах ($\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$), кобальтитах (LiCoO_2 , $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$) и ферритах ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, FeBO_3). Наносостояние манганитов достигнуто размолом исходных крупнозернистых образцов в вибромельнице. Наноструктурированные кобальтиты и ферриты получены методом интенсивной пластической деформацией под давлением. Рентгеновские абсорбционные спектры измерены в режиме полного электронного выхода на Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY-II (Берлин). На линии I511-3 накопительного кольца MAX-II (Лунд) измерения проводились в режимах полного электронного и флуоресцентного выходов. Для наноструктурированных кобальтитов LiCoO_2 и $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ обнаружено увеличение концентрации ионов Co^{2+} с повышением степени пластической деформации. Для наноструктурированных $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, FeBO_3 , помимо ионов основной валентности Fe^{3+} , появляются ионы Fe^{2+} , и их количество возрастает с увеличением степени деформации (угла поворота наковален). В случае $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ концентрация ионов Mn^{4+} растет с увеличением времени размолла. В тоже время в $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ появляются ионы Mn^{2+} благодаря более интенсивному размолу.

Наши результаты показывают эффективность методов рентгеновской спектроскопии в изучении эффектов интенсивной пластической деформации в оксидах, особенно в начальной стадии процесса, когда методы рентгеновской дифракции еще не фиксируют новые фазы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России, тема «Электрон», 01201463326 при частичной поддержке РФФИ, проекты 16-02-00577, 14-02-00432) и двухсторонней программы «Российско-Германская лаборатория на BESSY».

МЯГКАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И МАГНИТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ LiNiPO_4 , ЛЕГИРОВАННОГО Co и Mn

Месилов В.В.,^а Шамин С.Н.,^а Урусова Н.В.,^б Барыкина Ю.А.,^{б,в} Келлерман Д.Г.,^в Галахов В.Р.^а

^аИнститут физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С.Ковалевской, 18, e-mail: mesilov@imp.uran.ru
^бУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

^вИнститут химии твердого тела УрО РАН,
620990, Екатеринбург, Первомайская, 91

Литиевые фосфаты LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ и) со структурой оливина являются перспективными катодными материалами для литий-ионных батарей. Мягкая рентгеновская абсорбционная спектроскопия применена для характеристики LiNiPO_4 , легированного Co и Mn. Рентгеновские абсорбционные спектры LiNiPO_4 , легированного Co и Mn, измерены на Российско-Германской линии накопительного кольца BESSY-II (Берлин) в режиме полного электронного выхода. Экспериментальные Ni 2p-, Mn 2p- и Co 2p-спектры интерпретированы с помощью расчетов атомных мультиплетов с учетом кристаллического поля. Показано, что ионы Ni, Co и Mn в LiNiPO_4 , легированном Co и Mn, находятся в двухвалентном высокоспиновом состоянии. На O 1s-спектрах рентгеновского поглощения не обнаружены дополнительные состояния, индуцируемые примесями Co или Mn. Измерения магнитной восприимчивости как функции температуры позволили установить, что замещение 10% Ni на Mn в LiNiPO_4 увеличивает температуру перехода от 21,3 до 22,8 K, в то время как такое же замещение ионов никеля на ионы кобальта понижает температуру Нееля до 21,0 K.

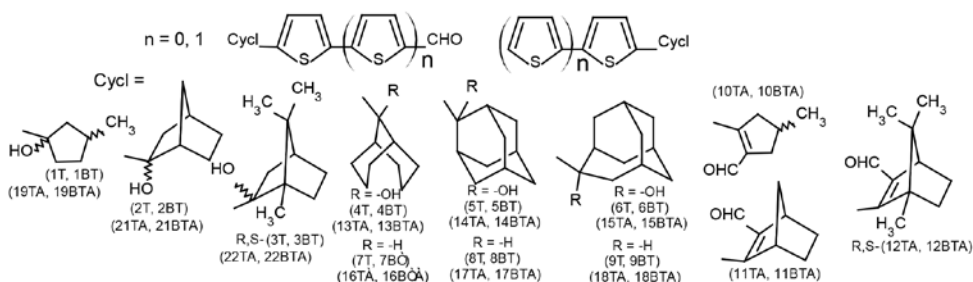
Магнитные измерения выполнены при поддержке программы УрО РАН, проект 15-6-3-18. Рентгеноспектральные измерения выполнены при поддержке программы УрО РАН, проект 15-9-2-7, и двухсторонней программы «Российско-Германская лаборатория на BESSY».

БИЦИКЛО- И ТРИЦИКЛОАЛКИЛ-2,2'-БИТИОФЕНЫ В РЕАКЦИИ ВИЛЬСМЕЙЕРА-ХААКА

Мешкова В.В., Юдашкин А.В.

*Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, Молодогвардейская, 244, e-mail: ayudashkin@mail.ru*

Циклогексилбифенилы, ближайшими гетероаналогами которых являются производные 2,2'-бифенола, составляют основу применяемых жидкокристаллических материалов¹. 5-Циклоалкил-2,2'-бифенолы, содержащие эндо- и экзоциклические атомы азота и кислорода, обладают свойствами органических люминофоров, лазерных красителей и полупроводников². При взаимодействии тиофен-2-ил- и 2,2'-бифенол-5-илмагнийиодидов/бромидов с 3-метилциклопентанолоном (а), камфорой (b), норкамфорой (с), бицикло[3.3.1]нонан-9-оном (d), адамантанолоном (e) и гомоадамантан-4-оном (f) получены спирты (1-6Т, 1-6БТ). Спирты 4-6Т, 4-6БТ восстанавливаются NaBH_4 в присутствии CF_3COOH до бициклоалкил- и трициклоалкилпроизводных тиофенов и 2,2'-бифенолов (7-9Т, 7-9БТ), формилирование которых по Вильсмейеру-Хааку проходит селективно в положение 5'(5) бифенола/тиофена (13-15БТА, 13-15ТА):



В реакции Вильсмейера-Хаака происходит дегидратация спиртов (1-3 Т/БТ), как и в случае циклоалкильных производных², формилирование циклоолефинов проходит как по гетероциклическому фрагменту (19-22 ТА/БТА), так и по двойной связи олефина (10-12 ТА/БТА). На основе полученных альдегидов получены соответствующие циано-производные. Соединения обладают флуоресцентными свойствами в диапазоне длин волн 400-550 нм и квантовым выходом до 0,65.

Литература

1. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
2. Meshkovaya V.V., Yudashkin A.V., Klimochkin Y.N. *Dyes and Pigments*, 2015, **113**, 435.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-43-02565.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ «ХИМИЯ» ВИНТИ РАН – ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЙ ИНФОРМАЦИОННЫЙ РЕСУРС РОССИИ

Мизинцева М.Ф., Королева Л.М.

*Всероссийский институт научной и технической информации РАН,
125190, Москва, Усевича, 20, e-mail: mfmizin@viniti.ru*

Реферативный журнал (РЖ) «Химия» с 1952 года предоставляет возможность ознакомления с мировым потоком профессиональной литературы широкому кругу химиков и специалистов родственных дисциплин. Информация в виде рефератов по 21 направлению химической науки издается в полиграфической форме, а с 1981 года и в электронной – База данных (БД) «Химия». На сегодняшний день общий объем реферативного ресурса по химии составляет более 10 млн. документов по основным предметным областям химии (рис.1).

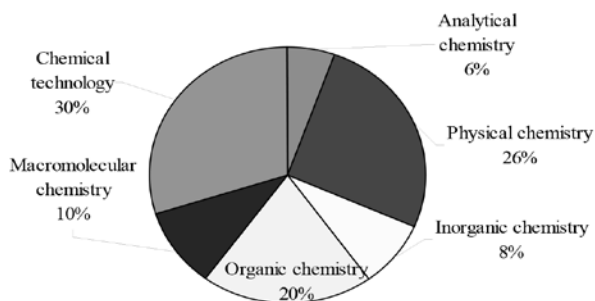


Рисунок 1. Распределение документов в РЖ «Химия» по основным дисциплинам.

Практика информационного обслуживания специалистов показала, что наибольшим спросом в последние годы пользуется информация по таким разделам химии, как аналитическая химия, медицинская химия, органическая химия, химия ВМС, технология силикатных материалов, технология полимерных материалов, технология неорганических материалов, химия и технология пищевых продуктов, химия и переработка угля, нефти и природных газов, кристаллохимия, катализ и катализаторы. Анализ реферативной информации позволяет выделить новые интенсивно развивающиеся направления исследований. Например, количество рефератов в БД ВИНТИ, посвященных синтезу, изучению и применению нанокмпозитов, за период 2010 – 2015 гг. увеличилось в 2 раза.

Представление химической информации в виде реферата соответствует задачам информационного обеспечения фундаментальных и прикладных исследований. В докладе выделены основные функции реферата по химии. Обоснована возможность использования реферативной информации для информационной, информационно-аналитической и экспертной деятельности.

ИСТОЧНИК ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ВО ВСЕЛЕННОЙ

Милювене В.А., Милюте Е.А., Милюс А.Ю.В.

*LITAVEM Международная научно-исследовательская группа, P/D № 1102,
VCP, Проспект Гедиминаса 7, Вильнюс, LT-01001, Литва, e-mail: litavem@inbox.ru*

Ранее мы указывали на то, что причиной появления химических элементов во Вселенной является диссипация вещества, сбрасываемого центральным керном вращающейся массы самого вихревого объекта при его возбуждении¹. В пользу этого вывода свидетельствует информация о процессах в недрах нашей планеты, которую несут кимберлитовые алмазы, зафиксировавшие в своем объеме (рис.1) все изменения химического состава своей среды кристаллизации при остывании глубинного плазменного флюида, выносившего их к земной коре²⁻⁴.

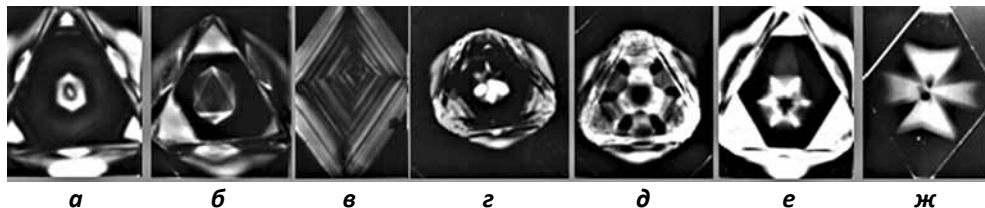


Рисунок 1. Кристаллы алмаза, зафиксировавшие зональный (а-в) и секториальный (г-ж) захват различных примесей во время их роста при остывании глубинного плазменного флюида

Изучение примесного состава природных алмазов показывает также, что еще одной из основных примесей в них кроме азота является и кислород. Именно он ответственный за появление в объеме кимберлитовых алмазов, впервые открытых В.А. Милювене, включений гексагональной модификации алмаза - лонсдейлита²⁻⁴.

Обнаружено, что в области 225 нм наблюдается не край фундаментального поглощения алмаза, а кант интенсивной полосы поглощения молекулы CO, образующейся при поглощении кислорода поверхностью растущего кристалла.

Литература

1. Милюс А.Ю.В., Милювене В.А., Милюте Е.А., XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 2011, Волгоград, 1, 293.
2. Клия М.О., Милювене В.А. IV Всесоюзное совещание по росту кристаллов, 1972, Ереван, 1, ч.1, с. 101 - 104.
3. Милювене В.А. Лонсдейлит как индикатор условий роста природных алмазов // Петрология и геохимия кимберлитовых расплавов на ранней стадии эволюции. – Якутск: Изд-во ЯФ СО РАН СССР, 1977, с. 126 – 306.
4. Милювене В.А. II Всесоюзный минералогический семинар “Проблемы генетической информации в минералогии”: 1980, Сыктывкар.

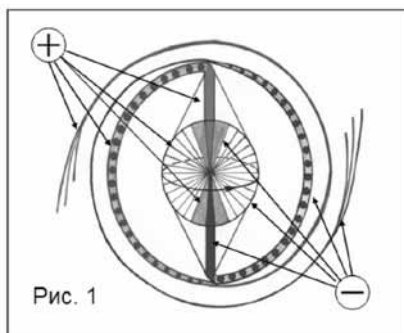
О ВИХРЕВОЙ ДИНАМИКЕ ВЕЩЕСТВА ОБЪЕКТОВ ВСЕЛЕННОЙ

Милюс А.Ю.В., Милювене В.А, Милюте Е.А.

*LITAVEM Международная научно-исследовательская группа, P/D № 1102,
VCP, Проспект Гедиминаса 7, Вильнюс, LT- 01001, Литва, e-mail: litavem@inbox.ru*

С позиции вихревой формы существования вещества во Вселенной¹ проанализирован накопленный в последние годы наблюдательный материал по 7835 объектам нового объединенного астрономического каталога (NGC).

В работе показано: **а)** все плотное вещество во Вселенной в холодном или слабо возбужденном состоянии формируется в виде сферических вихрей различного размера и находится в пределах гало, образуемого магнитным полем самих вихрей; **б)** космическое пространство пронизывают потоки магнитных силовых линий, создаваемых объектами Вселенной различного размера, взаимодействие с которыми проявляется в появлении самих галактик, планетарных туманностей, во вспышках сверхновых и комет; **в)** вихревые картины состояния вещества галактик и планетарных туманностей отражают дошедшую до нас стадию энергетического состояния объекта; **г)** различные спиральные структуры галактик, отображают диссипацию вещества ядер галактик в полярном направлении для сохранения энергии при их остывании (модель вихревой структуры вещества², рис.1); **д)** картины же планетарных туманностей иллюстрируют сброс – диссипацию массы вещества в радиальных направлениях при возбуждении звезды – ядра туманности.



Впервые предложен механизм появления балджей, перемычек, радиальных структур и рукавов различной формы у галактик и туманностей (рис. 1). Вещество с правым вращением (+) и антивещество с левым вращением (-) существуют во Вселенной одновременно (рис. 1).

Литература

1. Милюте Е.А., Милювене В.А, Милюс А.Ю.В. Природа заряда, механизмы излучения и внутренняя морфология взаимодействующих объектов. - Vilnius., Mokslo Aidai, 2005.
2. Milyuvene V., Milyute E., Milyus A.J.V., A New Look at a Vortical Dynamics of a Substance in the Universe, IUTAM Symposium "150 Years of Vortex Dynamics", Center for Fluid Dynamics, DTU, Lyngby and Copenhagen, Denmark, October 13-16, 2008.

Работа выполнена за собственные средства авторов.

ЗАРЯД КАК ФАКТОР, ОБЪЕДИНЯЮЩИЙ ВСЕ ВИДЫ ФИЗИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПРИРОДЕ

Милюте Е.А., Милювене В.А, Милюс А.Ю.В.

*LITAVEM Международная научно-исследовательская группа, P/D № 1102,
VCP, Проспект Гедиминаса 7, Вильнюс, LT- 01001, Литва, e-mail: litavem@inbox.ru*

В вопросе о природе заряда, являющегося в различных видах взаимодействий главным агентом, ответственным за перенос взаимодействия, осталось еще нерешенными несколько “белых пятен”.

Данная работа является прямым продолжением работ по исследованию природы заряда, выполненной нами ранее¹⁻³. Накопленный фактический материал по появлению и проявлению зарядов различного знака позволил по-новому взглянуть не только на его природу в различных видах взаимодействия, но и на сам механизм взаимодействия.

Показано, что заряд - это истечение пульсирующих отрывных струй вещества атома, выходящих за пределы внешней оболочки атома-вихря и состоящих из конвективных ячеек - локализованных вихревых магнитных структур с различной экваториальной закруткой, унаследованной ими при генерации за счет диссипативно-центробежной неустойчивости центрального вихревого ядра вращающейся массы вещества при его возбуждении. Сам же центральный вихревой ядро вращающейся массы вещества ответственен за наличие магнитных силовых линий тела объекта.

Полученные данные указывают на то, что мы имеем дело с проявлениями магнетизма как в магнитостатике, так и в электростатике. И если магнитостатика отображает основное (холодное или слабо возбужденное) состояние вращающейся массы вещества, то электростатика – это более возбужденное состояние той же самой массы вещества со сбрасыванием лишней энергии в радиальных направлениях.

Раскрыта физическая природа знака заряда. Показано, что знак заряда связан с наличием левой – отрицательный знак, или правой – положительный знак закрутки истекающего вещества вдоль его оси вращения.

Литература

1. Miliute E., Miliuvene V. *Vortex dynamics and field interactions. Euromech 448*, 2004, Paris, 60.
2. Милюте Е.А., Милювене В.А, Милюс А.Ю.В. Природа заряда, механизмы излучения и внутренняя морфология взаимодействующих объектов. – Вильнюс: “Mokslo Aidai”, 2005.- 99 с.
3. Милювене В.А, Милюте Е.А., Милюс А.Ю.В. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 2011, Волгоград **1**, 292.

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Милюте Е.А., Милюене В.А, Милюс А.Ю.В.

*LITAVEM Международная научно-исследовательская группа, P/D № 1102,
VCP, LT- 01001, Литва, Вильнюс, проспект Гедиминаса, 7, e-mail: litavem@inbox.ru*

В современной периодической системе элементов Д.И.Менделеева главной характеристикой атома считается не его атомный вес и химическое сродство, как это утверждал автор системы, а величина положительного заряда ядра атома, равная его порядковому номеру.¹

Выполненные нами фундаментальные исследования природы заряда привели не только к новому взгляду на строение атома, но и к открытию вихревой динамики вещества в атоме, которая отвечает за возникновение заряда – излучения, выходящего за пределы внешней оболочки атома-вихря²⁻³, в свою очередь зависящего от степени его возбуждения.

Был проведен анализ различных характеристик химических элементов, в ходе которого была открыта их фундаментальная характеристика – величина циркуляции скорости переноса вещества $u \cdot r$ в них, ответственная за появление самих периодов в периодической системе².

Открытие этой величины позволило понять и осмыслить гениальную мысль Дмитрия Ивановича Менделеева, выделившего «благородные» (инертные) газы в «нулевую» группу, поместив их уже тогда в начале периодической системы. Это нашло отражение в прижизненном издании «Основы химии» (1906 г.)¹, хотя сообщение об этом имеется и в его брошюре «Попытка химического понимания мирового эфира» (1902 г.).

Полученные нами данные не только подтверждают прозорливость гения Периодической таблицы элементов. Они указывают на необходимость пересмотра современного варианта последней, ибо благородные газы следует не только выделить в особую нулевую группу и поставить их не в конце, а в начале новых периодов (Таблица 2)², поскольку $u \cdot r$ этой группы элементов существенно отличается от того периода, к которому они относятся в настоящее время, а также считать главной характеристикой атомов их атомный вес, как это считал автор системы.

Литература

1. Мостовенко Н.П. Периодическая система элементов Менделеева. // В кн; Краткая химическая энциклопедия, т.3, М.: Советская энциклопедия, 1964, 960 – 977
2. Милюте Е.А., Милюене В.А, Милюс А.Ю.В. Природа заряда, механизмы излучения и внутренняя морфология взаимодействующих объектов. - Vilnius., Mokslo Aidai, 2005.
3. Милюте Е.А., Милюене В.А., Милюс А.Ю.В., XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 2011, Волгоград, 1, 292.

ДИФФУЗИЯ ПАВ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Мовчан Т.Г.,^а Плотникова Е.В.,^а Русанов А.И.^{а,б}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: movchan_tamara@mail.ru

^бСанкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9

К настоящему времени в нашей лаборатории накоплен значительный материал по исследованию диффузии ПАВ в мицеллярных водных растворах^{1,2}. Методом динамического светорассеяния исследована диффузия в водных растворах неионного ПАВ, $C_8(EO)_4$, и ионных ПАВ с различной молекулярной структурой: додецилсульфата натрия (ДСН), бромидов алкилтриметиламмония, алкилтрифенилфосфония и домифена. Обнаружено, что повышение коэффициента диффузии D в растворах ионных ПАВ при концентрациях выше ККМ усиливается в гомологических рядах. В растворах же неионных ПАВ наблюдается монотонное снижение D во всей области концентраций. Однако установлено, что подвижность ПАВ при этом возрастает, и это возрастание (как для ионных, так и неионных ПАВ) объясняется транспортными свойствами мицелл³.

На основе имеющихся теорий^{4,5} проведены расчеты коэффициентов диффузии ПАВ с использованием данных об их числах агрегации, степени связывания противоионов с мицеллой, а также коэффициентах диффузии мономеров и мицелл (D_m). В области низких концентраций ПАВ, (1–6 ККМ), получено хорошее согласие с экспериментом. Такое согласие позволяет решить и обратную задачу: рассчитать коэффициент диффузии ионных мицелл по измеренному (в области повышения) общему коэффициенту диффузии ПАВ. Полученные для C_{14} ТАВ, C_{16} ТАВ и ДСН значения D_m близки к приведенным в литературе. Предложенный метод расчета может найти широкое применение для оценки размеров мицелл ввиду большей доступности и распространенности метода динамического светорассеяния по сравнению с другими (ЯМР, радиоактивной метки).

Литература

1. Мовчан Т.Г., Щёкин А.К., Соболева И.В., Хлебунова Н.Р., Плотникова Е.В., Русанов А.И. *Коллоидный журнал*, 2015, **77**, 189.
2. Мовчан Т.Г., Русанов А.И., Соболева И.В. и др. *Коллоидный журнал*, 2015, **77**, 511.
3. Rusanov A.I. *Colloid J.*, 2016, **78**, 102.
4. Evans D.F., Mukherjee S., Mitchell D.J. *J. Colloid and Interface Science*, 1983, **93**, 184.
5. Leaist D. *J. Colloid and Interface Science*, 1986, **111**, 230.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-13-00112.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ 3,3'-ДИХЛОР-4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА

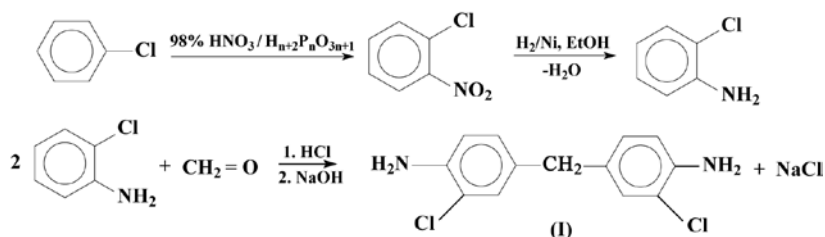
**Монин Е.А., Быкова И.А., Русаков С.Л., Мартынов П.О.,
Носова В.М., Стороженко П.А.**

*Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений,
105118, Москва, шоссе Энтузиастов, 38, e-mail: 11lab@mail.ru*

3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан (I) (Диамет-Х и его импортные аналоги: МОСА, Куамин, Куралон и др.) широко используется в качестве отвердителя для получения полиуретанов, эпоксидных композиций, стеклопластиков, клеев и т.п. В настоящее время производство продукта в России отсутствует.

Ранее (I) получали нитрованием хлорбензола смесью концентрированных HNO_3 и H_2SO_4^1 , последующим восстановлением о-нитрохлорбензола в о-хлоранилин на Pt катализаторах и конденсацией последнего с формалином в кислой среде². Низкий выход целевых продуктов, большое количество токсичных отходов делает метод малопривлекательным с экономической и экологической точек зрения.

Нами разработана модифицированная высокоэффективная технология производства продукта (I) из отечественного сырья по следующей схеме:



В отличие от традиционного метода синтеза, вместо серной кислоты для приготовления нитрующей смеси использована полифосфорная кислота, полученная концентрированием технической H_3PO_4 в вакууме.

Вторая стадия процесса включает безотходное и эффективное каталитическое восстановление о-нитрохлорбензола водородом на доступном Ni Реней с выходом, близким к количественному.

Модифицирована стадия конденсации, что позволило значительно сократить количество токсичных отходов, улучшить выход и качество целевого продукта (I) и повысить экологическую чистоту процесса.

Литература

1. Швицер Ю. Производство химико-фармацевтических и техно-химических препаратов.- М.-Л., ОНТИ, 1934, с.238-239.
2. Серикова Е.А., Шевцова И.Н. Патент 1016279 СССР, 1982.

СИНТЕЗ НОВЫХ АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАТЕХИНА

Мосюров С.Е.,^{а,б} Кухарева Т.С.,^а Коротеев М.П.,^а Нифантьев Э.Е.^а

^аМосковский педагогический государственный университет,
119021, Москва, Несвижский переулок, 3

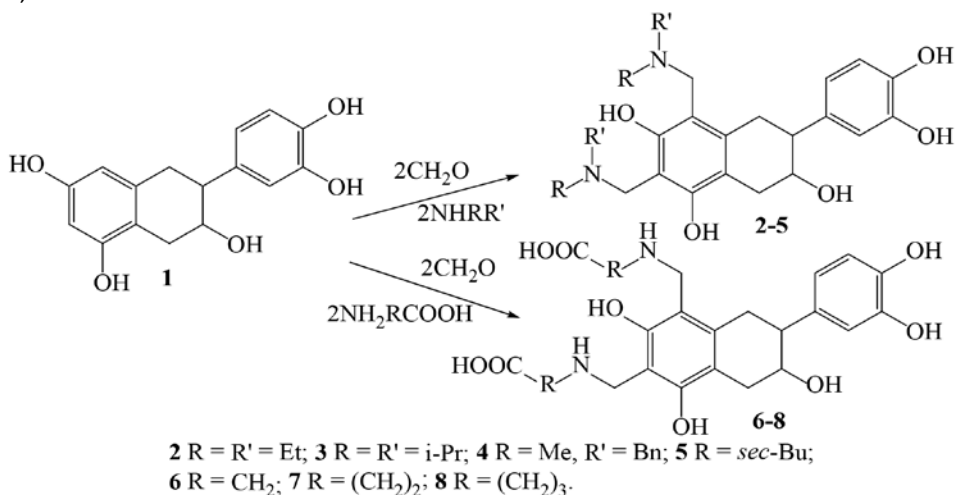
^бМосковский автомобильно-дорожный государственный технический университет,
125319, Москва, Ленинградский проспект, 64, e-mail: mosyurov@yandex.ru

Ранее нами было установлено что дигидрокверцетин легко вступает во взаимодействие с формальдегидом и аминами или аминокислотами.

В данной работе нами было изучено аминометилирование катехина с использованием формальдегида и вторичных аминов или аминокислот.

Установлено, что при взаимодействии катехина (1), формальдегида и вторичных аминов в алканолах, как при мольном соотношении реагентов 1 : 1 : 1, так и 1 : 2 : 2, не удаётся выделить продукт аминометилирования. При замене растворителя на диоксан, и мольном соотношении реагентов 1 : 2 : 2, образуются продукты бисаминометилирования (2-5) по положениям С-6 и С-8 кольца А катехина. Показано что, аналогично дигидрокверцетину, катехин взаимодействует с формальдегидом и аминокислотами в этаноле, в мольном соотношении реагентов 1 : 2 : 2, при этом также образуются продукты бисаминометилирования (6-8).

Структура всех полученных соединения охарактеризована методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК, а состав – элементным анализом.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 15-03-04925 А.

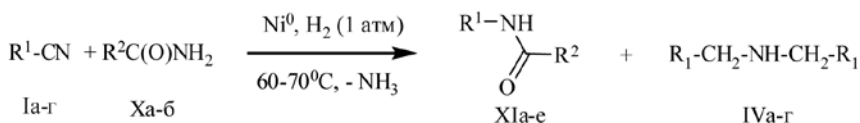
ГИДРИРОВАНИЕ КАРБОНИТРИЛОВ ВОДОРОДОМ НА НАНОЧАСТИЦАХ НИКЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ АМИДОВ НИЗШИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Мохов В.М., Попов Ю.В., Щербакова К.В.

Волгоградский государственный технический университет, Россия,
400131, Волгоград, проспект Ленина, 28; e-mail: tons@vstu.ru

Реакция гидрирования нитрилов - один из наиболее используемых способов получения первичных аминов, являющихся ценными полупродуктами в синтезе красителей и полимеров, а также в фармакологии. Известно, что каталитическое гидрирование карбонитрилов требует достаточно жестких условий процесса и сопровождается побочными реакциями образования вторичных и третичных аминов.

Нами была проведена реакция гидрирования карбонитрилов (Ia-г) водородом на наночастицах никеля в присутствии амидов низших карбоновых кислот. В ходе гидрирования нитрилов образующиеся первичные амины вступали в реакцию с амидами карбоновых кислот.



$\text{R}^1 = \text{Pr}$ (Ia, IVa, XIa), $i\text{-Pr}$ (Iб, IVб, XIб), PhCH_2 (Iв, IVв, XIв), Ph-CH=CH- (Iд),  (Iе, IVе, XIе)
 $\text{R}^2 = \text{H}$ (Xa), Me (Xб)

По данным хромато-масс спектрометрии, основными продуктами реакции являлись амиды (XIa-e), образование которых происходит вследствие гидрирования нитрилов водородом до первичных аминов, которые далее реагируют по двум конкурентным маршрутам: взаимодействие с промежуточно образующимися в ходе реакции иминами; и реакция переамидирования амидов карбоновых кислот с получением продуктов (XIa-e) и выделением аммиака. Очевидно, что использование избытка амидов по отношению к образующимся первичным аминам направляет реакцию преимущественно в сторону переамидирования.

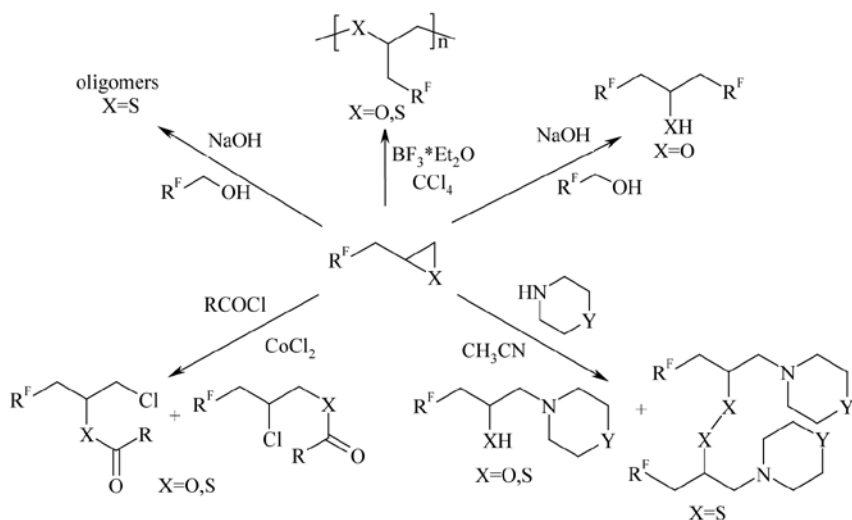
Таким образом, обнаруженное двухстадийное, но протекающее на одном катализаторе и в одном реакционном объеме взаимодействие можно рассматривать, как «восстановительное амидирование» карбонитрилов. Полученные в результате реакции ацильные производные аминов могут легко быть превращены в соответствующие амины гидролизом, и данный процесс после оптимизации может быть использован, как метод селективного гидрирования нитрилов в первичные амины.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ 1,2-ОКСИ- И ТИИРАНОВ ВО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ С РЕАГЕНТАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Налетько С.А., Горбунова Т.И., Запевалов А.Я., Салоутин В.И.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: naletko@ios.uran.ru

Изоэлектронные аналоги - окси- и тираны - являются перспективными синтонами для конструирования лекарственных препаратов, полупроводниковых материалов, антиоксидантов, компонентов лакокрасочных покрытий, аналогов природных соединений и др. Интерес к этим классам соединений связан с неоднозначными направлениями раскрытия их гетероциклического фрагмента под действием реагентов различной природы. Нами исследован ряд превращений фторсодержащих окси- и тиранов с нуклеофильными и электрофильными реагентами для сравнения полученных результатов с подобными превращениями нефторированных аналогов, широко представленных в литературе^{1,2}, и установлены сходства и различия.



Литература

1. Hodgson D.M. 1.04 - Oxiranes and Oxirenes: Fused-ring Derivatives. Comprehensive Heterocyclic Chemistry III. – Elsevier, 2008. – P. 235.
2. Warkentin J., Plažuk D. 1.05 – Thiiranes and Thiirenes: Monocyclic. Comprehensive Heterocyclic Chemistry III. – Elsevier, 2008. – P. 299.

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

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, 634050, Томск, проспект Ленина, 36, e-mail: 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 среде¹.

В данной 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 реакторе. Его преимущество по сравнению со стационарным способом облучения, главным образом, состоит в увеличении дозы вкачанной энергии².

Нами отмечено, что образцы гуминовых кислот, выделенные из различных образцов торфа, имеют свои характерные особенности спектров поглощения и флуоресценции, что обусловлено их строением. Так же 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.

Литература

1. Орлов Д.С. Почвоведение, **9**, 1998, 1049–1057
2. Вершинин Н.О., Соколова И.В., Чайковская О.Н. Журн. прикл. спектр., **80**, 2013, 615—618

Данная работа частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 16-33-00789 мол_а.

Pd-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА ДЛЯ РЕАКЦИИ СУЗУКИ

Немыгина Н.А.,^{а,б} Никошвили Л.Ж.,^а Сульман Э.М.,^а Сульман М.Г.,^а Kiwi-Minsker L.^{б,в}

^аТверской государственный технический университет,
170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22, e-mail: sulman@online.tver.ru

^бТверской государственный университет, 170100, Тверь, Желябова, 33

^вEcole Polytechnique Fédérale de Lausanne, GGRC-ISIC-EPFL, CH-1015, Швейцария

Реакция кросс-сочетания Сузуки между арил галогенидами и арил-бороновыми кислотами – один из наиболее распространенных и эффективных методов синтеза биариллов, которые являются важными полупродуктами в синтезе фармацевтических препаратов, лигандов и полимеров.^{1,2}

В настоящее время наиболее перспективными катализаторами для кросс-сочетания Сузуки являются системы на основе палладиевых наночастиц или комплексов, стабилизированных полимерами.^{3,4} Однако, несмотря на успехи, достигнутые в некоторых случаях, общим недостатком всех существующих для этой реакции каталитических систем является потеря каталитической активности в результате вымывания палладия из катализатора.⁵

Представленный метод основан на использовании пористой матрицы сверхши- того полистирола (СПС) в качестве носителя для синтеза и стабилизации наночастиц палладия.

Катализаторы на основе СПС были синтезированы при варьировании содержания металла, типа СПС (нефункционализированный и содержащий амино-группы) и природы прекурсора (PdCl_2 , $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

Кинетические исследования были выполнены при варьировании природы основания, состава растворителя, соотношения субстрата и катализатора, температуры реакции, а также состава газовой фазы. Было показано, что палладиевые катализаторы на основе СПС являются перспективными (конверсия 4-броманизола выше 98% была достигнута в течение 1 часа), простыми в приготовлении, а также стабильными в течение четырех последовательных циклов реакции Сузуки.

Литература

1. Gujral S.S., Khatri S., Riyal P., Gahlot V. *Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences*, **2** (2012) 351.
2. Picquet M. *Platinum Metals Rev.*, **57** (2013) 272.
3. Bai L., Wang J.-X. *Adv. Synth. Catal.*, **350** (2008) 315.
4. Wang D., Astruc D. *Coord. Chem. Rev.*, **257** (2013) 2317.
5. Cantillo D., Kappe C.O. *ChemCatChem*, **6** (2014) 3286.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект: RFMEFI57414X0121, и Российского научного фонда, грант 15-19-20023.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ЭНАНТИОМЕРНО ОБОГАЩЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА - (S)-ХИНАЗОЛИНАПа

Немытов А.И.,^а Утепова И.А.,^{а,б} Чупахин О.Н.^{а,б}

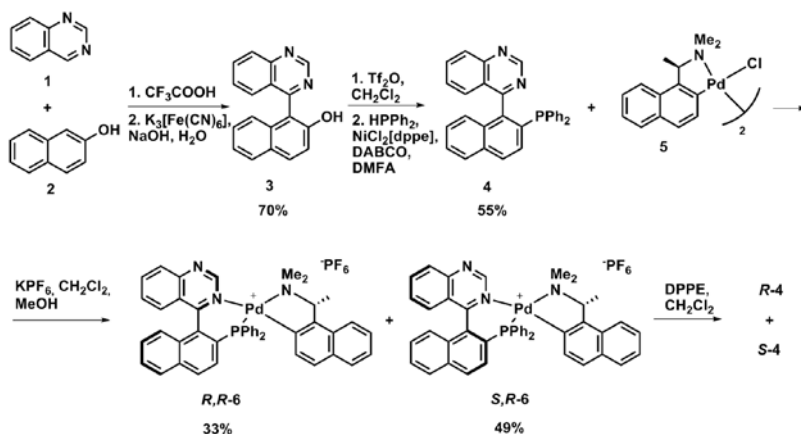
^аУральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: a.i.nemytov@urfu.ru

^бИнститут органического синтеза УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22

(S)-ХИНАЗОЛИНАП и его аналоги – широко известные лиганды в реакциях асимметрического борирувания ненасыщенных эфиров, гидроборирования олефинов и аллильного алкилирования.

Ранее для получения соединения **3** применялось C-C сочетание хлорхиназолина с 2-нафтолом в присутствии кислот Льюиса или кросс-сочетание 2-метокси-1-нафтилборной кислоты с галогенпроизводными хиназолина, катализируемое палладием.

Нами установлено, что синтез производного **3** легко осуществляется прямым окислительным сочетанием хиназолина с нафтолом в отсутствие катализаторов. Дальнейшее ацилирование и фосфинирование **3** приводит к получению соединения **4**. Разделение атропизомерного *P,N*-лиганда основано на «классическом» способе расщепления рацематов при образовании диастереомерных палладиевых солей **6**.



Литература

- Connolly D.J., Lacey P.M., McCarthy M., Saunders C.P., Carroll A.-M., Goddard R., Guiry P.J. *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 6572.
- Fleming W.J., Müller-Bunz H., Lillo V., Fernández E., Guiry P.J. *Org. Biomol. Chem.*, 2009, **7**, 2520.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 14-13-01177, РФФИ, проект 16-03-00958.

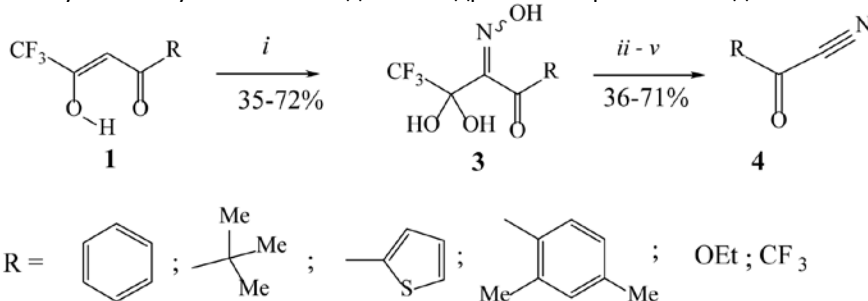
НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ КАРБОНИЛНИТРИЛОВ

Немытова Н.А., Бажин Д.Н., Кудякова Ю.С., Бургарт Я.В., Салоутин В.И.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уро РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: inadequate678@gmail.com

Ацилнитрилы являются удобными реагентами для модификации широкого круга ациклических и гетероциклических соединений, однако их использование в органическом синтезе ограничивается их труднодоступностью.

Нами разработан удобный подход к получению карбонилнитрилов **4** с различными заместителями при карбонильной группе в результате детрифторацетилирования 3-гидроксиимино-2,2-дигидрокси-1,1,1-трифторбутан-4-онов **3** под действием кислотных агентов в мягких условиях. Сами 3-гидроксиимино-2,2-дигидрокси-1,1,1-трифторбутан-4-оны **3** синтезированы нитрозированием трифторметилсодержащих 1,3-дикарбонильных соединений **1**. Найдено, что замена соляной и уксусной кислот, традиционно используемых для выделения продуктов нитрозирования, на лимонную кислоту позволяет выделить гидраты **3** с хорошим выходом.



i: acid (2 eq), NaNO₂ (1.2 eq), H₂O;

acid: CH₃CO₂H, HCl, citric acid

ii: CF₃CO₂H, *iii*: CH₃CO₂H, *iv*: (CH₃CO)₂O, *v*: PTSA

Структура полученных соединений **3**, **4** подтверждена спектроскопией ЯМР ¹H, ¹⁹F, ¹³C, а также ГЖХ-масс-спектропией.

Работа выполнена при финансовой поддержке президиума Уральского отделения РАН, программа 15-21-3-7, и гранта Президента РФ для поддержки научных школ, проект НШ-8922.2016.3.

РАМАНОВСКАЯ И ИК СПЕКТРОСКОПИЯ СТЕКОЛ LiF-ZnSO_4 Непомилуев А.М.,^а Резницких О.Г.^б

^аУральский научно-исследовательский институт метрологии,
620000, Екатеринбург, Красноармейская, 4, e-mail: пероап@mail.ru

^бИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620990, Екатеринбург, Академическая, 20

Фторсульфатные стёкла являются малоизученной группой стёкол, которые получают из такого специфического класса ионных жидкостей как солевые расплавы. Их исследование представляет как научный, так и практический интерес. Как правило, ионные стёкла имеют достаточно высокую проводимость и могут найти применение в различных электрохимических устройствах. Ранее были исследованы стеклообразование и некоторые свойства стёкол MeF-ZnSO_4 ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}$)^{1,2}. Целью данной работы было изучение структурных особенностей стёкол $(100-x)\text{LiF-xZnSO}_4$ ($x=30,35,40, 45,50,55,60$ мол.%) методом колебательной спектроскопии. Образцы стёкол синтезировали из безводных LiF и ZnSO_4 в соответствии с ранее описанной методикой². ИК-Фурье и КР спектры стёкол регистрировали в диапазонах частот $370\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ (спектрометр Spectrum One, Perkin Elmer, США) и $100\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ (Рамановский микроскоп-спектрометр U1000, Renishaw, Англия) соответственно.

Для "свободного" аниона SO_4^{2-} частоты фундаментальных колебаний ν_1 (A_1), ν_2 (E), ν_3 (F_2), ν_4 (F_2) составляют 983, 450, 1105 и 611 см^{-1} из которых в спектрах КР активны все четыре колебания³, а в ИК спектрах только ν_3 и ν_4 . В ИК спектрах исследованных стёкол имеются полосы поглощения $992\text{--}1011$, $403\text{--}471$, $1028\text{--}1270$, $602\text{--}693\text{ см}^{-1}$, а также полоса $1624\text{--}1655\text{ см}^{-1}$ обусловленная деформационными колебаниями присутствующей в стёклах воды. В спектрах КР имеются четыре группы максимумов: $423\text{--}496$, $620\text{--}667$, $993\text{--}1041$, $1072\text{--}1192\text{ см}^{-1}$. Активизация в ИК спектрах стёкол колебаний ν_1, ν_2 и расщепление колебаний $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ в ИК и КР спектрах является результатом деформации ортогрупп SO_4^{2-} и понижением их симметрии с T_d до C_{2v} . Положение и интенсивность полос в колебательных спектрах стёкол зависят от состава и отражают изменения, происходящие в их структуре. В работе изучено структурное состояние ортогрупп SO_4^{2-} и характер их взаимодействия с анионами F^- , а также катионами Li^+ и Zn^{2+} .

Литература

1. Непомилуев А.М., Рыжаков С.А., Бамбуров В.Г. *Физика и химия стекла*, 2003, **29**, 122.
2. Непомилуев А.М., Резницких О.Г. *Физика и химия стекла*, 2005, **31**, 128.
3. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. –N.J.: Wiley, 2009. – 827p.

ВЛИЯНИЕ РАДИУСА КАТИОНОВ, ФОРМИРУЮЩИХ ПОДРЕШЁТКУ (М) НА СТАБИЛЬНОСТЬ СЛОИСТЫХ ФАЗ AMO_2

Нестеров А.А., Клёнушкин А.А., Медведев Б.С., Анисимова И.И.

*Южный федеральный университет, химический факультет,
344090, Ростов-на-Дону, Зорге, 7, e-mail: klen1964@rambler.ru*

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы, содержащие в качестве материалов положительного электрода оксидные фазы с общей формулой AMO_2 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$), находят широкое применение в различных областях техники. В современных аккумуляторах в большинстве случаев в качестве катодных материалов применяются слоистый гексагональный LiCoO_2 , а также изоструктурные твёрдые растворы на его основе, такие как $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{\frac{1}{2}}\text{Co}_{\frac{1}{2}}\text{Ni}_{\frac{1}{2}}\text{O}_2$ и множество других¹.

Слоистая структура AMO_2 представляет собой чередующиеся слои октаэдров MO_6 , соединённых между собой рёбрами, благодаря чему обеспечивается высокая электронная проводимость; между указанными слоями в октаэдрической координации располагаются атомы щелочного металла, образующие плоскость, по которой возможна их миграция¹.

Однако, в отличие от структуры перовскита AMO_3 , в данных соединениях область существования слоистой структуры в зависимости от радиуса катиона М (или толеранс-фактор) не установлен. Данный факт может быть объяснён тем, что из-за наличия жёсткого остова MO_2 возможна замена катионов А на любой другой без фазовых превращений, например, замена Na на Li в NaFeO_2 в расплаве LiNO_3 ¹. Следовательно, могут быть получены структуры, которые с данными катионами невозможно синтезировать прямым методом, например, твердофазным. Но для случая твёрдых растворов данный метод в литературе практически не описан. Представляло интерес установить пределы радиусов катионов М в AMO_2 , при которых образуется слоистая структура.

При анализе зависимости пространственных групп структур AMO_2 от радиусов катионов М, взятых по Шеннону², установлено, что с их увеличением наблюдается переход от слоистой структуры (R-3m) к другим структурам. Интервалы радиусов М ($\pm 0,5\%$), при которых может существовать слоистая структура в случаях LiMO_2 и NaMO_2 составляет от 0,675 Å до 0,755 Å и от 0,675 Å до 1,03 Å соответственно.

Литература

1. Franco A.A Rechargeable Lithium Batteries. – Cambridge.: Woodhead Publishing, 2015. – 412p.
2. Shannon R.D. *Acta Cryst.*, 1976, **A32**, 751.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ МАРКЕРОВ

Нехорошев В.П.,^а Нехорошев С.В.,^б Нехорошева А.В.,^б Тарасова О.И.^а

^а*Сургутский государственный университет, 628412, Сургут, Ленина, 1, e-mail: nvp.attact@mail.ru*

^б*Югорский государственный университет, 628012, Ханты-Мансийск, Чехова, 16*

Целью настоящей работы является получение новых химических маркеров для скрытой маркировки веществ, материалов и изделий.

Разработаны новые способы получения химических маркеров на основе смесей индивидуальных фталеинов, которые обладают высокой конспиративностью применения, хорошей переносимостью на контактеров, повышенной сохранностью маркера на маркируемых объектах и надежной идентификацией фталеинов при экспертном исследовании. Установлено, что синтезированная смесь трех гомологов фталеинов содержит неизвестный ранее фталеин с несимметричными фенольными заместителями – о-крезолфенолфталеин, или 3-(3'-метил-4'-гидроксифенил)-3-(4''-гидроксифенил)-фталид, что уменьшает вероятность фальсификации макера. Квантово-химическими расчетами реакции синтеза о-крезолфенолфталеина обоснован трехстадийный механизм реакции.

Новой группой химических маркеров являются многокомпонентные смеси углеводородов. К этой группе относятся нефтепродукты, т.к. химический состав для любого нефтепродукта является своеобразным «отпечатком пальца» и, в достаточной степени, описывается его хроматографическими характеристиками. Для повышения индивидуальности и надёжности обнаружения углеводородных химических маркеров был разработан способ «нарушения» распределения углеводородов в нефтепродукте. В результате исследований были предложены химические маркеры с атипичным углеводородным составом, которые нашли применение для маркировки запрещенных, опасных и ценных веществ (наркотики, взрывчатые вещества, автомобильные бензины). Такие маркеры обладают целым рядом новых свойств: многовариантностью и устойчивостью состава, конспиративностью, низкой себестоимостью при изготовлении и очень высокой стоимостью при копировании.

Разработанные маркеры рекомендованы к применению в подразделениях ФСКН России.

СИНТЕЗ ПОЛИХИНОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАМЕЩЕННЫХ ХИНОНОВ

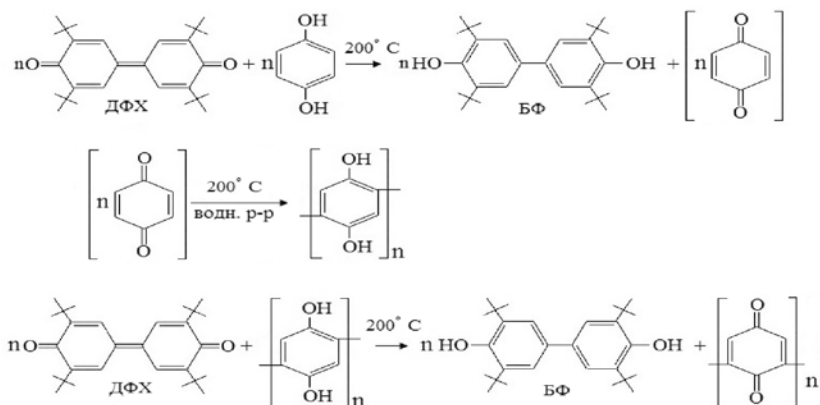
Нигматуллин Т.Ф.,^а Мукменева Н.А.,^а Ахмадуллин Р.М.^б

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, К. Маркса, 68, e-mail: timurhadidchemist@gmail.com

^бНТЦ AhmadullinS, 420029, Казань, Сибирский тракт, 34-10,
e-mail: ahmadullins@gmail.com

Особое внимание в последнее время приобретают работы, посвященные синтезу и изучению редокс-активных полимеров таких, как полихиноны и полигидрохиноны, которые могут быть использованы в качестве органических полупроводников, основой катализаторов ряда химических реакций, а также в качестве ингибиторов окисления [1].

В работе предложен неизвестный ранее подход для синтеза полихинонов, в частности: окисление двухатомных фенолов с использованием 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дифенохинона (ДФХ) и 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутилстильбенхинона [2, 3] по схеме:



Образующиеся продукты полимеризации представляют собой порошки черного цвета, нерастворимые в воде, толуоле, ацетоне и феноле, хорошо растворимые в ДМФА, ДМСО, в растворах щелочей и кислот.

Литература

1. Ed. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 2 / Nalwa, H. S. // John Wiley: New York, 1997, 888 p.
2. Effect of the type of lewis acid on the structure, properties and yield of polycondensation products of p-benzoquinone / A.A. Berlin, A.V. Ragimov, S. I. Sadykh-Zade, T. A. Gadzhieva and B. M. Takhmazov // Vysokomol. Soyed., A17: No. 1, 1975, pp. 111-117.
3. Multienzymic synthesis of poly(hydroquinone) for use as a redox polymer / Wang P., Martin B.D., Parida S., Rethwisch D.G., Dordick J.S. // J. Am. Chem. Soc., 117(51), 1995, pp. 12885-12886.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЯМОГО ПУТИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ CH_4 ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА С АКТИВИРОВАННЫМИ СВЯЗЯМИ C-H В МЕТАНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ Au(III)

Никитенко Н.Г., Шестаков А.Ф.

*Институт проблем химической физики РАН,
142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1, e-mail: ng_nikitenko@mail.ru*

Многие комплексы переходных металлов способны катализировать функционализацию C-H-связей алканов в мягких условиях. Считается, что эти каталитические системы работают в два основных этапа, которые включают активацию C-H-связи при координации алкана с металлическим центром катализатора с последующим разрывом связи C-H путем электрофильного замещения или окислительного присоединения. Таким образом, функционализация алифатической связи C-H протекает через образование алкильных комплексов металла. В последние годы гомогенное окисление насыщенных C-H-связей, катализируемое соединениями Au, открывает новые возможности в области органического синтеза и зеленой химии¹, которые являются очень перспективными.

Мы проанализировали альтернативный новый механизм функционализации метана, который ранее не был рассмотрен. Это прямая реакция метанового комплекса Au(III) с окислителем (пероксидом водорода), приводящая к гидроксилированию связи C-H без образования промежуточного метильной комплекса. Мы исследовали энергетический профиль реакций нейтрального ($[\text{AuCl}_3(\text{CH}_4)]$) и катионных ($[\text{AuCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_4)]$, $[\text{AuCl}(\text{асас})(\text{CH}_4)]$) комплексов с H_2O_2 . Конечными продуктами являются CH_3OH и H_2O . Оптимизация геометрии и расчет энергии с учетом поправок на нулевые колебания проводились методом функционала плотности PBE с использованием расширенного базисного набора для псевдопотенциала SBK. Расчеты проведены в программе "Природа" с использованием вычислительных возможностей Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

Все изученные реакции являются термодинамически выгодными. Самый высокий рассчитанный активационный барьер (33 ккал/моль) реализуется для нейтральной системы. Для катионных систем барьеры имеют умеренную величину порядка 15-20 ккал/моль.

Литература

1. Xie J., Pan C.D., Abdukader A., Zhu C.J. Chem. Soc. Rev. 2014. **43**. 15. 5245.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-29-10794.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ВаО В БАРИЙСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Николаева Е.В.,^{а,б} Бове А.Л.,^{а,б} Корзун И.В.^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620990, Екатеринбург, Академическая, 20, e-mail: e.nikolaeva@ihte.uran.ru

^бУральский Федеральный Университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 28

Известно, что растворимость оксидов в хлоридных расплавах зависит от таких факторов, как температура и состав расплава-растворителя. Спектральные данные показывают существование в таких расплавах оксидно-хлоридных комплексов¹.

В работе измерены температуры ликвидуса оксидно-солевых композиций ВаО–ВаСl₂–МСl, где М – щелочной металл. На основании полученных данных определена растворимость (S) оксида бария в изучаемых расплавах.

Политермы растворимости ВаО приведены на рис.1 для растворителей ВаСl₂–МСl с одинаковой концентрацией хлорида бария. Видно, что замена хлорида калия на хлорид натрия несколько понижает растворимость оксида бария.

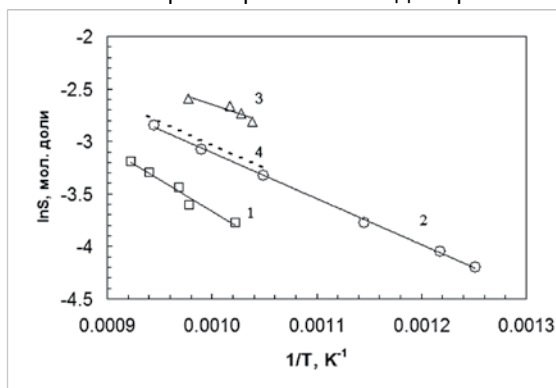


Рисунок 1. Температурная зависимость растворимости оксида бария в расплавах 0.27ВаСl₂–0.73NaCl – (1); 0.27ВаСl₂–0.36NaCl–0.37KCl – (2); 0.27ВаСl₂–0.73NaCl – (3); литературные данные² – (4).

Очевидно, уменьшение радиуса катиона щелочного металла, находящегося во второй координационной сфере, приводит к понижению прочности образующихся при растворении ВаО оксидно-хлоридных комплексных ионов.

Литература

1. Nikolaeva E.V., Zakiryanova I.D., Korzun I.V., Bovet A.L., Antonov B.D. Z. Naturforsch., 2015, 70, 5, 325.
2. Солодкова М.В., Журавлев В.И., Волкович А.В., Ермаков Д.С. Расплавы, 2002, 4, 69.

КОМПЛЕКСЫ P,N-СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОФАНОВ С ХЛОРИДОМ ЗОЛОТА (I).

Николаева Ю.А., Балужева А.С., Криволапов Д.Б., Мусина Э.И.,
Карасик А.А., Синяшин О.Г.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,
420088, Казань, акад. Арбузова, 8, e-mail: nikolaeva@iopc.ru*

Аминометилфосфиновые комплексы d^{10} переходных металлов демонстрируют многообещающие люминесцентные свойства,^{1,2} поэтому были получены комплексы золота (I) с P,N-содержащими макроциклами **1-3**, имеющими по два 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановых фрагмента. 28-Членные макроциклы **1** и **2**, а также 36-членный макроцикл **3** выступают в качестве P-лигандов, давая тетраядерные комплексы золота (I) **4, 5**, и **6** соответственно (схема 1). Согласно данным РСА для комплекса **4**, гетероциклические фрагменты лигандов меняют свою конформацию с «кресло-кресло» на «твист-кресло» в результате образования комплекса.

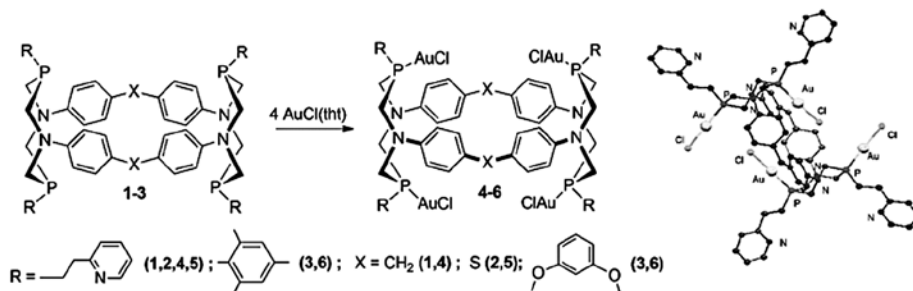


Схема 1. Синтез комплексов золота (I) с P,N-содержащими циклофанами.

Тетраядерные комплексы **4, 5** с пиридилэтильными заместителями при атомах фосфора проявляют эмиссию в жёлто-зелёной области в твёрдом состоянии (λ_{max} 516 нм (**5**)) и могут рассматриваться в качестве перспективной основы для создания люминесцентных материалов.

Литература

1. Karasik A.A., Musina E.I., Strel'nik I.D. et al. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and Relat. Elem.*, **2015**, 190, 729.
2. Strel'nik I.D., Grachova E.V., Musina E.I. et al. // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Казань, 6-10 октября 2014. Тезисы докладов, С. 43.

Данная работа была поддержана РНФ, грант 15-13-30031.

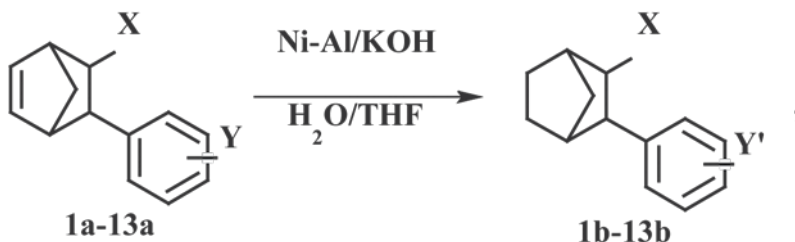
ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ ШВЕНКА-ПАПА В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТАНА

Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Навроцкий М.Б., Брунилин Р.В., Потаенкова Е.А.,
Волкова Э.В., Горохова В.В.

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград,
400005, Ленина, 28, e-mail: brunilin@vstu.ru

Функциональные производные бицикло[2.2.1]гептана находят применение в медицине, как активное начало различных лекарственных препаратов, а также представляют интерес как перспективные мономеры для поликонденсационных полимеров. Это стимулирует поиск и разработку эффективных способов получения как новых, так и известных соединений этого ряда.

Нами были разработаны способы восстановления различных функциональных производных бицикло[2.2.1]гептана с использованием реакции Швенка-Папа на стадии гидрирования промежуточных соединений:



где 1a: X=COOH, Y=H; 2a: X=CONH₂, Y=H; 3a: X=NO₂, Y=H; 4a: X=NO₂, Y=3-NO₂; 5a: X=NO₂, Y=4-NO₂; 6a: X=CN, Y=3-NO₂; 7a: X=CN, Y=4-NO₂; 8a: X=CHNOH, Y=3-NO₂; 9a: X=CHNOH, Y=4-NO₂; 10a: X=C₂H₂NO₂, Y=3-NO₂; 11a: X=C₂H₂NO₂, Y=4-NO₂; 12a: X=C₂H₂CN, Y=3-NO₂; 13a: X=C₂H₂CN, Y=4-NO₂; 1b: X=COOH, Y=H; 2b: X=CONH₂, Y=H; 3b: X=NH₂, Y=H; 4b: X=NH₂, Y=3-NH₂; 5b: X=NH₂, Y=4-NH₂; 6b: X=CH₂NH₂, Y=3-NH₂; 7b: X=CH₂NH₂, Y=4-NH₂; 8b: X=CH₂NH₂, Y=3-NH₂; 9b: X=CH₂NH₂, Y=4-NH₂; 10b: X=C₂H₄NH₂, Y=3-NH₂; 11b: X=C₂H₄NH₂, Y=4-NH₂; 12b: X=C₃H₆NH₂, Y=3-NH₂; 13b: X=C₃H₄NH₂, Y=4-NH₂.

В ходе работы определены условия, позволяющие проводить одностадийное восстановление кратных связей бициклического фрагмента и боковых алкильных заместителей, а также нитро- циано- и оксимных групп. В то же время, установлено, что карбоксильные и амидные группы не восстанавливаются в данных условиях.

Строение промежуточных и целевых соединений подтверждено методами ЯМР- и масс-спектрологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания, проект №2896 и с использованием оборудования ЦКП ФХМИ ФГБОУ ВО ВолгГТУ.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ

Новиков А.Н.,^а Рассохина Л.Ю.,^а Василёв В.А.,^б Соловьёв С.Н.^б

^аНовомосковский институт (филиал)

*Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева,
301665, Новомосковск, Дружбы, 8, e-mail: anngic@yandex.ru*

*^бРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9*

Данная работа продолжает серию исследований растворов электролитов в апротонном диполярном растворителе N-метилпирролидоне (МП). Практическое применение обычно находят многокомпонентные системы, поэтому их исследование представляет особый интерес.

В настоящей работе экспериментально исследованы теплоемкость C_p и объемные свойства V трехкомпонентных систем NaI-KI-МП , NaI-RbI-МП , KI-RbI-МП , $\text{KI-BaI}_2\text{-МП}$, образованных близкими по природе электролитами. Измерения выполнены с высокой точностью на прецизионных калориметрических и денсиметрических установках. Для объяснения характера изменения теплоемкости и объема трехкомпонентных растворов электролитов в МП при смешении изомолярных бинарных растворов были рассчитаны коэффициенты аддитивности δ_c и δ_v . Основным видом взаимодействий в таких системах, на наш взгляд, являются перераспределение молекул растворителя между катионами и процессы ионной ассоциации. Наиболее значительные отклонения свойств от аддитивности наблюдаются для растворов, содержащих иодид натрия. Анализ величин δ_c и δ_v позволяет отметить некоторые закономерности их изменения в зависимости от общей молярной концентрации электролита. Величины $\delta_c < 0$ и $\delta_v > 0$, что соответствует уменьшению C_p и увеличению V при смешении. Такой характер зависимости может быть обусловлен преобладанием процессов ионного взаимодействия. Их протеканию способствуют как более низкое, по сравнению с водой, значение диэлектрической проницаемости апротонных диполярных растворителей, так и меньшая сольватация анионов в таких растворителях, приводящие к значительной ассоциации ионов уже при малых концентрациях. Поэтому процессы ионного взаимодействия, приводящие к разрушению сольватных оболочек ионов, частичной или полной десольватации, вызывают уменьшение теплоемкости системы. Освобождение молекул МП из сольватов, также сопровождается уменьшением эффекта электрострикции и в результате приводит к увеличению объема.

СИНТЕЗ 1,3,6,8-ТЕТРААЗАПИРЕНОВ РЕАКЦИЕЙ 1,4,5,8-АМИНОНАФТАЛИНА С АЛИФАТИЧЕСКИМИ НИТРОСОЕДИНЕНИЯМИ

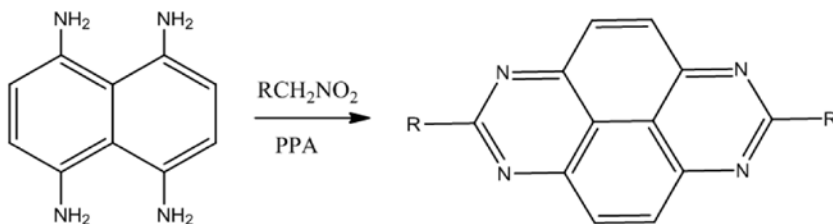
Овчаров Д.С., Аксенов Н.А., Смирнов А.Н., Аксенова И.В., Аксенов А.В.

Северо-Кавказский федеральный университет, 355009, Ставрополь, Пушкина, 1а,
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 феноленам и азафеноленам.

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.

ВНЕДРЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В СОЧЕТАНИИ С RNCS ИЛИ КАРБОДИИМИДОМ ПО СВЯЗЯМ M-OR ОКСОМЕТОКСИДА РЕНИЯ

Овчинникова Н.А.,^а Дробот Д.В.,^б Еременко И.Л.,^а Проскурина В.А.,^б Паршаков А.С.,^а
Минаева Н.А.,^а Александров Г.Г.,^а Киракосян Г.А.,^а Якушев И.А.,^а Эллерт О.Г.,^а
Минин В.В.^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: talan44@mail.ru

^бМосковский технологический университет,
119571, Москва, проспект Вернадского, 86

Установлено, что внедрение диоксида углерода и фенилизоцианата в $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ при 4ч нагревании реакционной смеси протекает нацело, приводит к образованию продукта гетеромолекулярного внедрения по связи $\text{Re}-\text{O}(\text{R})$ фенилизоцианата и диоксида углерода (2:1).

При замене PhNCS на PhNCO реакция обратима и внедрение не происходит даже при длительном нагревании, что контрастирует с реакционным поведением аналогов, содержащих этильный радикал, для которых внедрение реализуется в обоих случаях.

Обнаружено, что взаимодействие оксометоксида рения с диоксидом углерода и N,N^1 -дигексилкарбодиимидом в среде дихлорэтана не требует нагревания реакционной смеси.

Это, очевидно, связано с тем, что на первой стадии реакции происходит внедрение молекул карбодиимида, а диоксид углерода легко присоединяется по уже образовавшейся связи $\text{M}-\text{N}$.

Нагревание реакционной смеси в течение 3-х или 5-ти часов приводит к увеличению числа связей $\text{Re}-\text{O}(\text{R})$, по которым происходит внедрение комбинированных лигандов, в результате чего образуются продукты гетеромолекулярного внедрения составов:

$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12-x}\{\text{OC}(\text{O})[\text{N}(\text{Hex})\text{C}=\text{N}(\text{Hex})]_2\text{OMe}\}_x$, где для $T_{\text{комн}}: x=1$,
а для $t_{\text{кип}}=3 \text{ ч.}; x=3$, а при $t_{\text{кип}}=5 \text{ ч.}; x=6$.

Интересно отметить, что проведенные исследования позволили впервые осуществить конденсацию диоксида углерода и гетерокумуленов на основе их совместного внедрения по связям $\text{Re}-\text{O}(\text{R})$, что является первым примером реакции такого рода для производных переходных металлов VII группы.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проект 15-03-008685.

НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ВОДОРАСТВОРИМОГО ПРОИЗВОДНОГО КЛАСТЕРНОГО АНИОНА БОРА 1,2-[B₁₂H₁₀(OH)₂]²⁻ С ЭКЗОПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ РЕАКЦИОННЫМИ ЦЕНТРАМИ В-ОН

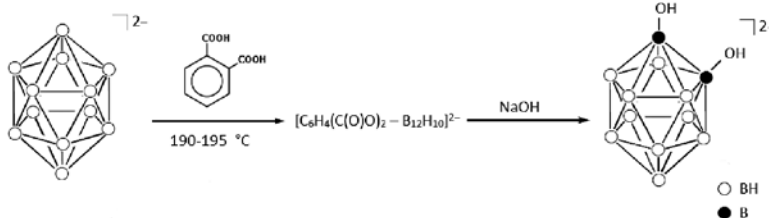
Огарков А.И.^а, Сухоруков Г.А.^а, Чернявский А.С.^а, Сахаров С.Г.^{а,б}, Солнцев К.А.^а

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119334, Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: imet@imet.ac.ru

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Первый этап разработки БНЗТ-препаратов на основе полиэдрического аниона бора [B₁₂H₁₂]²⁻ состоит во введении в *клозо*-додекаборатную систему первичного заместителя (реакционного центра), который впоследствии может быть модифицирован. В настоящем исследовании предложен эффективный метод синтеза производного *клозо*-додекаборатного аниона с гидроксильной группой в качестве первичного заместителя.

Разработан оригинальный метод синтеза водорастворимого производного кластерного аниона бора 1,2-[B₁₂H₁₀(OH)₂]²⁻ посредством щелочного гидролиза продукта взаимодействия бис(тетрабутиламмония) додекагидро-*клозо*-додекаборат (2-) с расплавом бензол-1,2-дикарбоновой кислоты при температуре 190-195 °С в атмосфере сухого аргона. В рассматриваемых условиях реакции бензол-1,2-дикарбоновая кислота выступает в роли как реагента, так и растворителя. Синтез проводили с использованием тетрабутиламмониевой соли, которая в достаточной степени растворима в бензол-1,2-дикарбоновой кислоте. Установлено, что нуклеофильная атака борного остова молекулой бензол-1,2-дикарбоновой кислоты осуществляется практически одновременно по двум позициям с образованием лишь дигидроксопроизводного. Атака субстрата более чем одной молекулой бензол-1,2-дикарбоновой кислоты ограничена температурой плавления (с разложением) самой кислоты. Показано, что региоселективность в рассматриваемых условиях синтеза определяется геометрией используемого реагента – бензол-1,2-дикарбоновой кислоты:



Продукт был идентифицирован с помощью элементного анализа, ИК- и ¹¹B ЯМР-спектроскопии.

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОГО ЭФФЕКТА ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В КЛАСТЕРНОМ АНИОНЕ $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

Огарков А.И.,^а Сухоруков Г.А.,^а Чернявский А.С.,^а Сахаров С.Г.,^{а,б} Солнцев К.А.^а

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, РАН,
119334, Москва, Ленинский проспект, 49, e-mail: imet@imet.ac.ru

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Изучены реакции следующих монозамещенных производных додекагидро-клозо-додекаборат (2–) аниона:

- $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$, $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$, $[B_{12}H_{11}OC(O)CH_3]^{2-}$ и $[B_{12}H_{11}SCN]^{2-}$ с уксусной кислотой в присутствии кислорода и влаги воздуха. Разработан одностадийный метод введения гидроксильной группы в монозамещенные производные аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ без образования ацетоксопроизводных.

- $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$, $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$, $[B_{12}H_{11}OC(O)CH_3]^{2-}$ и $[B_{12}H_{11}SCN]^{2-}$ с муравьиной кислотой в инертной атмосфере.

- $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$, $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$, $[B_{12}H_{11}OC(O)CH_3]^{2-}$ и $[B_{12}H_{11}SCN]^{2-}$ с диметилсульфоксидом в присутствии уксусного ангидрида в инертной атмосфере.

- $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$, $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ и $[B_{12}H_{11}OC(O)CH_3]^{2-}$ с раствором дитиоциана в дихлорметане в инертной атмосфере.

Установлено, что в рассматриваемых реакциях заместители оказывают электроноакцепторное действие и уменьшают реакционную способность монозамещенных анионов по сравнению с $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

Показано, что рассматриваемые реакции носят региоселективный характер. Заместители $-I$, $-OH$, $-OC(O)CH_3$ и $-SCN$ по отношению к вводимым OH , $OC(O)H$ и $S(CH_3)_2$ группам, а также $-OH$, $-OC(O)CH_3$ по отношению к вводимой SCN группе являются *meta*-ориентантами. В случае реакции тиоцинирования моноизодамещенного производного $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$ образуется *пара*-изомер $1,12-[B_{12}H_{10}I(SCN)]^{2-}$.

Установлено, что введение гидроксильной группы в монозамещенные производные аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ существенно повышает их растворимость в воде по сравнению с незамещенным анионом.

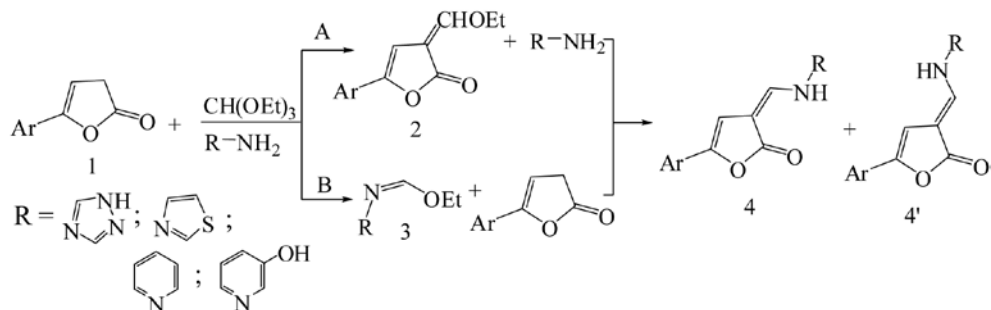
Данные по синтезу дизамещенных производных кластерного аниона бора $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и ориентационному влиянию заместителей могут быть использованы при создании БНЗТ-препаратов в случае ввода двух биологически активных заместителей в борный остов молекулы.

5-АРИЛ-3-((ГЕТАРИЛАМИНО)МЕТИЛЕН)ФУРАН-2(3Н)-ОНЫ: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

Осипов А.К., Аниськов А.А., Егорова А.Ю.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, 83, e-mail: osiposania@yandex.ru

Ранее для конструирования фуропиримидиновых структур была изучена трехкомпонентная конденсация 5-арилфуран-2(3Н)-онов с ортоэфиром и различными азотсодержащими нуклеофильными агентами^{1,2} (гуанидином, замещенными гуанидинами, анилинами). Впервые разработаны условия и проведена аналогичная конденсация 5-арилфуран-2(3Н)-онов с ортоэфиром и аминами гетероциклических рядов. Дополнительной возможной гетероциклизации при использовании указанных аминов не наблюдается.



На основе совокупности спектральных данных (спектров ИК, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , экспериментов ^1H ^1H COSY, $^1\text{H}^{13}\text{C}$ HMQC, $^1\text{H}^{13}\text{C}$ HMBC, NOESY) установлено, что продуктами реакций является смесь *Z*-, *E*- изомеров 5-арил-3-((гетариламино)метилден)фуран-2(3Н)-онов 4 и 4'. Показано, что соотношение конфигурационных изомеров 4 и 4' зависит от стерических особенностей, влияния гетероароматического фрагмента.

Литература

- Осипов А.К., Егорова А.Ю. Трехкомпонентная конденсация 3Н-фуран-2-онов с триэтилформиатом и гуанидином // Международный Конгресс - «KOST-2015». С. 247.
- Осипов А.К., Егорова А.Ю. Реакции 3Н-фуран-2-онов с триэтилформиатом и гуанидином // Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи – 2015. С. 202-203.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 16-03-00530.

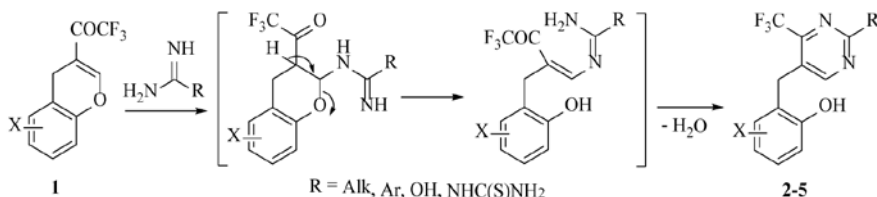
3-ТРИФТОРАЦЕТИЛХРОМЕНЫ – НОВЫЕ БИЛДИНГ-БЛОКИ ДЛЯ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОГО СИНТЕЗА *орто*-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Осипов Д.В., Попова Ю.В., Осянин В.А., Климошкин Ю.Н.

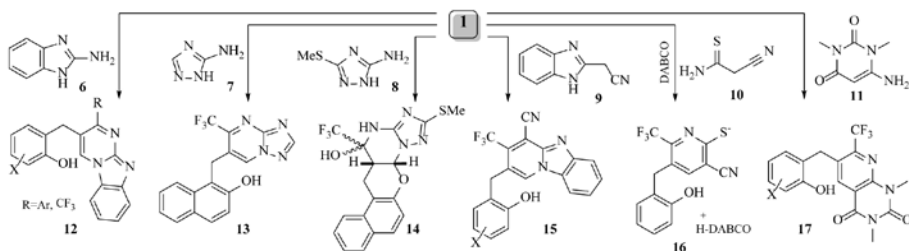
Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, Молодогвардейская, 244, e-mail: osipovdv25@mail.ru

Хорошо известно, что трифторметилзамещенные пиримидины и пиридины, а также их конденсированные производные используются как фармацевтические препараты и агрохимикаты. 3-Ацилхромены могут выступать в качестве исходных соединений в синтезе целого ряда гетероциклических систем благодаря наличию в их составе двух электрофильных центров (атом С-2 хроменовой системы и карбонильный атом углерода).

Было показано, что обработка 3-трифторацетилхроменов **1** амидинами и амидинотиокарбамидом в роли 1,3-*N,N*-бинуклеофилов приводит к образованию производных пиримидина **2-5**.



Были изучены рециклизации хроменов **1** под действием различных аминоксолов **6-8** и некоторых С,N-бинуклеофилов (2-цианометилбензимидазола **9**, циантиоацетамида **10**, 1,3-диметил-6-аминоурацила **11**). В результате, с выходами 25–82% была синтезирована серия пиридинов, пиримидинов и их гетероконденсированных аналогов **12-17**.



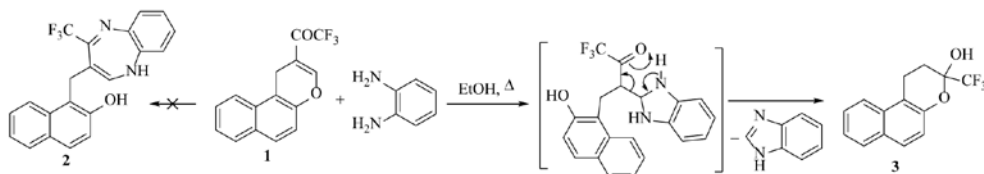
Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте РФ, программа господдержки молодых российских ученых, грант МД-5833.2016.3.

РЕЦИКЛИЗАЦИЯ 2-ТРИФТОРАЦЕТИЛ-1Н-БЕНЗО[*f*]ХРОМЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕКОТОРЫХ N- И С-НУКЛЕОФИЛОВ

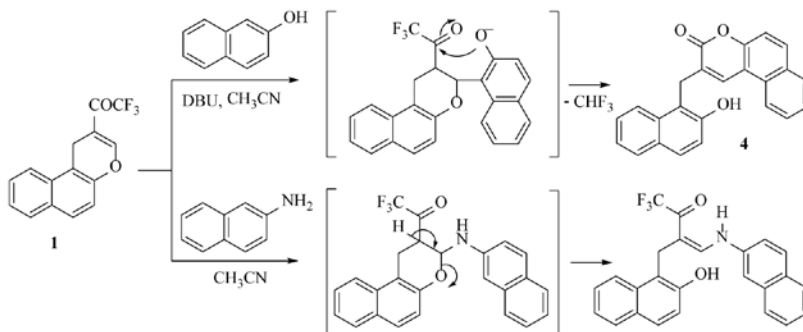
Осянин В.А., Попова Ю.В., Осипов Д.В., Климочкин Ю.Н.

*Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, Молодогвардейская, 244, e-mail: osipovdv25@mail.ru*

Введение трифторацетильной группы во второе положение 1Н-бензо[*f*]хроменов приводит к увеличению их реакционной способности по отношению к нуклеофильным реагентам и открывает широкие синтетические возможности для этой гетероциклической системы. Во время наших исследований химических свойств электронодефицитных 4Н-хроменов мы обнаружили, что хромен **1** реагирует с 1,3-*N*,*C*- и 1,3-*N,N*-бинуклеофилами с образованием соответствующих трифторметилзамещенных производных пиридинов и пиримидинов. Однако взаимодействие *o*-фенилендиамин с хроменом **1** не позволяет получить соответствующее производное диазепина **2**, а приводит к 3-(трифторметил)-2,3-дигидро-1Н-бензо[*f*]хромен-3-олу **3** и бензимидазолу.



В случае 2-нафтола, в отличие от 2-нафтиламина, реакция с хроменом **1** протекает по атому углерода с образованием бензокумарина **4** в результате внутримолекулярного галоформного расщепления.



Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте РФ, программа господдержки молодых российских ученых, грант МД-5833.2016.3.

ЦЕНТРОИДЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ КАК ФИЗИЧЕСКАЯ ОСНОВА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ В ХИМИИ

Офицеров Е.Н., Кирпичёнок М.А.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9, e-mail: ofitser@mail.ru*

Центроиды распределения плотности в пространстве или времени какой-либо величины широко используются в науке и технике, в отличие от химии, хотя в молекулярной кристаллографии применяются, например: "centroid electron density"¹, "the centroid of the valence electron density"², "the centroid of the electron density"³.

Введение понятия центроида электронной плотности (CED) и его использование позволяет в химии решить, как показано в докладе, несколько фундаментальных проблем, например, индукции по связям как передачи влияния атома, сути эффективных зарядов атомов, дипольных моментов связей и т.д., и построить **подход** к описанию деталей как геометрического и электронного строения молекул, так и взаимного влияния атомов в молекуле как следствие взаимодействия CED.

Основа подхода - электростатическая модель, базирующаяся на выделении в молекуле локальных электронных плотностей (LED), характеризующихся CED, и точечных положительных зарядов (PPC), координаты которых совпадают с координатами ядер атомов. В модели используется разделение общей ED на изотропную часть, включённую в понятие PPC и анизотропную часть, относящуюся к LED химических связей и не-поделённых электронных пар (LP).

Введено понятие о направлениях наиболее эффективного взаимодействия LED, выражаемых через CED и PPC друг с другом. Детально рассмотрены электростатические силы (ESF), действующие на LED и PPC в молекулярных фрагментах с центральными атомами C, Si или гетероатомом, несущим LP. С привлечением существующих экспериментальных и расчётных *ab initio* данных продемонстрированы возможности предлагаемой модели для интерпретации и предсказания геометрического строения органических молекул и взаимного влияния атомов в рамках теории химического строения органических соединений А.М.Бутлерова.

Литература

1. Carter Ch.W., Sweet R.M. *Macromolecular Crystallography*. Academic Press., 2003, 85.
2. Rahim Z., Barman N. *J. Bangladesh Ac. Sc.* 1984, 66.
3. Messerschmidt A. *X-Ray Crystallography of Biomacromolecules. Practical Guide*. -Weinheim.: Germany. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2007, -257p.

ПРОЧНОСТЬ КРИСТАЛЛА И ЗАТВЕРДЕВАНИЕ КАК СЛЕДСТВИЕ КВАНТОВОГО ВЫМОРАЖИВАНИЯ АТОМАРНЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ

Павлов В.В.,^а Потапов А.М.^{а,б}

^аУральский государственный горный университет,
620144, Екатеринбург, Куйбышева, 30, e-mail: pavlov405@rambler.ru

^бИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620139, Екатеринбург, Академическая, 20, e-mail: A.Potapov_50@mail.ru

Молекулярно-динамическое моделирование показало, что в традиционной модели вообще нет затвердевания и нет твердого тела [1]. При обычных взаимодействиях атомов и их классическом движении сохраняется дрейфовое безактивационное ($E_A < RT$) движение атомов и текучесть структуры вплоть до области около абсолютного нуля.

При реальном затвердевании атомарные процессы замедляются примерно на 20 порядков величины и больше при охлаждении от критической температуры $T_{кр.}$ до температуры $T_0 = T_m/2$, (T_m - температура плавления). Характерное время процессов τ (например, время релаксации структуры по Максвеллу), возрастает от периода колебания атома ($\sim 10^{-13}$ с) до года и выходит за пределы возможностей измерения. Вязкость возрастает примерно от 10^{-4} до 10^{16} Па·с, коэффициент диффузии убывает от 10^{-7} до 10^{-27} м²/с, и др. Ниже T_0 скорость атомарных процессов столь мала, что не поддается измерению.

На интервале полного затвердевания от $T_{кр.}$ до T_0 , где реальные процессы замедляются на 20 порядков величины, в модели атомарные процессы замедляются не более чем на 2 порядка, как и в газах. Моделировать еще более медленные процессы не позволяют уже технические возможности персональных компьютеров. Как в наших компьютерных экспериментах, так и в моделях других авторов не достигнуто “затвердевание” хотя бы до вязкости 10^0 Па·с, которая соответствует подсолнечному маслу.

Реальная жесткость структуры и затвердевание получаются в компьютерной модели, если учесть квантовое “вымораживание” атомарных степеней свободы. В кристаллах от 10% до 90% атомов “выморожены”, т.е. находятся на нулевом энергетическом уровне, имеют нулевую энергию. Если их считать неподвижными, в модели получают реальное затвердевание, реальная жесткость решетки.

Литература

1. Павлов В.В. О кризисе кинетической теории жидкости и затвердевания. Екатеринбург, изд-во УГГГУ, 1997, 394 с. // Материалы сайта Pavlovvalery.ru

ЖЕЛЕЗО В ВЫСШИХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Перфильев Ю.Д., Дедушенко С.К.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: dedushenko@mail.ru

Железо – один из самых распространенных элементов, имеющий ключевое значение как для развития человечества, так и для самой жизни. Способность железа находиться в высших степенях окисления, не найденных в природе, известна с XIX века. Однако до настоящего времени имеется много белых пятен в химии подобных веществ.

В Московском университете систематическое изучение железа в высших степенях окисления было начато в начале 80-х годов. За прошедшее время был получен ряд важных результатов. Исследования начались с изучения электрохимического растворения металлического железа в концентрированных щелочах при высоких плотностях тока, что позволило получить уникальные результаты¹. Удалось зафиксировать образование Fe^{6+} в результате радиоактивного распада ^{57}Co в матрице Cs_2FeO_4 ², что также свидетельствует о существовании шестивалентного кобальта. Было обнаружено самопроизвольное диспропорционирование ферратов(IV) и (V) в твердом состоянии при обычной температуре^{3,4}, причиной которого является структурная неустойчивость соответствующих соединений. При закалке V_2O_5 было зафиксировано диспропорционирование трехвалентного железа⁵, $3\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{5+} + 2\text{Fe}^{2+}$. Подтверждено⁶, что возникновение у кварца аметистовой окраски при гамма-облучении связано с окислением Fe^{3+} до Fe^{4+} . Был получен новый феррат(VI)⁷ состава $\text{K}_3\text{Na}(\text{FeO}_4)_2$ и зафиксирован необычный процесс разложения этого вещества, приводящий к образованию стабильной фазы железа(VI) с частичным восстановлением железа⁸. Внимание было уделено и вопросам прикладного характера⁹.

Литература

1. Копелев Н.С., Перфильев Ю.Д., Киселев Ю.М., *ЖНХ*, 1990, **35**, 1793.
2. Kulikov L.A., Perfiliev Y.D., Kopelev N.S., *J.Phys.Chem.Solids*, 1995, **56**, 1089.
3. Dedushenko S.K., Kholodkovskaya L.N., et al., *J.Alloys Comp.*, 1997, **263-263**, 78.
4. Dedushenko S.K., Perfiliev Yu.D., Saprykin A.A., *Hyperfine Int.*, 2008, **185**, 197.
5. Дедушенко С.К., Перфильев Ю.Д., *Известия РАН (физ.)*, 2001, **65**, 1039.
6. Dedushenko S.K., Makhina I.B. et al., *Hyperfine Int.*, 2004, **156-157**, 417.
7. Дедушенко С.К., Перфильев Ю.Д., *Патент РФ 2220910*, 2002.
8. Dedushenko S.K., Zhizhin M.G., Perfiliev Yu.D., *Hyperfine Int.*, 2005, **166**, 367.
9. Dedushenko S.K., Perfiliev Yu.D., Kulikov L.A., *Hyperfine Int.*, 2013, **218**, 59.

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБЕНОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЭПОКСИДНО-КИСЛОТНЫХ СИСТЕМАХ

Петров Л.В., Спирин М.Г., Соляников В.М.

*Институт проблем химической физики РАН,
142432, Черноголовка, проспект акад. Семенова, 1, e-mail: sol@icp.ac.ru*

В кислотно-катализируемом превращении эпоксида стирола (ЭС) в полярных средах Bu^tOH или CH_3CN конкурируют параллельные процессы, доминирующий гетеролитический и гомолитический (4-5 %), который становится источником активных частиц, реагирующих с O_2 с образованием бензальдегида, а в атмосфере Ar разрушающих гидропероксиды (ROOH) при 343 К. Подробное исследование этой реакции мягкого окисления в смешанном растворителе БУХ (90 % об. Bu^tOH + 10 % об. хлорбензол) выявило четкую симбатность гетеро- и гомолитического процессов расходования ЭС в присутствии *p*-толуолсульфокислоты (ТСК). Изучение тройной системы ($\text{ROOH} + \text{ЭС} + \text{ТСК}$) привело к версии превращения эпоксида с промежуточным образованием карбена - фенилметилена (ФМ)¹.

В условиях кислотно-катализируемого расходования ЭС под действием ТСК (CH_3CN , БУХ, 343 К) в присутствии пиридина получен спектр иминиевого илзда ($\lambda_{\text{max}} \sim 450 \text{ nm}$), совпадающий со спектром илidable продукта взаимодействия Py с ФМ (литературные данные²), образующимся при получении карбена из диазосоединения методом LFP. В атмосфере O_2 выявлена полоса поглощения ($\lambda_{\text{max}} \sim 408 \text{ nm}$), близкая к спектру для соответствующего карбонилоксида³. Электронные спектры поглощения регистрировали на оптоволоконном спектрометре HR-2000 фирмы Ocean Optics с временем интегрирования сигнала 5 мс. Устранение фонового поглощения проводилось двумя способами. Из оптической плотности спектров поглощения системы ($\text{ЭС} + \text{ТСК} + \text{Py}$) в атмосфере Ar: а) вычитали величины адсорбции, полученные при близких глубинах реакции в этой системе (O_2); б) вычитали величины поглощения, измеренные в отсутствие пиридиновой ловушки (Ar), при близкой скорости генерации активных интермедиатов. Результат подтверждает предположение об образовании в эпоксидно-кислотной системе частиц карбеновой природы, реагирующих с O_2 и разрушающих ROOH в отсутствие O_2 .

Литература

1. Петров Л.В., Соляников В.М. *Нефтехимия*, 2012, **52**, 362.
2. Хлебников А.Ф., Новиков М.С., Костиков Р.Р. *Успехи химии*, 2005, **74**, 183.
3. Cremer D., Schmidt T., Sander W., Bishop P. *J.Org. Chem.*, 1989, **54**, 2515.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3D-МЕТАЛЛОВ

Печенюк С.И., Домонов Д.П., Семушина Ю.П., Кузьмич Л.Ф., Гостева А.Н.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН,
184209, Апатиты, Академгородок, 26а, e-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru*

Каталитические свойства продуктов термолитиза двойных комплексов (ДК) состава $[M'A_6]_x[M''L_6]_y$ ($M', M'' = Co, Ni, Cu, Cr, Fe, A = NH_3, CO(NH_2)_2, C_2H_8N_2/2, C_3H_{10}N_2/2, L = CN, C_2O_4^{2-}/2$) в атмосферах воздуха, аргона и водорода изучены в модельных реакциях разложения H_2O_2 в водном растворе и газофазного окисления летучих органических соединений (ЛОС, этанол, бензол, изопропанол, ацетон, этилацетат и диоксан) кислородом воздуха в проточном реакторе.

Установлено, что в реакции разложения H_2O_2 активны восстановленные, а в реакциях газофазного окисления ЛОС – продукты термолитиза ДК на воздухе (оксидные) формы. В обоих случаях реакции протекают по уравнению скорости псевдопервого порядка. Скорость реакции разложения H_2O_2 сильно зависит от температуры раствора, энергии активации составляют 40-70 кДж/моль. Величины констант скорости этой реакции при 25°C достигают $1.1 \cdot 10^{-2}$ л/г·с для $Co_4Fe_3C_8N_{12}$, $6.9 \cdot 10^{-3}$ л/г·с для $CoFeCN$, $2.5 \cdot 10^{-3}$ л/г·с для $CoCrCO_2$, что значительно превышает соответствующие характеристики описанных в литературе катализаторов. Величина удельной поверхности ($S_{уд}$) от 20 до 100 м²/г и присутствие в образцах остаточного углерода не оказывает существенного влияния на скорость реакции.

Каталитическая активность образцов в реакции газофазного окисления ЛОС оценена кажущейся константой скорости превращения ЛОС в CO_2 , наиболее активными оказались образцы состава, близкого к $CoCrO_{2.5}$, для окисления этанола $K_{ок} \approx (6-6.5) \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ при 350°C. Найдено, что скорость газофазного окисления здесь определяется главным образом величиной $S_{уд}$ переходных пор образца. Помимо этанола, было изучено окисление других ЛОС в тех же условиях и на тех же образцах катализаторов и найдено, что наибольшая скорость окисления наблюдается для ЛОС, содержащих карбонильную группу (ацетон, этилацетат), а наименьшая – для циклических соединений (бензол, диоксан). Кажущаяся константа скорости окисления $K_{ок}$ ацетона достигает $1.7 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ при 350°C. Величины $K_{ок}$ окисления изученных ЛОС в интервале 300-700°C не зависят от температуры.

Изученные катализаторы могут быть эффективны при очистке промышленных газовых выбросов, а также для интенсификации процессов окисления с участием пероксида водорода.

МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ В ГАЛОГЕНИДАХ МНГОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Пешкина К.Г., Ткачев Н.К.

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620137, Екатеринбург, Академическая, 20, e-mail: KsPeshkina@mail.ru*

Нестандартный подход к задаче о диссоциационных равновесиях в жидких электролитах восходит к пионерской работе Дебая и Хюккеля.¹ Электростатические взаимодействия ионов и, в особенности, их экранирование, существенно влияют на положение химического равновесия. Неприменимость закона действующих масс в форме Гильдберга и Вааге была теоретически доказана зависимостью средне-ионного коэффициента активности от концентрации даже в разбавленных растворах сильных электролитов при рассмотрении химического равновесия по отношению к образованию нейтральных димеров.

В случае солевых расплавов, которые могут быть склонны к образованию анионных комплексных группировок, одним из наиболее существенных требований к теории должен быть учет электростатических взаимодействий между простыми и комплексными ионами. Кроме того, есть еще одно существенное обстоятельство для построения правильной теории. В разбавленных растворах электролитов можно пренебречь изменениями объема при смещении химического равновесия вследствие подавляющего вклада в объем раствора растворителя. Однако, в солевых расплавах образование больших анионных группировок с занимаемым объемом большим совокупного объема соответствующего числа свободных ионов должно встречать противодействие системы в целом, как вследствие избыточной работы по созданию большой полости в жидкости, так и вследствие проигрыша в экранировании электростатических взаимодействий. Очевидно, что даже простейшая модель для анализа проблемы комплексообразования должна обязательно учитывать конечные размеры ионов.²

Цель данной работы – представить анализ возможных причин диссоциации комплексных анионов в ионной среде учитывающей размеры простых и комплексных ионов в солевых расплавах типа MX_2 и MX_3 .

Литература

1. Дебай П. Избранные труды. Статьи 1909–1965. Л.: Наука, 1987.
2. Пешкина К.Г., Ткачев Н.К., Журнал физической химии, 2014, **88**, 9, 1456.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 15-03-01588.

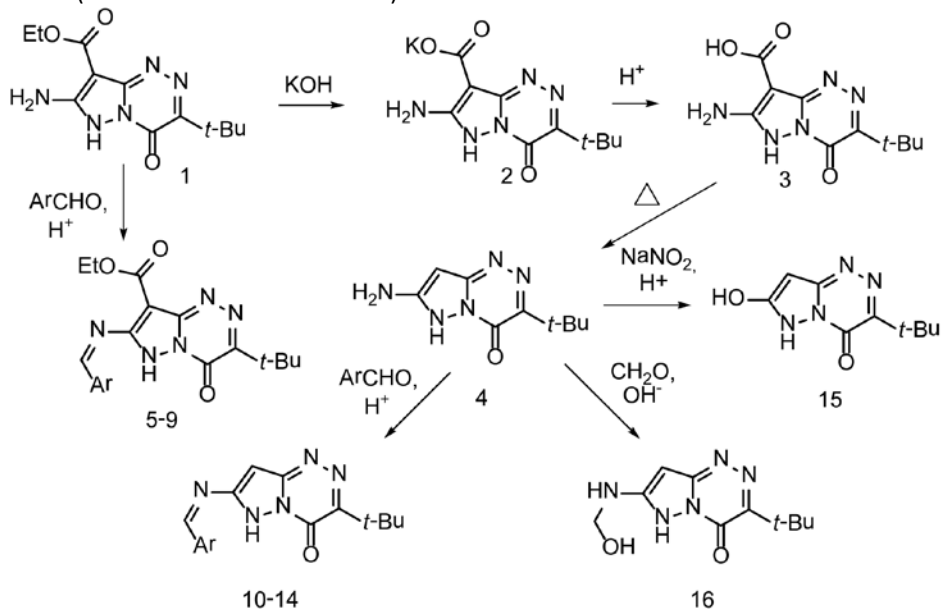
Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума УрО РАН, проект 15-21-3-7, и Программы поддержки ведущих научных школ, грант НШ 8922.2016.3.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АМИНОГРУППЫ В ПИРАЗОЛО[5,1-с][1,2,4]ТРИАЗИНАХ

Подольникова А.Ю., Шатохина О.С., Ефремова А.Н., Миронович Л.М.

Юго-Западный государственный университет, 305040, Курск, 50 лет Октября, 94,
e-mail: Anyta1701@yandex.ru

Гидролизом этил 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-8-карбоновой кислоты **1** через стадию образования калиевой соли **2**, получена кислота **3**. Декарбоксилирование кислоты **3** привело к 7-амино-3-*трет*-бутил-6*H*-пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6*H*)-ону (**4**). Взаимодействие пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазинов **1,4** с ароматическими альдегидами в спиртовой среде с добавлением каталитических количеств концентрированной серной кислоты привело к выделению иминов (**5-9** и **10-14** соответственно).



Ar = -Ph, *p*-Br-C₆H₄-, *p*-Cl-C₆H₄-, *p*-NO₂-C₆H₄-

Дiazotирование соединения **9** NaNO₂ в кислой среде привело к 3-*трет*-бутил-7-гидроксипиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6*H*)-ону (**15**), а формилиз пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазина **9** позволил получить 3-*трет*-бутил-7-[(гидроксиметил)амино]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4(6*H*)-он (**16**).

Литература

1. Миронович Л.М., Подольникова А.Ю. ЖОХ, 2014, **84**, 2064.

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ АРМИРОВАННЫХ 2D-КРИСТАЛЛАМИ Si, C, B СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ НАНОПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ

Полухин В.А.,^{а,б} Ватолин Н.А.,^а Курбанова Э.Д.,^а Митрофанов Н.С.^б

^аИнститут металлургии УрО РАН,

620016, Екатеринбург, Амундсена, 101, e-mail: pvalery@nm.ru

^бУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

В настоящее время успешно развивается аддитивная технология синтеза слоистых композитов методами прецизионной металлургии – паро-газовым химическим последовательным осаждением паров (CVD) с формированием послойно армирующих слоев 2D-кристаллов Si, C, B и низкоразмерных металлических пленок (возможно также с напылением порошков, их лазерным спеканием и полировкой). Получаемые таким образом функциональные “*muare*” суперструктуры при осаждении атомов Si, C, B и даже Sn на металлические подложки воспроизводят взаимоналожение несоизмеримых по периоду гексагональных решеток, соответственно, силицена, германена и станена с поверхностями металлов. Предваряя эксперимент, теоретически оцениваются кристаллографические характеристики интерфейсных структур – стыки и фракции двойниковых и *n*-граничных фрагментов ринг-кластеров, грани и ориентационные углы их упаковок в покрытиях из УНТ-композиций (связок, пучков). С их применением определяются потенциальные энергии и коэффициенты планарности по отклонению от плоскостей материала субстрата. Специфическая топология низкоразмерных поверхностей пространства энергетических состояний электронов определяет особенности их квантового движения, его защищенность от агрессивной среды, термоактивированной диффузии и дефектообразования в интерфейсных структурных элементах, присутствия на их физических поверхностях загрязнений, включений, а также других возмущающих факторов, обычно ведущих к разрушению специфической электронной структуры (в результате перекоординации связей $sp^2 \rightarrow sp^3$ спонтанно самоорганизующейся в искаженную 3D-тетраэдрическую сетку и с потерей специфической электронной структуры конуса Дирака) и исчезновению сверхпроводимости потоков электронов по двум краям поверхности в противоположных направлениях.^{1,2}

Литература

1. Polukhin V.A., Vatolin N.A. *Russ. Chem. Rev.*, 2015, **84**, 498.
2. Guo Z.-X., Oshima A. *Phys. Rev. B*, **89**, 035403 (2014)

ПЕРОКСИДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АМИНОКАРБОКСИЛАТОВ КОБАЛЬТА(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Попова Т.В.,^а Щеглова Н.В.,^б Смотрина Т.В.^б

^аГосударственный гуманитарно-технологический университет,
142611, Московская область, Орехово-Зуево, Зелёная, 22,
e-mail: tvpopova45@yandex.ru

^бМарийский государственный университет, 424001, Йошкар-Ола, площадь Ленина, 1

Комплексные соединения кобальта(III) с азот- и кислородсодержащими лигандами благодаря уникальному сочетанию структурных, магнитных, спектральных и электрохимических свойств применяются в качестве катализаторов гомогенного окисления различных органических субстратов обладают термохромными и уникальными антибактериальными свойствами фармацевтических препаратов. Для синтеза комплексов кобальта(III) с нитрилотриуксусной (Nta), этилендиаминтетрауксусной (Edta) и диэтилентриаминпентауксусной (Dtpa) кислотами в водных растворах проводили окисление комплексонов кобальта(II) пероксидом водорода. В оптимальных условиях, обеспечивающих образование в растворах координационных частиц кобальта в высокоокисленном состоянии, спектрофотометрическим методом определены составы образующихся хелатов. Математическим моделированием процессов в растворах рассчитаны константы устойчивости аминокарбоксилатов, численные значения которых для частиц $[\text{CoHEDta}]^0$; $[\text{CoEdta}]$; $[\text{CoOHEDta}]^2$; $[\text{CoNta}]^0$; $[\text{CoOHNta}]$; $[\text{CoNta}_2]^3$; $[\text{CoH}_2\text{Dtpa}]^0$; $[\text{CoHNDtpa}]$; $[\text{CoDtpa}]^2$; $[\text{CoOHDtpa}]^3$; $[\text{Co}_2\text{Dtpa}]^+$ и $[\text{Co}_2\text{OHDtpa}]^0$ составили 19,72; 40,13; 42,59; 24,32; 27,83; 30,57; 14,80; 28,06; 40,59; 44,39; 41,25 и 46,06 соответственно¹. В результате СФ- и ЯМР-исследования кинетики пероксидного окисления комплексонов кобальта(III) установлено, что в присутствии избытка реагента-окислителя, разлагающегося с выделением молекулярного кислорода, в растворе формируются промежуточные окисигенированные диамагнитные хелаты с индивидуальными оптическими характеристиками². Это позволяет рассматривать исследованные соединения как модельные системы, имитирующие активные центры природных соединений, обеспечивающих транспорт кислорода в тканях живых объектов.

Литература

1. Щеглова Н.В., Попова Т.В., Яровикова А.А., Шевченко А.И., Ахтямова С.С., Софьина С.Ю. *Вестник Казанского технологического университета*, 2016, **19**, 42.
2. Шевченко А.И., Щеглова Н.В., Смотрина Т.В., Попова Т.В., Шкодищ В.Ф. *Известия Уфимского научного центра РАН*, 2014, **3**, 91.

НОВЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПЯТИЧЛЕННЫХ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ФРАГМЕНТЫ P-C-N

Прищенко А.А., Алексеев Р.С., Ливанцов М.В., Новикова О.П., Ливанцова Л.И., Теренин В.И., Петросян В.С.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: aprishchenko@yandex.ru

Функционализированные фосфорорганические кислоты и их производные, содержащие гетероциклические фрагменты, являются хорошо известными биомиметиками гидрокси(амино)кислот и природных пирофосфатов; некоторые из них, такие как золедроновая, ризедроновая и минодроновая кислоты, широко используются в медицине. В настоящей работе синтезированы новые моно- и дифосфоновые кислоты на основе триметилсилиловых эфиров фосфористой кислоты¹, пятичленных азотистых NH-гетероциклов² и триэтилортоформиата.

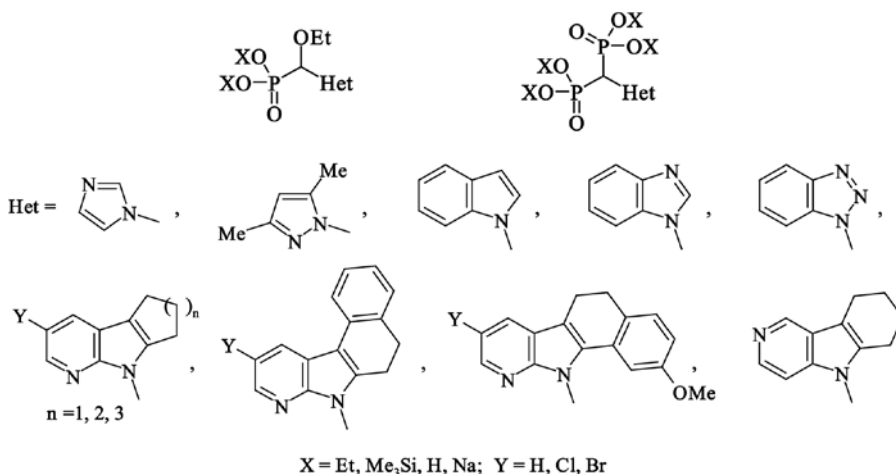


Схема 1. Новые фосфорорганические производные 5-членных азотистых гетероциклов

Полученные соединения являются перспективными предшественниками полифункциональных лекарств.

Литература

1. Prishchenko A.A., Livantsov M.V., Novikova O.P., Livantsova L.I., Ershov I.S., Petrosyan V.S. *Heteroat. Chem.*, 2015, **26**, 101.
2. Alekseyev R.S., Amirova S.R., Terenin V.I. *Synthesis*, 2015, **47**, 3169.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты 14-03-00001 и 15-03-00002.

НОВЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПРОЛИНА, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ФРАГМЕНТЫ P-C-N

Прищенко А.А., Ливанцов М.В., Новикова О.П., Ливанцова Л.И.,
Петросян В.С.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3, e-mail: aprishchenko@yandex.ru

Функционализированные фосфорорганические производные аминокислот и пептидов с устойчивыми к гидролизу P-C связями активно влияют на различные процессы с участием природных ферментов. Некоторые фосфорсодержащие пептиды, содержащие фрагменты пролина, обладают ингибирующим действием по отношению к протеазе ВИЧ¹. Недавно нами были получены фосфорорганические производные глицина, β-аланина и γ-аминомасляной кислоты². В настоящей работе предложены удобные методы синтеза фосфорсодержащих производных пролина, включающих фрагменты P-C-N, на основе аминометилирования PH-кислот в двух- или трехкомпонентных системах.

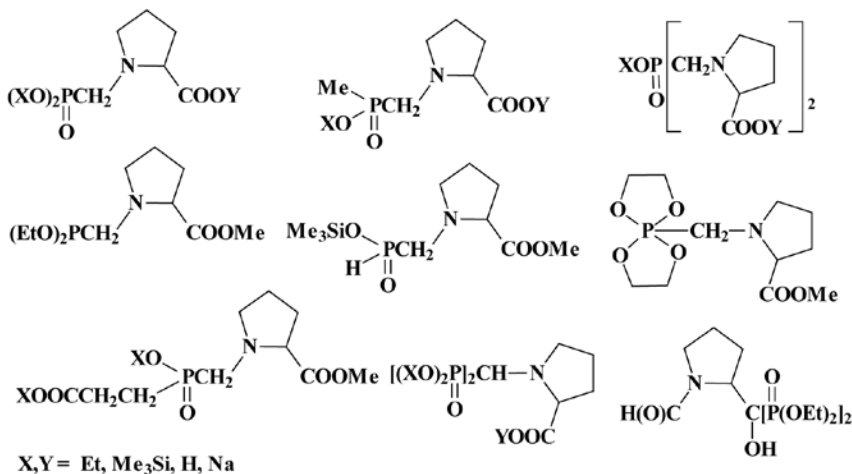


Схема 1. Новые фосфорорганические производные пролина

Полученные соединения являются удобными синтонами при получении фосфорсодержащих пептидов с различным расположением пролинового фрагмента в цепи.

Литература

1. Tarasova N.I., Prishchenko A.A. et al, *Adv. Exp. Med. Biol.*, 1991, **306**, 539.
2. Prishchenko A.A. et al., *Heteroat. Chem.*, 2010, **21**, 236.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты 14-03-00001 и 15-03-00002.

НОВЫЙ ПОДХОД К ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ α -АРОИЛ- β -ХЛОРФУРАНОВ

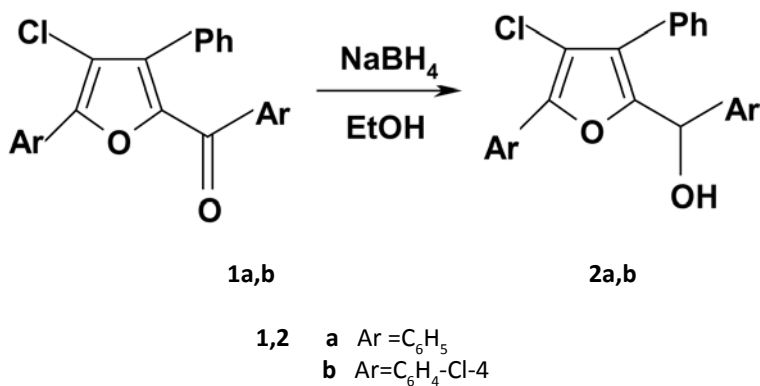
Пчелинцева Н.В., Лунева М.А., Шаронов Н.А.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, 83,
e-mail: pchelinzevaNV555@mail.ru

α -Ароил- β -хлорфураны открывают широкие возможности модификации на их основе биологически активных соединений, в частности, восстановление карбонильной функции до спиртовой приводит к увеличению растворимости оксипроизводных и усиливает их биологическое действие.

Нами найдены условия для восстановления карбонильной группы в ароилхлорфуранах, сохраняя при этом фурановый цикл и атом хлора в β -положении.

Обнаружено, что продуктами превращения 2-ароил-3-фенил-5-арил-4-хлорфуранов **1a,b** с боргидридом натрия при нагревании в течение 0,5 часа при 40°C в этаноле являются 2-(арилгидроксиметил)-3-фенил-5-арил-4-хлорфураны **2a,b**, выходы 67 и 73%, соответственно.



Строение синтезированных соединений **2a,b** установлено на основании данных ИК и ЯМР ¹³C спектроскопии.

Показано, что реакция α -ароил- β -хлорфуранов с боргидридом натрия в этаноле представляет интерес как удобный метод синтеза спиртов фуранового ряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, заданию 4.1212.2014/К.

ОКИСЛЕНИЕ АДАМАНТАНА СИСТЕМОЙ $\text{Cu}_2(\text{ДМГ})_2\text{Cl}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

Рамазанов Д.Н.,^а Нехаев А.И.,^а Аль-юсуфи М.А.А.,^а Шапин И.Ю.,^а Максимов А.Л.,^{а,б}
Клюев М.В.,^в Караханов Э.А.^б

^аИнститут нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: ramazanov-d@mail.ru

^бМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3

^вИвановский государственный университет, 153025, Иваново, Ермака, 39

Окисление органических соединений с помощью водного раствора пероксида водорода – важная задача «зелёной» химии, поскольку этот окислитель экологически весьма удобен^{1,2}.

Исследовано действие пероксида водорода в присутствии комплекса хлорида меди с диметилглиоксимом в растворе ацетонитрила на адамантан. Первоначальные продукты окисления адамантана – спирты и кетон. Найдены условия, при которых выход полиолов адамантана достигает 60% от общей суммы продуктов. Конверсия адамантана составляет более 90%.

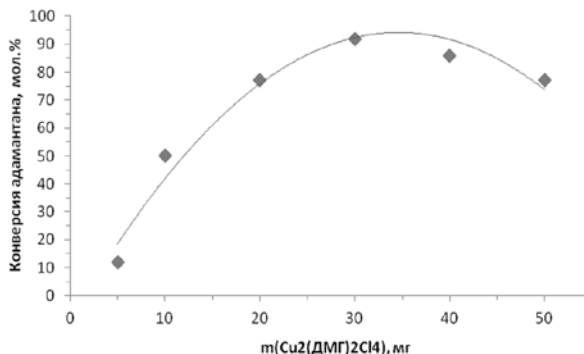


Рисунок 1. Влияние концентрации катализатора на конверсию адамантана

Условия эксперимента (ммоль): адамантан = 0,22, H_2O_2 = 17,60,
 CH_3CN (растворитель) = 8 мл, (температура = 50°C, время = 5 мин)

Расчёты методами *ab initio* разных способов активации H_2O_2 показали, что радикал $\text{HO}_2^\bullet$ играет наибольшую роль в нашей системе.

Литература

1. Shul'pina L.S., Kudinov A.R., Mandelli D., Carvalho W.A., Kozlov Y.N., Vinogradov M.M., Ikonnikov N.S., Shul'pin G.B. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2015, **793**, 217.
2. Maksimov A.L., Kardasheva Yu.S., Predeina V.V., Kluev M.V., Ramazanov D.N., Talanova M.Yu., and Karakhanov E.A. *Petroleum Chemistry*, 2012, **52**, 318.

РОЛЬ 'L-S' СРЕДЫ В ПРОЦЕССЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ СВС-СИСТЕМЫ W-Ti-N

Расколенко Л.Г., Шкода О.А.

*Томский научный центр СО РАН,
Научно-исследовательский отдел структурной макрокинетики,
634055, Томск, проспект Академический, 10/3, e-mail: caryll@english.tsc.ru*

Исследовался процесс образования нитридов титана, вольфрама и интерметаллических соединений в волне самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) системы W-Ti-N, по анализу диаграмм плавкости «W-Ti» и параметров горения.

В работе применялся целостный метод исследования экспериментальных данных, характерный для изучения сложноорганизованных систем, и графики представляли собою динамические структуры того или иного типа^{1,2}.

Получена диссипативная структура и найдено, что при постоянной температуре на пересечении канод с кривыми солидус и ликвидус в расплаве образуются интерметаллидные соединения (W_iTi_j) одной и той же формулы при изменении исходного содержания титана и вольфрама.

Такое построение и целостный анализ позволяет по количеству поглощенного азота определить температуры горения, полноту превращения, брутто формулу всех возможных нитридов и интерметаллидов.

В данной СВС системе «W – Ti – N» возможно образование 14 типов нитридов титана, согласно 14 канодам.

Литература

- 1 Шкода О.А., Расколенко Л.Г. Журнал «Проблемы эволюции открытых систем» (ПЭОС), Алматы, Казахстан, 2008, вып.10, том 2, с.63 – 70.
2. Raskolenko L.G., Shkoda O.A. Eurasian Physical Technical Journal. Volume 7, No. 2(14), 2010, pp. 49 – 52.

СЕРА-, КИСЛОРОД- И АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ МОНО- И СЕСКВИТЕРПЕНОИДЫ: АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ФИЗИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Рубцова С.А., Судариков Д.В., Измestьев Е.С., Лезина О.М., Гребёнкина О.Н., Гырдымова Ю.В., Пестова С.В., Кучин А.В.

*Институт химии Коми научного центра УрО РАН,
167982, Сыктывкар, Первомайская, 48, e-mail: rubtsova-sa@chemi.komisc.ru*

Моно- и сесквитерпеноиды представляют собой один из наиболее перспективных классов природных соединений в качестве первичного источника хиральности. Функционализация терпенового углеводорода позволяет ожидать появления новых физиологических свойств синтезированных соединений^{1,2}.

В настоящей работе представлены результаты асимметрического синтеза полифункциональных монотерпеноидов ментановой, пинановой, карановой, борнановой структур. Окислением сульфидов, содержащих гетероциклический или углеводный фрагменты, получены сульфоксиды и сульфоны. На основе монотерпеновых тиолов синтезированы новые тиосульфиды, тиолсульфонаты, сульфокислоты, сульфохлориды, сульфенимины, сульфенимины и N-замещенные сульфинамиды.

Впервые синтезированы сесквитерпеновые сульфиды кариофиллановой структуры, содержащие гетероциклические заместители.

Установлена антиоксидантная, мембранопротекторная, антибактериальная и противогрибковая активность некоторых полифункциональных терпеноидов.

Литература

1. Никитина Л.Е. Природные и тиомодифицированные монотерпеноиды. — Саарбрюккен: LAPLAMBERT, 2012. — 176с.
2. Sokolova A.S., Yarovaya O.I., Korchagina D.V., Zarubaev V.V., Tretiak T.S., Anfimov P.M., Kiselev O.I., Salakhutdinov N.F. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2014, **22**, 2141.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-01064, и Уральского отделения РАН, проект 15-21-3-16.

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ОСОБЕННОСТИ ФЛОКУЛЯЦИИ ХИТОЗАНОМ И ЕГО КОМПОЗИЦИЯМИ С ПОЛИАНИОНОМ

Руденко М.С., Фотина К.М., Дрябина С.С., Новаков И.А.

*Волгоградский государственный технический университет,
400005, Волгоград, проспект Ленина, 28, e-mail: kseniafotina@gmail.com*

Применению композиций противоположно заряженных полиэлектролитов (ПЭ) в качестве флокулянтов посвящено много современных исследований. Особенный интерес представляют композиции, содержащие хитозан – природный, возобновляемый, биоразлагаемый и биосовместимый полисахарид. Как известно, хитозан с ММ больше 20 тыс. способен растворяться только в кислых средах, поэтому важным вопросом является изучение влияния pH среды на флокуляцию. Тем более что в реальных дисперсиях кислотность среды также можно изменять. Необходимо отметить два момента влияния pH среды на процессы флокуляции. Во-первых, значение pH непосредственно влияет на седиментационную устойчивость дисперсий, а во-вторых – изменяется ионизационное состояние и конформация макромолекулярных клубков ПЭ.

Флокуляция изучалась в условиях модельной суспензии каолина 0,8% (масс.) в присутствии композиции хитозан – поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропан сульфокислота при различных Z и в отсутствие флокулянтов.

При достаточно низких ($pH \sim 3$) и при высоких ($pH \sim 10-12$) значениях pH среды наблюдается укрупнение частиц исходной суспензии в 3 раза, что свидетельствует о сжати ДЭС в кислой и щелочной областях. Изoeлектрическая точка для суспензии каолина, определенная методом микроэлектрофореза, соответствует $pH \sim 3,5$. Это связано с влиянием pH на строение ДЭС на поверхности частиц каолина.

В нейтральных средах флокуляция была изучена в условиях последовательного введения синтетических противоположно заряженных ПЭ при различных Z. Было выявлено, что режим введения К+А осуществляет нейтрализационный механизм флокуляции, в результате образуются крупные и плотные флокулы ($\alpha_s = 10,57$; $\rho_f - \rho_0 = 309,71$ кг/м³). Тогда как флокуляция при обратном режиме А+К сопровождается конкурентным процессом комплексобразования между катионным и анионным ПЭ. В этом случае в большей степени проявляется мостичный механизм флокуляции, в котором также участвует образующийся полиэлектролитный комплекс: образуются более рыхлые хлопья ($\alpha_s = 8,38$; $\rho_f - \rho_0 = 108,54$ кг/м³).

Добавление флокулянтов в кислой и щелочной среде не является столь эффективным. Изменение pH среды, очевидно, влияет на формирование комплекса вследствие изменения ионизации макромолекул и растворимости

ПОЛУЧЕНИЕ 4-ГИДРОКСИМЕТИЛ-2-ОКСО-1,3-ДИОКСОЛАНА

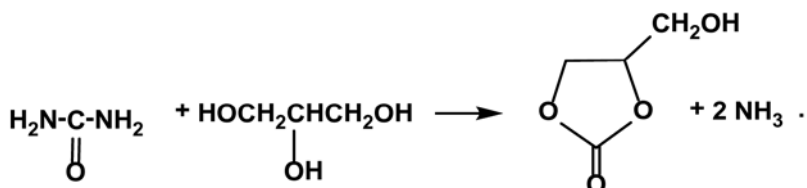
Савин Н.В., Алекбаев Д.Р., Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, К. Маркса, 68, e-mail: nvskzn@gmail.com*

Вопрос использования циклических карбонатов в наше время весьма актуален. Широта применения циклокарбонатов не ограничивается нефтехимической и пищевой промышленностями, а помимо этого распространяется на автомобилестроение, лазерные технологии и производства литий и литий-ионных аккумуляторов.

Важной проблемой получения органических карбонатов заключается в том, что их исторически сложившееся технология получения основана на использовании фосгена, который в свою очередь является крайне ядовитым веществом. Фосгенную технологию нельзя отнести к развивающимся в настоящее время технологиям, отвечающим требованиям зеленой химии.

Целью данной работы является разработка метода получения 4-гидроксиметил-2-оксо-1,3-диоксолана реакцией взаимодействия мочевины и пропан-1,2,3-триола:



Преимуществом данного метода является то, что он полностью основан на использовании экологически безопасных реагентов.

Необходимые условия проведения реакции были получены благодаря квантово-химическим расчетам методом B3LYP/6-311++G(df,p). После проведения реакции, полученные образцы реакционных масс подвергались качественному анализу на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М» и на ИК-спектрометре «Thermo Scientific Nikolet iS-10».

ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ИСКРЫ

Садовничий Д.Н., Милехин Ю.М., Малинин С.А., Богданова Е.В.

*Федеральный центр двойных технологий «Союз»,
140090, Дзержинский, академика Жукова, 40, e-mail: fcdt@monnet.ru*

В работе представлены экспериментальные результаты исследований превращений в энергетических конденсированных системах (ЭКС), вызванных воздействием искры. Актуальность рассматриваемого вопроса связана с необходимостью решения прикладных проблем защиты от электромагнитных явлений природного и техногенного происхождения^{1,2}, а также с развиваемыми в последнее время аналитическими методами Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS-технологии) определения следов взрывчатых веществ³.

Изученные ЭКС представляли собой гетерогенные системы, содержащие мелкодисперсные частицы окислителей, горючих и взрывчатых веществ в энергоемком полимерном связующем. Поскольку в гетерогенных ЭКС время реакции детонации достигает 10 мкс, представляло интерес изучить искровой пробой при длительности фронта импульса от 0.2 до 26 мкс. Требуемые импульсы высокого напряжения создавались с помощью генератор Аркадьева-Маркса.

При прохождении искры в объеме ЭКС возникают газоплазменные образования с высокой электропроводностью и давлением. В зависимости от особенностей энергоснабжения в ЭКС наблюдали три типа разрушений: радиальные и сквозные трещины или вспучивание. Взрыв и воспламенение при достигнутой мощности до 90 МВт и энергии 240 Дж отсутствовали.

Проведенный анализ осциллограмм напряжения и тока в разрядной цепи показывает, что в ЭКС, содержащих окислитель или алюминиевый порошок с размером менее 6 мкм, во время действия искры реализуется дополнительное энергоснабжение за счет быстрых экзотермических реакций. Обсуждаются обнаруженные сложные зависимости напряженности поля, при котором возникает электрический пробой, в зависимости от состава ЭКС и длительности действия искрового разряда.

Литература

1. Садовничий Д.Н., Марков М.Б., Воронцов А.С., Милехин Ю.М. *Журнал технической физики*, 2012, **82**, 55.
2. Садовничий Д.Н., Милехин Ю.М., Лопаткин С.А., Важов В.Ф., Гусев С.А., Бутенко Е.А. *Физика горения и взрыва*, 2010, **46**, 107.
3. Lucia F.D., Harmon R., McNesby K., Winkel R., Miziolek A. *App. Opt.*, 2003, **42**, 6148.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 14-03-00191-а.

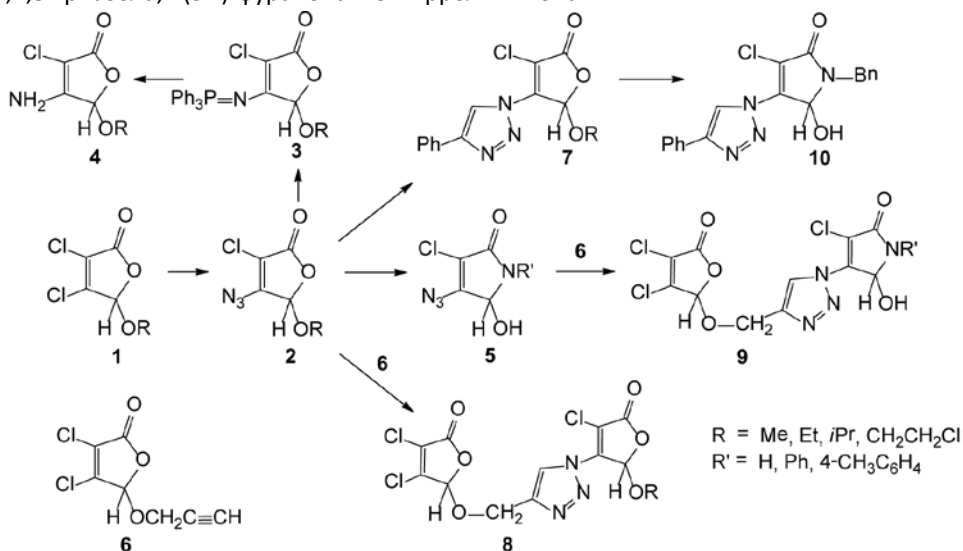
АЗИДЫ 2(5H)-ФУРАНОНОВОГО РЯДА В СИНТЕЗЕ НОВЫХ О- И N-ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Сайгитбаталова Е.Ш., Чулакова Д.Р., Ильина Е.В., Потапова Л.Н., Курбангалиева А.Р.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета,
420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: lena824773@yandex.ru*

Среди наиболее привлекательных в органическом синтезе субстратов одно из лидирующих мест занимают органические азиды. В настоящее время азиды активно применяются в промышленности, электронике, биологии, гетероциклической химии и химии пептидов. Данная работа посвящена исследованиям в области синтеза, изучения строения и химических превращений азидов ряда 2(5H)-фуранона и 3-пирролин-2-она.

Из 5-алкокси-3,4-дихлор-2(5H)-фуранонов **1** синтезирована серия 4-азидопроизводных **2**. При взаимодействии азидов **2** с трифенилфосфином получены иминофосфораны **3**, восстановление которых привело к аминофуранонам **4**. В реакциях азидов **2** с азотсодержащими нуклеофильными реагентами (аммиаком и бензиламинами) получены азиды ряда 3-пирролин-2-она **5**. Использование азидов **2** и **5** в реакциях [3+2]-циклоприсоединения с фенилацетиленом и 5-пропаргилоксифураноном **6** позволило получить новые гетероциклические ансамбли **7–9**, содержащие фрагменты 1,2,3-триазола, 2(5H)-фуранона и 3-пирролин-2-она.



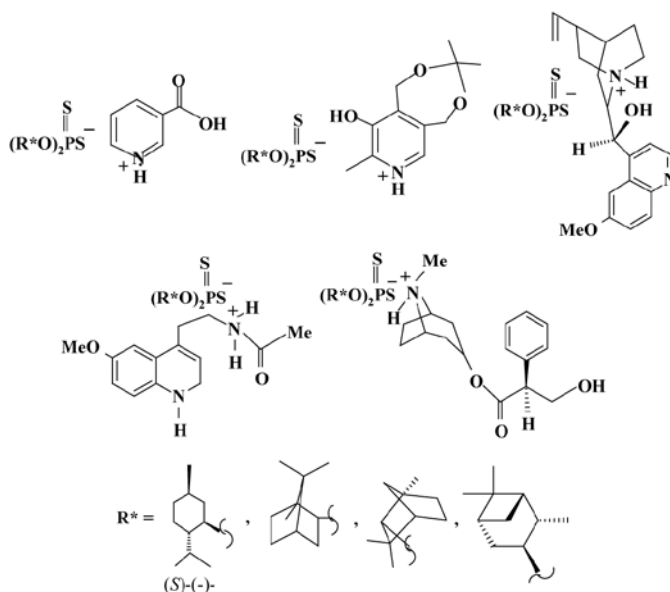
Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

ДИТИОФОСФОРИЛОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЗОТИСТЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Салихов Р.З., Низамов И.С., Шильникова О.В., Низамов И.Д.,
Габдуллина Г.Т., Черкасов Р.А.**

*Казанский федеральный университет, 420008, Казань, Кремлевская, 18,
e-mail: isnizamov@mail.ru*

Гетероциклические азотистые органические соединения, входящие в состав нуклеотидов и нуклеиновых кислот и содержащие фармакофорные группы, могут быть использованы в качестве сырья для получения фунгицидных и бактерицидных препаратов. Мы использовали оптически активные дитиофосфорные кислоты, полученные на основе (*S*)-(-)-ментола, (*1S*)-*endo*-(-)-борнеола, (*1R*)-*endo*-(+)-фенхилового спирта и (*1S,2S,3S,5R*)-(+)-изопинокамфеола, в качестве дитиофосфорилирующих агентов. В реакциях дитиофосфорилирования субстратами были никотиновая, 2-пиколиновая и изоникотиновая кислоты, ацетонид пиридоксина, хинин, мелатонин, атропин и (-)-никотин. Соответствующие хиральные дитиофосфаты аммония были получены в этаноле в виде твердых веществ в мягких условиях.



Мы также получили хиральные дитиофосфаты аммония на основе урацила, тимина, аденина, цитозина и гуанина. Полученные дитиофосфаты аммония обладают антимикробной и биологической антиоксидантной активностью.

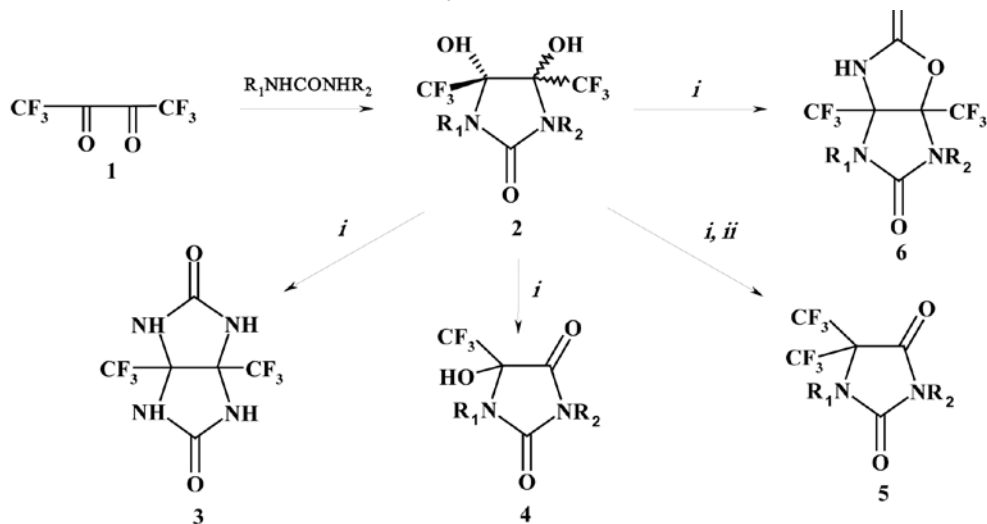
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-00897-а.

СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ N-ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРДИАЦЕТИЛА И МОЧЕВИН

Салютин Л.В., Запевалов А.Я., Салютин В.И., Чупахин О.Н.

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22, e-mail: saloutinalv@yandex.ru*

Реакцией перфтордиацетила **1** с мочевиной синтезированы цис-, транс-изомеры имидазолидинов **2**. Выявлено существенное влияние заместителей у атомов N на направление взаимодействия соединений **2** с мочевиной, а также состав и строение полученных соединений. Так, в отличие от незамещенного имидазолидина **2**, который в результате реакции с мочевиной дает гликольурил **3**, его монозамещенные аналоги **2** в аналогичных условиях образуют имидазооксазолы **6** и гидантоины **5**. Взаимодействие N,N'-дизамещенных имидазолидинов **2** с мочевиной приводит к гидантоинам **4** и сопровождается уходом одной из CF₃-групп.



2: R₁ = R₂ = H, Me, Et; R₁ = H, R₂ = Me; R₁ = H, R₂ = Et; R₁ = H, R₂ = 4-EtOC₆H₄;

3: R₁ = R₂ = H;

4: R₁ = R₂ = Me; R₁ = R₂ = Et;

5, 6: R₁ = H, R₂ = Me; R₁ = H, R₂ = 4-EtOC₆H₄.

i: NH₂CONH₂, диметилацетамид (ДМА), 160-165 °C;

ii: DMA, 160-165 °C

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения Российской академии наук, проекты 15-21-3-5, 15-21-3-6, 15-21-3-7.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ В ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, К.Маркса, 68, e-mail: samuilov.alex@yandex.ru*

Комплексы с водородными связями образуют широкий круг соединений. Рассматривая их роль в химии, в первую очередь, акцентируют внимание на их структурирующую роль. Обсуждение роли комплексов с водородной связью в химических реакциях, как правило, сводится к тому, что они могут быть предреакционными комплексами. Термодинамическое рассмотрение реакций, как правило, игнорирует возможность участия комплексов с водородной связью в них.

Нами было изучено изменение донорно-акцепторных и кислотно-основных свойств ряда гомо- и гетероассоциатов метанола, фенола и метиламина при образовании водородносвязанных комплексов. Проведенное рассмотрение показало, что в тех реакциях, где реагенты могут существовать в виде мономеров и комплексов с водородными связями, существует тесная взаимосвязь между реакционной способностью и степенью ассоциации комплексов с водородными связями. Исследование механизмов ряда сложных химических процессов приводит к заключению, что реакции с участием комплексов с водородными связями кинетически более предпочтительны, чем превращения с мономерами. Относительные изменения свободных энергий активации в рассмотренных взаимодействиях обусловлены различиями в энтальпиях активации. К этому явлению приводит то, что образование комплексов с водородными связями связано с понижением их потенциалов ионизации, часто, увеличением сродства к электрону, возрастанием кислотно-основных свойств по сравнению с мономерами. Это приводит к тому, что в переходных состояниях реакций с участием комплексов с водородными связями, межорбитальные донорно-акцепторные и кислотно-основные взаимодействия в большей степени снижают энтальпийный барьер на пути реакции, чем в превращениях с мономерами.

Реакции с участием комплексов с водородными связями по сравнению с мономерами предпочтительны не только кинетически, но и термодинамически.

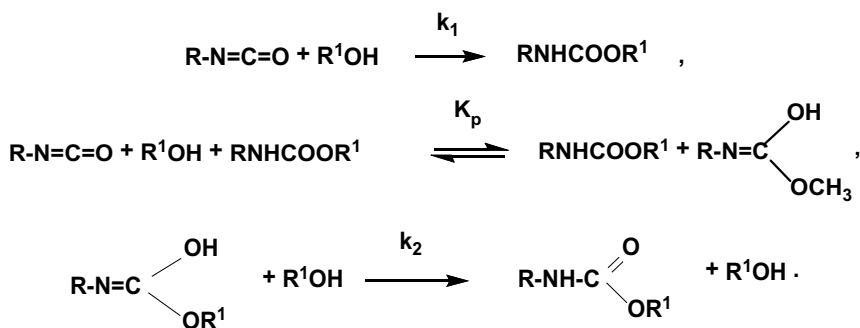
Проведенное исследование показывает, что многие реакции, которые в литературе трактуются как одноканальные, на самом деле являются многоканальными. Каждый из них характеризуется своими термодинамическими параметрами активации и реакции. Различия между ними могут быть большими.

НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИИ ИЗОЦИАНАТОВ СО СПИРТАМИ

Самуилов А.Я., Гнездилов Д.О., Шишкина Н.Н., Самуилов Я.Д.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, К. Маркса, 68, e-mail: ysamuilov@yandex.ru

Взаимодействие изоцианатов со спиртами протекает по некаталитическому и автокаталитическому маршрутам. Механизм автокаталитической реакции описан в работе¹. В соответствии с этими данными маршруты образования карбаматов описываются уравнениями:



Особенностью автокаталитической реакции является то, что спирты в ней принимают участие на двух разных стадиях. В условиях большого избытка спиртов по сравнению с изоцианатами интегральное кинетическое уравнение, описывающее исчезновение изоцианатов, имеет вид:

$$\ln \frac{[\text{RNC=O}]_0}{[\text{RNC=O}]} = [\text{R}^1\text{OH}]_0 \{k_1 + K_p \cdot k_2 [\text{R}^1\text{OH}]_0\} \cdot t.$$

В соответствии с приведенным уравнением эффективные константы скорости реакции псевдопервого порядка должны линейно зависеть от избыточной концентрации спирта. Эти зависимости позволяют вычислять константы скорости некаталитической (k_1) и автокаталитической ($K_p \cdot k_2$) реакций. На примере экспериментального изучения реакций фенилизотиоцианата с бутанолом-1 в хлорбензоле в интервале 30÷60°C определены энергии активации для некаталитической (52 кДж/моль) и автокаталитической ((13 кДж/моль) реакций, а также энтропии активации, которые равны соответственно -136 и -235 Дж/К·моль.

Литература

1. Самуилов А.Я., Камалов Т.А., Балабанова Ф.Б., Самуилов Я.Д., Коновалов А.И. *Ж. орг. химии*, 2012, **48**, 173.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДАЗИНА НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ 3-АРОИЛМЕТИЛ-2-ТРИФТОРМЕТИЛХИНОКСАЛИНОВ С ГИДРАЗИНГИДРАТОМ

Сафрыгин А.В., Иргашев Р.А., Сосновских В.Я.

Уральский федеральный университет, Институт естественных наук,
620000, Екатеринбург, Ленина, 51, e-mail: SafryginAV@yandex.ru

Ранее нами был синтезирован широкий ряд трифторметилированных производных хиноксалина **1** реакцией 2-трифторацетилхромонов и 5-арил-2-гидрокси-2-трифторметилфуран-3(2*H*)-онов с ароматическими 1,2-диаминами.^{1,2} В данной работе мы исследовали взаимодействие полученных хиноксалинов с гидразингидратом.

Нами установлено, что хиноксалины **1** реагируют с гидразингидратом при кипячении в *n*-бутаноле в течение 16 часов с образованием 3-трифторметилпиридазинов **2** и **3** в качестве основных продуктов (выход до 81%) и пиридазино[3,4-*b*]хиноксалинов **4** и **5** в качестве побочных продуктов (схема 1).

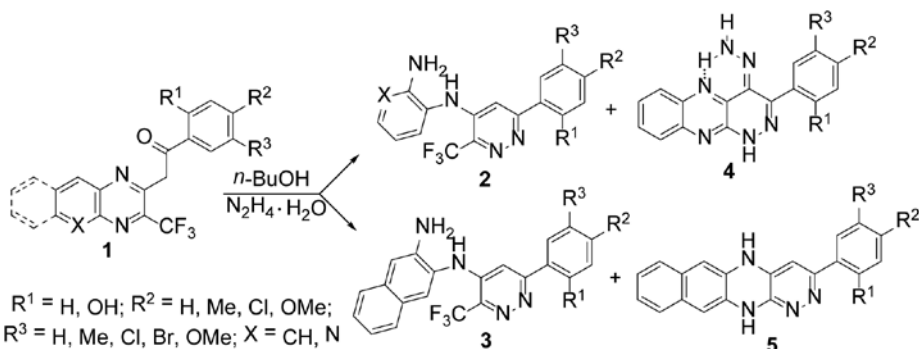


Схема 1

Если ароильный фрагмент хиноксалина **1** не содержит гидроксигруппу в *орто*-положении ($R^1 = \text{H}$), то выход 3-трифторметилпиридазинов **2** и **3** понижается, а пиридазино[3,4-*b*]хиноксалинов **4** и **5** – увеличивается (до 44%). Проведение реакции в присутствии небольшой добавки уксусной кислоты дает только продукты **2** и **3** с хорошими выходами (50–70%).³

Литература

1. Irgashev R.A., Safrygin A.V., Ezhikova M.A., Kodess M.I., Röschenhaler G.-V., Sosnovskikh V.Ya. Tetrahedron. 2015. V. 71, № 12. P. 1822-1830.
2. Safrygin A.V., Irgashev R.A., Slepukhin P.A., Röschenhaler G.-V., Sosnovskikh V.Y. Tetrahedron. 2015. V. 71, № 45. P. 8535-8543.
3. Sosnovskikh V.Y., Safrygin A.V., Irgashev R.A., Ezhikova M.A., Kodess M.I. RSC Advances. 2016. DOI: 10.1039/c5ra27032d.

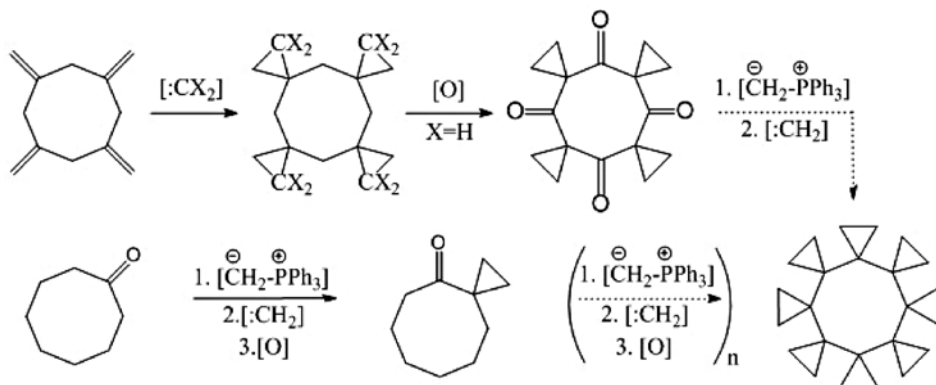
НОВЫЕ ПОЛИСПИРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К [8]-РОТАНУ

Седенкова К.Н.,^{а,б} Аверина Е.Б.,^{а,б} Андриасов К.С.,^а Степанова С.А.,^а Гришин Ю.К.,^а Кузнецова Т.С.,^а Зефиоров Н.С.^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1-3, e-mail: sedenkova@med.chem.msu.ru

^бИнститут органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Полиспироциклические структуры, содержащие трехчленные циклы, представляют собой высоконапряженные соединения с уникальными термодинамическими характеристиками и необычными химическими свойствами. На основе 1,3,5,7-тетракис(метилен)циклооктана¹ в настоящей работе был осуществлен синтез ряда новых полиспироциклических соединений и их карбонильных производных, которые были детально проанализированы комплексом физико-химических и расчетных методов.



В рамках изучения подходов к [8]-ротану была предложена методология наращивания числа спироциклопропановых фрагментов, основанная на окислении CH_2 -групп в α -положения к циклопропану до карбонильных функций², их последующем метилировании и циклопропанировании.

Литература

1. Averina E.B., Sedenkova K.N., Bakhtin S.G., Grishin Yu.K., Kutateladze A.G., Roznyatovsky V.A., Rybakov V.B., Butov G.M., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *J. Org. Chem.*, 2014, **79**, 8163.
2. Sedenkova K.N., Averina E.B., Grishin Yu.K., Andriasov K.S., Stepanova S.A., Roznyatovsky V.A., Kutateladze A.G., Rybakov V.B., Albov D.V., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *Chem. – A Eur. J.*, 2016, **22**, 3996.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00467-а.

КИНЕТИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЛИЗОЦИМА В СМЕСЯХ ДМСО–ВОДА

Седов И.А., Магсумов Т.И.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт
им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Кремлевская 18, e-mail: timotax@mail.ru*

Лизоцим из белка куриного яйца часто используется в качестве модельного объекта для изучения влияния различных факторов на термическую и кинетическую стабильность белков. Методом молекулярной динамики с явно заданным растворителем изучена кинетика процесса денатурации лизоцима в смеси вода – ДМСО с мольной долей ДМСО от 0 до 1. Начало разрушения третичной структуры фиксировалось по изменению различных параметров, связанных с конформацией белка: α -RMSD, SASA, R_g и др., вторичной – с помощью алгоритма DSSP. Затем определялось среднее время денатурации по нескольким симуляциям для каждого состава смеси. Показано, что с увеличением содержания органического сорастворителя от 0 до 0.3 времена разрушения как вторичной структуры, так и третичных контактов уменьшаются, а при больших концентрациях остаются приблизительно постоянными.

В смесях с ДМСО наблюдается одновременное разрушение вторичной и третичной структуры с разрушением глобулы лизоцима. В воде третичные контакты и элементы вторичной структуры также разрушаются, но компактная структура сохраняется по меньшей мере на время симуляции (130 нс).

ПОЛИКАТИОННЫЕ ОКСИХАЛЬКОГЕНИДЫ: СИНТЕЗ, СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Чумарев В.М.

*Институт металлургии УрО РАН, 620016, Екатеринбург, Амундсена, 101,
e-mail: pcmlab@mail.ru*

Представлен обзор сведений по относительно новому классу химических соединений - поликатионным оксихалькогенидам. Первые сведения о поликатионных окисульфиды относятся ко второй четверти XX века, когда было установлено существование CaFeSO и $\text{Ca}_3\text{Fe}_4\text{S}_3\text{O}_6$ как химических соединений. В дальнейшем эти окисульфиды, а также CaZnSO были выявлены, как промежуточные продукты в производствах стали и цветных металлов. В настоящее время изучение поликатионных оксихалькогенидов ($\text{CaZn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SO}$, $\text{Ca}_2\text{CuFeSO}_3$, $\text{Sr}_2\text{CuFeSeO}_3$, $\text{La}_2\text{SnS}_3\text{O}_2$, $\text{La}_2\text{CdSe}_3\text{O}_2$ и др.) выделилось в самостоятельное научное направление.

Особенности свойств соединений типа $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{Me}_3\text{ChO}$ связаны с их слоевой (2D) структурой. В настоящее время ведутся работы по оценке магнитных, электрических, люминесцентных свойств оксихалькогенидов. Так соединение CaZnSO (рис. 1) предлагается использовать в качестве люминофоров, с возможностью изменения длины волны излучения за счет допирования Cu, Mn и Er. Другие соединения этого класса можно использовать для сенсоров, полупроводников и сверхпроводников.

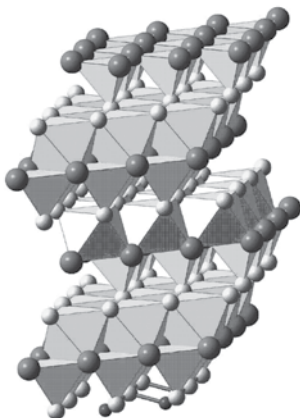


Рисунок 1. Кристаллическая структура CaZnSO

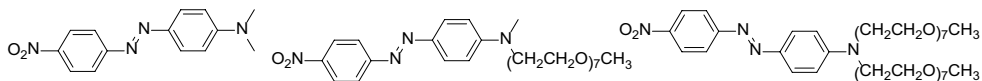
Физико-химическими измерениями установлены пределы существования оксихалькогенидов в окислительной и восстановительной средах в широком интервале температур. Ведутся работы по направленному синтезу $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{Me}_3\text{ChO}$, а также допированию $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{ChO}$ металлами. Предполагается, что свойства оксихалькогенидов могут быть использованы для создания широкого спектра функциональных материалов.

КРАСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ 4-АМИНО-2,3',4'-ТРИЦИАНДИФЕНИЛА: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

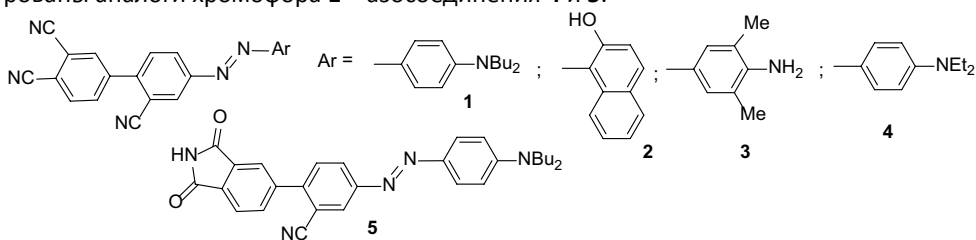
Селиванова Г.А., Третьяков Е.В.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
630090, Новосибирск, проспект Лаврентьева, 9, e-mail: galseliv@nioch.nsc.ru

Органические хромофоры с нелинейными оптическими свойствами используются при создании оптических коммуникационных устройств, включая миниатюрные низковольтные переключатели, смесители и модуляторы.¹ К подобным хромофорам относятся поляризованные азокрасители, обладающие способностью переходить в жидкокристаллическое состояние.²



Нами синтезирована новая группа азокрасителей с использованием 4-амино-2,3',4'-трициандифенила **1-3**.^{3,4} Их физико-химическое исследование выявило беспрецедентное явление – индуцированный рентгеновским облучением переход стеклообразной тонкой пленки красителя **1** в жидкокристаллическую фазу, недоступную термическим путем.³ С целью дальнейшего изучения данного явления были синтезированы аналоги хромофора **1** – азосоединения **4** и **5**.



Литература

1. Eldada L. *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, 75, 575; R. T. Chen. *Opt. Laser Techn.*, 1993, 25, 347.
2. Torres-Zuniga V., Morales-Saavedra O.G., Rivera E., Flores-Flores J.O., Banuelos J.G., Ortega-Martinez R. *J Modern Optics*, 2010, 57(1), 65; Morales-Saavedra O.G., Mata-Zamora M.E., Rivera E., Garcia T., Banuelos J.G., Saniga-Blesa J.M. *Dyes Pigm.*, 2008, 78, 48.
3. Selivanova G.A., Tretyakov E.V., Amosov E.V., Bagryanskaya I.Yu., Vasiliev V.G., Vasiliev E.V., Tikhova V.D., Karpova E.V., Basova T.V., Stass D.V., Shteingarts V.D. *J. Mol. Struct.*, 2016, 1107, 242.
4. Selivanova G.A., Amosov E.V., Vasil'ev V.G., Lukyanets E.A., Tretyakov E.V., Shteingarts V.D. *Macrocyclics*, 2016, 9, 80.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ, проект 14-29-08134.

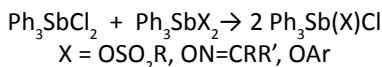
НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ СУРЬМЫ НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ $\text{Ph}_3\text{Sb(X)Cl}$ ($\text{X} = \text{OSO}_2\text{Ar}'$, $\text{ON}=\text{CRR}'$, OAr')

Сенчурин В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К.

*Южно-Уральский государственный университет,
454080, Челябинск, проспект Ленина, 76, e-mail: senvl@rambler.ru*

Реакции перераспределения лигандов широко используются для получения соединений сурьмы Ar_4SbX из пентаарилсурьмы и производных Ar_3SbX_2 ($\text{X} = \text{Hal}$, NO_2 , NO_3 , SCN , OC(O)R , OSO_2R , $\text{ON}=\text{CRR}'$, OAr ; $\text{Ar} = \text{Ph}$, $p\text{-Tol}$). Синтез соединений сурьмы, содержащих три арильных группы и два различных электроотрицательных заместителя, по реакции перераспределения лигандов до настоящего времени не описан в литературе.

Нами найдено, что взаимодействие соединений Ph_3SbCl_2 и Ph_3SbX_2 в растворе ароматического углеводорода приводит к синтезу новых соединений сурьмы несимметричного строения.



К достоинствам данного способа следует отнести высокий выход и простоту выделения из реакционной смеси целевого продукта, который является единственным в данной реакции. Строение полученных соединений доказано методом РСА.

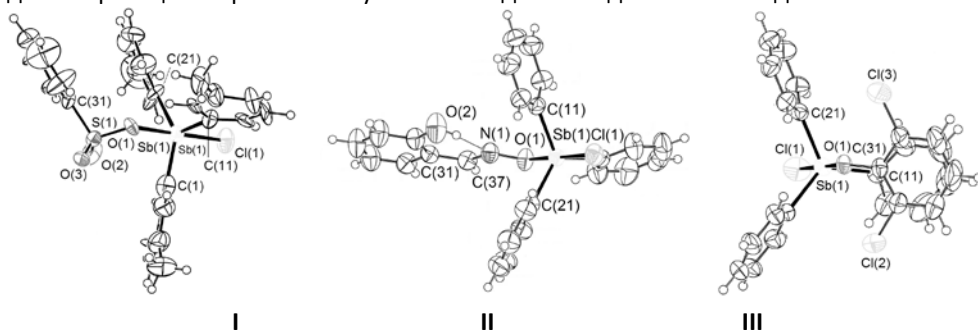


Рисунок 1. Строение хлор(бензолсульфоната) (I), хлор(2-оксибензальдоксимата) (II) и хлор(2,6-дихлорофеноксида) (III) трифенилсурьмы.

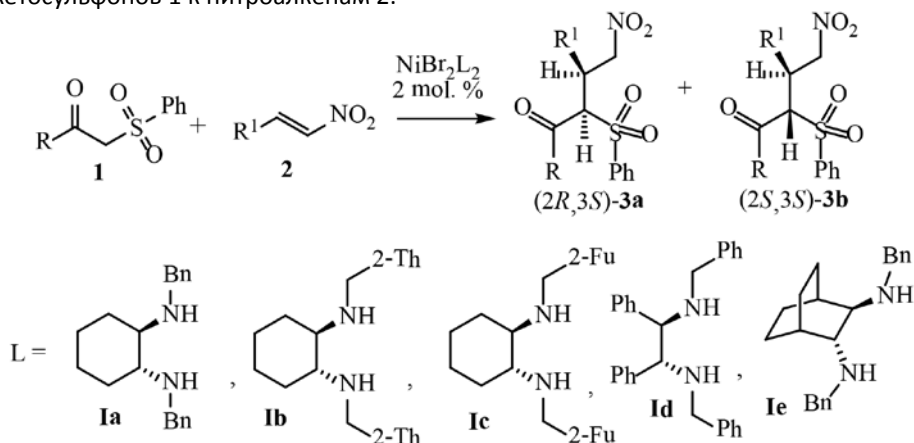
Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания 2014104-ГЗ на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности, код проекта 976.

АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ β -КЕТОСУЛЬФОНОВ К ω -НИТРОАЛКЕНАМ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ Ni(II)

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

*Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, Молодогвардейская, 244, e-mail: hom_92@mail.ru*

Хиральные кетонитросульфоны представляют интерес в качестве полупродуктов в синтезе соединений, обладающих высокой биологической активностью¹. Асимметрическое присоединение по Михаэлю является перспективным подходом к синтезу подобных соединений. Нами показано, что комплексы никеля(II) с хиральными лигандами Ia-e являются активными катализаторами асимметрического присоединения β -кетосульфонов 1 к нитроалкенам 2:



Соотношение диастереомерных аддуктов Михаэля **3a/3b** определяется природой используемых реагентов и растворителей. Наибольший выход **3a** достигается при использовании в качестве растворителя ацетонитрила.

Энантиомерный избыток (3S)-изомера составляет 50-65 %. Последующей перекристаллизацией получены сульфоны **3a** с ee до 92%.

Литература

1. Mancheno O.G., Tangen P., Rohlmann R., Frohlich R., Aleman J. Chem. Eur. J., 2011, **17**, 984 – 992.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 гг., код проекта RFME-FI57714X0137.

ЕДИНАЯ МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ЭЛЕМЕНТОВ И СИСТЕМА, ОБЪЕДИНЯЮЩАЯ БАЗОВЫЕ ГОМО- И ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Сироткин О.С., Сироткин Р.О.

*Казанский государственный энергетический университет,
420066, Казань, Красносельская, 51, e-mail: rsir@mail.ru*

Современные представления о химической связи опираются на:

- идеи Льюиса о возможности непрерывного перехода от одного предельного типа связи (ковалентного, металлического и ионного) к другому через смешанные их виды;
- квантово-механическую теорию Гайтлера и Лондона, позволившую показать индивидуальность (обменный интеграл) и отличие химической связи от физических типов взаимодействия;
- взгляды Л.Полинга, рассматривавшего химическую связь как наложение ковалентного и ионного состояний в рамках теории резонанса и развития квантово-механических подходов Гайтлера и Лондона.

В основу современной *единой модели химической связи*, определяющей специфику электронно-ядерной химической структуры любого соединения элементов, положены следующие положения:

- любая разновидность химической связи возникает при перекрывании электронных оболочек атомов, приводящего к появлению химических элементов (в виде атомных остовов или ядер) и обобществленных электронов (ОЭ). ОЭ обладают связующими свойствами, определяемыми в квантовой механике через особый тип «несиловых» взаимодействий (по выражению В.А. Фока), выраженных принципом антисимметрии Паули;
- любой тип химической связи следует рассматривать как наложение на ковалентную компоненту связи либо металлической (в гомоядерных соединениях), либо металлической и ионной (в гетероядерных соединениях) компонент (или составляющих) химического взаимодействия. А характер локализации - делокализации ОЭ в межъядерном пространстве, тип, длина и энергия связи определяется соотношением этих компонент.

Данная модель служит основой для Системы химических связей и соединений (СХСС) в виде «Химического треугольника» (ХТ). В вершинах «ХТ» располагаются три предельных типа химической связи, а на сторонах и площади расположены смешанные гомо- и гетероядерные связи и соединения на их основе, составляющие объект изучения общей и неорганической химии.

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГОМО- И ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ИХ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СВЯЗИ ЭЛЕМЕНТОВ

Сироткин Р.О., Сироткин О.С.

*Казанский государственный энергетический университет,
420066, Казань, Красносельская, 51, e-mail: rsir@mail.ru*

Опора на единую модель химической связи и систему химических связей и соединений (СХСС), объединяющую их, позволяет по-новому оценить закономерности трансформации химических структур при изменении химического состава и типа связи элементов¹.

Состав является базовым фактором, определяющим возможный диапазон свойств химических соединений. Еще Периодический закон Д.И. Менделеева предполагал необходимость учета влияния химического состава веществ на их свойства. Сейчас понятно, что это влияние не является прямым. *Состав (гомо- и гетероядерный) и природа элементов (s-, p-, d- и f-)* определяют характер (тип) химической связи в микроструктуре вещества, а уже последний определяет мезо- и макроструктуру, а также химические, физические и механические свойства веществ и материалов на его основе.

Анализ влияния изменения соотношения степеней ковалентности (C_K) и металличности (C_M) гомоядерной связи на структуру химических соединений впервые позволил количественно определить диапазон C_K/C_M , обуславливающий существование веществ в виде молекул. Гомоядерные *немолекулярные* металлические соединения образуются при $C_M > C_K$, а *молекулярные* и, далее, *высокомолекулярные соединения* (ВМС) и полимерные тела при $C_K > C_M$. При этом гомоядерные ВМС и полимерные тела образуются на основе связей *p*-элементов 13-16 групп Периодической системы Д.И. Менделеева при C_K от ~50% до ~68%, а *низкомолекулярные соединения* – при $C_K > 68\%$.

На примере оксидов, как гетероядерных соединений элементов, было показано, что образование ВМС определяется значениями C_K связи элемент-кислород (Э-О, где Э является *p*-элементом 13-16 групп Периодической системы) от ~50% до ~70% (оксиды кремния, фосфора, бора, серы и т.д.). Выше значения $C_K \sim 70\%$ образуются *низкомолекулярные* оксиды (типа CO), а при C_K ниже ~50% образуются смешанные, преимущественно ионно-ковалентные и ковалентно-ионные, *немолекулярные* соединения (типа Na_2O).

Литература

1. Sirotkin O.S., Sirotkin R.O. *International Congress on Organic Chemistry dedicated to the 150-th anniversary of the Butlerov's Theory of Chemical Structure of Organic Compounds*, 2011, Kazan, Russia, Book of Abstracts, 73.

СИНТЕЗ 3-АЗОЛО-6-МЕТИЛИМИДАЗО[1,2-*b*][1,2,4,5]ТЕТРАЗИНОВ В ПРИСУТСТВИИ HgI_2

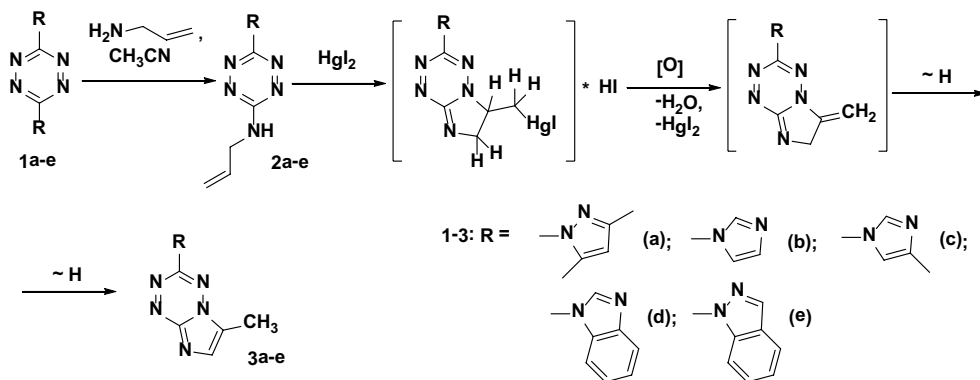
Слепухин П.А.,^{а,б} Белянинова И.А.,^б Ишметова Р.И.,^{а,б} Игнатенко Н.К.,^а Русинов Г.Л.,^{а,б}
Чарушин В.Н.^{а,б}

^аИнститут органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН,
620137, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22

^бУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19,
e-mail: belyaninovai@yandex.ru

Электрофильная циклизация алкенилпроизводных азинов в присутствии солей ртути^{1,2} является удобным методом построения бициклических систем с мостиковым гетероатомом. Примеры подобной циклизации для производных симм-тетразина в литературе неизвестны, возможно, из-за относительно малой доступности данной системы и сильных электроноакцепторных свойств, препятствующих подобным реакциям.

Нами показано, что синтезированные из тетразинов **1** замещением азолильного заместителя на фрагмент аллиламина 3-азоло-6-аллиламино-1,2,4,5-тетразины **2** циклизуются в ацетонитриле в присутствии HgI_2 с образованием 3-азоло-6-метилимидазо[1,2-*b*][1,2,4,5]-тетразинов **3** (схема):



Строение полученных имидазотетразинов **3** корректно доказано с помощью РСА, масс-спектрометрии, элементного анализа, ЯМР ^1H и ^{13}C .

Литература

1. Слепухин П.А., Баталов В.И., Ким Д.Г., Чарушин В.Н. *ЖСХ*, 2012, **53**, 149-154.
2. Баталов В.И., Ким Д.Г., Слепухин П.А. *ХГС*, 2013, **7**, 1171-1175.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 15-13-00077, и Комплексной программы Уральского отделения РАН, код III.1П, проект 15-21-3-5.

ВОДА: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

Слесарев В.И.

*Международный университет фундаментального обучения,
190000, Санкт-Петербург, проспект Маршала Жукова, 43, e-mail: valivsles@yandex.ru*

ВОДА – великий дар природы нашей Земле. Благодаря ей сформировалась биосфера. Однако, вода до сих не имеет научного определения. Это **первая** ее проблема. Кратко: ВОДА – открытая, термодинамически неравновесная, гомогенная, самоорганизующаяся СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ АКВАСИСТЕМА, целостность которой обеспечена единой полиморфной динамичной сеткой водородных связей. Ее полиморфизм лежит в основе способности воды к локальным фазовым переходам II рода, требующим инициатора и характеризующимися: $\Delta U \approx 0$, *изменением уровня организованности* $\Delta i = \Delta I / \Delta S$, причем $\Delta I = -\Delta S$, и *структурно-временным гистерезисом*.

Проблемы **безреагентного изменения свойств воды и дистантного взаимодействия водных систем** между собой решены с учетом, что ВОДА – природная универсальная АКВАРАДИОСИСТЕМА, источник *акваизлучений акустической и электромагнитной* природы от долей Гц до ТГц. Это доказано экспериментально. Носителями радиосвойств в воде являются не свободные электроны, а высокий динамизм и возбужденные состояния ее молекул, ионов, радикалов и единой Н-сетки (Международный патент на открытие № 085/05.35, 43.047 от 22.11.2014). Вода воспринимает внешние излучения, так как они иницируют в ней фазовые переходы II рода с формированием в ее Н-сетке соответствующих фрагментов – *аквамоделей воздействия*, структурно отражающих это воздействие. Данное явление названо *аквакоммуникацией*, оно лежит в основе информационных свойств воды. В результате этого явления происходит *безреагентное изменение свойств воды* по разработанному кластерно-клатратному механизму. Дистанционное взаимодействие двух акварадисистем, выступающих источником и приемником акваизлучений, абсолютно естественно. Все живое содержит от 40 до 99 % воды, поэтому все биообъекты также являются АКВАРАДИОСИСТЕМАМИ, а их *акваизлучения* составляют основу биополя.

Следующая проблема: **вода – потребитель и источник энергии**. При вихревом ее движении в центре потока из-за пониженного давления происходят два сопряженных процесса: экзотермическая кавитация и эндотермическая диссоциация воды на аква-радикалы $\bullet \text{H}^0$, $\bullet \text{OH}^0$, которые центробежными силами отбрасываются на периферию потока. Там они экзотермически взаимодействуют, выделяя не учитываемую энергию, повышающую и делающую КПЭ > 1 (Международный патент на открытие № 088/05.35, 42.080 от 06.03.2015). Таким образом, обозначены и разрешены основные современные проблемы воды.

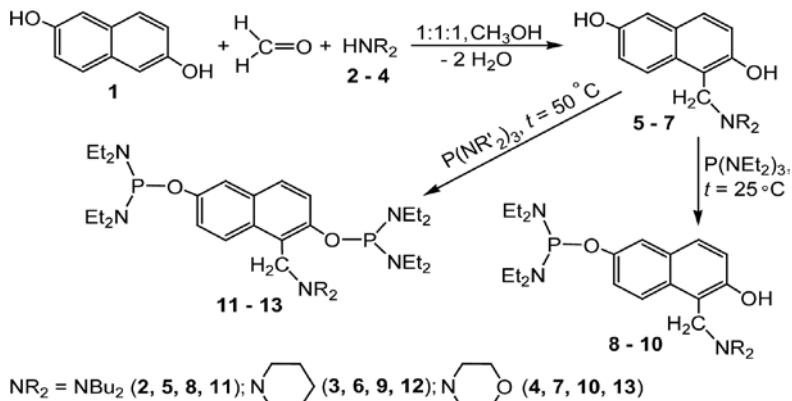
АМИНОМЕТИЛИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 2,6-ДИГИДРОКСИНАФТАЛИНА И ОСОБЕННОСТИ ИХ ФОСФОРИЛИРОВАНИЯ

Слитиков П.В.,^а Расаdкина Е.Н.^б

^аМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., 5 стр. 1, e-mail: pavlasiy@mail.ru

^бМосковский педагогический государственный университет, Институт биологии
и химии, 119021, Москва, Несвижский пер., 3

Поиск и совершенствование путей синтеза полифункционализированных соединений, обладающих потенциальной биологической активностью, является актуальной задачей современной органической химии. Нами впервые осуществлено моноаминометилирование по Манниху 2,6-дигидроксинафталина (**1**) с использованием аминов алифатического (**2**) и гетероциклического (**3,4**) ряда, а также изучены особенности фосфорилирования полученных систем гексаэтилтриамидофосфитом в диоксане и ацетонитриле. Наибольший выход (~ 90%) моноаминометилированных производных (**5–7**) достигался при комнатной температуре и использовании в качестве растворителя метанола.



Наличие у аминометилированных производных объемных заместителей (**5**) или водородных связей O–H···N (**6, 7**)¹ позволяет, варьируя температурный режим фосфорилирования, селективно получать моно- (**8–10**) или бисфосфорилированные (**11–13**) продукты.

Литература

1. Нифантьев Э.Е., Слитиков П.В., Расаdкина Е.Н. Доклады АН, 2014, **457**, 182.

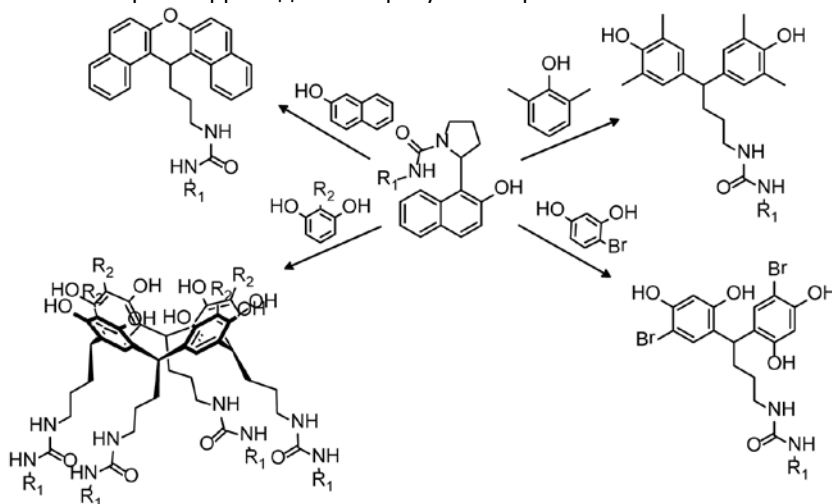
Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ.

РЕАКЦИИ 2-НАФТИЛПИРРОЛИДИНОВ С ФЕНОЛАМИ: НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ДИБЕНЗОКСАНТЕНОВ, ДИАРИЛБУТАНОВ И КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ

Смолобочкин А.В., Газизов А.С., Бурилов А.Р., Пудовик М.А.

Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова КазНЦ РАН,
420088, Казань, Арбузова, 8, e-mail: Smolobochkin@iopc.ru

В настоящей работе был предложен новый подход к синтезу производных дибензоксантенов, диарилбутанов и каликс[4]резорцинов, модифицированных мочевиными фрагментами, основанный на кислотно-катализируемом раскрытии пирролидинового цикла в 2-нафтилпирролидинах в присутствии фенолов.



Предложенный метод позволяет получать полифенолы без использования дорогостоящих и токсичных реактивов. Важным достоинством данного подхода является высокая степень чистоты продуктов реакции, которая достигается без использования трудоемких методов выделения. Полученные соединения были охарактеризованы с использованием комплекса физико-химических методов: ЯМР спектроскопии, масс спектрометрии, PCA.

Литература

1. Gazizov A.S., Smolobochkin A.V., Voronina Y.K., Burilov A.R., Pudovik M.A. *Tetrahedron*, 2015, **71**, 445.
2. Газизов А.С., Смолобочкин А.В., Бурилов А.Р., Пудовик М.А. *ХГС*, 2014, **5**, 769.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 15-43-02088.

БРОМИРОВАНИЕ ДЕАКТИВИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ТЕТРАФТОРОБРОМАТОМ БАРИЯ

Соболев В.И., Оствальд Р.В., Радченко В.Б., Филимонов В.Д., Жерин И.И.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634034, Томск, проспект Ленина, 30, e-mail: vsobolev1989@tpu.ru

Целью данной работы является исследование реакционной способности тетрафторобромата бария¹ $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ в реакциях с различными ароматическими соединениями на примере нитробензола и п-нитротолуола.

Все эксперименты по исследованию взаимодействия тетрафторобромата бария с рассматриваемыми органическими субстратами проводились в атмосфере сухого бокса, работающим по принципу, описанному в обзоре¹. Данная мера была необходима для предотвращения частичного гидролиза $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ влагой воздуха и, следовательно, возможным внесением брома в систему. Результаты данного опыта согласуются с экспериментами Розена, проведенными с нитробензолом и трифторидом брома², т.е. тетрафторобромат бария может выступать в качестве электрофильного бромлирующего агента по аналогии с трифторидом брома³ в случае взаимодействия с такими деактивированными ароматическими соединениями на примере нитробензола⁴.

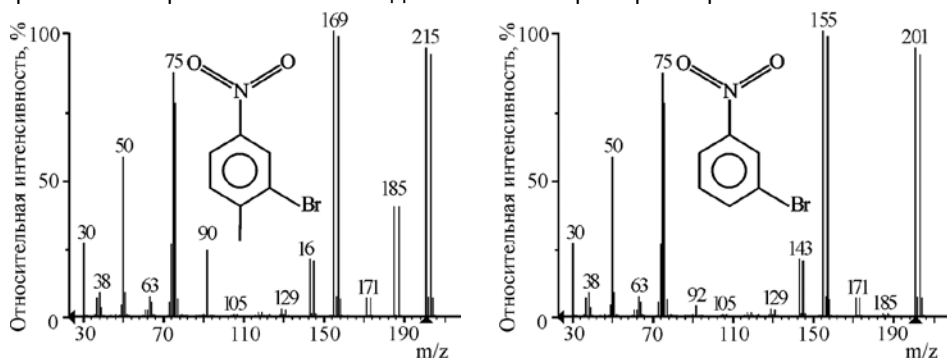


Рисунок 1. Масс-спектры продуктов взаимодействия п-нитротолуола и нитробензола с $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$.

Литература

1. Ivlev S.I., Sobolev V.I., Hoelzel M., Karttunen A. J., Müller T., Gerin I.I., Ostvald R.V. Kraus F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 6261–6267.
2. Ivlev S.I., Woidy P., Sobolev V.I., Gerin I.I., Ostvald R.V., Kraus F. *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, 639, 2846–2850.
3. Rozen S. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 803–812.
4. Rozen S., Lerman O. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 239–240.

СВОЙСТВА АДСЛОЕВ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА НАНОМЕТАЛЛАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ПОЛОЖЕНИЯ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Соколова Н.П., Цивадзе А.Ю.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: socolova@phychе.ac.ru*

Исследование формирования поверхности и свойств наноструктур является одним из основных направлений в современной фундаментальной и прикладной науке.

В этой работе мы обсуждаем результаты исследования структуры и свойств поверхностных карбонильных комплексов на основе элементов УШ группы периодической системы. По данным рентгенографии и электронной микроскопии размер металлических частиц составлял 1-5 нм. Информация о состоянии поверхности получена из результатов исследования хемосорбции тест-молекулы (CO) с использованием ранее разработанного нами адсорбционно-спектрального метода. Взаимные превращения в системе адсорбент-адсорбат изучены в зависимости от температуры десорбции, давления и времени контакта с монооксидом углерода.

Результаты исследования показали, что взаимодействие CO с переходными металлами сопровождается образованием поверхностных соединений типа MCO и M_nCO , где $n \geq 2$.

С целью более корректной интерпретации полученных данных был проведен анализ нормальных колебаний монооксида углерода, адсорбированного на изученных металлах.

Обнаружена зависимость структуры и свойств поверхностных комплексов от положения металлов в периодической системе элементов.

Так, при переходе от Ru к Rh и Pd и от Os к Ir и Pt увеличивается количество форм M_nCO , а прочность связи M-CO увеличивается при переходе от Co к Rh и Ir и от Ni к Pd и Pt.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ, программы 70X и 80X.

РАСКРЫТИЕ ЦИКЛА ЭПОКСИДА СТИРОЛА, КАТАЛИЗИРОВАННОЕ СОЛЯМИ Co (II) В КИСЛОЙ ПОЛЯРНОЙ СРЕДЕ

Соляников В.М., Петров Л.В., Психа Б.Л.

*Институт проблем химической физики РАН,
142432, Черноголовка, проспект акад. Семенова, 1, e-mail: sol@icp.ac.ru*

Расходование эпоксида стирола (ЭС) в спиртовой среде и в растворе ацетонитрила (АЦН), катализируемое *p*-толуолсульфокислотой (ТСК) или хлорной кислотой (так называемые двойные системы, ДС) сопровождается поглощением кислорода, т.к. эта сложная реакция в основном гетеролитический (~ 95 %), а частично гомолитический (~ 5 %), процесс¹.

Введение сильного ингибитора α -нафтиламина или анилина в окисляемую ДС_(ЭС-ТСК) в растворе АЦН ускорило поглощение кислорода, а не подавило его². Механизм окисления амина в тройной системе $TrC_{(ЭС-ТСК-AM)}$ включает образование промежуточного комплекса (эпоксид – кислота – амин).

Недавно установлено, что соли Co (II) в слабокислых АЦН растворах вызывают быстрое расходование ЭС и сопровождающее его поглощение кислорода в $TrC_{(ЭС-УК-Co(II))}$ и в квартете $Kv_{(ЭС-УК-Co(II)-амин)}$. Соли Co (II) и уксусная кислота являются сокатализаторами реакции. Введение поотдельности Co (II) и УК не вызывает ни расходования ЭС, ни поглощения O₂. Убыль ЭС в упомянутых TrC и Kv имеет несомненно каталитический характер.

Литература

1. Петров Л.В., Соляников В.М. *Нефтехимия*, 2012, **52**, 362.
2. Петров Л.В., Соляников В.М. *ДАН*, 2014, **458**, 169.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДВУХФАЗНЫХ РАСПЛАВОВ ИОДИДА СЕРЕБРА И ГАЛОГЕНИДОВ ЛИТИЯ

Степанов В.П., Докашенко С.И.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620219, Екатеринбург, Академическая, 20, e-mail: v.stepanov@ihte.uran.ru

Фазовое равновесие жидкость-жидкость для расплавленных смесей AgI с LiF, LiCl или LiBr исследовано в широком интервале температур вдоль линии насыщения методом электропроводности с целью установления связи переноса заряда с межионным взаимодействием для двухфазных ионных систем. Найдено, что температурные зависимости электропроводности сосуществующих фаз расплавов LiCl+AgI и LiBr+AgI имеют противоположные знаки из-за наложения температурного и концентрационного факторов, действующих в одинаковом или противоположном направлениях для разных фаз.

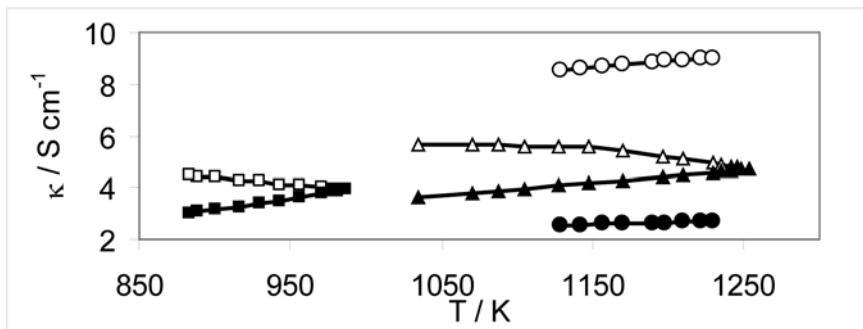


Рисунок 1. Температурная зависимость электропроводности, κ , расплавов LiF + AgI (○, ●), LiCl + AgI (△, ▲) и LiBr + AgI (□, ■) (темные символы относятся к нижним фазам)

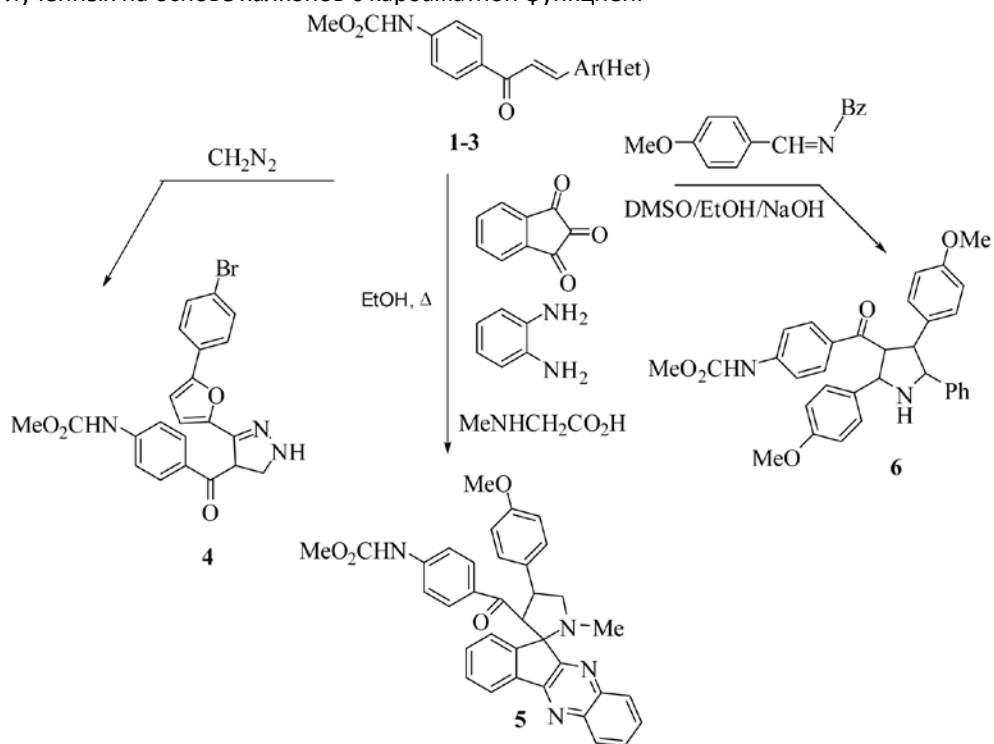
Разность между величинами электропроводности равновесных фаз LiCl+AgI и LiBr+AgI уменьшается с ростом температуры и становится равной нулю при 1250 K для первой системы и 983 K для второй. Величины критической электропроводности равны соответственно 4,70 и 3,90 См см⁻¹. Величины критической электропроводности и критической температуры смешивания для расплава LiCl+AgI оказались больше, чем для LiBr+AgI вследствие разного соотношения размеров ионов. Расплав LiF+AgI остается двухфазным вплоть до температуры 1245 K. Температурная зависимость разности электропроводностей фаз описывается экспоненциальным уравнением с критическим показателем 0,89. Эта величина на 11 % меньше соответствующего значения для расплавов галогенидов щелочных металлов, где доминируют длиннорействующие кулоновские силы. Наличие ковалентной связи между ионами серебра и галогена указано в качестве причины различного поведения этих систем.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ АЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ХАЛКОНОВ С КАРБАМАТНОЙ ФУНКЦИЕЙ

Степкина Н.Н., Великородов А.В.

*Астраханский государственный университет,
414000, Астрахань, площадь Шаумяна, 1, e-mail: nadenka_stepkin@mail.ru*

В докладе будут представлены данные по синтезу новых функционально замещенных линейно связанных и спироосочлененных азагетероциклических соединений, полученных на основе халконов с карбаматной функцией.



1,3-Диполярное циклоприсоединение к соответствующим халконам **1-3** диазометана и азометинилидов приводит к получению замещенных 4,5-дигидро-1*H*-пиразола **4**, спироиндено[1,2-*b*]хиноксалин-11,2'-пирролидина **5** и 2,3,4,5-тетразамещенного пирролидина **6**, строение которых подтверждено методами ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, проект 115021010181.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ И ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В НОВОМ БОРОНИТРИДЕ Nb_2BN ПО ДАННЫМ ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ РАСЧЕТОВ

Суетин Д.В., Шеин И.Р., Банников В.В.

*Институт химии твердого тела УрО РАН,
620990, Екатеринбург, Первомайская, 91, e-mail: suetin@ihim.uran.ru*

Помимо бинарных карбидов, нитридов и боридов переходных металлов, обладающих комплексом уникальных механических и термических свойств (высокие твердость, износостойкость, тугоплавкость), интересных электрических и магнитных свойств, в настоящее время вызывают интерес многокомпонентные борокарбиды и боронитриды на их основе, которые могут характеризоваться индивидуальной кристаллической структурой и свойствами.

Для использования соединения в качестве износостойкого покрытия оно должно обладать высокой жесткостью совместно с умеренной пластичностью. Недавно для этой цели был предложен борокарбид молибдена Mo_2BC с орторомбической структурой, родственной МАХ-фазам. Позднее был также синтезирован обладающий сверхпроводимостью ($T_c = 2.2$ К) новый боронитрид Nb_2BN_x с кристаллической структурой Mo_2BC при температуре 1200°C .¹

В данной работе с использованием зонного расчетного метода FLAPW-GGA впервые проведено сравнительное исследование электронной структуры, механических и энергетических свойств, химической связи боронитрида Nb_2BN относительно изоструктурного борокарбида Mo_2BC , а также других родственных бинарных систем.

Согласно нашим оценкам энергий формирования, Nb_2BN и Mo_2BC являются термодинамически стабильными по отношению к простым элементам, при этом более стабильным является Nb_2BN . Кроме того, эти системы удовлетворяют критерию механической стабильности кристаллов. Максимальными значениями всех упругих модулей обладает Mo_2BC ; анализ данных систем по шкале хрупкость/пластичность показал, что Mo_2BC и Nb_2BN являются хрупкими материалами, но первый является более пластичным. Проведенные расчеты микротвердости по Виккерсу H_v с использованием различных эмпирических формул показывают, что изучаемые системы относятся к материалам со средней твердостью.

Литература

1. Cigarroa O.V., Renosto S.T., Machado A.J.S. *Supercond. Sci. Techn.*, 2014, **27**, 035005.

НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ИЗОБОРНИЛФЕНОЛОВ, ОБЛАДАЮЩИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ И АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Сукрушева О.В.,^а Чукичева И.Ю.,^а Шумова О.А.,^а Мазалецкая Л.И.,^б Шевченко О.Г.,^в Кучин А.В.^а

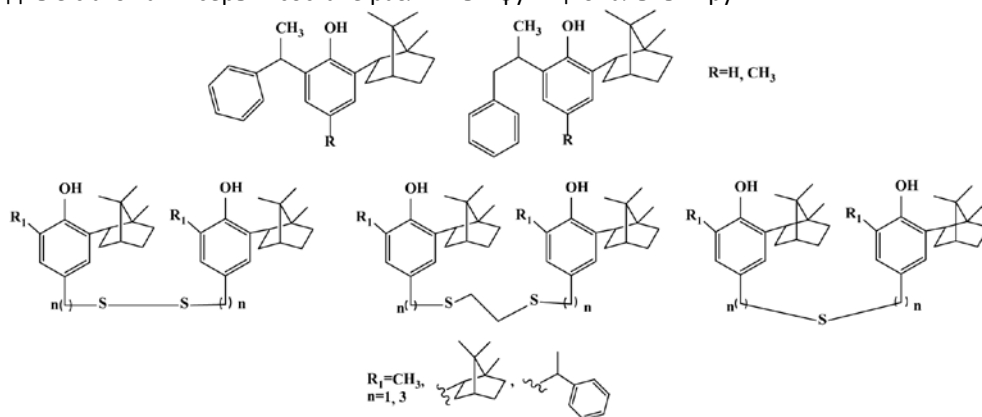
^аИнститут химии Коми НЦ УрО РАН,

167982, Сыктывкар, Первомайская, 48, e-mail: Sukrusheva@mail.ru

^бИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, 119334, Москва, Косыгина, 4

^вИнститут биологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, Коммунистическая, 28

Изоборнилфенолы зарекомендовали себя в качестве перспективных антиоксидантов и могут применяться в качестве стабилизаторов различных полимерных материалов. Кроме того, выявлены противовоспалительная, гемореологическая и мембранопротекторная активности данных соединений. Одним из подходов в совершенствовании фенольных антиоксидантов является разработка на их основе гибридных структур. Введение дополнительных функциональных групп в молекулу изоборнилфенолов, может привести к появлению новой физиологической активности либо к усилению уже известной. Нами получены изоборнилфенолы, содержащие 1-фенилэтильный или 1-фенилпропильный фрагменты, синтезированы их новые производные с атомами серы в составе различных функциональных групп.



Проведенные исследования с использованием биологической и химической модельных систем показали, что полученные соединения обладают антиоксидантной и антирадикальной активностью, а также мембранопротекторными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-29-01220, 16-33-00338.

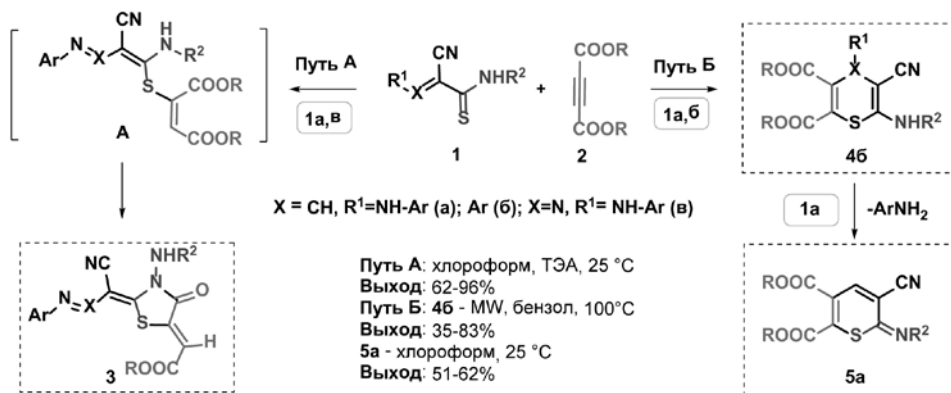
РЕАКЦИИ ТИОАМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИЛИДЕНОВЫЙ, ЕНАМИНОВЫЙ И ГИДРАЗОННЫЙ ФРАГМЕНТ, С ЭФИРАМИ АЦЕТИЛЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Сунцова П.О., Нестеренко О.О., Луговик К.И., Бельская Н.П.

Уральский федеральный, 620002, Екатеринбург, Мира 19, e-mail: p.o.sun@mail.ru

Реакция тиамидов с эфирами ацетилендикарбонической кислоты широко используется в органической химии для синтеза различных гетероциклических соединений¹. Особый интерес как субстраты этого взаимодействия представляют соединения, в молекуле которых имеется несколько нуклеофильных центров, сопряженные кратные связи, а также гетероциклы, содержащие эти функциональные фрагменты. При этом возможно образование различных гетероциклических систем в результате реализации реакции циклоприсоединения, циклоконденсации и присоединения.

Мы изучили взаимодействие тиамидов, содержащих илидировый, енаминный или гидразонный фрагмент с эфирами ацетилендикарбонической кислоты и показали, что в зависимости от структуры исходных соединений продуктами исследуемой реакции могут быть тиазолидиноны **3** (путь А) или тиопираны **4б**, **5а** (путь Б).



Литература

1. Jagodzinski T.S. *Chemical Reviews*, 2003, **103**, 197.

ЭКЗОТИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРЫ В СТРУКТУРЕ РОМБООДРИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ CuTi_2S_4

Таланов М.В.,^а Широков В.Б.,^{а,б} Таланов В. М.^в

^аЮжный федеральный университет, 344006, Ростов-на-Дону, Большая Садовая, 105/42, e-mail: tmikle-man@mail.ru

^бЮжный научный центр РАН, 344006, Ростов-на-Дону, проспект Чехова, 41

^вЮжно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, Просвещения, 132

Предложена теория структурного фазового перехода в CuTi_2S_4 . Исследованы термодинамика и структурный механизм образования ромбоэдрической модификации Cu-Ti-тиошпинели. Найден критический параметр порядка, индуцирующий фазовое превращение. В рамках теории Ландау фазовых переходов показано, что изменение фазового состояния высокосимметричной неупорядоченной кубической $\text{Fd}\bar{3}m$ фазы в низкосимметричную упорядоченную ромбоэдрическую $R\bar{3}m$ фазу происходит в результате фазового перехода первого рода близкого ко второму.

Найдено, что ромбоэдрическая структура CuTi_2S_4 образуется в результате смещения всех типов атомов и упорядочения атомов Cu (1:1 тип порядка в тетраэдрических узлах шпинели), Ti (1:1:6 тип порядка в октаэдрических узлах шпинели), и S (1:1:3:3 тип порядка).

Атомы Cu и Ti образуют в ромбоэдрической фазе металлические нанокластеры, которые мы назвали «грозди димеров». Грозди димеров в CuTi_2S_4 являются новым типом самоорганизации атомов в фрустрированных подрешетках кристаллов, в том числе и в шпинелеподобных структурах. Показано, что атомы Ti образуют также и другие металлические нанокластеры: тримеры и тетраэдры.

Найденная ромбоэдрическая структура является прототипом для широкого круга структур с металлическими кластерами (димерами, тримерами, гроздьями димеров). Это означает, что возможен рациональный дизайн новых материалов с необычными физическими свойствами на основе $R\bar{3}m$ упорядоченных шпинелей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-32-00144 mol_a.

ПЛАЗМЕННО-ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ОЦЕНКЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЕЙ И ВЯЗКОСТИ. АНАЛОГИЯ С ЭФФЕКТАМИ ВИНА И ДЕБАЯ-ФАЛЬКЕНГАГЕНА

Танганов Б.Б.

*Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,
670013, Улан-Удэ, Ключевская, 40в, e-mail: tanganov@rambler.ru*

Ранее были предложены теоретические модели процессов переноса количества движения, заряда, энергии и массы в водных и неводных растворах сильных и слабых электролитов.

Представляем соответствующие конечные модельные уравнения:

а) для вязкости электролитов в воде:

$$\eta = 1/6\pi r_s (3.4194 \cdot 10^{12} Z_{Kt} Z_{An} / \epsilon \Delta H^2) \{ (1/\mu_s) [0.00509T - 2(Z_{Kt} Z_{An} C \alpha / \mu)^{1/2}] \}^{1/2} \alpha \cdot \exp[(-247.34/T) \cdot (Z_{Kt} Z_{An} C \alpha / \mu)^{1/2}] \cdot (1 + r_s / r_D)$$

в) для электрической проводимости электролитов, например, в этаноле:

$$\lambda = 0.0547 \left\{ \frac{2}{\mu_s} \cdot \left[\frac{5}{2} RT - 2 \cdot \left(\frac{4\pi^2 e^2 \hbar^2 \alpha C N_A}{1000 \mu} \right)^{1/2} \right]^{1/2} \right\} \cdot \exp \left[- \frac{4\pi^2 e^2 \hbar^2 \alpha C N_A}{1000 \mu k_B^2 T^2} \right]^{1/2} \cdot \alpha \cdot \left(1 + \frac{r_s}{r_D} \right)$$

где Z_{Kt} , Z_{An} , r_s , ϵ , μ , μ_s , α , ΔH , $\hbar$, N_A , k_B , r_D – заряды катиона и аниона, приведенный радиус сольватированных ионов, диэлектрическая постоянная растворителя, приведенная масса несольватированных и сольватированных ионов, степень диссоциации электролита в растворителе, энергия межмолекулярных взаимодействий в растворителях, постоянные Планка и Авогадро, константа Больцмана, параметр экранирования Дебая.

Оценено множество кинетических параметров симметричных и несимметричных электролитов в большом интервале концентраций (до 5-7 моль/л) и температур в диполярных апротонных растворителях.

Пожалуй, не менее примечательным является эффект трансформации вышеприведенных уравнений с целью получения предельных значений искомых величин, например, вязкости и электропроводности.

Если Вин и Дебай-Фалькенгаген предполагали получение предельной электропроводности при задаваемых высоких частотах или напряженности электрического поля, то в нашей концепции достаточно в уравнениях для η , λ приравнять $C = 0$. Например, рассчитаны не только $\eta_\infty = 0,56$ сПз для KNO_3 при 323К (лит. 0,55 сПз), но и вязкость чистой воды 0,55; λ_∞ для HCl при 288К оценена равной 58,85 См*см²*моль⁻¹ (лит. 59,12).

Работа выполнена в рамках Государственного задания МОиН РФ, 2014-23.

ПОЛУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ МНОЖЕСТВЕННЫХ ЭМУЛЬСИЙ СЕРЫ В ВОДЕ

Тарасова Н.П., Занин А.А., Соболев П.С., Товкус А.С.

*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, 9, e-mail: sobolev07@mail.ru*

Современное природопользование характеризуется истощением природных ресурсов и снижением способности окружающей среды поглощать отходы, что вызывает необходимость поиска новых технологий, повышающих эффективность и безопасность химических производств. Важнейшим направлением научных исследований является поиск и разработка альтернативных технологий получения материалов с заданными свойствами. Мировые запасы нереализованной серы оцениваются десятками миллионов тонн, поэтому важными задачами являются расширение областей применения серы и разработка методов ее эффективной утилизации, в частности, разработка современных путей трансформации элементной серы в различные серосодержащие соединения, например, в полимерную форму, обладающую рядом ценных свойств. Целью данной работы является получение множественных эмульсий серы в воде и исследование их устойчивости для определения параметров проведения эмульсионной трансформации элементной серы. В качестве эмульгатора был использован додецилсульфат натрия, в качестве органической фазы – гексан, бензол, толуол. Диспергирование проводилось с помощью ультразвуковой установки УЗДН-1 и/или турбинной мешалки. Были получены устойчивые множественные 10%-ные эмульсии (время существования от нескольких часов до нескольких дней). Размер частиц определяли микроскопическим методом¹. Дисперсионный анализ показал, что для получения стабильных эмульсий с частицами меньшего размера необходимо увеличение количества эмульгатора в системе, что связано с большей удельной поверхностью мелких частиц. Успешный синтез множественных эмульсий серы открывает возможности для проведения процесса полимеризации под действием излучений различных энергий (микроволновое, ионизирующее)².

Литература

1. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: учеб. пособие / Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Яровая О.В. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 52 с. ISBN 978-5-7237-1055-9
2. Tarasova N., Zanin A., Burdakov K., Sobolev P. Ionic liquids and microwave irradiation in polymer synthesis. *Polym. Adv. Technol.* **2015**, 26 687–695. DOI: 10.1002/pat.3509

АЛКИЛИРОВАНИЕ, ПЕРЕАЛКИЛИРОВАНИЕ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

Телегина Л.Н., Волова Ю.В., Келбышева Е.С., Стрелкова Т.В., Лойм Н.М.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119991, Москва, Вавилова, 28, e-mail: porova-ln@mail.ru

В настоящее время активно развивается химия 1,2,3-триазола и его солей. Многие соединения этого класса широко применяются в металлокомплексном и органическом катализе, в качестве фармакофорных групп и ионных жидкостей^{1,2}.

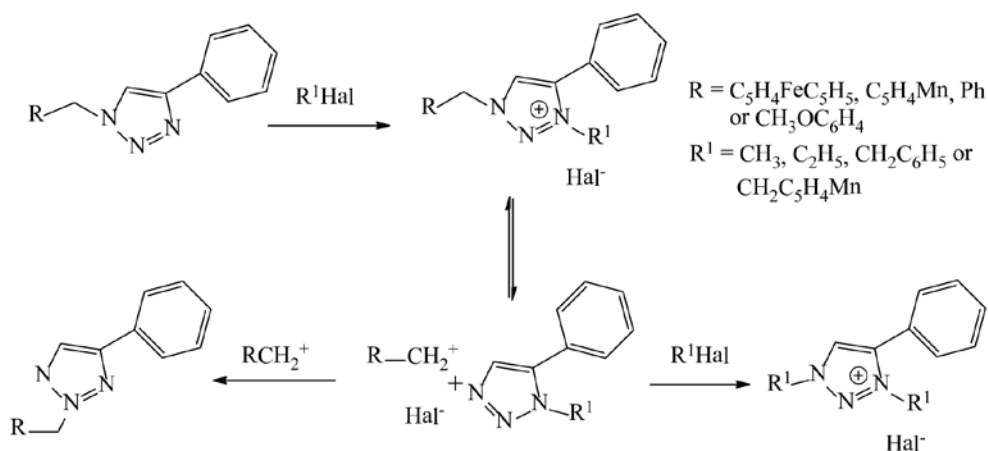


Схема 1.

При этом показано, что алкилирование N1-замещенных 1,2,3-триазолов с использованием различных алкилирующих агентов преимущественно приводит к получению 1,3,4-замещенных солей 1,2,3-триазолия^{1,2}.

В данной работе впервые показано, что синтез солей может сопровождаться процессами переалкилирования и перегруппировки заместителей в гетероцикле в зависимости от природы заместителя в 1N положении (Схема 1). Стоит отметить, что в некоторых случаях эти процессы могут быть основным направлением при взаимодействии 1,2,3-триазолов с алкилирующими реагентами.

Литература

1. Bakulev V., Dehaen W. *Top Heterocycl. Chem.* 2015, **40**, 1-384.
2. Schulzeab B., Schubert U.S. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 2522—2571.

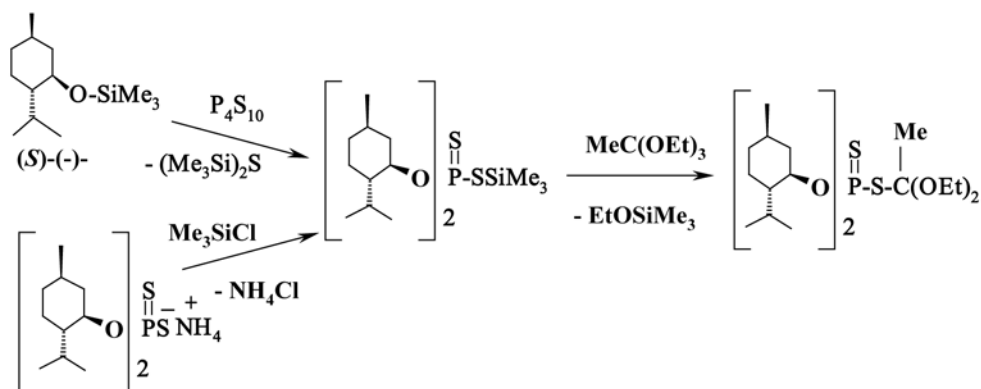
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00384.

ХИРАЛЬНЫЕ S-ТРИМЕТИЛСИЛИЛДИТИОФОСФАТЫ И ФОСФОНАТЫ. СИНТЕЗЫ И ПРЕВРАЩЕНИЯ

Теренжев Д.А., Низамов И.С., Шуматбаев Г.Г., Низамов И.Д., Черкасов Р.А.

Казанский федеральный университет,
420008, Казань, Кремлевская 18, e-mail: isnizamov@mail.ru

S-Триметилсилиловые эфиры дитиокислот фосфора являются эффективными промежуточными продуктами для синтеза практически полезных фосфориоорганических соединений с потенциальной биологической активностью. Существенный интерес вызывают производные дитиокислот фосфора, содержащие хиральные атомы углерода в O- or N-органических заместителях, благодаря их возможному применению для получения новых типов фосфориоорганических соединений. Мы применили силильную активацию гидроксильных групп хиральных монотерпенолов и получили O-триметилсилиловые эфиры (S)-(-)-ментола, (R)-(+)-ментола, (1S)-endo(-)-борнеола and (1R)-endo-(+)-фенхилового спирта. Получены S-триметилсилиловые эфиры дитиофосфорных и дитиофосфоновых кислот реакциями тетрафосфордекасульфида и 2,4-диорганил-1,3,2,4-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидов с O-триметилсилиловыми эфирами монотерпенолов. Мы также разработали удобный метод синтеза оптически активных S-триметилсилилдитиофосфатов на основе реакций триметилхлорсилана с дитиофосфатами аммония, полученными на основе монотерпенолов.



Реакции хиральных S-триметилсилилдитиофосфатов и дитиофосфонатов с ортоэфирами, ацетальями и тиоацетальями приводят к S-эфирам дитиофосфоновых кислот, обладающих антимикробной активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-00897-а.

РАССЛОЕНИЕ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

Ткачев Н.К., Степанов В.П., Кулик Н.П.

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620137, Екатеринбург, Академическая, 20, e-mail: N.Tkachev@ihte.uran.ru*

В докладе рассматривается явление расслоения жидкофазных ионных систем. Приводится теоретический анализ роли кулоновского взаимодействия и сил исключительно объема в явлении расслоения. Рассмотрен вариант модели заряженных твердых сфер с различиями в валентностях и размерах ионов в рамках дебай-хюккелевского и среднесферического приближения.

Установлено, что основной механизм, управляющий распадом, связан с различной экранирующей способностью ионов: катион и анион с большими значениями валентностей или с меньшими радиусами всегда стремятся к сегрегации. В результате при низких температурах расплаву становится выгоднее расслоиться на две жидкие фазы различающихся концентраций. Модель предсказывает классические показатели критических экспонент, сдвиг купола в сторону компонента с ионами меньших валентностей или радиусов, увеличение критической температуры смешивания с ростом различий в размерах или зарядах ионов.

Приводятся экспериментальные свидетельства несмешиваемости в бинарных расплавах на примере смесей галогенидов щелочных металлов, одним из компонентов которых является фторид лития. Представлены результаты экспериментальных исследований плотности, межфазного натяжения, скорости звука, сжимаемости и электропроводности, которые согласуются с предсказаниями теории. Показано, что разность в свойствах равновесных фаз уменьшается с ростом температуры и становится нулевой в критической точке смешивания, причем при одинаковой температуре свойства фаз отличаются тем больше, чем значительнее разница в размерах ионов. В окрестностях критической точки температурная зависимость разности свойств фаз подчиняется закону соответственных состояний. Изучены отличительные черты тройных взаимных галогенидных расплавов, содержащих катион серебра.

Обсуждаются проблемы и перспективы исследования характеристик двойного электрического слоя, возникающего в достаточно протяженной межфазной области изменения плотности ниже критической точки смешивания. Его уникальное строение (диффузность обеих обкладок) является достаточно интригующей задачей электрохимии.

СТАБИЛЬНЫЕ ПОЛИРАДИКАЛЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Третьяков Е.В.,^а Тормышев В.М.,^а Багрянская Е.Г.,^а Овчаренко В.И.^б

^аНовосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, 630090, Новосибирск, проспект Ак. Лаврентьева, 9, e-mail: tretyakov@nioch.nsc.ru

^бИнститут «Международный томографический центр», 630090, Новосибирск, Институтская, 3а

Стабильные органические высокоспиновые системы применяются при создании магнитно-активных сенсоров, проводящих материалов, солнечных элементов на основе синтетических красителей, фото-возбужденных спиновых систем, квантовых магнитов и перезаряжаемых батарей; они используются в катализе, в качестве спиновых меток в химии, биологии и материаловедении, в молекулярном дизайне гетероспиновых структур.^{1,2} Широкий спектр практического применения полирадикалов способствует развитию функционально-ориентированного синтеза этого класса парамагнетиков. Цель доклада – осветить разработанные в последние годы методы получения полифункциональных би- и полирадикалов, представить их магнетохимические свойства и области применения³⁻⁷.

Литература

1. *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds* (Ed. R. G. Hicks) John Wiley and Sons, Chichester, 2010.
2. Abe M. *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 7011.
3. Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I. *Russ. Chem. Rev.*, 2009, **78**, 971.
4. Chupakhin O.N., Utepova I.A., Varaksin M.V., Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Stass D.V., Ovcharenko V.I. *J. Org. Chem.*, 2009, **74**, 2870.
5. Tolstikov S., Tretyakov E., Fokin S., Suturina E., Romanenko G., Bogomyakov A., Stass D., Maryasov A., Fedin M., Gritsan N., Ovcharenko V. *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 2793.
6. Shundrin L.A., Irtegov I.G., Vasilieva N.V., Tretyakov E.V., Zueva E.M., Ovcharenko V.I. *Tetrahedron Lett.*, 2015, **56**, 1207.
7. Tretyakov E., Okada K., Suzuki S., Baumgarten M., Romanenko G., Bogomyakov A., Ovcharenko V. *J. Phys. Org. Chem.*, 2016, in press.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-01850, и Российского научного фонда, 15-13-20020.

МОНОНУКЛИДНЫЙ ФТОР КАК ЭЛЕМЕНТНАЯ БАЗА ХИМИЧЕСКОЙ МЕТРОЛОГИИ

Троценко Н.М.

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182, Москва, пл. акад. Курчатова, 1, e-mail: Cheltsov_AN@nrcki.ru*

Превращение химии суррогатных измерений (по «нормалям») в настоящую точную науку может произойти благодаря планомерному строительству ныне «беспризорной» химической метрологии, обеспечивающей всестороннее измерение химической формы движения материи (ХФДМ), которая находит свою меру в своей противоположности – покое, равновесии, т.е. реально в химическом анализе состава вещества¹.

Как метролог Д.И.Менделеев настаивал: «- задача любой метрологии довести до высокой степени точности и совершенства необходимые методы измерений и измерить неизменные постоянные, входящие в соответствующие законы»², а американский физик А.Майкельсон санкционировал: «- физики и химики должны искать свои открытия в шестом знаке после запятой», что требует специфической унификации измерений и высокой надежности методов анализа. К сожалению, состояние химической метрологии неудовлетворительно из-за упрощенного понимания роли основной меры³ – ХФДМ.

Несмотря на принесенную в химию большую пользу, кислородная единица («¹⁶O1») измерений ХФДМ прекратила удовлетворять новейшим толерантам измерений вследствие непостоянства изотопного состава кислорода. Рекомендованная IUPAC в 1961 г. углеродная единица «¹²C1» практически не соответствует специфике химических измерений. Вот почему перед химической метрологией поставлен вопрос выбора нового прототипа измерения ХФДМ⁴.

Для введения единой шкалы атомной массы и мер повышения точности измерений нами предлагается элементный мононуклидный фтор «¹⁹F1» максимально удовлетворяющий характеру химических измерений.

Дополнительно заявлены также способы долговременного хранения фтора в виде труднолетучих бинарных фторидов – фтороинонпроводящих электролитов и электролизная ячейка для получения особо чистого элементного фтора – химического «штанген-циркуля».

Литература

1. Комарь Н.П. *О специфике, законах и категориях аналитической химии, Заводская лаборатория* 1963, № 9, с. 1052 – 1057.
2. Азерников В.З., Василькова Н.Ф. *Менделеев – метролог*, изд. Комитета стандартов, М., 1969г.
3. Комарь Н.П. *Химическая метрология. Ее прошлое, нас*

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ИОНООБМЕННЫМ СОРБЕНТОМ

Тураев Х.Х., Эшкурбонов Ф.Б., Ортикова Н.Ч., Шукуров Д.Х.

*Термезский государственный университет, Узбекистан,
190111, Термез, Ф. Ходжаева, 43, e-mail: hhturaev@rambler.ru*

Одним из перспективных методов разделения и извлечения малых количеств платиновых металлов из растворов сложного состава, содержащих в качестве макрокомпонентов железо и цветные металлы, наиболее перспективным является сорбционный метод с применением ионообменных сорбентов.

В данной работе приводятся результаты исследования комплексообразующий сорбция платиновых металлов ионообменных сорбентов на основе продуктов взаимодействия тиокарбамид + эпихлоргидрин + полиэтиленполиамин. Изучено время контакта фаз и определено, что сорбционное равновесие платиновых металлов наступает за 10 мин. Комплексообразование в процесс сорбции платиновых металлов в зависимости от концентрации кислот: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 и NH_4OH на сорбенте показали, что они количественно сорбируются из 0,1 - 0,6 М. В результате сорбции аммиачных комплексов платиновых металлов от концентрации аммиака определено, что повышение концентрации аммиака не снижает степень сорбции платины (IV), а остальные платиновые металлы сорбируются сравнительно хуже.

Далее определена статическая обменная емкость ионообменного сорбента на основе продуктов взаимодействия тиокарбамид + эпихлоргидрин + полиэтиленполиамин по платиновым металлам. Среда 0,4 М HCl , содержание платиновых металлов и мешающих цветных металлов (ЦМ) в растворе соответственно равны: 1мг/г и 7 г/л. При соотношении ПМ: ЦМ=1:500 получено следующее СОЕ мг/г: Pt-2; Pd-4; Jr-3, Ru-2, Os-2.

Определены возможности десорбции платиновых металлов со смол кислым тиомочевинным раствором (10 г/л H_2SO_4 + и/к Thlo) при 60° С десорбции платиновых металлов количественное.

Таким образом, иониты на основе продуктов взаимодействия тиокарбамид + эпихлоргидрин + полиэтиленполиамином обладают лучшими комплексообразующими и сорбционными свойствами, чем подобные аниониты эпихлоргидринового ряда.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ БИНАРНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ

Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Мукимова, Г.Ж., Холназаров Б.А.

*Термезский государственный университет,
190111, Узбекистан, Термез, Ф.Ходжаева, 43, e-mail: hhturaev@rambler.ru*

Известно, что при экстракции некоторых металлов (Zn(II), Pb(II)), существующих в хлоридных растворах в виде прочных комплексных анионов, зависимости коэффициентов распределения от величина pH водной фазы при экстракции бинарными экстрагентами на основе кислородсодержащих органических кислот характеризуются двумя участками – при большой кислотности значения D_m практически не зависят от C_{HCl} (при постоянном $C_{Cl(в)}$), а при увеличении значений pH коэффициенты распределения металлов падают. Было установлено, что распределение в этом случае описывается переходом от анионообменной экстракции к бинарной экстракции комплексных кислот. Поскольку металлы присутствуют в слабокислым хлоридном растворе в виде различных катионных и анионных комплексов, состав и соотношение которых для различных металлов определяется константами комплексообразования, то их распределения в органическую фазу может происходить в виде солей стеаратом, а также в виде ионных ассоциатов с ЧАО. В связи с этим уместно было разделить исследуемые нами элементы на три условные группы: экстрагирующиеся преимущественно в виде катионной формы, анионной, а также одновременно в виде обеих форм. В соответствие экспериментальными данными комплексообразуемость металлов увеличивается в ряду $Pb(II) < Zn(II) < Ni(II) < Cu(II)$. Этот ряд в основном совпадает с экстракционный ряд для стеаратная кислота при экстракции металлов из хлоридных растворов. Полученные экспериментальные данные по экстракции металлов из хлоридных растворов стеарат тетраэтиламмония показывают возможность их эффективного разделения, а при необходимости и коллективного извлечения металлов, обладающих различными свойствами. Это обусловлено тем, что металлы могут извлекаться в органическую фазу как при образовании стеаратов, так и солей ЧАО с металлсодержащими хлоро-комплексами.

Таким образом, полученные результаты содержат информацию полезную для создания новых экстракционных методов разделения металлов с целью решения конкретных практических задач, причем разделение возможно как на стадии экстракции, так и реэкстракции.

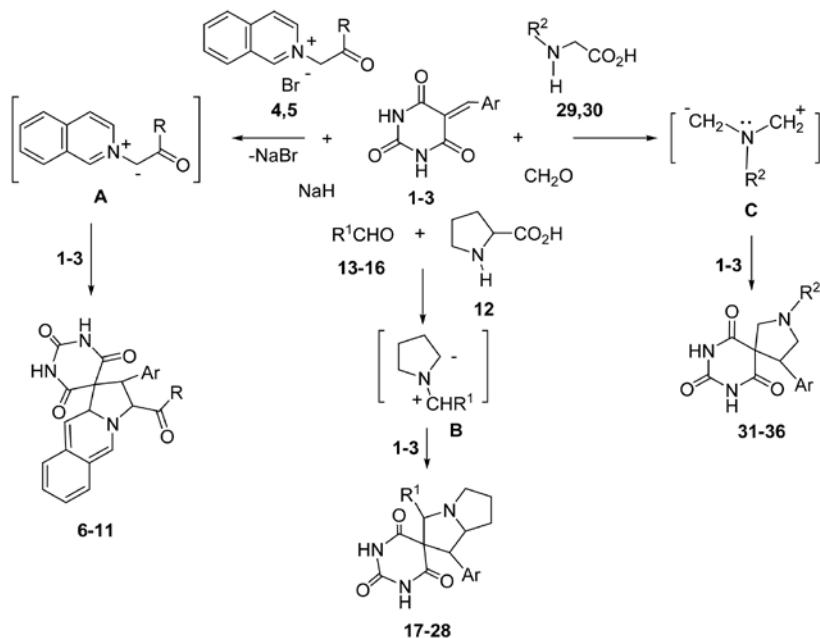
5-АРИЛМЕТИЛЕН-2,4,6-ПИРИМИДИНТРИОНЫ В РЕАКЦИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ С КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Тырков А.Г.,^а Носачев С.Б.,^а Владимирова Т.С.,^а Юртаева Е.А.^б

^аАстраханский государственный университет, 414000, Астрахань, пл. Шаумяна, 1,
e-mail: tyrkov@rambler.ru

^бНаучно-исследовательский институт по изучению лепры МЗ РФ, 414057, Астрахань, проезд Островского, 3

Реакции 5-арилметилден-2,4,6-пиримидинтрионов **1-3** с азометинидами (**A-C**), генерированными из изохинолиний бромидов **4,5**, *L*-пролина **12** или α -аминокислот **29,30** привели к 3,10*b*-дигидроспиропиримидин-5,1-пирроло [2,1*a*]изохинолин-2,4,6-трионам **6-11**, 1'-фенилгексагидро-1*H*-спиро[пиримидин-5,2'-пиррилизин]-2,4,6-(3*H*)-трионам **17-28** или 2,7,9-триаза-спиро[4.5]декан-6,8,10-трионам **31-36**.



Ar=C₆H₅, 4-CH₃OC₆H₄, 4-(CH₃N)₂C₆H₄; R=C₆H₅, CH₃; R¹=H, 3-C₆H₅OC₆H₅, 2,4-Cl₂C₆H₃, 3,4-(CH₃O)₂C₆H₃; R²=CH₃, C₆H₅

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.

РАСПРОСТРАНЕННЫЕ ОШИБКИ ПРИ ПОСТРОЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МОДЕЛЕЙ. ПУТИ ИХ ИЗБЕЖАНИЯ

Унгер Ф.Г.,^{а,а} Цыро Л.В.,^а Санников Ф.Ф.,^б Унгер А.Ф.,^а Унгер М.Ф.,^г Гумбин А.В.^б

^аНациональный исследовательский Томский государственный университет,
634050, Томск, проспект Ленина, 36, e-mail: felix.unger@yandex.ru

^бКомпания «Дальтехимпорт», 690001, Владивосток, Светланская, 55Б

^гДальНИИС, 690049, Владивосток, Бородинская, 14

^дКатолический Университет Нотр-Дам, США

1. Спиновые изомеры каждого элемента, как и изотопы, существуют изначально и не переходят друг в друга путем переворачивания спина электрона (ни спонтанно, ни принудительно).

2. Спин-орбитали физически не могут рассматриваться отдельно, как орбиталь какого-либо знака, или как электрон со спином.

3. Область перекрывания волновых функций с различными знаками в принципе не имеет смысла. Образование связи возможно только при перекрывании волновых функций одного знака. Но эта область должна быть заселена электроном.

4. Не всякий электрон может заселить упомянутую область пространства. Это должен быть электрон, направление спина которого жестко соответствует знаку перекрывания волновых функций.

5. При возбуждении системы происходит перестройка энергетики нескольких спин-орбиталей, среди которых могут быть и виртуальные.

6. Количество гибридных орбиталей (линейных комбинаций заселенных, полузаселенных, и виртуальных, сколько бы их ни было) строго соответствует количеству электронов в исходных орбиталях.

7. Выводы волновой механики, и статистической физики, являясь результатами удачного применения теории вероятности, тем не менее, квантово ограничены. В то же время известны выводы статистик для микрочастиц – бозонов и фермионов. Они проливают свет на совместимость микрочастиц, на структуру их взаимодействия, а также, теперь уже в реальных физических и химических экспериментах, на принципы растворимости и природу коллоидных явлений.

8. Гибридизация спин-орбиталей всех взаимодействующих частиц при организации устойчивых связей в молекуле системе происходит всегда.

9. Модели установления связи обычно отождествляются с неким "вложением" спин-орбиталей, называемым перекрыванием. Его верная физика связана с перекрыванием областей вероятности обоих знаков с заселением их двумя антипараллельными спинами без всякого "обмена".

СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ 1,1'-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛСОДЕРЖАЩИХ ГЕТАРИЛФЕРРОЦЕНОВ

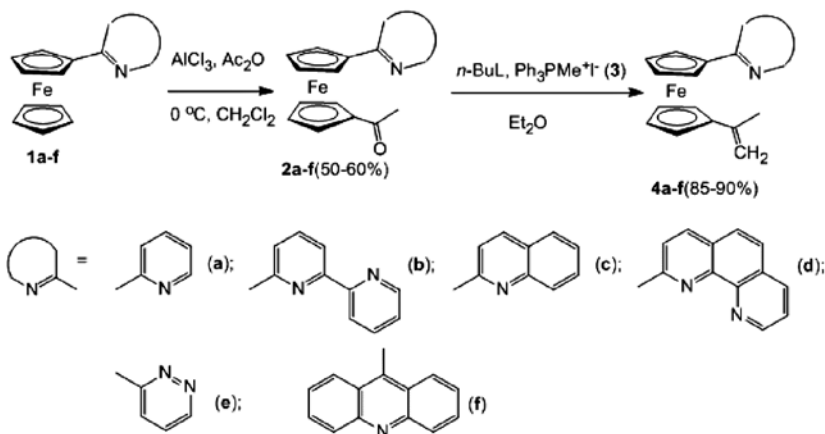
Утепова И.А.,^{а,б} Мусихина А.А.,^а Чупахин О.Н.^{а,б}

^аУральский федеральный университет,
620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: i.a.utepova@urfu.ru

^бИнститут органического синтеза УрО РАН, 620990,
Екатеринбург, С. Ковалевской, 22

Поли(винилферроцены) являются многофункциональными полимерными материалами, электроды на основе которых нашли широкое применение в качестве ДНК и протеиновых сенсоров, а также электрокаталитических поверхностей. В свою очередь, установлено, что гетарилферроцены, полученные ранее при помощи S_N^H методологии¹, являются высокоэффективными добавками иницирующей смеси в свободно-радикальной полимеризации виниловых мономеров в массе².

Одним из основных методов получения винилферроценов является реакция Виттига. Так, несимметричные 1-гетарил-1'-(пропен-1-ил-2)ферроцены **4** были получены в результате взаимодействия ацетилферроценов **2** с фосфониевой солью **3**. Следует отметить, что ацилирование азинилпроизводных **1** протекает региоселективно как 1,1'-замещение.



Литература

1. Chupakhin O.N., Utepova I.A., Kovalev I.S., Rusinov V.L., Starikova Z.A. *Eur. J. Org. Chem.*, 2007, **5**, 857.
2. Исламова Р.М., Головачесова О.И., Монаков Ю.Б., Утепова И.А., Мусихина А.А., Чупахин О.Н. *ВМС, Сер. А*, 2010, **12**, 2184.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 14-13-01177, РФФИ, проект 16-33-00554 мол_а.

ХИРАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ ЛИГАНДЫ В РЕАКЦИЯХ АСИММЕТРИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Утепова И.А.,^{а,б} Серебренникова П.О.,^а Чупахин О.Н.,^{а,б} Мусихина А.А.,^а
Садретдинова Л.Ш.,^б Стрельцова М.С.,^а Федорченко Т.Г.^б

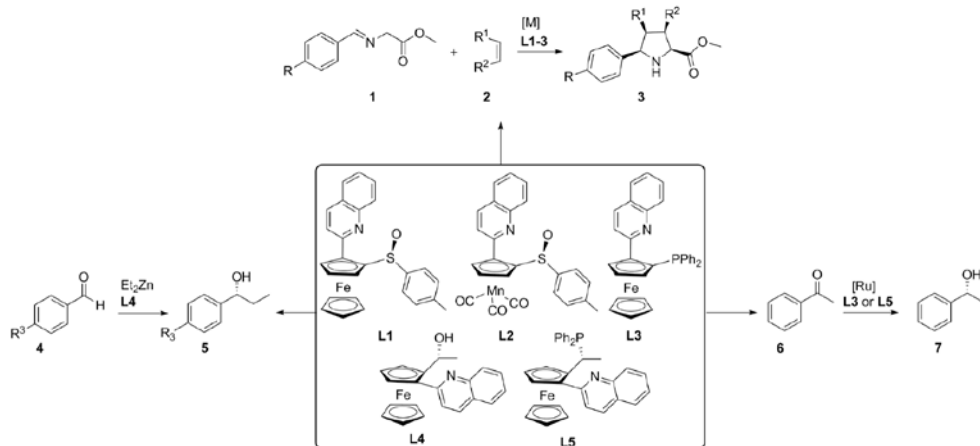
^аУральский федеральный университет,

620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: i.a.utepova@urfu.ru

^бИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22

Металлоценильные лиганды благодаря специфической, уникальной геометрии, включающей элементы симметрии, находят разнообразное применение в тонком органическом синтезе. Среди этих лигандов наибольшего внимания заслуживают гомоаннулярные ди- и полизамещенные азинилпроизводные металлоценов, обладающие планарной хиральностью и применяемые в качестве катализаторов в различных реакциях асимметрического синтеза.

Полученные нами планарно хиральные гетарилметаллоцены **L1-5** проявили высокую каталитическую активность в реакциях асимметрического [3+2] циклоприсоединения, восстановления и в реакциях присоединения диэтилцинка к альдегидам.



Литература

1. Utepova I.A., Chupakhin O.N., Serebrennikova P.O., Musikhina A.A., Charushin V.N. *J. Org. Chem.*, 2014, **79**, 8659.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 14-13-01177, РФФИ, проект 16-33-00554 мол_а.

СИНТЕЗ 5,7-ДИГИДРОКСИКУМАРИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗИНОВ

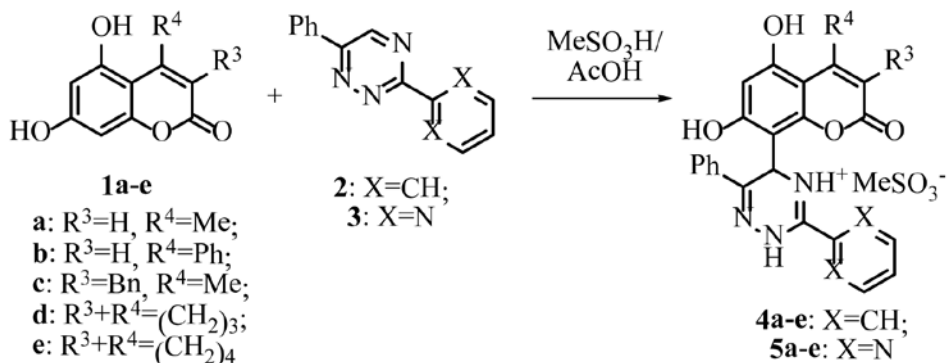
**Фатыхов Р.Ф., Халымбаджа И.А., Бобкина М.В., Зырянов Г.В., Копчук Д.С.,
Криночкин А.П., Чупахин О.Н.**

Уральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира 19,
e-mail: ramil0610@mail.ru

Ядро 1,2,4-триазина лежит в основе многих лекарственных и косметических средств. Например, известно, что триарильные производные 1,2,4-триазинов способны эффективно защищать от воздействия солнечной радиации и могут использоваться в косметических композициях.¹ Кумарины, как известно, обладают антиоксидантной активностью.² Поэтому введение кумарина в дифенилтриазин может способствовать увеличению этой защиты.

В настоящей работе нами представлен синтез новых производных дигидро-1,2,4-триазинов, содержащих вместо одного из фенильных циклов кумариновый фрагмент.

Было найдено, что кумарины **1a-e** легко взаимодействуют с триазинами **2** или **3** в уксусной кислоте в присутствии метансульфокислоты, давая кристаллические мезилаты **4** или **5**. Стоит отметить, что реакции протекали как региоселективное присоединение кумариновой системы положением 8 по пятому положению 1,2,4-триазина **2** или **3**.



Строение продуктов **4** и **5** было подтверждено при помощи ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии, а также двумерных корреляций ¹H-¹³C HMQC и HSQC. В спектрах ¹H ЯМР соединений **4a-e** и **5a-e** сигнал протона при sp³-гибридном атоме углерода в дигидротриазине регистрируется в области 5,5-6,0 м.д., дублет протона C-6' кумариновой системы вырождается в синглет

Литература

1. Picoul W., Ciufolini M., Bordat P., Tarroux R. *Pat.* 0267892 US, 2008.
2. Sandhu, S. [et al]. *Bioorg. Med. Chem.*, 2014, **22**, 3806.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫЕ ФРАГМЕНТЫ НА ВЕРХНЕМ ОБОДЕ

Фатыхова Г.А.,^а Бурилов В.А.,^а Миронова Д.А.,^а Антипин И.С.^{а,б}

^аКазанский (Приволжский) федеральный университет, химический Институт им. А.М. Бутлерова, 420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: guselka777@mail.ru

^бИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 420088, Казань, акад. Арбузова, 8

Каликс[4]арены представляют собой один из наиболее важных классов макроциклов и играют всё более важную роль в супрамолекулярной химии. Каликс[4]арены привлекли большое внимание исследователей в качестве макроциклических рецепторов благодаря возможности проведения соответствующих химических модификаций верхнего и/или нижнего ободов каликсареновой платформы, в частности, путем присоединения функциональных групп, содержащие гетероатомы N, O, P, S, Cl, и т.д., которые могут выступать в качестве донорных центров.

В результате данной работы нами разработана методология синтеза производных каликс[4]аренов, содержащих азидацетиламидные фрагменты на верхнем ободе, а также получен ряд производных каликсаренов, содержащих на верхнем ободе триазольные фрагменты с использованием клик-реакции. Также было проведено изучение некоторых агрегационных и фотофизических свойств соединения **3** с красителем эозином У. С использованием метода Жоба была рассчитана стехиометрия ассоциата каликсарен – краситель эозин У. Было обнаружено, что полученный ассоциат проявляет флуоресцентный отклик на присутствие конкурентных отрицательно заряженных субстратов.

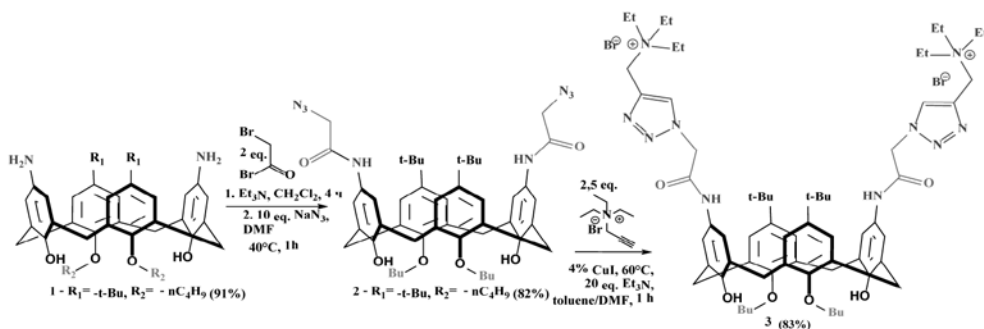


Схема. 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 01-01-00001.

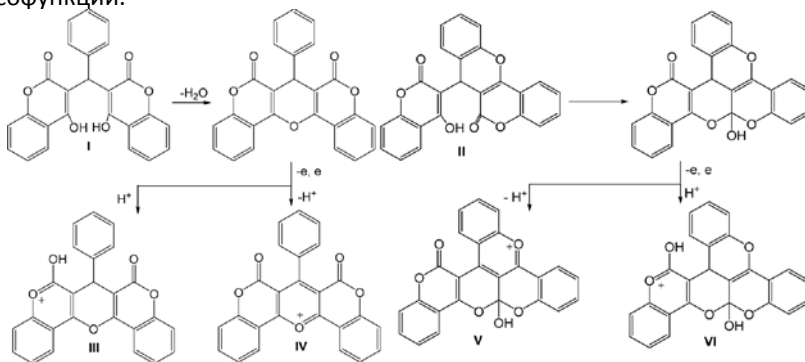
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ 2Н-ХРОМЕН-2-ОНОВ

Федотова О.В., Шкель А.А., Самохвалов В.А., Шинкарь Е.В.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии,
410012, Саратов, Астраханская, 83, e-mail: inchem@info.sgu.ru*

Соединения 2Н-хромен-2-онового ряда, гибриды на их основе, обладают широким спектром биологического действия, являются ключевыми структурами лекарственных препаратов, а также антиоксидантов, ингибирующих процессы старения. Оценка антиоксидантного эффекта может быть проведена по величинам потенциалов их окисления.

В связи с этим, нами впервые методом ЦВА изучено электрохимическое окисление 3,3'-(фенилметил)бис(4-гидрокси-3,4,4а,8а-тетрагидро-2Н-хромен-2-она) (I) и 3-(6-оксо-6Н,7Н-хромено[4,3-б]хромен-7-ил)-2Н-хромен-2,4(3Н)-диона (II). Обнаружена возможность последовательного отщепления электронов, фиксируемых на прямой ветви, последующее восстановление протона и двух различных катионов на обратной ветви, позволяя сделать вывод, что процесс окисления данных соединений проходит по общему механизму ЕЕС ($\dot{e}$, $\dot{e}$, H^+). Образование двух типов различных катионов, вероятно, может быть представлено с участием пиранового гетерофрагмента и лактонной оксофункции.



Потенциалы восстановления катионов фиксируются при $E_{пк\ III, V}$ = от -0.30 до -0.66 В и $E_{пк\ IV, VI}$ = от -0.87 до -1.13 В. Восстановление катиона хроменопирилия из 4-гидрокси-3-(3-оксо-1,3-дифенилпропил)-2Н-хромен-2-она (VII) зафиксировано при $E_{пк}$ = -0.56 В. ЕС-процесс протекает по механизму ($2\dot{e}$, H^+) с отщеплением двух электронов в одну стадию. Величины потенциалов свидетельствуют о значимом АО-эффекте катионов и перспективе их препаративного выделения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00730.

КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ИОДИДОМ МАГНИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ИНДОЛА К БЕНЗИЛИДЕНМАЛОНАТАМ

Феофанов М.Н., Анохин М.В., Белецкая И.П.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Ленинские горы 1-3, Москва, 119234, e-mail: feofanovmn@gmail.com

Присоединение индола к активированным олефинам по Михаэлю имеет большое значение в синтезе ценных для фармацевтической промышленности соединений. Известно, что подобные реакции, в том числе в асимметрическом варианте, катализируются солями и комплексами меди, цинка, никеля, скандия.¹⁻³ Нами впервые показано, что реакция индолов с бензилиденмалонатами катализируется солями магния (Схема 1). С использованием представительного ряда замещенных индолов мы изучили влияние заместителей в молекуле индола на время реакции и выход продукта.

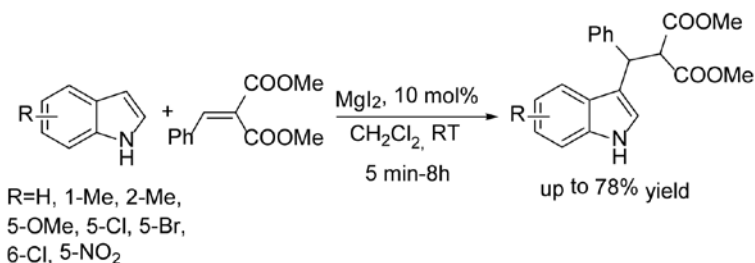


Схема 1.

Также нами была впервые исследовано асимметрическое присоединение индола к бензилиденмалонатам в присутствии комплексов иодида магния с пиридинбисоксазолиновыми лигандами (Схема 2).

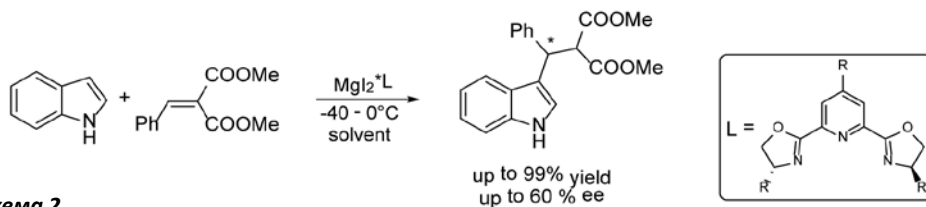


Схема 2.

Литература

1. Bandini M., Umani-Ronchi A. *Catalytic Asymmetric Friedel-Crafts Alkylations*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
2. Poulsen T.B., Jørgensen K.A. *Chem. Rev.*, **2008**, 108 (8), 2903 - 2915
3. Beletskaya I.P., Averin A.D. *Current Organocatalysis*, **2016**, 3, 60-83

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 12-03-93107

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТЕТРАГИДРОХИНОЛИНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ

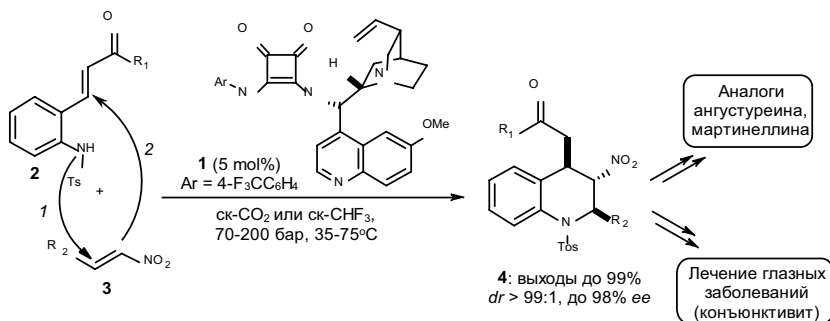
**Филатова Е.В.,^а Турова О.В.,^а Кучуров И.В.,^а Костенко А.А.,^б Нигматов А.Г.,^а
Злотин С.Г.^а**

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, e-mail: elapidae@mail.ru

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047,
Москва, Миусская площадь, 9

В последние годы интенсивно развиваются исследования, направленные на разработку энантиоселективных органокаталитических методов асимметрического синтеза, в том числе на основе домино реакций. С точки зрения «зеленой химии», перспективными растворителями для таких реакций могут быть суб- и сверхкритические (ск) флюиды, в которых эти превращения ранее не проводили.

Мы обнаружили, что в среде ск- CO_2 и ск- CHF_3 эффективно протекают катализируемые производным хинина **1** домино-реакции о-*N*-тозиламинофенил- α,β -непредельных кетонов **2** с α -нитроалкенами **3**, приводящие к функционально замещенным тетрагидрохинолинам **4** с выходами от умеренных до высоких и очень высокой диастерео- ($dr > 99:1$) и энантиоселективностью (до 98% *ee*). С помощью этих реакций, включающих двойной каскад реакций Михаэля, получены аналоги природных алкалоидов и лекарства для лечения конъюнктивита.



Литература

1. Filatova E.V., Turova O.V., Kuchurova I.V., Kostenko A.A., Nigmatov A.G., Zlotin S.G. *J. of Supercritical Fluids*, 2016, **109**, 35–42.

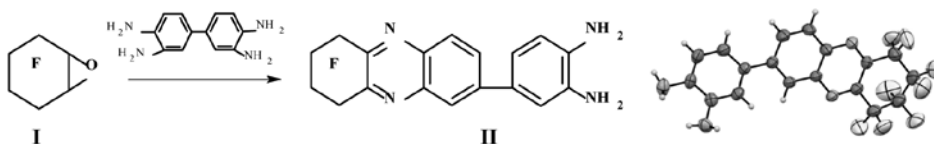
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-50-00126.

НОВЫЙ ФТОРСОДЕРЖАЩИЙ ДИАМИНОАРЕН

**Филякова Т.И., Филякова В.И., Запевалов А.Я., Кодесс М.И.,
Слепухин П.А., Салоутин В.И.**

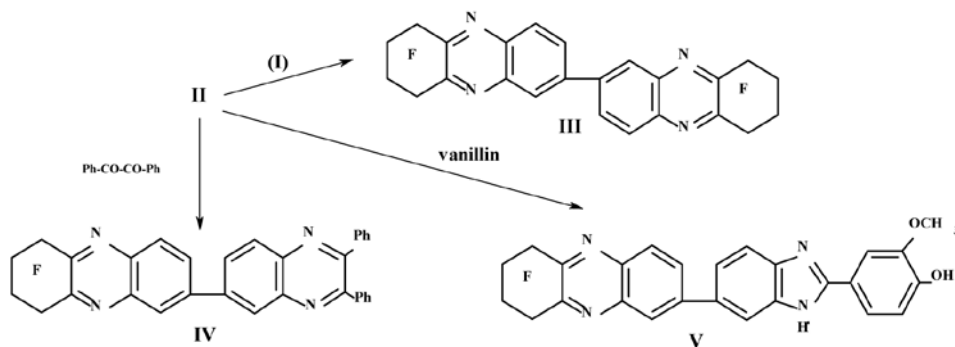
*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: tifilyakova@ios.uran.ru*

Взаимодействием 1,2-эпоксиперфторциклогексана **I** с эквимольным количеством 3,3'-диаминобензидина получен новый фторсодержащий диаминоарен: 4-(6,6,7,7,8,8,9,9-октафтор-6,7,8,9-тетрагидрофеназин-2-ил)бензол-1,2-диамин **II**.



Соединение **II** включает аlicyclic, ароматический и гетероциклический фрагменты и представляет интерес для формирования фторсодержащих полициклических структур.

Так, при его взаимодействии с оксираном **I**, бензилом и ванилином получены новые полициклические соединения **III-V**, охарактеризованные данными элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F спектроскопии. Молекулярные и кристаллические структуры соединений **II**, **III** определены методом РСА.



Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН, проекты 15-21-3-5, 15-21-3-6.

СИНТЕЗ ЦВИТТЕР-ИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛА НА ОСНОВЕ 4-АЦЕТИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛ-5-ОЛАТА НАТРИЯ

**Хажиева И.С.,^а Кожевникова К.Р.,^а Демкин П.М.,^а Чуприков С.Д.,^а Нейн Ю.И.,
Глухарева Т.В.,^а Фан Ж.Дж.,^б Моржерин Ю.Ю.^а**

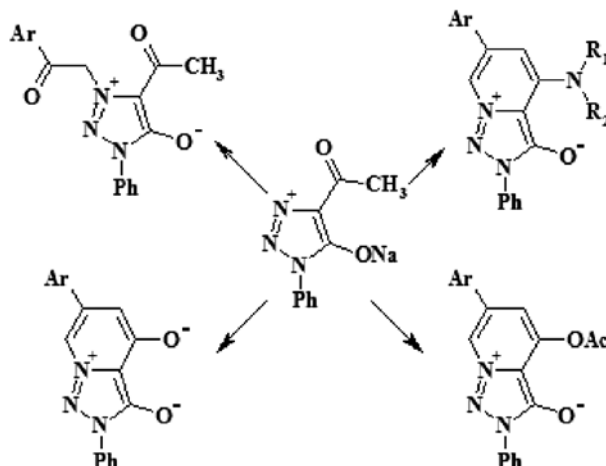
^аУральский федеральный университет,

620002, Россия, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: i.s.khazhieva@urfu.ru

^бНанкайский университет, 300071, Китай, Тяньцзинь, Вейджин Роад 94,

Известно, что производные 1,2,3-триазола проявляют различные виды биологической активности гербицидную, противоопухолевую и другие виды активности.^{1,2}

Исходя из 4-ацетил-1,2,3-триазол-5-олата натрия был получен широкий ряд цвиттер-ионных производных 1,2,3-триазола:³



Для всех синтезированных соединений были проведены испытания фунгицидной активности на 9 штаммах фитопатогенных грибов. Среди исследуемых соединений обнаружены вещества, обладающие высоким фунгицидным и фунгистатическим действием.

Исследование противовирусного действия веществ против вируса табачной мозаики *in vivo* показали, что соединения проявили противовирусную активность от умеренной до хорошей.

Литература

1. Khazhieva I.S., Demkin P.M., Nein Yu.I., Glukhareva T.V., Morzherin Yu.Yu. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2015, **51**, pp 199–201.
2. Wamhoff H. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; Katritzky A.R., Rees C., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1984, 5, p. 350.
3. Blume F., Franke W., Arndt F., Rees R. US Patent 4859230.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ СОЕДИНЕНИЙ ЭХ₃ НА ОСНОВЕ ЭМПИРИЧЕСКИХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ

Халитов Ф.Г., Халитов К.Ф.

*Казанский государственный энергетический университет,
420066, Казань, Красносельская 51, e-mail: khalitovfar@mail.ru*

На основе экспериментальных данных проведены корреляции и получены функциональные зависимости между энергетическими, структурными и электрическими характеристиками для рядов молекул ЭХ₃ (Э=N,P,As,Sb; X=F,Cl,Br,I,CH₃,C₆H₅,SiH₃,H).

Получены количественные соотношения между величинами валентных углов и дипольных моментов в зависимости от разности первых потенциалов ионизации атомов Э и молекул ЭХ₃ (ΔЕ) при варьировании как центральных атомов Э, так и заместителей Х.

Показано, что для зависимостей дипольных моментов ионов Э³⁺ (μ_{эз}) от (ΔЕ) для молекул ЭНlg₃ при варьировании Э наблюдаются экспоненциальные, а при варьировании Х - линейные зависимости.

Введенный в работе параметр асимметрии J, характеризующий относительную величину пространственного смещения электронов валентной оболочки иона Э³⁺ под влиянием заместителей Х, позволил описать единым выражением изменения величин как дипольных моментов центральных ионов Э³⁺ (μ_{эз}), так и констант квадрупольного взаимодействия соединений ЭНlg₃.

Полученные данные использованы для расчета величин изменений дипольных моментов молекул в возбужденных состояниях.

Рассчитаны значения интенсивностей полос поглощения в ИК – спектрах для симметричных валентных ν_s и деформационных δ_s колебаний молекул ЭНlg₃.

Проведен анализ закономерностей изменения энергий водородных и донорно-акцепторных межмолекулярных взаимодействий для рядов ЭХ₃.

Интерпретация полученных закономерностей проведена в рамках теории отталкивания электронных пар валентной оболочки.

СТРУКТУРА НЕСТАБИЛЬНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ, ПОДЧИНЯЮЩИХСЯ ПРАВИЛУ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПЕНТАГОНОВ

Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского НЦ РАН,
420088, Казань, Арбузова, 8, e-mail: ayrat_kh@iopc.ru*

Обобщены литературные данные по фуллеренам, подчиняющихся правилу изолированных пентагонов, в ряду от C_{72} до C_{86} . Анализ их геометрической и электронной структур позволил разделить их на две группы: первая группа («группа фуллерена C_{74} »), нестабильность которых определяется преимущественно электронной структурой, характеризуемой наличием в молекуле неспаренных электронов - открытой электронной оболочкой¹; нестабильность второй группы («группа фуллерена C_{72} ») связана с избыточной локальной напряженностью молекулы, обусловленной геометрическими факторами, и характеризуется присутствием больших субструктур, состоящих только из гексагонов и вносящих значительные локальные напряжения. Нестабильность фуллерена может быть обусловлена обоими факторами, как, например, в изомере 7 (C_{3v}) фуллерена C_{82} и изомерах 1 (C_1) и 10 (C_{2v}) фуллерена C_{86} ^{2,3}.

Совокупность признаков, характерных для стабильных фуллеренов, таких как наличие характерных для стабильных фуллеренов субструктур, закрытая электронная оболочка, равномерное распределение гексагонов по молекулярному каркасу и низкие значения полных энергий, позволяют сделать предположение о принципиальной возможности получения некоторых изомеров, например, изомеров 1 (C_2), 2 (C_s), 4 (C_s), 5 (C_2) и 6 (C_s) фуллерена C_{82} и изомеры 6 (C_{2v}), 7 (C_{2v}), 12 (C_1), 17 (C_{2v}), 18 (C_{2v}) и 21 (D_2) фуллерена C_{84} ^{2,4}. Исходя из результатов анализа, скорректировано правило изолированных пентагонов. Можно ожидать, что молекула фуллерена будет стабильной, если: она имеет закрытую электронную оболочку, каждый пентагон в ней окружен гексагонами, в ней отсутствуют избыточные локальные напряжения, вызванные конденсированными гексагонами.

Литература

1. Kovalenko V.I., Khamatgalimov A.R. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **377**, 263.
2. Khamatgalimov A.R., Kovalenko V.I. *J. Phys. Chem. A.*, 2011, **115**, 12315.
3. Khamatgalimov A.R., Kovalenko V.I. *Int. J. Quant. Chem.*, 2011, **111**, 2966.
4. Khamatgalimov A.R., Kovalenko V.I. *Int. J. Quant. Chem.*, 2012, **112**, 1055.

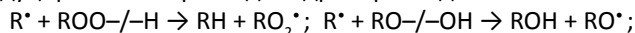
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00992а.

ЦИКЛИЧЕСКИЙ ДВУХЦЕНТРОВЫЙ МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

Харитонов В.В.

*Институт проблем химической физики Российской Академии наук,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. акад. Семенова Н.Н. 1,
e-mail: khvv@icp.ac.ru*

Механизм окисления этилбензола (ЭБ) представлен как циклический процесс, состоящий из четырех взаимозависимых циклов. В основе каждого цикла лежит реакция индуцированного распада гидропероксидов:



и цикл с реакциями $R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet}$ и $RO_2^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$.

Ключевые реакции механизма есть взаимодействие радикалов с гидропероксидами, в результате которого вновь образуются радикалы и гидропероксиды. Так, взаимодействие радикалов $R^{\bullet}$ с $ROOH$ в цикле превращений приводит к образованию $RO_2^{\bullet}$ и наоборот. Это определяет связь всех циклов и общего цикла процесса окисления ЭБ. Здесь радикалы $R^{\bullet}$ наравне с радикалами $RO_2^{\bullet}$ играют ключевую роль в течение всего процесса. Это целесообразно отметить как пример двухцентрового механизма окисления индивидуальных углеводородов.

Предложенный механизм полностью описывает все кинетики накопления фенилметилгидропероксидов, фенилэтилкарбинола и ацетофенона в окисляющемся ЭБ в течение 60 часов при 120°C и концентрации кислорода 10^{-2} моль/л. Экспериментальные данные взяты из работы.¹

Литература

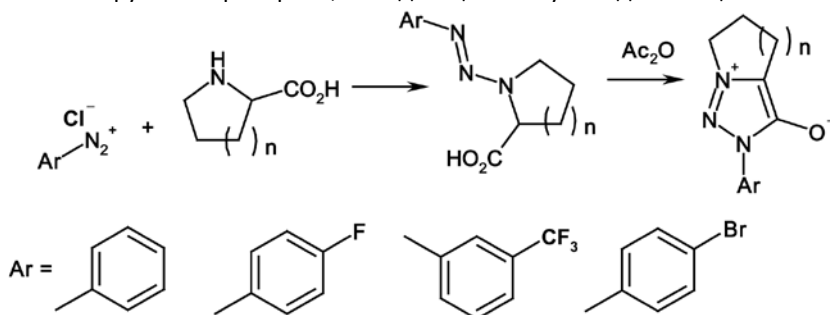
1. Эмануэль Н.М., Гал Д. «Окисление этилбензола. Модельная реакция.». М.. Наука. 1984. С. 376.

ТРИАЗЕНЫ В СИНТЕЗЕ МЕЗОИОННЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

Хасанова К.М., Нейн Ю.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: jnein@ya.ru

Соединения, содержащие 1,2,3-триазольный цикл, обладают различными видами биологической активности,¹⁻⁶ а также разнообразными техническими свойствами. 1,2,3-Триазольный цикл входит в состав ряда бактерицидных, противоопухолевых, фунгицидных и анальгетических препаратов. Среди цвиттер-ионных производных триазолов обнаружены препараты, обладающие иммуноподавляющей активностью.



Рассмотренный выше метод синтеза мезоионных триазолов позволяет получить бициклические цвиттер-ионные производные. Используя триазены, генерируемые из солей диазония ароматического ряда, и циклических α-аминокислот, были получены соответствующие цвиттер-ионные 1,2,3-триазолы. В качестве исходных циклических α-аминокислот были использованы пипеколиновая кислота и пролин.

Литература

1. Saito Y., Escuret V., Durantel D., Zoulim F., Schinazi R.F., Agrofoglio L.A. *Bioorg. Med. Chem.*, 2003, **11**, 3633.
2. Baraldi P.G., Pavani M.G., Nuñez M.C., Brigidi P., Vitali B., Gambari R., Romagnoli R. *Bioorg. Med. Chem.*, 2003, **10**, 449.
3. Tullisa J.S., VanRens J.C., Natchus M.G., Clark M.P., De B., Hsieh L.C., Janusz M.J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2003, **13**, 1665.
4. Bussolari J.C., Stoeckler J.D., Panzica R.P. *Bioorg. Med. Chem.*, 1996, **4**, 1725.
5. Abbott P.A., Bonnert R.V., Caffrey M.V., Cage P.A., Cooke A.J., Donald D.K., Furber M., Hill S., Withnall J. *Tetrahedron*, 2002, **58**, 3185.
6. Rozin Yu.A., Savel'eva E.A., Morzherin Yu.Yu., Dehaen W., Toppet S., Van Meervelt L., Bakulev V.A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 2002, 211.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА

Хисамов Р.М., Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчурин В.С.

Южно-Уральский государственный университет,
454080, Челябинск, проспект Ленина, 76, e-mail: khismr@gmail.com

Известно, что Bi,I-содержащие анионы очень разнообразны по составу (от моноядерных до полиядерных) и дизайну, во многом благодаря варьированию координационных чисел атомов висмута и иода¹. Основными факторами, формирующими структуру анионов, являются соотношение реагентов при синтезе комплексов, природа растворителя и катиона.

В настоящей работе взаимодействием иодида висмута(III) с иодидами тетра-*пара*-толилфосфония или -стибония в 2-этоксиэтаноле и иодидом тетрафенилфосфония в ацетоне синтезированы новые комплексы $[p\text{-Tol}_4\text{E}]_3^+[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]^{3-}\cdot\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OEt}$ (I, E=P), (II, E=Sb) и $[\text{Ph}_4\text{P}]_3^+[\text{Bi}_5\text{I}_{18}]^{3-}$ (III) соответственно.

По данным РСА, в кристаллах I-III катионы имеют мало искаженную тетраэдрическую конфигурацию. Трехъядерные анионы в I,II и пятиядерные анионы в III построены из октаэдрических фрагментов BiI_6 , связанных между собой мостиковыми атомами иода (рис. 1, 2).

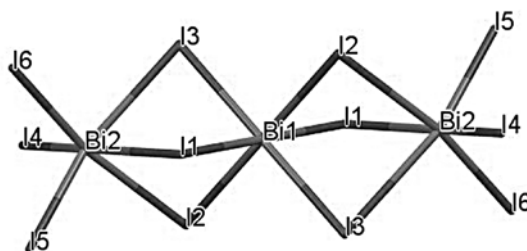


Рисунок 1. Строение аниона комплексов I и II.

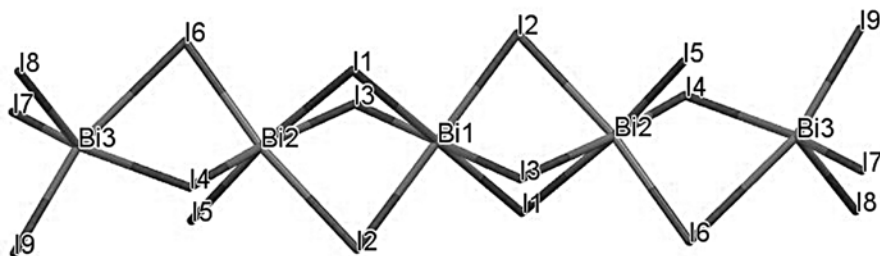


Рисунок 2. Строение аниона комплекса III.

Литература

1. Cambridge Crystallographic Database. Release 2015. Cambridge.

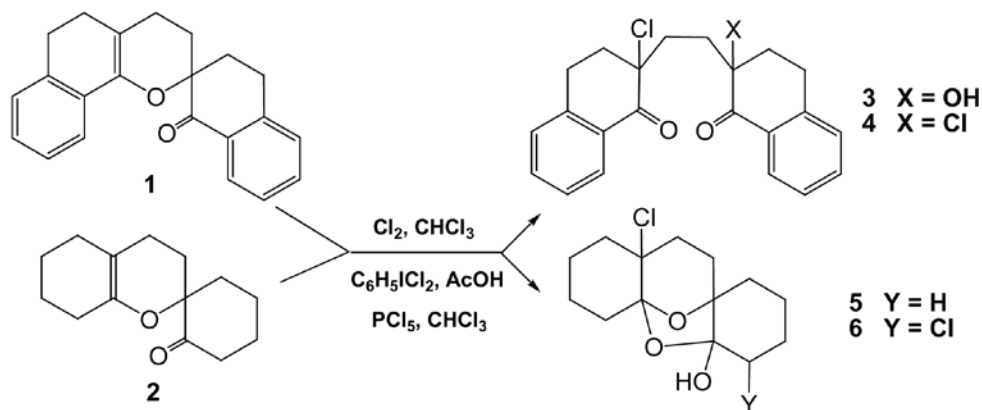
КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИЕ СПИРОГИДРОХРОМАНЫ В РЕАКЦИЯХ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

Цимбаленко Д.А., Федотова О.В., Ибрагимова Д.Н., Мажукина О.А.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, 83,
e-mail: kumargalieva.diana@yandex.ru

Впервые изучено галогенирование карбонилсодержащих спирогидрохроманов **1**, **2**. Получены функционализированные хлор-, бром- и гидроксизамещенные 1,6-дикетоны, циклополукетали, перспективные в плане дальнейшей модификации и синтеза практически важных соединений.

Показано, что субстрат **1** под действием хлора в хлороформе или йодозобензолдихлорида в уксусной кислоте с высокими выходами образует 2-гидрокси-2'-хлор[этиленбис-2,2'-(1,2,3,4-тетрагидронафталин-1-он)] **3**. При использовании пентахлорида фосфора в хлороформе становится возможным более глубокое превращение ОН-группы диоксосоединения с образованием дихлорзамещенного 1,6-дикетона **4**.



Реакция спирогидрохромана **2** с йодозобензолдихлоридом и пентахлоридом фосфора сопровождается превращением субстрата в моно- и дихлорполукетали (**5**, **6**). Последние выделены в виде смеси двух стереоизомеров. Методами ЯМР¹H и ¹³C спектроскопии подтверждено строение и выявлены стереохимические особенности вновь полученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, задание 4.1212.2014/К.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НИТРИЛОТРИСМЕТИЛЕНФОСФОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ (Cr–Zn)

Чаусов Ф.Ф.,^a Сомов Н.В.^b

^aУдмуртский государственный университет, 426034, Ижевск, Университетская, 1,
e-mail: chaus@udsu.ru

^bНациональный исследовательский университет им. Н.И. Лобачевского,
603950, Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23

Синтезированы, выделены и структурно охарактеризованы комплексы нитрило-трисметилепофосфоновой кислоты с Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn. В умеренно кислой и слабокислой среде лиганд четырежды протонирован: по азоту и каждой PO_3 -группе. В этих условиях все металлы координируются в кислородном октаэдре, в двух вершинах которого – атомы O двух разных PO_3 -групп лиганда, ещё в одной – атом O соседней молекулы лиганда, в трех остальных, меридионально расположенных – молекулы воды. При pH = 8...9 лиганд полностью депротонируется, при этом Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn образуют координационную связь с атомом N. При этом для Co(II), Cu(II) и Zn имеет место тригонально-бипирамидальная конфигурация; атом Ni(II) координирован в конфигурации октаэдра, включающего дополнительную молекулу воды, что обуславливает особенность всей кристаллической упаковки комплекса Ni. Показано, что морфотропный переход обусловлен закономерным изменением электронной структуры в ряду $3d^7$ – $3d^{10}$ (рис. 1).

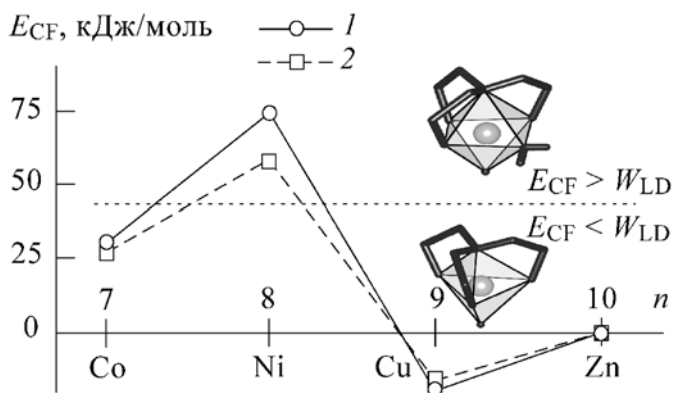


Рисунок 1. Влияние числа 3d-электронов n на разность энергии экстрастабилизации кристаллическим полем в октаэдрической и тригонально-бипирамидальной конфигурациях E_{CF} и конфигурацию комплекса в связи с работой упругой деформации молекулы лиганда W_{LD} .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 13-02-96007.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР (AlFe)-, (AlCo), (AlNi)-, (AlFeCo)- и (AlFeNi)-СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА DFT

Чачков Д.В., Михайлов О.В.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, Карла Маркса, 68, e-mail: ovm@kstu.ru*

Среди наночастиц, состоящих из элементарных металлов, особый интерес представляют те, что содержат в своем составе два или большее число различных химических элементов, ибо уже из чисто теоретических соображений можно ожидать появления у них каких-то новых свойств, не присущих наночастицам, состоящим из атомов металлов одной-единственной разновидности. В связи с этим становится достаточно актуальной задача, связанная, во-первых, с выявлением самой принципиальной возможности существования наночастиц конкретного химического состава, состоящих из различных элементов-металлов, во-вторых, с выявлением всех возможных для них структурных форм с использованием современных квантово-химических расчетов в рамках метода функционала плотности (DFT). К числу весьма интересных как с сугубо академической, так с практической точек зрения объектов относятся наночастицы, содержащие такие распространенные в природе металлы, как алюминий, железо, кобальт и никель, которые и сейчас, в начале XXI в., занимают ключевые позиции и в металлургии, и в химической технологии, а именно состоящие из металлокластеров с химическими связями Al–Al, Al–M и M–M (M = Fe, Co, Ni).

В данной работе с использованием метода функционала плотности DFT в варианте OPBE/TZVP и программы Gaussian09 осуществлен расчет геометрических параметров молекулярных структур ряда (AlFe)-, (AlCo), (AlNi)-, (AlFeCo)- и (AlFeNi)металлокластеров, в состав которых входят четыре, пять и шесть атомов поименованных металлов. Установлено, в частности, что металлокластеры AlFe_3 , Al_2FeCo и Al_2FeNi могут существовать в четырех, Al_2Ni_3 – в семи, Al_2Fe_3 – в восьми, Al_2Co_3 и Al_2Fe_4 – в девяти структурных модификациях, существенно различных по своим устойчивости и геометрическим параметрам. Определены значения длин связей, валентных и торсионных углов, а также энергетические характеристики (полная энергия, стандартные энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования) для каждой из этих модификаций.

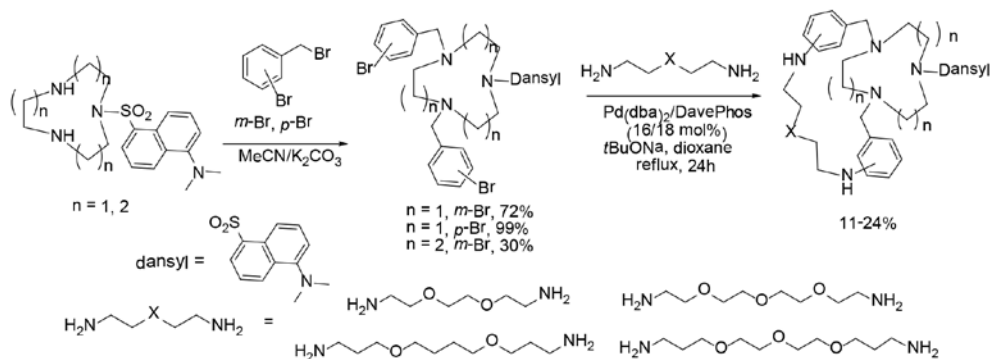
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, проект 4.1584.2014/К.

СИНТЕЗ МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТРИАЗАЦИКЛОАЛКАНОВ И ОЦЕНКА ИХ В КАЧЕСТВЕ ДЕТЕКТОРОВ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Черниченко Н.М., Шевчук В.Н., Аверин А.Д., Белецкая И.П.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1-3,
e-mail: natashachernichenko@gmail.com

Разработан метод синтеза бициклических соединений на основе 1,4,7-триаза-клононана (ТАЦН) и 1,5,9-триаза-циклододекана (ТАЦД), заключающийся в первоначальном введении дансильного флуорофора в молекулы триаза-циклоалканов, с последующей модификацией их двумя 3-или 4-бромбензиловыми заместителями и палладий-катализируемой макроциклизацией в присутствии $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{DavePhos}$ с использованием полиоксадиаминов на последней стадии. Исследованы спектры УФ и флуоресценции 6 бициклических соединений на основе ТАЦН и ТАЦД, содержащих дансильные флуорофоры, в свободном состоянии и в присутствии катионов 20 различных металлов, установлено, что они являются потенциальными флуоресцентными молекулярными пробами на катионы Cu^{2+} и Al^{3+} за счет практически полного гашения флуоресценции лиганда при 520 нм. Один из макробициклов является потенциальным колориметрическим хемосенсором на катионы Cu^{2+} в связи с появлением интенсивной полосы поглощения в области 500 нм.



Для сравнения детектирующей способности синтезированы макробициклические соединения, содержащие в качестве центрального фрагмента диазакраун-эфир и 1,4,7,10-тетрааза-циклододекан (циклен) и триоксадиаминовый линкер. Данные соединения модифицированы дансильными заместителями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-04698.

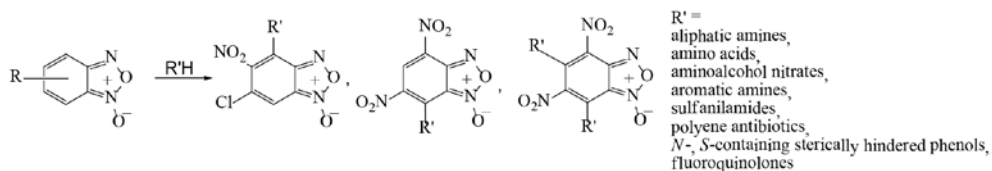
БЕНЗО[1,2-с][1,2,5]ОКСАДИАЗОЛ N-ОКСИДЫ – ПЕРСПЕКТИВНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Чугунова Е.А.,^а Акылбеков Н.И.,^б Гаврилов Н.В.,^б Волошина А.Д.,^а Зобов В.В.,^а
Бурилов А.Р.^а**

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е.Арбузова
Казанского научного центра РАН, 420088, Казань, Арбузова, 8,
e-mail: elena-chugunova@list.ru

^бКазанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, К.Маркса, 68

Синтез новых органических соединений, обладающих биологической активностью, является актуальным направлением в химии в настоящее время. В недавних исследованиях производных бензо[1,2-с][1,2,5]оксадиазол N-оксидов описана их активность против грибов и бактерий, основанная на способности данных соединений выступать в качестве донора оксида азота (II). Таким образом, бензо[1,2-с][1,2,5]оксадиазол N-оксиды представляют большой интерес с медицинской и комбинаторной точки зрения химии, будучи эффективной биологически активной платформой¹. Вещества, обладающие антибактериальными и противогрибковой активностью, были синтезированы нами на основе взаимодействия (ди)хлоро(ди)нитробензо[1,2-с][1,2,5]оксадиазол N-оксидов с различными алифатическими, ароматическими аминами, аминокислотами, нитратами аминокислот, сульфаниламидами, полиеновыми антибиотиками и другими нуклеофилами².



Литература

1. Jovenè C., Chugunova E., Goumont R., *Mini-rev. Med. Chem.*, 2013, **13**, 1089-1136.
2. Chugunova E.A., Voloshina A.D., Mukhamatdinova R.E., Serkov I.V., Proshin A.N., Gibadullina E.M., Burilov A.R., Kulik N.V., Zobov V.V., Krivolapov D.B., Dobrynin A.B. and Goumont R., *Lett. Drug Des. Discov.*, 2014, **11**, 502-512.

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

2H-БЕНЗИМИДАЗОЛ 1,3-ДИОКСИДЫ. СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ТРАНСФОРМАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ И СВЕТА

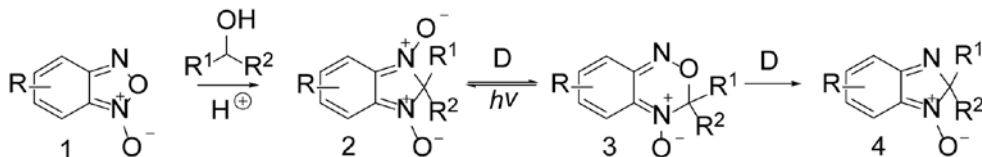
Чугунова Е.А.,^а Самсонов В.А.,^б Акылбеков Н.И.,^в Гаврилов Н.В.,^в Бурилов А.Р.^а

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского НЦ РАН, 420088, Казань, Арбузова, 8, e-mail: elena-chugunova@list.ru

^бНовосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Новосибирск, проспект Акад. Лаврентьева, 9

^вКазанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Казань, К.Маркса, 68

Бензо[1,2-с][1,2,5]-оксидиазол 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 соединений¹. В результате проведенных реакций бензо[1,2-с][1,2,5]-оксидиазол N-оксидов (1) со спиртами в серной или хлорной кислотах синтезирован широкий ряд 2H-бензимидазол-1,3-диоксидов (2).



Кроме биологической активности другим интересным свойством изучаемых систем является то, что они могут быть вовлечены в фотохимические реакции. Нагревание 2H-бензимидазолов (2) ведет к образованию бензоксадиазинов (3), которые нестабильны (особенно в растворах) и легко превращаются в исходные диоксиды на свету. При продолжительном нагревании бензоксадиазины (3) теряют один атом кислорода, давая моно-N-оксиды 2H-бензимидазола (4), которые и являются конечными продуктами термической реакции при умеренной температуре.

Литература

1. Boulton A.J., Gripper Gray A.C., Katritzky A.R. *J. Chem. Soc. B*, 1967, 911.

Работа выполнена при финансовой поддержке президента РФ, грант МК-4838.2016.3.

«ЗЕЛЕНый МЕТОД» ОКИСЛИТЕЛЬНОГО СОЧЕТАНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

Чупахин О.Н.,^{а,б} Утепова И.А.,^{а,б} Тресцова М.А.,^а Кучерявая Д.А.,^а Мусихина А.А.,^а
Чарушин В.Н.,^{а,б} Ремпель А.А.,^{а,в} Кожевникова Н.С.^в

^аУральский федеральный университет,

620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: i.a.utepova@urfu.ru

^бИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,

620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22

^вИнститут химии твердого тела УрО РАН,

620990, Екатеринбург, Первомайская, 91

В последнее десятилетие одним из наиболее заметных направлений развития современного органического синтеза стала функционализация С-Н связи. Разновидностью данной методологии являются реакции нуклеофильного ароматического замещения водорода (S_N^HAr). Ключевым фактором в этих превращениях зачастую является выбор селективного окислителя.

В настоящей работе нами исследованы окислительные системы, работающие в гетерогенной фазе: кислород воздуха/ TiO_2 катализаторы/облучение светом, позволяющие проводить кросс-сочетания «азин-ароматический нуклеофил». При использовании CdS/TiO_2 данные превращения происходят при облучении светом видимого диапазона, что в большей степени приближает метод к требованиям «зеленой» химии.

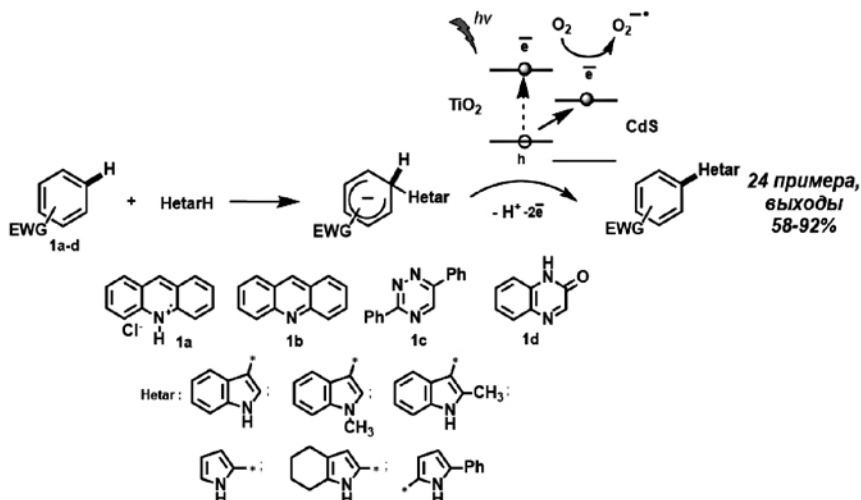


Схема 1. C-Н/C-Н сочетание гетероциклов с ароматическими нуклеофилами

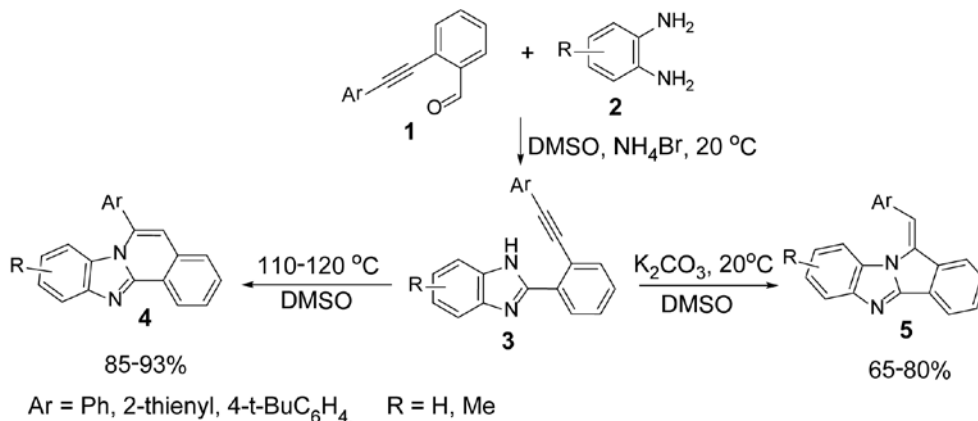
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 14-13-01177, РФФИ, проект 16-03-00958.

РЕГИО- И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ СОЧЛЕНЕННЫХ АЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОРТО-АЛКИНИЛБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ С ОРТО-ДИАМИНОБЕНЗОЛАМИ

Шаврин К.Н., Гвоздев В.Д., Егоров М.П., Нефедов О.М.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, e-mail: shav@ioc.ac.ru

Разработан оригинальный подход к регио- и стереоселективному синтезу 6-арилбензимидазо[2,1-*a*]изохинолинов и 11-арилметилен-11,11а-дигидро-4*aH*-изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазолов, основанный на однореакторном взаимодействии доступных *o*-арилалкинилбензальдегидов **1** с *o*-диаминобензолами **2** в ДМСО.



Установлено, что на первой стадии, протекающей при комнатной температуре и катализируемой NH_4Br , наблюдается практически количественное образование соответствующих бензимидазолов **3**. Последующее нагревание реакционной смеси приводит к селективному получению изохинолиновых структур **4** с выходами до 93% в результате 6-*endo-dig*-циклизации с участием бензимидазольной NH-группы. Показано, что под действием безводного K_2CO_3 при комнатной температуре осуществляется альтернативный путь циклизации бензимидазолов **3** по 5-*exo-dig*-типу, приводящий к изоиндолобензимидазолам **5** с выходами 65–80%. По сравнению с известными методами найденные подходы отличаются экспериментальной простотой и отсутствием необходимости использовать катализаторы на основе переходных металлов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 15-03-08195 А.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИХ СИГМА-КОМПЛЕКСОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К НИТРИЛАМ

**Шайхутдинова Г.Р.,^а Гафуров З.Н.,^{а,б} Сахапов И.Ф.,^{а,б} Бабаев В.М.,^а Добрынин А.Б.,^а
Метлушка К.Е.,^а Ризванов И.Х.,^а Сияшин О.Г.,^а Яхваров Д.Г.^{а,б}**

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН,
420088 Казань, Арбузова, 8, e-mail: gshaikhu@iopc.ru

^бКазанский федеральный университет, 420008 Казань, Кремлевская, 18

Металлоорганические сигма-комплексы являются ключевыми интермедиатами каталитических процессов, протекающих с участием органических субстратов. Применение комплексов никеля в качестве катализаторов различных процессов сочетания является актуальным и практически востребованным в силу доступности и относительно низкой стоимости никелевых производных.

Ранее нами разработаны методы стабилизации и селективного генерирования никельорганических сигма-комплексов типа $[\text{NiBr}(\text{aryl})(\text{bpy})]$, где aryl = 2,6-диметилфенил (Xyl), 2,4,6-триметилфенил (Mes), 2,4,6-триизопропилфенил (Tipp), 2,4,6-трициклогексилфенил (Tchp), bpy = 2,2'-бипиридил.¹⁻⁴

Экспериментально установлено, что взаимодействие никельорганических сигма-комплексов с нитрилами приводит к активации и функционализации тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$ с образованием иминов состава $\text{R}(\text{aryl})\text{C}=\text{NH}$, что значительно расширяет круг возможного синтетического применения металлоорганических соединений данного типа.

Литература

1. Yakhvarov D.G., Khusnuriyalova A.F., Sinyashin O.G. *Organometallics*, 2014, **33**, 4574.
2. Яхваров Д.Г., Трофимова Е.А., Ризванов И.Х., Фомина О.С., Сияшин О.Г. *Электрохимия*, 2011, **47**, 1180.
3. Яхваров Д.Г., Ганушевич Ю.С., Трофимова Е.А., Сияшин О.Г. *Патент 2396375 РФ*, 2010.
4. Sakharov I.F., Gafurov Z.N., Babaev V.M., Rizvanov I.Kh., Dobrynin A.B., Krivolapov D.B., Khayarov Kh.R., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *Mendeleev Commun.*, 2016, **26**, 131.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан, проект 15-43-02667.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-43-02292.

ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ОКСИДА ИТТРИЯ

Шведова М.А., Волкова А.В., Голикова Е.В., Бровкина А.М., Ермакова Л.Э.

*Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург,
Университетская наб. 7-9, e-mail: st050476@student.spbu.ru*

В настоящее время для получения высокоэффективных катализаторов, различных функциональных покрытий, в качестве прекурсоров в золь-гель технологии различных оптических материалов активно используются дисперсии и порошки оксидов редко-земельных элементов, в частности оксид иттрия. Высокая практическая значимость одно- и многокомпонентных оксидных дисперсий обуславливает необходимость фундаментальных исследований в области коллоидной химии наноразмерных свободно-дисперсных систем и является мощным толчком к развитию существующих теоретических представлений об их устойчивости и коагуляции.

В связи с этим, в данной работе были изучены электроповерхностные свойства оксида иттрия и агрегативная устойчивость его гидрозолей на фоне растворов NaCl (10^{-3} – 1 М) при различных значениях pH. Объектами исследования служили коммерческий порошок оксида иттрия («Вектон», Россия, величина удельной поверхности $2.4 \text{ м}^2/\text{г}$) и порошок синтезированного оксида иттрия ($17 \text{ м}^2/\text{г}$).

Исследование агрегативной устойчивости гидрозолей оксида иттрия в растворах NaCl показали, что при естественном значении pH золь ведет себя как типичная ионостабилизированная система. При pH более 6.9 во всем исследованном диапазоне концентраций растворов NaCl система агрегативно неустойчива. Анализ результатов определения электроповерхностных характеристик оксида иттрия показал, что величины $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ (точки нулевого заряда) и $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ (изоэлектрической точки) совпадают в пределах погрешности эксперимента и составляют 7.8 ± 0.1 единиц pH для обоих образцов Y_2O_3 .

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 0.37.179.2014.

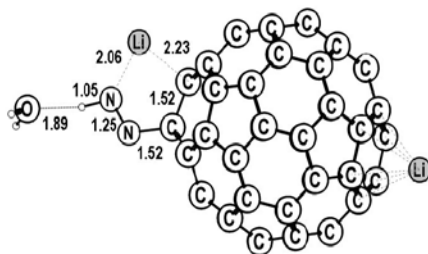
Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсного Центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии».

К МЕХАНИЗМУ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ N_2 В ПРИСУТСТВИИ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

Шестаков А.Ф.

Институт проблем химической физики РАН,
142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1, e-mail: a.s@icp.ac.ru

Известно каталитическое восстановление азота до аммиака в водной среде в присутствии комплекса C_{60} с γ -циклодекстрином (γ -ЦД) 1:2 в области потенциалов восстановления C_{60} до дианиона -1.1 В³. Это интригующее наблюдение рассматривалось как первый пример безметалльной фиксации азота. В супрамолекулярном комплексе $C_{60}(\gamma\text{-ЦД})_2$ экваториальный пояс атомов С доступен для молекул из раствора. Из-за присутствия фонового электролита, содержащего ионы щелочного металла M^+ , неизбежно образуются ионные ассоциаты $(C_{60})^{2-}(M^+)_n$ $n=1,2$ в процессе восстановления C_{60} . Возможная роль этих ассоциатов для активации и восстановления N_2 исследована с помощью метода функционала плотности РВЕ с использованием вычислительных возможностей МСЦ РАН. Найдено, что в комплексах $(C_{60}MN_2)^-$ энергия связи N_2 составляет 8.2, 6.1 и 5.4 ккал/моль для $M=Li, Na$ и K соответственно. При этом реализуются расстояния $M-N$, на 0.2 Å более короткие по сравнению с катионными комплексами $(MN_2)^+$ за счет переноса электронной плотности от 0.01 до 0.04е с C_{60}^{2-} на молекулу азота. В результате происходит протонирование молекулы N_2 при взаимодействии нейтральных ассоциатов $(C_{60}M_2N_2)$ с ионом гидроксония. С небольшой энергией активации аддукт $(MC_{60}MN_2H)^+(H_2O)$ трансформируется в первичный продукт протонирования со связью $N-C$, см. рис. для $M=Li$.



В нем достигается значительное увеличение длины $N-N$ связи, указывающее на двухэлектронное восстановление N_2 . Все последующие реакции протонирования атомов N , сопряженные с переносом электрона и приводящие в итоге к образованию двух молекул NH_3 и исходного ассоциата $C_{60}M_2$ энергетически возможны при потенциалах -1.1 В.

Литература

1. Pospisil L., Bulickova J., Hromadova M. et al. *Chem. Comm.*, 2007, 2270.

АДАМАНТИЛИРОВАНИЕ ТЕТРАЗОЛО[1,5-*b*][1,2,4]ТРИАЗИНОВ

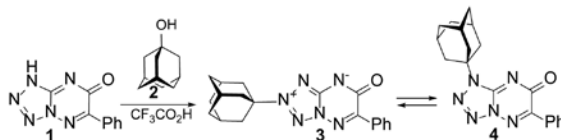
Шестакова Т.С.,^а Деев С.Л.,^а Русинов В.Л.,^а Чупахин О.Н.^{а,б}

^аУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, Мира, 19, e-mail: t.s.shestakova@yandex.ru

^бИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 20

Введение адамантильного фрагмента в структуру различных гетероциклических молекул представляет интерес в плане поиска и создания новых противовирусных соединений. Эффективность этого подхода продемонстрирована на примере адамантилпроизводных тетразолов и пуринов^{1,2}.

Нами разработан метод включения адамантильного фрагмента в структуру 6-фенилтетразоло[1,5-*b*][1,2,4]триазин-7-она **1** с использованием 1-адамантанола **2**. Установлено, что кратковременное нагревание смеси соединений **1** и **2** в среде трифторуксусной кислоты приводит к образованию структуры **3**, которая затем изомеризуется в адамантилпроизводное **4**.



Изучение этого процесса с использованием ¹⁵N-соединений показало, что соединение **3** превращается в изомер **4** через образование исходного гетероцикла и адамантильного катиона. Таким образом, данная изомеризация носит межмолекулярный характер.



Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **3** (а) и соединения **4** (b).

Структура соединений **3** и **4** доказана с привлечением рентгеноструктурного анализа (Рисунок 1).

Литература

- Zarubaev V.V., Golod E.L., Anfimov P.M., Shtro A.A., Saraev V.V., Gavrilov A.S., Logvinov A.V., Kiselev O.I. *Bioorg. Med. Chem.* 2010, **18**, 839.
- Dejmek M., Šála M., Plačková P., Hřebabecký H., Borredà L.M., Neyts J., Dračinský M., Procházková E., Jansa P., Leyssen P., Mertlíková-Kaiserová H., Nencka R. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* 2014, **347**, 478–485.

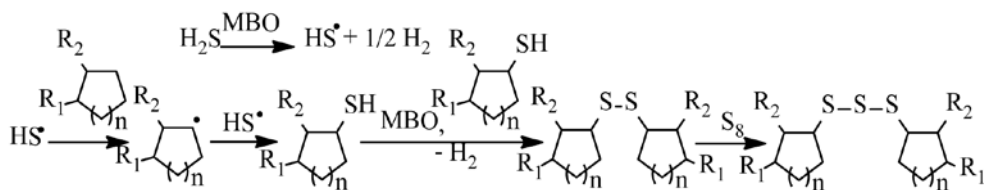
Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (Госзадание 2458).

НОВЫЙ МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ C-S СВЯЗИ И СИНТЕЗ ЦИКЛОАЛКАНТИОЛОВ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОЙ АКТИВАЦИИ СЕРОВОДОРОДА

Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т., Анисимова Е.Э., Захаров А.Д.

*Астраханский государственный технический университет,
414056, Астрахань, Татищева, 16, e-mail: elenshin@rambler.ru*

В последнее время большое внимание уделяется поиску новых энергосберегающих, экономичных и экологически безопасных процессов, основанных на активации реагентов. Все возрастающий интерес к органическим реакциям, протекающим в условиях микроволнового облучения (МВО), обусловлен определенными преимуществами. В работе предложен новый способ тиолирования циклоалканов (I-VIII) с участием H_2S в условиях МВО:



$n=1, R_1=H, R_2=H$ (I); $n=2, R_1=H, R_2=H$ (II); $n=3, R_1=H, R_2=H$ (III); $n=4, R_1=H, R_2=H$ (IV);
 $n=1, R_1=CH_3, R_2=H$ (V); $n=2, R_1=CH_3, R_2=H$ (VI); $n=2, R_1=C_2H_5, R_2=H$ (VII);
 $n=2, R_1=CH_3, R_2=CH_3$ (VIII).

В отличие от разработанного ранее подхода к электросинтезу циклоалкантиолов^{1,2}, основанного на редокс-активации H_2S до ион-радикалов, ключевой стадией при формировании C-S связи в циклоалканах (I-VIII) является гомолиз реагента под действием МВО. Циклоалкантиол также подвергается гомолизу, что приводит далее к дисульфиду и трисульфиду. Состав смеси продуктов реакций, их выход и соотношение зависят от мощности МВО (420, 560, 700 Вт) и времени реакции (3-18 мин). С увеличением размера цикла и степени замещенности способность соединений (I-VIII) к образованию C-S связи незначительно снижается. С возрастанием мощности МВО константы скорости стадий тиолирования субстрата и образования дисульфида увеличиваются, причем скорость первой стадии преобладает $\approx 1,5$ раза.

Литература

- Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Пашенко К.П. ДАН, 2015, **465**,1.
- Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Абдулаева В.Ф. ЖОХ, 2015, **85**,697.

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант 14-13-00967.

СИНТЕЗ, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ СМЕШАННЫХ ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ NZP

Шипилов А.С., Петьков В.И., Дмитриенко А.С., Асабина Е.А.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950, Нижний Новгород, Гагарина, 23, e-mail: elena.asabina@inbox.ru*

Семейство NZP-материалов с базовой структурой фосфата $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (аналог минерала коснарита $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$), изоструктурного с большим классом твердых ионных проводников NASICON, известно благодаря способности к замещению ионов во всех кристаллографических позициях с сохранением мотива структуры. Целенаправленное изменение состава катионной и анионной частей таких систем обеспечивает формирование химически сложных продуктов с требуемыми свойствами – электро- и теплофизическими, магнитными, люминесцентными, каталитическими.

В работе изучено фазообразование, структура и тепловое расширение $\text{AZr}_2(\text{TO}_4)_x(\text{PO}_4)_{4/3-x}$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; T = \text{As}, \text{V}$), $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Ba}$), $\text{NaFeZr}(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{Pb}_{2/3}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_{7/3}(\text{SO}_4)_{2/3}$.

Смешанные фосфаты были синтезированы золь-гель методом из растворов солей соответствующих металлов, оксихлорида циркония, метаванадата аммония, мышьяковой, серной и фосфорной кислот. Гели высушивали при 90°C и подвергали термообработке при 600–960°C до завершения синтеза. Продукты были изучены методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии и микронзондового анализа. Работа выполнена с помощью оборудования фирмы Shimadzu.

В системах $\text{AZr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{4/3-x}$, $\text{M}_{0.5}\text{Zr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$, $\text{AZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$, $\text{NaFeZr}(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{Pb}_{2/3}\text{FeZr}(\text{PO}_4)_{7/3}(\text{SO}_4)_{2/3}$ образовывались неограниченные или ограниченные твердые растворы и индивидуальные соединения структурного типа NZP. Кристаллические структуры некоторых смешанных фосфатов были изучены с помощью метода Ритвельда.

Тепловое расширение смешанных фосфатов изучено методом высокотемпературной рентгенографии в диапазоне температур от 20 до 800°C. Полученные соединения по значениям средних линейных коэффициентов теплового расширения $\alpha_{\text{ав}}$ относятся к классам низко- ($\alpha_{\text{ав}} \leq 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), средне- ($2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \leq \alpha_{\text{ав}} \leq 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и высоко- ($\alpha_{\text{ав}} > 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) расширяющихся веществ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-03-00716а, 16-33-00888мол_а.

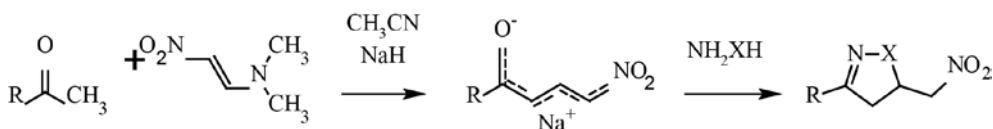
СИНТЕЗ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ 5-НИТРОМЕТИЛИЗОКСАЗОЛИНОВ И 5-НИТРОМЕТИЛПИРАЗОЛИНОВ

Ширяев В.А., Табачная Д.Г.

*Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, Молодогвардейская, 244, e-mail: shirv@mail.ru*

Нитроалкены широко используются в качестве исходных реагентов в синтезах различных органических соединений. 3-Ацил-1-нитропропены-2 могут быть использованы для создания различных гетероциклических систем, которые входят в состав биологически активных веществ. Например, изоксазолы и их производные обладают противоопухолевым действием, пиразолы и некоторые их производные используются в качестве анальгетиков и антипиретиков. Разработка новых методов синтеза таких систем является актуальной задачей современной органической химии.

В литературе описаны [1,2] методы получения 4-замещенных 4-оксо-1-нитропропенов-2, но мы не смогли воспроизвести эти результаты. При обработке натриевой соли 4-арил-4-оксо-1-нитропропена-2 соляной кислотой получалось маслообразное вещество, которое в течение нескольких минут темнело и превращалось в смолу. Однако, при взаимодействии натриевой соли 4-замещенных 4-оксо-1-нитропропенов-2 с гидроксиламином и гидразин гидратом были получены соответствующие 3-замещенные 5-нитрометил изоксазолины и пиразолины.



X = O, NH

R = Ph, 1-adamantyl, 1-naphthyl

Литература

1. Severin Th., Bruck B., Eine einfache Nitrovinylierungs-Reaktion // Angew. Chem. - 1964. V. 76. № 24. - P. 993.
2. Severin Th., Adhikary P., Dehmel E., Nitrovinylierung von Aldehyden und Ketonen // Chem. Ber., - 1971. Bd. 104. - S. 2856-2863.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 15-13-00084.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ YbF_3 В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ $60\text{LiF}-40\text{NaF}$

Шишкин В.Ю., Бове А.Л., Ивенко В.М., Хрустова Л.Г.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: E.Nikolaeva@ihte.uran.ru

Изучение электрохимического поведения YbF_3 в расплавленной эвтектике $60\text{LiF}-40\text{NaF}$ проводили методом ЦВА в атмосфере очищенного аргона. Использовали цельнометаллическую ячейку с приваренной крышкой. Концентрацию кислородных примесей в расплаве контролировали по известной методике используя анодные пики тока ЦВА снятые на золотом электроде. На Рис.1 (а) представлены первоначальные циклические вольтамперограммы. Катодные пики тока с учётом IR и вклада фонового тока восстановления ионов натрия показаны на Рис.1 (b).



Рисунок 1. Экспериментальные циклические вольтамперограммы (а); катодные пики тока с учётом IR и вклада фонового тока восстановления ионов натрия (b). Расплав ($60\text{LiF} - 40\text{NaF}$) + 0,4078 мол. % YbF_3 ; ПЭ – Мо; $T=975 \text{ K}$; ВЭ – СУ; ЭС – Pt; $S_{\text{рз}}=0,2906 \text{ см}^2$ ($v=0,3; 0,6; 0,9; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 \text{ V/s}$).

Нашли, что пик тока прямо пропорционален корню квадратному из скорости поляризации (Рис.2 (а)), а его потенциал не зависит от скорости поляризации (Рис.2 (b)). Следовательно, электродный процесс контролируется скоростью массопереноса. Число электронов (n) вычисленное из разности потенциалов катодного пика и полу-пика близко к единице (Рис.2 (с)).

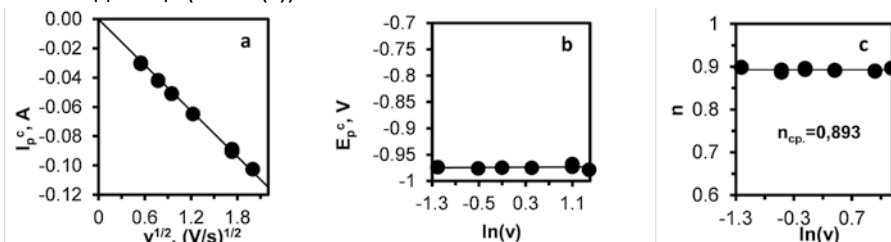


Рисунок 2. Электрохимические критерии обратимости для вольтамперометрии

Коэффициент диффузии комплексов Yb(III) оценили с помощью уравнения Ренольдса-Шевчика. При 975 K он равен $2,065 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$.

ИЗУЧЕНИЕ Cu_xTiSe_2 В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ.

**Шкварина Е.Г.,^а Шкварин А.С.,^а Меренцов А.И.,^б Титов А.А.,^а Ярмошенко Ю.М.,^а
Титов А.Н.^{а,б}**

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, 620137, Екатеринбург, С.
Ковалевской, 18, e-mail: physicsmet@yandex.ru

^бУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

Интерес к системе Cu_xTiSe_2 обусловлен наличием сверхпроводимости совместно с волной зарядовой плотности¹. Параметр решетки c показывает нетипичное для интеркалатов поведение: при $x < 0.5$ $dc/dx > 0$, при $x > 0.5$ $dc/dx < 0$ ². Кристаллическая структура Cu_xTiSe_2 представляет собой сэндвичи Se-Ti-Se с сильной связью между атомами в сэндвиче, и слабой связью типа Ван-дер-Ваальса между сэндвичами, куда и внедряется медь. Целью настоящей работы является изучение химической связи Cu_xTiSe_2 как функции x . Измерения на источниках синхротронного излучения ELETTRA и BESSY были выполнены для образцов Cu_xTiSe_2 с x от 0.04 до 0.8 с использованием методов XPS, XAS и RXPS. Спектры основного уровня Cu 2p не зависят от x и соответствуют состоянию меди $3d^{10} 4s^1$ или $3d^{10} 4s^0$. Cu $L_{2,3}$ XAS при малых концентрациях соответствуют состоянию меди $3d^{10} 4s^1$, а при росте x возникает дополнительный вклад от состояния $3d^{10} 4s^0$. Спектры валентных полос, полученные в резонансном режиме Ti 2p-3d и Cu 3p-3d демонстрируют отсутствие прямого переноса заряда между атомами титана и меди. Наблюдается динамический перенос заряда с атомов меди на матрицу TiSe_2 , при этом происходит некоторая экранировка атомов исходной матрицы, а атомы меди формируют моноатомный слой, слабо взаимодействующий с матрицей TiSe_2 . Предположительно именно эта экранировка и обеспечивает слабость связи атома меди с решёткой, являющуюся причиной высокой диффузионной подвижности меди.

Литература

Morosan E., Zandbergen H.W., B.S.Dennis B.S., Bos J.W.G., Onose Y., Klimczuk T., Ramirez A.P., Ong N.P., Cava R. J. *Nature Physics*, 2006, **2**, 544.

Titov A.A., Merentsov A.I., Kar'kin A.E., Titov A.N., Fedorenko V.V. *Physics of the Solid State*, 2009, **51**, 230.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России, тема «Спин», 01201463330, комплексной программы УрО РАН, грант 15-8-2-6. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования науки России.

ДВУХЭТАПНЫЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ TiNi

Шкода О.А., Лапшин О.В.

*Томский научный центр СО РАН, Научно-исследовательский отдел структурной макрокинетики, 634055, Томск, проспект Академический, 10/3,
e-mail: caryl@english.tsc.ru*

Механическая активация (МА) является эффективным методом повышения реакционной способности конденсированных веществ, позволяющим расширить возможности синтеза материалов^{1,2}. При МА происходит «накачка» частиц реагентов дополнительной энергией, измельчение веществ и образование межфазной поверхности³. Интерес представляет двухэтапный механохимический синтез, когда на первом этапе происходит измельчение и активация исходных частиц реагентов, а на втором – собственно синтез продукта из механоактивированной смеси.

В работе экспериментальными и теоретическими методами, на основе построенной в макроскопическом приближении математической модели, проведено исследование температурных характеристик теплового взрыва в системе Ti – Ni в зависимости от времени предварительной МА порошковой смеси. Показано, что на первом этапе механосинтеза с ростом времени МА формируется развитая межфазная поверхность и увеличивается запас избыточной энергии в механоконпозиатах, образовавшихся в процессе МА. На втором этапе механосинтеза, происходит интенсификация химического превращения в реакционной смеси. Уменьшаются температуры воспламенения и повышается тепловой эффект от реакции синтеза с преимущественным образованием стехиометрической фазы TiNi. С использованием экспериментальных данных методом обратной задачи определены теплофизические и термокинетические константы процесса синтеза интерметаллида TiNi. Имеется хорошее соответствие между экспериментальными значениями и численным расчетом температуры воспламенения, максимальной температуры синтеза и температурным эффектом от реакции образования конечного продукта.

Литература

1. Бутягин Ю.П. Проблемы и перспективы развития механохимии//Успехи химии. 1994. Т. 63. №12. С. 1031 – 1043.
2. Болдырев В.В. Исследования по механохимии твердых веществ//Вестник РФФИ. 2004. №3(37). С. 38 – 59.
3. Bernard F., Gaffet E. Mechanical alloying in SHS research//Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. – 2001. V. 10. -#2. – Pp. 109 – 132.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВЫСОКООКИСЛЕННЫХ СОСТОЯНИЙ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В ПОЛИАМИННЫХ КОМПЛЕКСАХ

Щеглова Н.В.,^а Попова Т.В.^б

^аМарийский государственный университет,
424001, Йошкар-Ола, площадь Ленина, 1, e-mail: ecoanalit@marsu.ru

^бГосударственный гуманитарно-технологический университет,
142611, Орехово-Зуево, Зелёная, 22

Комплексные соединения переходных металлов в высоких степенях окисления выполняют функции интермедиатов в различных каталитических и электрокаталитических редокс-процессах и используются при моделировании биохимических процессов аккумуляции металлов в живых организмах. Синтез комплексов никеля(III) и кобальта(III) с этилендиамином (En) и диэтилентриамином (Dien) в водных растворах осуществляли окислением полиаминных хелатов металлов в степени окисления +2 с применением пероксодисульфата аммония в системах с никелем и пероксида водорода в системах с кобальтом. Формирование коричнево-красных полиаминных комплексов никеля(III) ($\lambda_{\text{max}}=345$ нм) обеспечивается наличием в растворах 400-кратного избытка реагента-окислителя и 200-кратного избытка комплексообразующего реагента при ΔpH 7,1-10,3 и 5,0-7,4 для этилендиаминного и диэтилентриаминного хелатов соответственно. Эффективное образование в растворах красных полиаминов кобальта(III) ($\lambda_{\text{max1}}=350$ нм и $\lambda_{\text{max2}}=490-500$ нм) происходит при наличии эквимольного количества лигандов и 2-кратном избытке реагента-окислителя в растворах с ΔpH 7,2-10,0 и 5,6-10,0 для комплексов с En и Dien соответственно. Максимальное окисление никеля(II) достигается по истечении нескольких дней и сопровождается образованием комплексных частиц, стабильных в растворе в течение нескольких месяцев. Окисление кобальта(II) требует нескольких часов и кинетическая устойчивость хелатов кобальта(III) в растворе ограничивается одними сутками¹. Численные значения логарифмов констант устойчивости образующихся в растворах комплексов составов $[\text{NiEn}_3]^{3+}$, $[\text{NiDien}_2]^{3+}$, $[\text{CoEn}_3]^{3+}$, $[\text{CoDien}_2]^{3+}$ составляют² соответственно 10,13; 13,85; 34,85 и 37,4.

Литература

1. Щеглова Н.В., Попова Т.В., Русанова С.Н. *Вестник Казанского технологического университета*, 2015, **18**, 87.
2. Щеглова Н.В., Печникова А.С., Шевченко А.И., Смотрина Т.В., Попова Т.В., Шкодич В.Ф. *Вестник Казанского технологического университета*, 2014, **17**, 56.

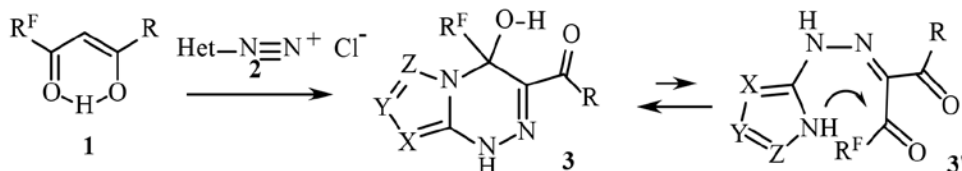
СИНТЕЗ ПОЛИФТОРАЛКИЛДИГИДРОАЗОЛО[5,1-с]ТРИАЗИНОВ И ИХ АНТИКАРБОКСИЛЭСТЕРАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ

Щегольков Е.В.,^а Бургарт Я.В.,^а Салоутин В.И.,^а Болтнева Н.П.,^б Махаева Г.Ф.^б

^аИнститут органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22, e-mail: schegolkov@ios.uran.ru

^бИнститут физиологически активных веществ РАН,
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1

Ранее нами найдено, что азосочетание полифторалкил-1,3-дикарбониль-ных соединений **1** с хлоридами гетарилдiazония **2**, имеющих α -NH-группу, приводит к образованию устойчивых 7-гидрокси-7-фторалкил-4,7-дигидроазоло[5,1-с]триазинов **3**.¹ В настоящей работе показано, что это направление сохраняется при использовании различной гетероциклической компоненты **2**: Het = 5-аминотетразола, 3-амино-1H-1,2,4-триазола, 3-амино-1H-4-этоксикарбонилпиразола, 3-амино-1H-5-метилпиразола, 3-амино-1H-5-фенилпиразола и 5-амино-1H-4-этоксикарбонилимидазола.



$R^F = \text{Me}, \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_3\text{F}_7, \text{C}_4\text{F}_9$; $R = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CF}_3, \text{OMe}, \text{OEt}$;

$X = \text{CH}, \text{N}, \text{C-CO}_2\text{Et}, Y = \text{CH}, \text{CMe}, \text{CPh}, \text{N}; Z = \text{CH}, \text{N}$

При исследовании ингибиторной активности соединений **3** в отношении ацетилхолинэстеразы эритроцитов человека (АХЭ), бутирилхолинэстеразы сыворотки лошади (БХЭ) и карбоксилэстеразы печени свиньи (КЭ) обнаружено, что алкоксикарбонилзамещенные гетероциклы **3** ингибируют КЭ ($\text{IC}_{50} = 2\text{--}15 \text{ мкМ}$), в то время как в отношении АХЭ и БХЭ они неактивны. По-видимому, ингибирующие свойства эфиров дигидроазолотриазинов обуславливает их способность в растворах претерпевать кольчато-цепную изомерию с образованием 2-гетарилгидразоно-3-оксоэфиров **3'**, для арилгидразонных аналогов которых недавно нами было выявлена высокая анти-КЭ активность.²

Литература

1. Щегольков Е.В., Бургарт Я.В., Салоутин В.И. и др. *Успехи химии*, 2010, **79**, 33.
2. Бургарт Я.В., Махаева Г.Ф., Щегольков Е.В. и др. *Патент 2574291 РФ*, 2016.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00417.

ЯДЕРНО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕЧЕННЫХ ТРИТИЕМ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ БИОМАРКЕРОВ ИЗОХИНОЛИНИЕВОЙ СТРУКТУРЫ

Щепина Н.Е.,^а Аврорин В.В.,^б Бадун Г.А.,^в Шуров С.Н.,^г Щепин Р.В.^а

^аЕстественнаучный институт

Пермского государственного национального исследовательского университета,
614990, Пермь, Генкеля, 4, e-mail: neshcherina@mail.ru

^бСанкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9

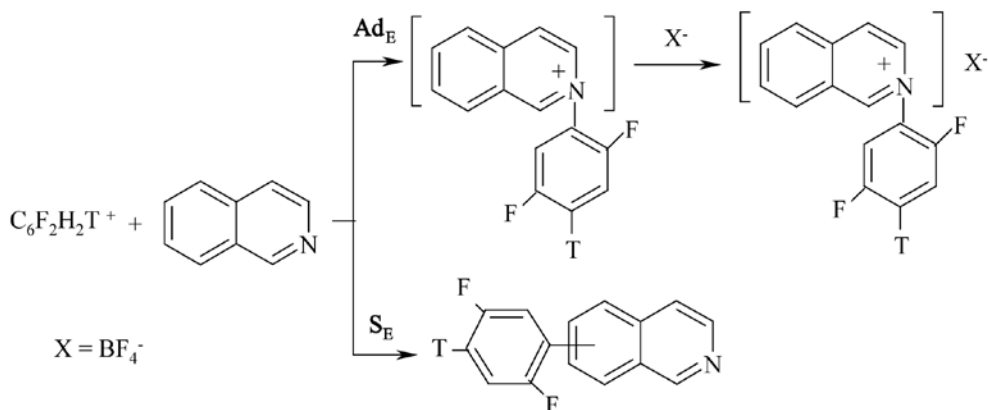
^вМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/3

^гПермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, Пермь, Букирева, 15

^дУниверситет Вандерильта, США

Наличие кватернизированного атома азота, т.е. образование ониевых производных, приводит к существенному изменению липофильности и к усилению как самих биологически активных свойств данных производных, так и аспектов их фармакологического использования. Исследование процессов метаболизма и фармакокинетики новых лекарственных веществ с изохинолиниевым фрагментом диктует необходимость разработки методов синтеза радиотрейсеров (в частности, меченных тритием). К сожалению, классические методики получения ряда данных производных отсутствуют.

Разработанный нами ядерно-химический метод был с успехом применен для одностадийного синтеза меченных тритием биомаркеров с неизвестным *N*-(*p*-дифторфенил)изохинолиниевым фрагментом :



Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, задание 2014/153, 88, базовая часть.

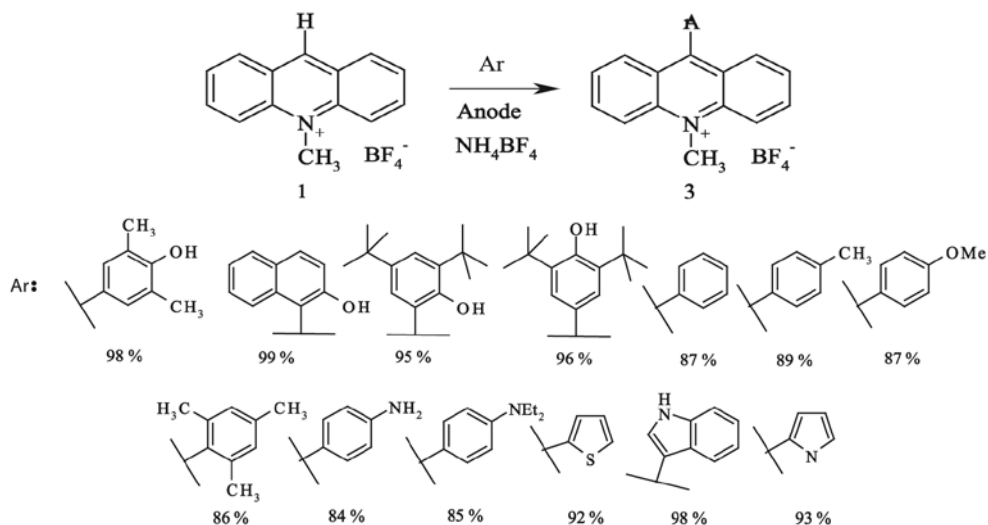
ПРЯМАЯ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 9-(ГЕТЕРО)АРИЛАКРИДИНОВ

Щепочкин А.В., Чупахин О.Н.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620041, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: avs@ios.uran.ru

Производные арилакридина весьма привлекательны в виду их разнообразной биологической активности.¹ Для синтеза 9-арилакридинов существует три основных метода. Первый заключается в построении акридинового цикла и основан на взаимодействии соответствующей карбоновой кислоты и дифениламина в присутствии хлорида цинка при высоких температурах (200-260 °С). Второй метод базируется на реакциях кросс-сочетания и связан с необходимостью введения легкоуходящих групп в акридин и использования металлокатализа. Реакции кросс-сочетания также используют для прямой функционализации С-Н-связи в акридине.² Этот метод позволяет отказаться от использования галогенидов, однако, не устраняет всех проблем, свойственных металл-катализируемым реакциям. Все это накладывает ограничения на использование таких методов.

В этой работе мы хотели бы сообщить о разработке удобного, простого и эффективного электрохимического метода прямой функционализации С(sp²)-Н связи для синтеза несимметричных 9-(гетеро)арилакридинов.



Литература

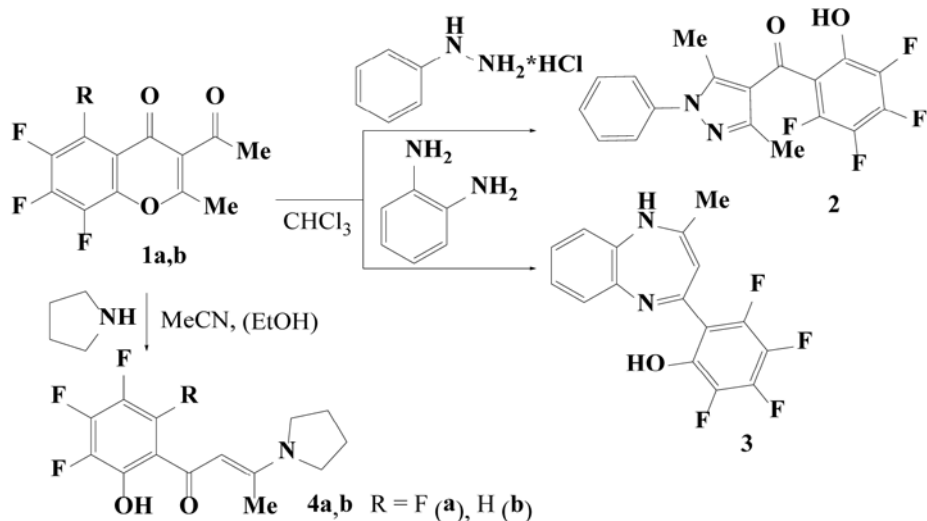
1. Singh H., Singh S., Sharma P.M., Singh Bedi, *Heterocycles*, 2015, **11**, 2043-2085.
2. Hyodo I., Tobisu M., Chatani N. *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 308-310.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ 3-АЦЕТИЛ-2-МЕТИЛ-4Н-ХРОМЕН-4-ОНОВ С N-НУКЛЕОФИЛАМИ

Щербаков К.В., Бургарт Я.В., Салоутин В.И.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: shcherbakov@ios.uran.ru

При изучении взаимодействий 3-ацетил-2-метил-5,6,7,8-тетрафтор-4Н-хромен-4-она (**1a**) с N,N-динуклеофилами обнаружено, что направление этих превращений зависит от природы нуклеофильных реагентов. Хромен **1a** рециклизуется под действием фенилгидразина и 1,2-фенилендиамина с образованием новых гетероциклических систем: (2-гидрокси-3,4,5,6-тетрафторфенил)(3,5-диметил-1-фенил-1Н-пиразол-4-ил) метанона (**2**) и 2-(2-метил-1Н-1,5-бензодиазепин-4-ил)-3,4,5,6-тетрафторфенола (**3**), соответственно. При этом в случае 1,2-фенилендиамина раскрытие пиранового цикла хромена **1a** сопровождается его деацилированием. В реакциях хроменов **1a,b** с пирролидином раскрытие гетерокольца также протекает с деацилированием, приводя к образованию (2E)-1-(2-гидроксиполифторфенил)-3-пирролидин-1-илбут-2-ен-1-онов **4a,b**, аналогично ранее изученным превращениям с высокоосновными аминами.¹



Литература

1. Щербаков К.В., Бажин Д.Н., Бургарт Я.В., Салоутин В.И. Химия гетероциклических соединений, 2015, **51**, 961.

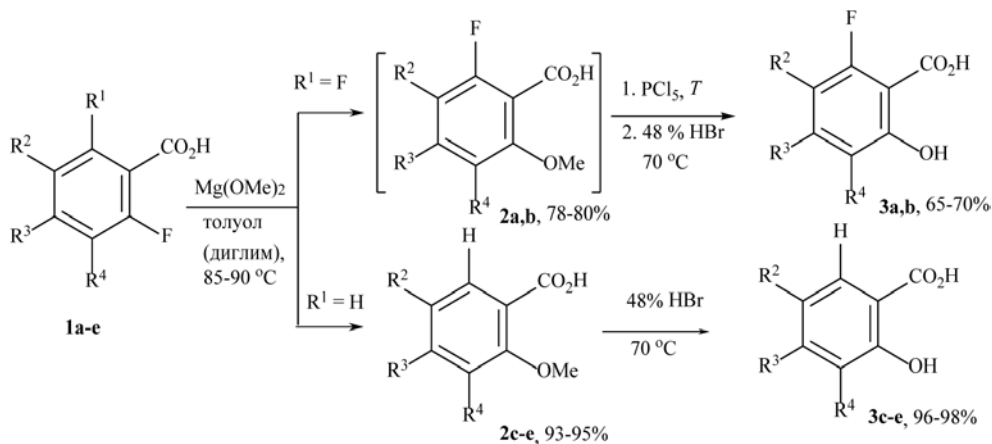
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00224 мол_а.

СИНТЕЗ ПОЛИФТОРСАЛИЦИЛОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНАЯ АКТИВНОСТЬ

Щур И.В., Щегольков Е.В., Бургарт Я.В., Салоутин В.И.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С.Ковалевской, 22, e-mail: analysis@ios.uran.ru

Нами разработан удобный метод синтеза полифторсалициловых кислот, заключающийся в селективном моно-*орто*-метоксилировании коммерчески доступных полифторбензойных кислот **1a-e**. Предложенный подход позволил получить большой ряд разнообразно фторзамещенных салициловых кислот **3a-e** с хорошими выходами. При этом синтез кислот **3c-e** из полифторбензойных кислот **1c-e**, имеющих один *орто*-атом фтора, реализуется с количественными выходами.



R¹, R², R³, R⁴ = F (**a**); R¹, R², R⁴ = F, R³ = H (**b**); R¹ = H, R², R³, R⁴ = F (**c**);
R¹, R² = H, R³, R⁴ = F (**d**); R¹, R⁴ = H, R², R³ = F (**e**).

Проведены испытания синтезированных соединений **3a-e** на противотуберкулезное действие в Уральском НИИ фтизиопульмонологии Минздрава РФ (г. Екатеринбург). Установлено, что в отношении четырех штаммов микобактерий туберкулеза (H₃₇Rv, с множественной лекарственной устойчивостью, *Mycobacterium avium* и *terrae*) кислоты **3a,d,e** обладают высокой туберкулостатической активностью с минимальной ингибирующей концентрацией (МИК) 0.7 мкг/мл, а соединение **3c** с МИК 1.5 мкг/мл. Препараты сравнения - офлоксацин и изониазид (МИК 0.1 мкг/мл).

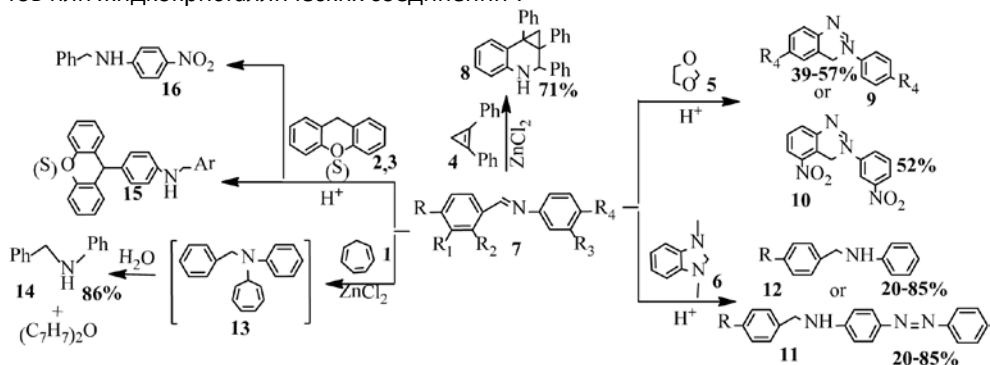
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 16-13-10255.

НОВЫЕ РЕАКЦИИ АНАЛОГОВ ТРОПИЛИДЕНА

Юнникова Л.П., Эсенбаева В.В., Лихарева Ю.Е.

Пермская государственная сельскохозяйственная академия
им. акад. Д.Н. Прянишникова, 614000, Пермь, Петропавловская, 23,
e-mail: ullix@yandex.ru

Тропилиден **1** и аналоги 9*H*-(тио)ксантены **2, 3**, 1,2-дифенил-циклопропен **4**, 1,3-диоксолан **5** и 1,3-диметилбензимидазолин **6** интересны как модели NADH и объединены общим признаком – способностью восстанавливать катионы карбеня или вещества с кратными связями, а также позволяющие получать в некоторых случаях^{1,2} продукты восстановительного гетерилирования или тропилирования иминов. Нами установлены новые синтетические возможности для реакций иминов **7** с соединениями **4, 5** и **6**, позволяющие получать вещества хинолинового ряда³ **8**, 3,4-дигидрохиназолины⁴ **9, 10** или осуществлять избирательное восстановление C=N связи иминов с сохранением азо-группы и образованием аминов **11**. Соединения, содержащие эти циклы важны для создания новых материалов, средств защиты растений, лекарственных препаратов или жидкокристаллических соединений⁵.



Литература

1. Юнникова Л.П. *ЖОрХ*. **1995**. Т. 31. Вып. 1. С. 76-79.
2. Yunnikova L.P. *Mendeleev Comm.* **1996**. №3. Р. 25-26.
3. Эсенбаева В.В., Юнникова Л.П. *ЖОрХ*. **2014**. Т.50. Вып. 11. С. 1708.
4. Эсенбаева В.В., Юнникова Л.П., Никонов Г.Н., Якимова И.Д. *Бутлеровские сообщения*. **2015**. Т.44. №10. С.128-131.
5. Эсебаева В.В., Смирнова А.И., Усольцева Н.В., Юнникова Л.П., Акентьева Т.А. *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. **2015**. Т 15. №2. С. 26-34.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Пермского края, конкурс МИГ, 2013-2015 гг.

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ 2,4-ДИОКСОПИРИМИДИНА

Якупова Л.Р., Насибуллина Р.А., Сафиуллин Л.Р.

Уфимский Институт химии РАН, Уфа, 450054, проспект Октября, 71,
e-mail: jakupova@anrb.ru

Изучение механизма взаимодействия пероксильных радикалов с ингибиторами окисления связано с развитием такой основополагающей области физической химии как выявление связи строения с реакционной способностью частиц в радикальных химико-биохимических процессах и установление закономерности между биологической и антиокислительной активностью соединений.

Выполнен цикл работ по изучению реакции пероксильных радикалов различного строения с производными 2,4-диоксопиримидина. Получены кинетические закономерности радикально-цепного окисления 1,4-диоксана, этилбензола и метилолеата в присутствии производных 5-амино-2,4-диоксопиримидина. Рассчитаны прочности N-H-связей и активационные параметры реакции модельного пероксильного радикала с (C⁵)N-H-связью и N¹-H-связью урацилового цикла. Установлено, что центром, ответственным за ингибирующую активность 5-амино-2,4-диоксопиримидина, является аминогруппа. Наряду с высокой реакционной способностью пероксильных радикалов по отношению к производным 5-амино-2,4-диоксопиримидина при определенных условиях отмечается снижение эффективности ингибирования. Предложен и обоснован механизм ингибированного 5-амино-2,4-диоксопиримидином радикально-цепного окисления 1,4-диоксана с учетом вклада цепного окисления ингибитора.

Рассмотрено влияние введения тионной группы во второе положение урацилового цикла на кинетику взаимодействия пероксирадикалов с тионными производными 4-оксопиримидина. Показано, что ингибирующая активность 2-тио-4-оксопиримидина обусловлена наличием тионной группы.

Установлена корреляционная зависимость между реакционной способностью пероксирадикалов различного строения и прочностью образующейся O-H-связи в соответствующих гидропероксидах.

НЕОБЫЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

**Якушев И.А., Марков А.А., Чураков А.В., Столяров И.П., Черкашина Н.В.,
Варгафтик М.Н., Гехман А.Е., Моисеев И.И.**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: cs68@mail.ru*

Реакция *орто*-металлирования гетероароматических соединений комплексами переходных металлов чаще всего приводит к образованию пяти- или шестичленных металлациклов; реже образуются четырех- и семичленные металлациклы. Трехчленные металлациклы образуются значительно реже, обычно с участием непереходных либо пост-переходных металлов, а для платиновых металлов практически не известны.

В настоящей работе методом масс-спектрометрии при термоллизе комплекса $[\text{Pt}(\text{py})_4](\text{OOCF}_3)_2$ обнаружены в газовой фазе и структурно охарактеризованы методами квантовой химии ранее неизвестные катионные комплексы платины $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ и $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})^+$, в которых атом платины образует необычный трехчленный металлацикл с депротонированной молекулой пиридина.

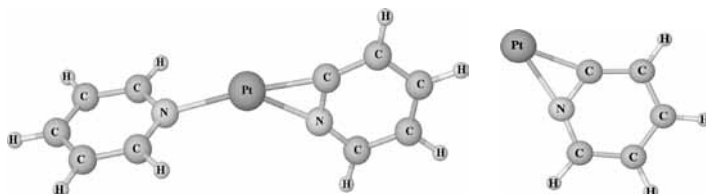
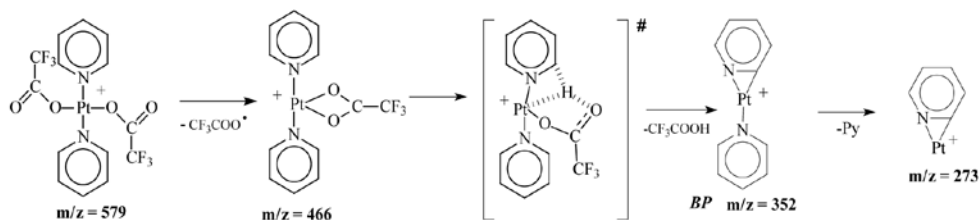


Рисунок 1. Равновесная геометрия катионов $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ и $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})^+$

Образование комплексов $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ и $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})^+$ вероятнее всего происходит по схеме



Литература

1. Марков А.А., Якушев И.А., Чураков А.В., Столяров И.П., Черкашина Н.В., Корнев А.Б., Варгафтик М.Н., Гехман А.Е., Моисеев И.И. // Доклады РАН. 2016, т.468, № 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-07652.

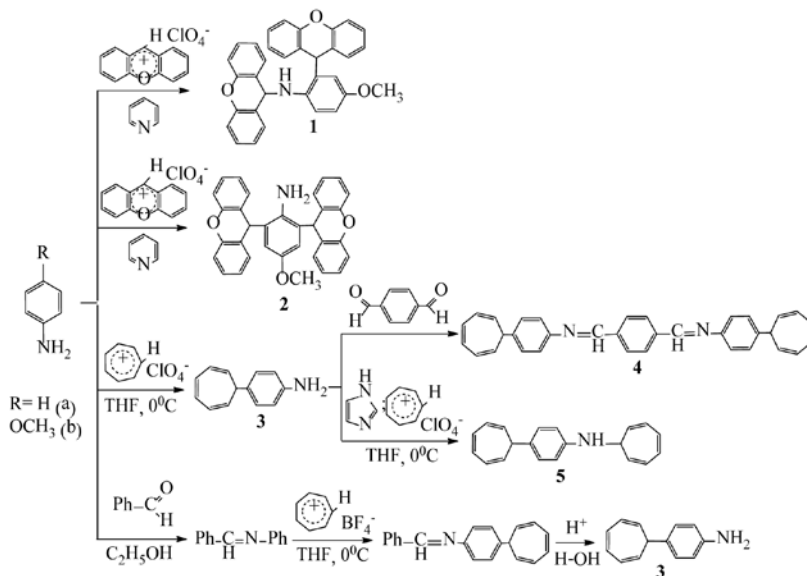
ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

КАТИОНЫ ТРОПИЛИЯ И КСАНТИЛИЯ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ АМИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Акентьева Т.А., Горохов В.Ю.

Пермская государственная сельскохозяйственная академия им. акад. Д.Н. Пряниш-никова, 614000, Пермь, Петропавловская, 23, e-mail: Akentjeva-perm@yandex.ru

Поиск новых биологически активных соединений и продуктов малотоннажной химии актуальная задача современной органической химии. Нами предложены новые методы введения биогенных фрагментов 1,3,5-циклогептатриена и 9H-ксантена в структуру аминов. Разработаны доступные методы синтеза: а) пространственно затрудненных аминов¹ **1** или **2** и б) обладающего высокой антимикробной активностью 4-(7-циклогепта-1,3,5-триенил)анилина^{2,3} **3**, который может быть получен двумя способами^{2,4}. Производные амина **3** – соединения **4,5** проявляют антимикробные⁴ или мезоморфные⁵ свойства.



Литература

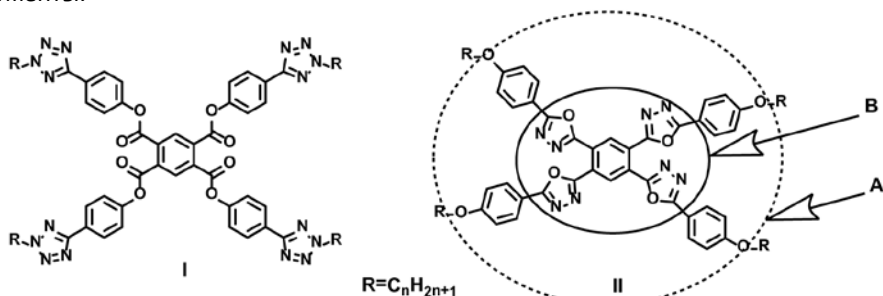
1. Горохов В.Ю., Юнникова Л.П. *Бутлеровские сообщения*, 2015, **7**, 43.
2. Юнникова Л.П., Акентьева Т.А. *Патент 2479571/C1 РФ*, 2013.
3. Юнникова Л.П., Акентьева Т.А., Александрова Г.А. *Химико-фармацевтический журнал*, 2012, **46**, 12.
4. Юнникова Л.П., Акентьева Т.А., Эсенбаева В.В. *Химико-фармацевтический журнал*, 2015, **49**, 4.
5. Эсенбаева В.В., Смирнова А.И., Усольцева Н.В., Юнникова Л.П., Акентьева Т.А. *Жидкие кристаллы и их практическое использование*, 2015, **15**, 26.

ПРОГНОЗ МЕЗОМОРФИЗМА И СИНТЕЗ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ДИСКОТИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ

Акопова О.Б., Бумбина Н.В., Ковалёва М.И., Смирнова А.И., Усольцева Н.В.

Ивановский государственный университет,
153025, Иваново, Ермака, 39, e-mail: nv_usoltseva@mail.ru

Звездообразные дискотические мезогены (ДМ) с фрагментами оксадиазола и тетразола находят применение как способные к самосборке наноматериалы, перспективные для создания приборов нового поколения¹. Целью работы является оценка применимости метода поиска ДМ² с использованием оригинальной программы «СМР ChemCard»³ для прогноза мезоморфизма у двух серий (I и II) новых звездообразных соединений различного строения, включающих тетразольные (I) и оксадиазольные (II) фрагменты.



Модели соединений I и II в определенных устойчивых конформациях построены и оптимизированы с помощью программы *HyperChem Pro 6.0* (метод ММ⁺). Из молекулярных моделей извлекались их геометрические характеристики, необходимые для расчета молекулярных параметров (MP) и прогноза мезоморфизма с помощью «СМР ChemCard». Было рассмотрено 2 алгоритма расчета с различным делением молекулярной структуры на центральный фрагмент и периферию (структура II).

Прогноз мезоморфизма 20 звездообразных соединений гомологических серий I ($n = 6-16$) и II ($n = 1-12$) показал, что только у шести из них можно ожидать проявления жидкокристаллических свойств.

Данные прогноза проверены путем синтеза ряда гомологов серий I и II.

Литература

1. Акопова О.Б., Ковалева М.И. *Жидк. крист. и их практич. использ.*, 2014, **14**(2), 21.
2. Усольцева Н.В., Акопова О.Б., Быкова В.В., Смирнова А.И., Пикин С.А. *Жидкие кристаллы: дискотические мезогены*. – Иваново: Иван. Гос. ун-т, 2004. – 546с.
3. Акопова О.Б., Акопов Д.А., *Программа для ЭВМ «СМР ChemCard»*. № Гос. Рег. 2012610165, 10.01.2012.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ, грант 4.106.2014/К.

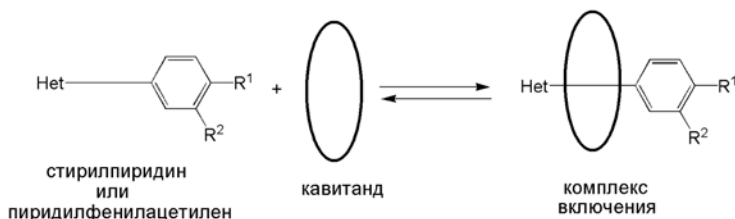
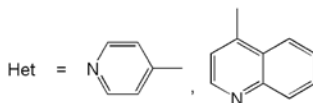
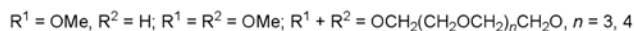
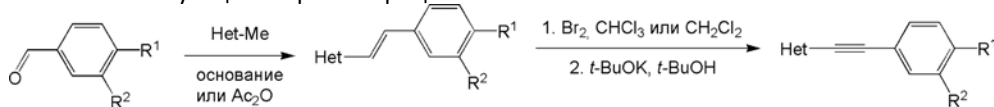
СИНТЕЗ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИХ КОМПЛЕКСОВ С КАВИТАНДАМИ

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

Центр фотохимии РАН, 119421, Москва, Новаторов, 7А/1,
e-mail: 11aha11@rambler.ru

Краунсодержащие и метоксизамещенные стирилгетероциклы получены конденсацией метилзамещенных гетероциклов с бензальдегидами в присутствии основания. Разработан синтез 18-краун-6-содержащего стирилпиридина конденсацией реагентов в среде As_2O_3 .

Был разработан простой и эффективный способ синтеза краунсодержащих и метоксизамещенных гетарилфенилацетиленов рядов 4-пиридина и 4-хинолина. Эти соединения получены последовательными реакциями бромирования–дегидробромирования соответствующих стирилгетероциклов.



Комплексообразование стирилгетероциклов и пиридилфенилацетиленов с макрогетероциклическими соединениями (кавитандами) – β -циклодекстринами и кукурбит[7]урилом – исследовали методами электронной и ЯМР ^1H -спектроскопии. Были определены псевдоротацанное строение и устойчивость образующихся комплексов включения типа «гость–хозяин».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-001883, РНФ, проект 14-13-00076 и Центра фотохимии РАН.

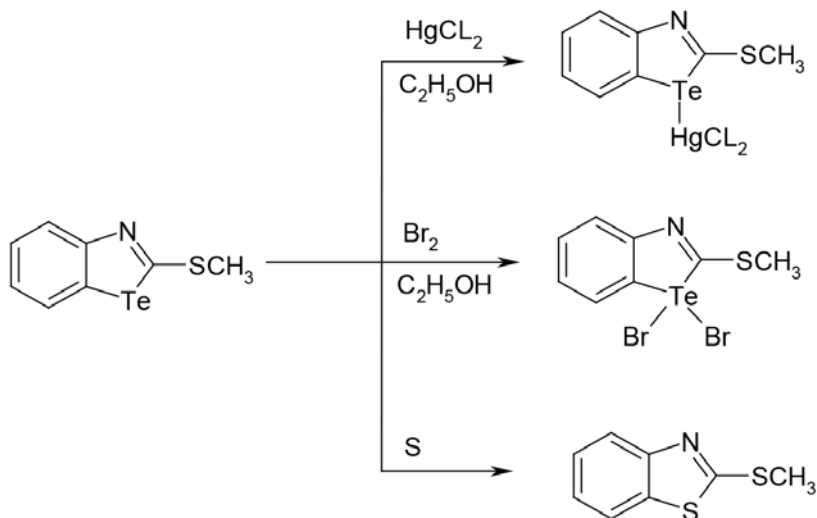
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2-МЕТИЛМЕРКАПТОБЕНЗТЕЛЛУАЗОЛА ПО АТОМУ ТЕЛЛУРА

Али А.М.М.,^а Рамазанова П.А.,^а Абакаров Г.М.,^а Тараканова А.В.,^б Анисимов А.В.^б

^аДагестанский государственный университет,
3670001, Махачкала, Дзержинского, 12а

^бМосковский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1/3, e-mail:aurume1958@mail.ru

Химия теллуруорганических соединений остаётся изученной в гораздо меньшей степени, чем химия других представителей халькогенов - производных кислорода, серы и селена. В ряде случаев теллуруорганические производные имеют значительные преимущества перед широко применяемыми сейчас в органической химии селенорганическими реагентами¹. Ранее нами были получены производные 2-меркаптобензтеллуразола². Взаимодействием 2-меркаптобензтеллуразола с хлоридом ртути(II), бромом и серой были синтезированы производные 2-меркаптобензтеллуразола по атому теллура: хлорид (2-метилмеркаптобензотеллуразол) ртути, 1,1-дибром-2-метилмеркаптобензтеллуразол, 2-метилмеркаптобензотиазол.



Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Литература

1. Irgolic K.J. *The organic chemistry of tellurium* Gordon and Breach. New York-London- Paris, 1974, 408.
2. Садеков И.Д., Абакаров Г.М., Шнайдер А.А., Минкин В.И. ХГС. 1989, **7**, 989.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(I) И МЕДИ(III) С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Аль Ансари Я.Ф., Аль Ансари С.В.

*Марийский государственный университет,
424000, Йошкар-Ола, пл. Ленина, 1, e-mail: yana_ansari@mail.ru*

В водных растворах большинство соединений меди(I) медленно окисляются кислородом воздуха до соответствующих соединений меди(II). Соединения меди(III) встречаются крайне редко и очень легко восстанавливаются. Часто процесс комплексообразования стабилизирует аномальные степени окисления.

В настоящей работе в качестве лиганда использовалась сульфосалициловая кислота (H_3SSal). Процессы комплексообразования изучались в растворе методом СФ-метрии в УФ-области спектра. При введении в растворы исходных соединений $Cu(I)$ и $Cu(III)$ сульфосалициловой кислоты спектральные картины резко изменяются, что, несомненно, свидетельствует о прохождении в системах процессов комплексообразования. Для нахождения интервалов pH комплексообразования и существования комплексов было изучено влияние кислотности среды на оптические характеристики растворов комплексов на оптимальных длинах волн (240 и 300 нм для $Cu(I)$ и $Cu(III)$ соответственно). В системе $Cu(I) - H_2SSal^- - H_2O$ в интервале pH от 4,0 до 6,8 происходит формирование комплексных частиц состава $[CuSSal]^{2-}$ и $[CuSSal_2]^{5-}$, устойчивых в диапазоне pH 6,8 – 7,5. В системе $Cu(III) - H_2SSal^- - H_2O$ формирование комплексной частицы состава $[CuSSal]$ происходит в более кислой среде – от 3,3 до 4,6 ед. pH. При избытке лиганда образуются бис-, а затем и трис- комплексные частицы, устойчивые в интервале $7,0 < pH < 9,0$. При $pH > 9,0$ наблюдается резкое понижение оптической плотности, что указывает на разрушение сульфосалицилатных комплексов меди(III).

Устойчивость сульфосалицилатных комплексов как $Cu(I)$, так и $Cu(III)$ оказались значительно выше, чем для аналогичных комплексов $Cu(II)$:

	$Cu(I)$	$Cu(II)$	$Cu(III)$
lgb	15,22	9,52	20,23
lgb	24,69	16,45	27,96

Такие высокие константы устойчивости позволяют сделать вывод, что сульфосалициловая кислота является хорошим стабилизирующим агентом для меди в её аномальных степенях окисления +1 и +3.

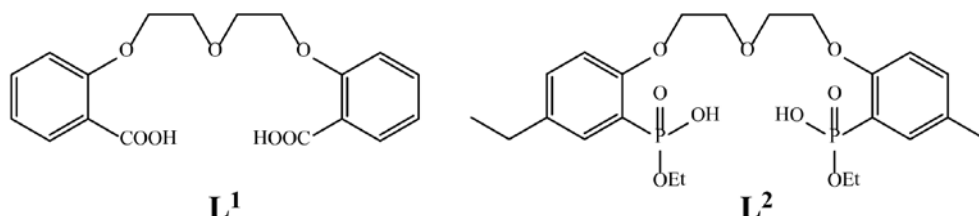
ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ПОДАНДОВ С МЕДЬЮ(II)

Аль Ансари Я.Ф.,^а Баулин В.Е.,^б Серебряков Е.А.^а

^аМарийский государственный университет, 424000, Йошкар-Ола, площадь Ленина, 1, e-mail: yana_ansari@mail.ru

^бИнститут физиологически активных веществ РАН, 142432, Черноголовка, Северный проезд, 1

Поданды – перспективный класс эффективных и селективных комплексообразующих соединений, способных избирательно связывать ионы *s*-, *d*- и *f*-элементов. В нашей работе была поставлена задача изучения кислотных и комплексообразующих свойств двух подандов, содержащих карбоксильные (L^1) и фосфорильные (L^2) концевые группировки. В качестве комплексообразователя была использована медь(II). Процессы комплексообразования исследовались методами потенциометрии и спектрофотометрии.



В обеих исследуемых системах процесс комплексообразования фиксировался возрастанием оптической плотности полосы лиганда в присутствии ионов Cu^{2+} . Обработкой кривых насыщения методами Бента-Френча и Бенеша-Гильдебранда определено соотношение комплексообразователь-лиганд и константы устойчивости образующихся комплексов.

По кривым потенциометрического титрования растворов подандов стандартным раствором NaOH методом Шварценбаха были определены их константы ионизации. Аналогичным методом было проведено pH-метрическое титрование подандов L^1 и L^2 в присутствии соли меди(II). Расхождение кривых титрования в присутствии и отсутствии ионов металла свидетельствует о наличии в системах процессов комплексообразования. Из кривых рассчитаны константы устойчивости комплексов: $\beta(\text{Cu}L^1) = 9,81 \cdot 10^2$ и $\beta(\text{Cu}L^2) = 3,10 \cdot 10^2$.

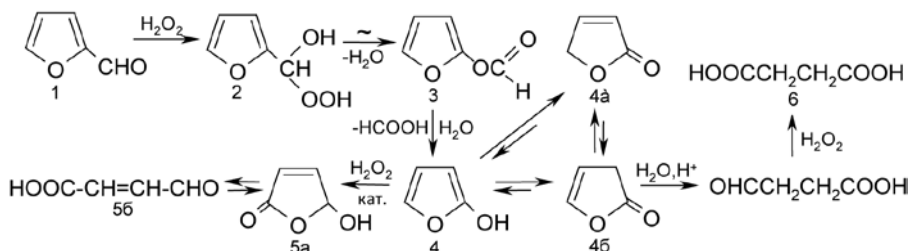
Анализ зависимостей потенциала от концентрации подандов L^1 и L^2 (при постоянной концентрации меди(II)) позволил определить состав и устойчивость комплексов. Полученные результаты согласуются с данными спектрофотометрического и pH-метрического исследований.

ОБРАЗОВАНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ТАУТОМЕРНЫХ И ИЗОМЕРНЫХ ФОРМ НИЗШИХ ФУРАНОНОВ В РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ «ФУРФУРОЛ (ФУРАН) – H_2O_2 – H_2O »

Бадовская Л.А., Посконин В.В., Поварова Л.В.

*Кубанский государственный технологический университет,
350072, Краснодар, Московская 2, e-mail: vposkonin@mail.ru*

Реакции в системе «фурфурол – H_2O_2 – H_2O » проходят по нескольким направлениям (схема). Преобладающее образование конечных продуктов 4а, 5а и 6 в значительной мере определяется таутомерными, изомерными, гидролитическими и окислительными превращениями в реакционной среде соединений 4, 4а и 4б. Ключевым интермедиатом является енол 4, превращения которого в таутомерные лактонные формы 4а, 4б или окисление в гидроксилактон 5а определяют конечные результаты реакции.



Енол 4 выделить не удалось из-за нестабильности его цикла, обусловленной сопряжением с группой OH. В реакционной среде проходят его быстрые превращения в кето-формы 4а и 4б под влиянием нарастающей кислотности среды (до pH 1-2), обусловленной образованием муравьиной кислоты (схема). В то же время енол 4 обнаружен нами среди продуктов окисления методами ЯМР и ХМС и выделен в виде эфира 3. Его таутомерные формы 4а и 4б получены в индивидуальном виде. Лактон 4а стабилен в кислых реакционных средах (pH < 4), что позволило впервые получить его реакцией фурфурола с H_2O_2 . Изомерный ему еноллактон 4б неустойчив и легко переходит в лактон 4а. В кислой среде в результате гидролитически-окислительных реакций он превращается в янтарную кислоту 6 (схема). Это позволило получить ее окислением фурфурола водным H_2O_2 .

Продуктом окисления енола 4 пероксидом водорода является гидроксилактон 5а, существующий в кислой реакционной среде в виде таутомерных форм 5а и 5б с преобладанием формы 5а. Соединение 5а получено окислением фурфурола или фурана пероксидом водорода в присутствии соединений V^{+5} и V^{+4} , которые образуют пероксокомплексы с более высокой окислительной активностью, чем H_2O_2 . В этом случае окисление соединения 4 конкурирует и преобладает над его таутомерными превращениями. Лактон 4 в этих условиях образуется лишь в незначительном количестве.

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ГАЛОГЕНВОДОРОДНЫХ КИСЛОТ НА ОСНОВЕ ПЛАЗМЕННО-ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

Балданова Д.М., Танганов Б.Б.

*Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,
670013, Улан-Удэ, Ключевская 40в, e-mail: darbal@rambler.ru*

Плазменно-гидродинамическое приближение теории растворов электролитов^{1,2} позволило авторам получить уравнение для расчета электропроводности водных растворов электролитов:

$$\Lambda = \frac{N_A e^2 \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{2k_B T}\right) \cdot 1,11 \cdot 10^{-12}}{6\pi\eta R_s \left(1 + \frac{R_s}{r_D}\right)}$$

В рамках данной модели проведены расчеты электропроводности растворов кислот. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1. Эквивалентная электропроводность (Λ , Ом·см²·моль⁻¹) кислот в зависимости от концентрации при 298К.

<i>HCl</i>						
<i>C</i> , моль/л	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5
$\Lambda_{\text{теор.}}$	418	413	409	393	378	327
$\Lambda_{\text{лит.}}^3$	422	415	412	398	390	357
<i>HBr</i>						
<i>C</i> , моль/л	0,002	0,008	0,02	0,06	0,1	0,5
$\Lambda_{\text{теор.}}$	420	414	407	394	383	334
$\Lambda_{\text{лит.}}^3$	423	416	411	399	389	-

Результаты исследований показывают значительную перспективность данного направления в теории растворов электролитов.

Литература

1. Балданов М.М., Балданова Д.М., Жигжитова С.Б., Танганов Б.Б. Плазменно-гидродинамическая теория растворов электролитов и электропроводность // Доклады АН ВШ РФ. – 2006. – №1(6). – С.25–33.
2. Балданова Д.М., Танганов Б.Б. Плазменно-гидродинамическая концепция состояния ионов в растворах электролитов в оценке некоторых свойств: монография. – М.: Издательский Дом Академии Естествознания, 2012. – 100 с.
3. Справочник химика. Т.III. – М.: Химия, 1969. – 1005 с.

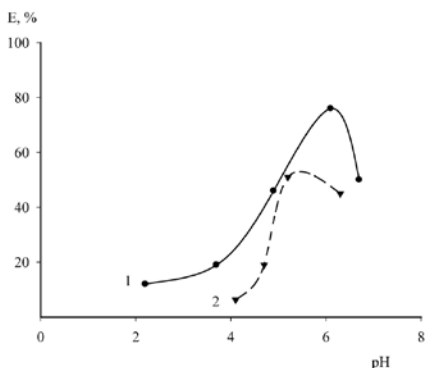
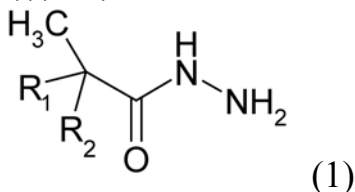
Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания МОиН РФ, 2014-23.

ЭКСТРАКЦИЯ Cr(VI) ГИДРАЗИДАМИ КИСЛОТ VERSATIC

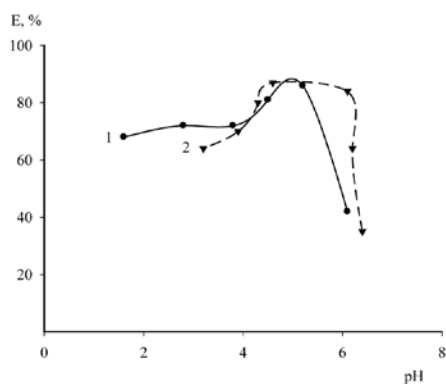
Батуева Т.Д., Ваулина В.Н.

Институт технической химии УрО РАН,
614113, Пермь, Королева, 3, e-mail: tdbatueva@mail.ru

Производство неорганических соединений Cr(VI) сопровождается сбросом в окружающую среду сточных вод в концентрациях значительно превышающих предельно допустимые. Эти отходы загрязняют подземные воды и в целом окружающую среду, нанося значительный вред экологической обстановке. Перспективными для очистки сточных вод, подземных вод и других отходов от Cr(VI) являются экстракционные процессы. Проведены работы по изучению экстракции хрома(VI) растворами гидразидов α -разветвленных высших карбоновых кислот Versatic (1) с общей суммой атомов углерода равной 10 (ГД10) и 15-19 (ГД1519).



а



б

Рисунок 1. а - Экстракция Cr(VI) раствором ГД 10 в керосине с добавкой 20 % 2ЭГ. $V_o : V_a = 1:2$; $C_{ГД} = 0,05$ моль/л, $C_{Cr} = 190,26$ мг/л, $\tau_a = 1$ мин; 1 – в среде HCl; 2 – в среде H_2SO_4 ;
б - Экстракция Cr(VI) раствором ГД 1519 в керосине с добавкой 20 % 2ЭГ. $V_o : V_a = 1:2$; $C_{ГД} = 0,1$ моль/л, $C_{Cr} = 362,5$ мг/л, $\tau_a = 1$ мин; 1 – в среде H_2SO_4 ; 2 – в среде HCl.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00021-а.

FTIR-ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРНЫХ ИЗОМЕРОВ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) И Ni(II) С N,O- И S,O-КООРДИНИРОВАННЫМИ АМИНОКИСЛОТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Берестова Т.В., Кузина Л.Г., Аминева Н.А., Массалимов И.А.

*Башкирский государственный университет,
450074, Уфа, 3. Валиди, 32, e-mail: berestovatv@gmail.com*

Известно, что аминокислотные комплексы Cu(II) и Ni(II) могут рассматриваться как упрощенные модельные системы для изучения биохимических процессов¹. Недавно было выявлено, что структурные изомеры хелатных аминокислотных комплексов достаточно стабильны в водных растворах², что может свидетельствовать об их различной функциональности в биологических системах.

Методом FTIR-спектроскопии изучены структурные изомеры бис- и разнолигандных комплексов Cu(II)³ и Ni(II) с N,O- и S,O-координированными аминокислотными лигандами $[M^bL_1^bL_2^b]$ ($M=Cu(II), Ni(II)$, $bL_1, bL_2 = \text{gly}, S\text{-ala}, R,S\text{-val}, (\pm)\text{-thr}, R,S\text{-phe}, S\text{-cys}$).

Установлено, что наиболее чувствительными к изменению геометрической структуры в средневолновой области ИК спектра являются антисимметричные $\nu_{as}(\text{COO})$ и симметричные $\nu_s(\text{COO})$ валентные колебания карбоксилатного иона, а величина $\Delta\nu_{as,s}(\text{COO})$ может служить критерием отнесения структурных изомеров (рисунок 1).

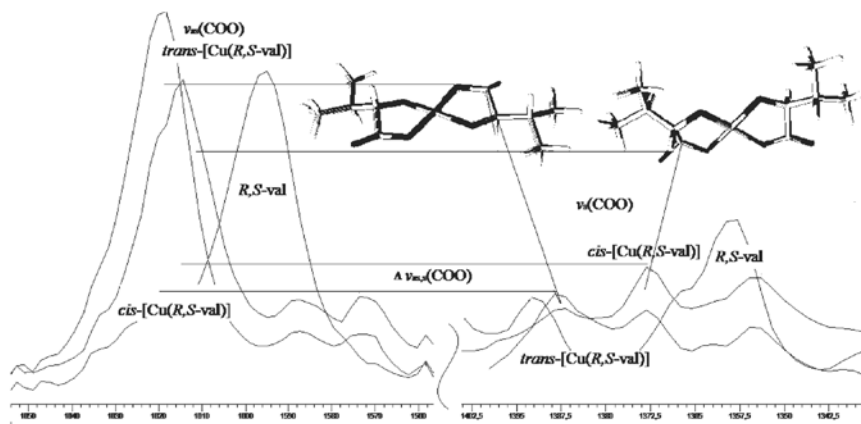


Рисунок 1. Фрагменты ИК спектров *цис*- и *транс*-изомеров бис- $[Cu(R,S\text{-val})_2]$; $R,S\text{-valH}$

Литература

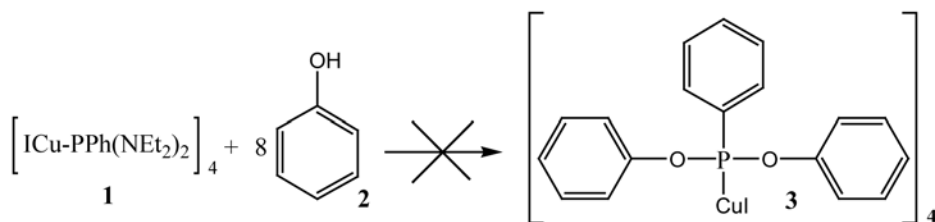
1. Kruppa M., Konig B. *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 3520.
2. Lutz O.M.D., Messener C.B., Hover T.S., Glatzle M., Huck C.W., Bonn C.K., Rode B.M. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **4**, 1502.
3. Берестова Т.В., Амантаева Г.Ю., Мифтахова Г.В., Кузина Л.Г., Массалимов И.А. *Вестник ТвГУ, сер. хим.*, 2015, **2**, 118.

О НЕВОЗМОЖНОСТИ ВНУТРИКОМПЛЕКСНОГО ОБМЕНА АМИДНЫХ ГРУПП У АТОМА ФОСФОРА НА ФЕНОКСИЛЬНЫЕ

Блохин Ю.И., Абрамов И.А., Корнилов К.Н.

Московский государственный университет технологий и управления
им. К.Г.Разумовского, 109004, Москва, Земляной вал, 71, e-mail: orgchem@mguttm.ru

Известно, что соединения 3-х валентного атома фосфора проявляют комплексообразующую способность с галогенидами Cu (I) и являются катализаторами, например в реакциях образования триазолов¹, циклопропанирования и переноса водорода². В этой связи нами была проведена реакция по обмену амидных заместителей комплекса **1** на фенокси группы с целью получения соединения **3**:



Данную реакцию проводили двумя способами. Первый путь заключался во взаимодействии комплекса **1** с фенолом **2** при кипячении в абсолютном растворителе (толуоле) при стехиометрическом их соотношении. По второму пути реакцию проводили без растворителя, но в пятикратном избытке фенола. В обоих случаях спектроскопические данные ЯМР ^{31}P не подтверждают образования **3**. В первом случае образовался $PhP(NEt_2)_2$ и продукты его окисления. Во втором – присутствовали продукты окисления и комплекс, δ_p которого 82.75 м.д. отличался от сигнала исходного комплекса **1** 78.15 м.д.³. Уширенный сигнал δ_p 82.75 м.д. не является характерным для комплекса **3**, так как в подобных галогенидных (Cl,Br) комплексах меди(II) с тем же лигандом $PhP(OPh)_2$ сигналы δ_p находятся в области 120-130 м.д.¹. Вероятно, δ_p 82.75 м.д. характеризует образующийся комплекс CuI с $PhP(NEt_2)_2$ другого соотношения Cu/L. Таким образом, обменная реакция диэтиламидной группы комплекса **1** на феноксильную по данным ЯМР ^{31}P не идёт, вероятно, из-за большей энергии связи P-N, по сравнению с Cu-P, которая при нагревании легко разрушается.

Литература

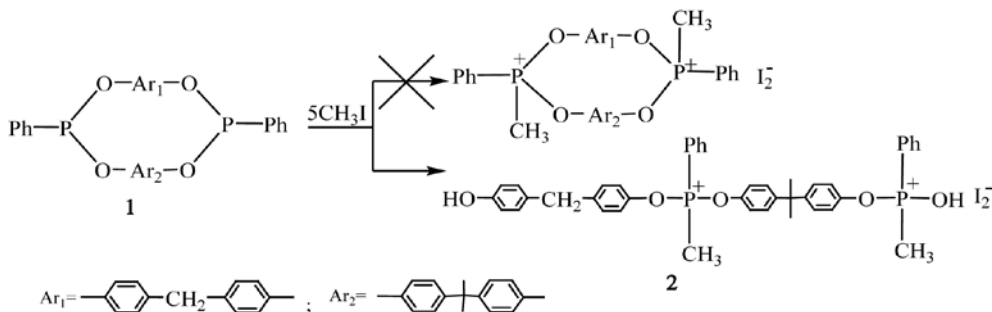
1. Steven Lal, Jayne McNally, Andrew J.P. White, and Silvia Diez-Gonzalez. *Organometallics*, 2011, **30**, 6225.
2. Блохин Ю.И. Ареновые производные фосфористой и фенилфосфонистой кислот. – М.: Научный мир, 2014. – 220с.
3. Абрамов И.А., Блохин Ю.И., Корнилов К.Н. *Сборник тезисов IV Всероссийской конференции по органической химии. ИОХ им.Н.Д.Зелинского*, 2015, Москва, 91.

ОСОБЕННОСТИ АЛКИЛИРОВАНИЯ НЕСИММЕТРИЧНОГО МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО АРЕНФЕНИЛФОСФОНИТА

Блохин Ю.И., Любимов И.А., Багаутдинов А.М.

Московский государственный университет технологий и управления
им. К.Г.Разумовского, 109004, Москва, Земляной вал, 71, e-mail: orgchem@mguttm.ru

Ранее нами был синтезирован и идентифицирован разными методами спектроскопии и масс-спектрометрии несимметричный макроциклический аренфенилфосфонит **1**¹. В развитие этого исследования нами, на примере соединения **1**, впервые проведено алкилирование макроциклических производных кислот трехвалентного фосфора:



Первоначально реакцию проводили при соотношении на один фосфорный центр 1 моль алкилирующего агента - CH_3I в абсолютном бензоле при температуре его кипения в течение 5 часов и в том же соотношении при кипении в сухом толуоле - 5 часов. В обоих случаях по данным ЯМР ^{31}P алкилирование не идет. Однако при 5-кратном избытке CH_3I в кипящем толуоле через 5 часов в фосфорном спектре наблюдаются два сигнала: δ_p 73.24 м.д. и δ_p 42.94 м.д., первый из которых соответствует среднему фосфониту², а второй - концевому ациклическому соединению **2**. Кроме того, в масс-спектре (MALDI) имеется пик с массой 941.38, подтверждающий образование соединения **2**.

Таким образом проведенное исследование показывает, что при алкилировании соединения **1** в избытке CH_3I в найденных условиях образование фосфониевой соли сопровождается расщеплением макроцикла по P-O связи.

Литература

1. Блохин Ю.И., Любимов И.А., Багаутдинов А.М. Сборник материалов V Всероссийской конференции с международным участием. 2015, Чебоксары, 93.
2. Блохин Ю.И. Аренновые производные фосфористой и фенилфосфонистой кислот. – М.: Научный мир, 2014. – 220с.

АРОМАТИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Бондарев Ю.М., Корнилов К.Н., Павлов А.Н.

Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского, 109004, Москва, Земляной Вал, 71, e-mail: orgchem@mgut.ru

Природа носителя существенно влияет на свойства металлических катализаторов. Повышенная активность платиновых катализаторов может обеспечиваться за счет их обработки взрывной волной¹ и воздействием статического давления в сочетании со сдвиговыми деформациями².

Исследование поверхностных слоев палладиевых контактов на фторидных подложках методом РФЭС показало, что палладий, взаимодействуя с носителем, является донором электронов³.

Каталитические свойства платины, нанесенной на фториды иттрия, лантана и эрбия были изучены в ароматизации н-гексана. Катализаторы исследовались методом электронной микроскопии, рентгеновской рефрактометрии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и дифференциального термического анализа.

В присутствии изученных катализаторов наблюдается три основных типа реакций: C_6 -дегидроциклизация, C_5 -дегидроциклизация и крекинг.

Высокую активность в реакции C_5 -дегидроциклизации проявили контакты Pt/YF_3 , в то время, как контакты Pt/LaF_3 не активны в отношении данной реакции.

Крекинг наблюдается для всех изученных катализаторов при температурах выше 700К.

Обработка образцов катализаторов высоким давлением в сочетании со сдвиговыми деформациями приводит к резкому увеличению плотности дислокаций в материале подложки, что сопровождается уменьшением размера монокристаллических частиц платины. Удельная каталитическая активность таких катализаторов возрастает в 10-20 раз по сравнению с исходными образцами катализаторов.

Литература

1. Бокарев В.П., Темницкий И.Н., Бацанов С.С., Бондарев Ю.М., Горячева В.Н., Мардашев Ю.С. *Авт. свидетельство №1273156*, СССР, 1985.
2. Бацанов С.С., Бокарев В.П., Бондарев Ю.М., Мардашев Ю.С., Семин В.П. *Химическая физика*, 1983, **10**, 1440.
3. Bokarev V.P., Bondarev Yu.M., Temnitskii I.N., Kozlova N.E., Shustaeва A.I., Batsanov S.S., Mardashev Yu.S. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1985, **27**, 181.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОЦЕНКИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Бубеева И.А., Танганов Б.Б.

*Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,
670013, Улан-Удэ, Ключевская, 40в, e-mail: b-ir@rambler.ru*

Настоящая работа является продолжением исследований диссипативных свойств растворов электролитов¹. В рамках плазмоподобной модели оценки теплопроводности водных растворов электролитов² рассматриваются индивидуальные электролиты и их смеси.

Разработанная теоретическая модель основана на том, что растворы любых сильных и слабых электролитов рассматриваются как системы зарядов. Данная модель учитывает колебательный режим равновесия «диссоциация сольватированных ионов – рекомбинация в молекулярные сольваты» с соответствующими энергиями и скоростями, а также характеристики отдельных сольватированных ионов и свойств растворителя (диэлектрической постоянной, энергии межмолекулярных взаимодействий, дипольного момента, радиуса и молярной массы). Также одной из фундаментальных задач теории растворов является задача подвижности ионов и молекул как базисного параметра исследования диссипативных свойств.

Результаты, полученные по рассматриваемой теоретической модели, удовлетворительно согласуются с имеющимися литературными значениями и собственными экспериментальными данными³. Данная теоретическая модель в рамках плазмоподобной концепции дает возможность получения значений коэффициентов теплопроводности водных растворов индивидуальных и смешанных электролитов, а также в неводных растворителях, в частности, в спиртах⁴.

Литература

1. Балданова Д.М., Танганов Б.Б. Плазменно-гидродинамическая концепция состояния ионов в растворах электролитов в оценке некоторых свойств. – М.: Издательский Дом Академии Естествознания, 2012. – 100с.
2. Танганов Б.Б., Бубеева И.А., Багаева Т.В. Разработка теоретической модели оценки коэффициента теплопроводности в рамках плазмоподобной концепции растворов электролитов. – М.: Издательский Дом Академии Естествознания, 2014. – 90с.
3. Танганов Б.Б., Гармаев В.Ч.-Д., Бубеева И.А., Гармаев Ж.В. Патент на полезную модель 34250 РФ, 2003.
4. Багаева Т.В. Дис. ... канд. техн. наук, 2011.

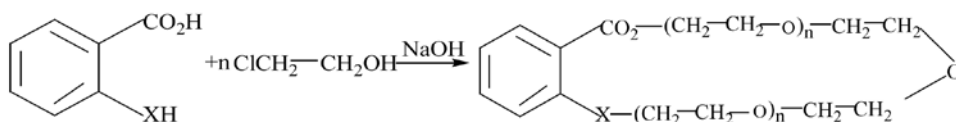
Работа выполнена в рамках Государственного задания МОиН РФ, 2014-23.

КИСЛОРОД- И СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Хыдырова М.Ф., Ходжаев Г.Х.

*Институт Катализа и Неорганической химии имени академика М.Нагиева,
Национальной Академии Наук Азербайджана, Азербайджан,
1143, Баку, проспект Г. Джавида, 113, e-mail: rahila.budagova@mail.ru*

Ранее были получены краун-эфиры на основе циклических кетонов и диоксимов^{1,2}. Нами был разработан способ получения новых краун-эфиров на основе взаимодействия салициловой и тиосалициловой кислот с избытком этиленхлоргидрина в присутствии гидроксида натрия по схеме:



где X=O, S; n=6-24

Реакцию проводили в стальном автоклаве, используя раствор этиленхлоргидрина и тиокислоты, в среде инертного растворителя-бензола с добавлением щелочного катализатора. Реакционную смесь нагревали до 70-75 °С до прекращения снижения давления. После охлаждения смеси бензол удаляли из реакционной массы при постоянном давлении. Остаток промывали водой и перекристаллизовывали из н-гептана. Выходы краун-эфиров составляют 51-75%. Структуры синтезированных соединений доказаны ЯМР ¹H, ИК- и масс-спектроскопией. Синтезированные соединения проявляют выраженную способность к комплексообразованию и показывают высокоселективную избирательность при экстракции щелочноземельных и благородных металлов.

Литература

1. Budagova R.N., Zeynalov S.B., Sadikhova G.K., Khodjayev G.Kh. Spiro- and ansa-macrocyclic polyethers, *Austrian Journal of technical and natural Sciences*, №5-6, 2016, p.128-130
2. Будагова Р.Н., Зейналов С.Б. Патент Азербайджана №2014 0052, 2014

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Cu(II) И Zn(II) С БИОАКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ.

Буков Н.Н.,^а Джабраилова Л.Х.,^а Шамсутдинова М.Х.^б

^аКубанский государственный Университет,
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail:bukov@mail.ru

^бЧеченский государственный университет, 364907, Грозный, бульвар Дудаева, 17

Изучены координационные соединения d-элементов с биоактивными лигандами (L-гистидин, коленовая кислота). На примере комплексных соединений Cu(II) доказаны¹ различные способы координации L-гистидина в экваториальной плоскости: гистамин – подобный тип связи, глицин – подобный тип связи, а также наличие в равновесной системе обоих комплексов. Реализуемый тип связи зависит от условий протекания реакции комплексообразования (рН, состав раствора) и агрегатного состояния соединения. По данным спектров ЭПР в комплексе [CuHis(HHis)]⁺ один из лигандов – тридентатен, второй – бидентатен.

По данным квантовохимических расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP и базисов G-311 G(d) (лиганды) и LanL2 (комплексы) рассчитана полная энергия различных типов комплексных соединений и выбрана оптимальная структура.

Синтезированы комплексные соединения с коленовой (5-окси-γ-пирон-γ-карбоновой) кислотой (КК). Показано, что КК образует комплексные соединения различной структуры вследствие наличия нескольких координационноактивных групп.²

Показано, что соединения КК могут быть использованы для создания препаратов, купирующих болевой синдром, возможно их использование для антистрессовой терапии и последствий применения опиатов.

Литература

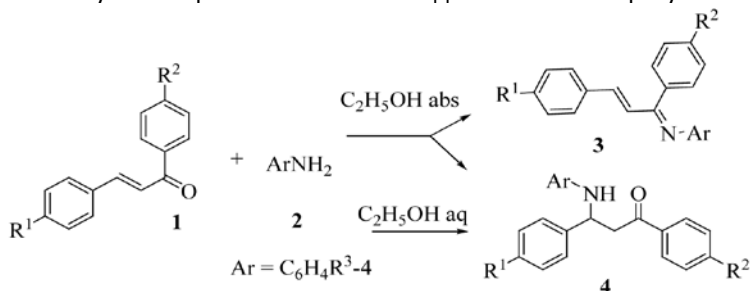
1. Панюшкин В.Т., Буков Н.Н., Болотин С.Н., Волынкин В.А. Координационная химия природных аминокислот.-М. Из-во ЛКИ, 2008. 240с.
2. Волынкин В.А., Пирогова А.М., Панюшкин В.Т. *Журнал структурной химии*, 2011, 52, 922.

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ И РЕГИОСПЕЦИФИЧНОСТЬ РЕАКЦИИ ХАЛКОНОВ С МОНО- И БИЯДЕРНЫМИ ПЕРВИЧНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

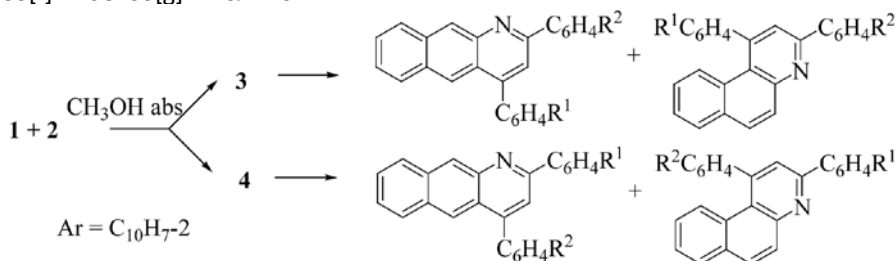
Быков Я.В., Яганова Н.Н., Пак В.Д.

*Пермская государственная сельскохозяйственная академия
им. акад. Д.Н. Прянишникова, 614000, Пермь, Петропавловская, 23,
e-mail: BykovJaV@mail.ru*

Амбидентные электрофилы халконы **1** реагируют с ариламины **2** по двум реакционным центрам (C=O и C=C) с образованием азометинов халкона **3** или β -ариламинокетонов **4**^{1,2}. Продукты **3** образуются в абсолютном этаноле при наличии акцепторного заместителя R² в халконе и донорного заместителя R³ в анилине. В остальных случаях и при использовании водного этанола образуются продукты **4**.



Селективность реакции халкона с 2-нафтиламином имеет место как на стадии образования интермедиатов **3** и **4**, так и при циклизации амбидентных промежуточных продуктов по α - и γ -нуклеофильным центрам нафтильного радикала с образованием бензо[f]- и бензо[g]хинолинов.



Таким образом, полученные данные позволяют контролировать селективность процессов.

Литература

1. Быков Я.В., Пак В.Д., Яганова Н.Н. *Бутлеровские сообщения*, 2015, **42**, 116.
2. Быков Я.В., Батуев С.А., Яганова Н.Н., Пак В.Д. *Патент 2507741 РФ*, 2014.

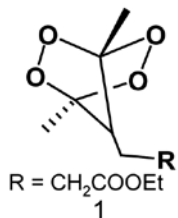
ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РАСПАДА 1,2,4,5-ТЕТРАОКСАНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОЛИЧЕСТВ ФЕРРОЦЕНА

Газеева Д.Р.,^а Билалова С.Р.,^б Галимов Д.И.^а

^аИнститут нефтехимии и катализа РАН, 450075, Уфа, проспект Октября, 141,
e-mail: gazeevadilara@mail.ru

^бБашкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,
450000, Уфа, Октябрьской революции, 3а

Современные антималярийные препараты представляют собой 1,2,4,5-тетраоксаны (1), биологическое действие которых связано с распадом пероксидной связи с образованием радикалов $RO^{\bullet}$. С целью установления роли соединений $Fe(II)$ в реакции разложения 1,2,4,5-тетраоксана, как одного из ключевых механизмов терапевтического их действия, была изучена реакция распада 1 в присутствии каталитических количеств Cr_2Fe .



Установлено, что в результате разложения **1**, катализируемое Cr_2Fe , наблюдается мало интенсивная хемилюминесценция (ХЛ, рис.1). Определенный квантовый выход активированной родамином БЖ ХЛ ($\Phi_{ХЛ} = 1.33 \cdot 10^{-7}$ Эйнштейн·моль⁻¹) оказался выше квантового выхода прямой ХЛ ($\Phi_{ХЛ} = 3.4 \cdot 10^{-9}$ Эйнштейн·моль⁻¹). Реакция проходила в гомогенном растворе насыщенном кислородом при температуре 348 К в течение двух часов с конверсией **1** более 90%. В случае отсутствия Cr_2Fe ХЛ в исследуемой системе не наблюдалась. Конверсию **1** в ходе реакции определяли с помощью йодометрического титрования.

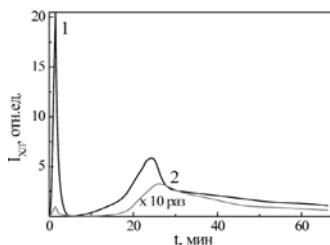


Рисунок 1. ХЛ распада **1** под действием Cr_2Fe в присутствии и в отсутствии родамина БЖ. $[Родамин\ БЖ]_0$, моль/л: 1 - $1 \cdot 10^{-3}$, 2 - 0. 348 К, $[1]_0 = 1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹, $[Cr_2Fe]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹, $CH_3CN:H_2O = 50:50$, $V_0 = 2.0$ мл. Детектор излучения - ФЭУ-39 ($U = 700$ В).

Литература

1. Галимов Д.И., Назыров Т.И., Билалова С.Р., Газеева Д.Р., Булгаков Р.Г. *Вестник Башкирского университета*, 2015, **20**, 3, 841-844.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-01025_а.

ВЛИЯНИЕ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КООРДИНАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ ИОН НИКЕЛЯ (II)- НИКОТИНАМИД

**Гамов Г.А.,^а Завалишин М.Н.,^а Хохлова А.Ю.,^а Александрийский В.В.,^{а,б}
Шарнин В.А.^{а,б}**

*^аИвановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский проспект, 7, Иваново, 153000, e-mail: georgegamov38@gmail.com*

*^бИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
Академическая, 1, Иваново, 153045*

Изучение влияния растворителя на координационные равновесия имеет особую актуальность для физической и неорганической химии. Взаимодействие молекул растворителя с частицами растворенного вещества определяет их реакционную способность.

В качестве объектов исследования выбраны ион никеля(II) и амид 3-пиридинкарбоновой кислоты (никотинамид, витамин В₃), проявляющий противопеллагрическую активность, и способствующий новообразованию белковых молекул и генерации РНК.

Установлено, что изменение энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования иона никеля(II) с никотинамидом из воды в водно-этанольный растворитель определяется вкладом лиганда лишь при $X_{\text{EtOH}} = 0.1$ м.д. В диапазоне 0.1-0.5 м.д. спирта усиливается влияние различия в сольватации центрального иона и его никотинамидного комплекса. Для водно-диметилсульфоксидного растворителя ионная составляющая доминирует при любом содержании органического компонента.

Увеличение содержания органического компонента смешанного растворителя приводит к нелинейному изменению энтальпии комплексообразования в водных растворах этанола (минимум экзотермичности при $X_{\text{EtOH}} = 0.3$ м.д.) и диметилсульфоксида (максимум экзотермичности при $X_{\text{DMSO}} = 0.3$ м.д.). Невозможно выделить преобладающий вклад в изменение энтальпии переноса реакции комплексообразования иона никеля(II) с никотинамидом в бинарные растворители.

Исследование проведено в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-60017, и совета по грантам при Президенте Российской Федерации, проект 14.Z56.16.5118-МК.

ЛИМОННОКИСЛЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИРКОНИЯ(IV) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Глушихина Е.И.,^а Айсувакова О.П.,^а Безрядин С.Г.^б

^аОренбургский государственный педагогический университет,
460014, Оренбург, Советская, 19, e-mail: elena9502@mail.ru

^бОренбургский государственный аграрный университет,
460014, Оренбург, Челюскинцев, 18

Целью работы являлось выявление закономерностей комплексообразования Zr(IV) в водных растворах лимонной кислоты в широком диапазоне pH 1,5-10,5. Соотношения реагентов металл : лиганд составляли 1:1-1:3, а концентрация варьировалась в диапазоне 0,0013-0,02 М и 0,0014-0,063 М соответственно. Исследование равновесий комплексообразования проводилось методом pH-метрии в сочетании с математическим моделированием.

При эквимольном соотношении реагентов в системе найдены существующие в равновесии комплексы состава 1:1 и 4:4, что согласуется с ранее полученными данными по состоянию ионов Zr(IV) в лимоннокислых растворах¹. При двукратном избытке лиганда обнаружены моно- и биядерные формы состава 1:2 и 2:4. При этом в кислой области pH доминирующими являются моноядерные бичитратные комплексы, а в нейтральной и щелочной доминируют димеры состава 2:4. Найдено, что протонированный цитрат циркония(IV) $[\text{Zr}_2(\text{HCit})(\text{Cit})_3]^{7-}$ образуется уже в слабокислой области, где конкурирует с комплексами состава 1:2. В нейтральной и щелочной областях pH происходит образование биядерных смешаннолигандных гидроксокомплексов $[\text{Zr}_2(\text{OH})_n\text{Cit}_4]^{8-n}$ ($n=1-3$).

При трехкратном избытке лимонной кислоты в цирконий-цитратных растворах характер комплексообразования меняется. При этом в кислой области преобладает протонированный моноядерный трицитратный комплекс $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{Cit})_3]^{2-}$, но с ростом pH происходит одновременно димеризация и последовательная депротонизация с образованием целого набора комплексных частиц, включающие димерные фрагменты 2:6. В системах с трехкратным избытком лимонной кислоты практически полностью подавляется гидролиз, и гидроксоформы циркония(IV) состава 1:3 и 2:6 в этом случае не образуются.

Литература

1. Чевела В.В., Безрядин С.Г., Иванов В.Ю., Мухамедьярова Л.И., Григорьева Н.А., Залымов В.С., Смирнова Л.Г. *Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки*, 2010, **152**, №4, 251.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПИРТОВ С ИЗОЦИАНАТАМИ

Гнездилов Д.О., Самуилов А.Я., Шишкина Н.Н., Самуилов Я.Д.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, Карла Маркса, 68, e-mail: 9minut@mauil.ru*

Реакции спиртов с изоцианатами изучались достаточно продолжительное время. Однако результаты, а именно, получаемые в этих работах константы скоростей реакций не являлись постоянными величинами. Они зависели от начальных концентраций реагентов. Этот факт обусловлен тем, что реакция уретанообразования осложнена автокаталитической реакций с участием карбаматов.

С целью определения кинетических параметров относящихся к автокаталитической и некаталитической реакции нами исследована реакция взаимодействия бутанола-1 с 3-хлорфенилизоцианатом, фенилизоцианатом и 4-метоксифенилизоцианатом в растворе хлорбензола методом ИК-спектроскопии. С помощью полученных нами уравнений, учитывающих автокаталитический характер реакции, были проведены эксперименты с избыточной концентрацией спирта. На основании предлагаемого кинетического подхода были получены константы реакции для ряда температур, интегральные кинетические уравнения, описывающие реакции изоцианатов со спиртами с учетом их автокаталитического характера.

На примере реакции арилизоцианатов с бутанолом-1 показана возможность экспериментального определения констант скоростей некаталитической и автокаталитической реакции, определены константы скоростей реакции 3-хлорфенилизоцианата, фенилизоцианата и 4-метоксифенилизоцианата с бутанолом-1.

Впервые получены кинетические уравнения, описывающие реакции изоцианатов со спиртами и учитывающие их автокаталитический характер при различных соотношениях исходных концентраций реагентов. Были получены активационные барьеры для автокаталитической и не каталитической реакции бутанола-1 с рассматриваемыми изоцианатами из уравнений Аррениуса.

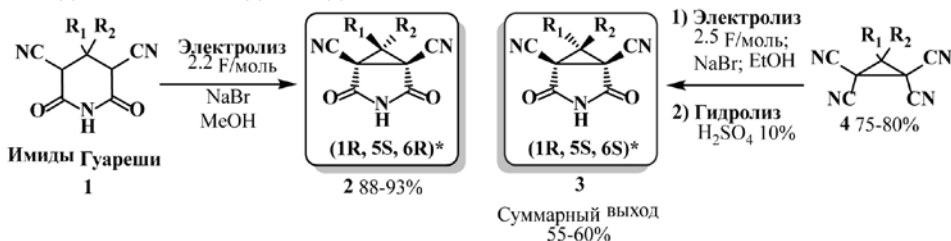
НАПРАВЛЕННЫЙ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 2,4-ДИОКСО-3-АЗАБИЦИКЛО[3.1.0]ГЕКСАНОВ

Гордеева А.М., Прошин П.И., Элинсон М.Н., Верещагин А.Н.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, e-mail: sandrasl1303@gmail.com*

Направленный стереоселективный синтез – актуальная задача современной органической химии. В данной работе представлены результаты стереоселективного синтеза (1*R*,5*S*,6*R*)* и (1*R*,5*S*,6*S*)* изомеров замещенных 2,4-диоксо-3-азабициклогексанов.

Мы установили, что внутримолекулярная электрокаталитическая циклизация иминов Гуареши 1 происходит стереоселективно с образованием стерически затрудненных (1*R*,5*S*,6*R*)* изомеров азабициклогексанов 2 с выходами 88-93%. Второй диастереомер получен электрохимической циклизацией тетрацианоциклопропанов 4 с последующим гидролизом в (1*R*,5*S*,6*S*)* 6,6-дизамещенные-2,4-диоксо-3-азабициклогексаны 3 с выходами 55-60% на две стадии.



Для проведения реакций используется простое оборудование и доступные реагенты. Все осуществленные процессы масштабируются. Продукты реакции кристаллизуются в реакционной смеси и выделяются простым фильтрованием.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-33-20168.

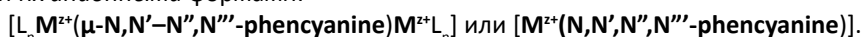
МЕТАЛЛ-ОПОСРЕДУЕМОЕ НЕДЕГИДРОГЕНАТИВНОЕ СН–СН-СОЧЕТАНИЕ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОВ: ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫЕ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНЫ d-ЭЛЕМЕНТОВ – НОВЫЕ ФЛУОРОФОРЫ И КОМПЛЕКСОНЫ ДНК

Демидов В.Н.,^а Пахомова Т.Б.,^б Касьяненко Н.А.^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9, e-mail: vndemidov@mail.ru

^бСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

Представлены данные об общей методологии *металл-опосредуемого недегидрогенативного СН–СН-гомосочетания* 1,10-фенантролинов (1,10-фенантролина и 2,9-диметил-1,10-фенантролина) в комплексах d-элементов в синтезе цианиновых хромофоров нового структурного класса – *электрон-избыточных наноразмерных (стеклообразных) полиморфных 1,10-фенантроцианинов* переходных металлов, структурно близких апохиноцианинам, и их физико-химических свойствах, а также об их взаимодействии с ДНК. *Не-дегидрогенативное СН–СН-сочетание* координированных 1,10-фенантролинов включает реакции гетероароматического *нуклеофильного замещения во-дородо* S_N^H и приводит к формированию *электрон-избыточных* цианинов с *π-π-конъюгированными* 1,10-фенантролиновыми фрагментами – *мостиковыми* или *немостиковыми* (апо-σ^H)-1,10-фенантроцианинами 1,10-phencyanine, *дигидро-би*-1,10-фенантролинами, тетраденатными N,N'–N'',N'''-*бис*-хелатными или N,N',N'',N'''-*моно*-хелатными лигандами (C-изомерами и *прототропными таутомерами*) и их анионными формами:



Межмолекулярный или *внутрисферный темплатный* вариант СН–СН-конденсации контролируется составом и геометрией 1,10-фенантролиновых предшественников, так что последний возможен только для *бис*-хелатов $[M(phen)_2]^{z+}$ и становится *стерически* выгодным для *плоско-квадратных* (в том числе и *искаженных*) комплексов Pd(II) и Pt(II), в отличие от *тетраэдрических* соединений.

Металл-опосредуемое суммарно недегидрогенативное СН–СН-сочетание 1,10-фенантролинов протекает как многоцентровое (*пушпульное*), иницируемое *одно-электронным переносом (SET)* или *анионной нуклеофильной атакой*, и сопряжено с индуцированной *инверсией полярности* $E \rightarrow Nu'$ одно-го из координированных 1,10-фенантролинов: •*межмолекулярно* или •*внутрисферно*.

МЕТАЛЛ-ОПОСРЕДУЕМОЕ СН–СН-СОЧЕТАНИЕ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА В КОМПЛЕКСАХ Pt(II) В РАСТВОРАХ, СЕТ-ИНИЦИИРОВАНИЕ: НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫЕ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНЫ Pt(II)

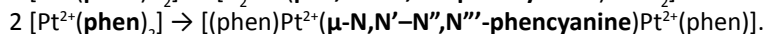
Демидов В.Н.,^а Пахомова Т.Б.,^б Сухаржевский С.М.,^а Пастон С.В.,^а Веденеева Л.Н.^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург,
Университетская набережная, 7/9, e-mail: vndemidov@mail.ru

^бСанкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

^аПермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Пермь, Комсомольский проспект, 29

Представлены результаты исследования *металл-опосредуемого C(sp²)H–C(sp²) H-гомосочетания* незамещенного 1,10-фенантролина (phen) в *плоско-квадратных* комплексах [Pt²⁺(phen)A₂] в растворах H₂O–A (H₂O–A–EtOH, A = NH₃, NH₂Et, py, 2-, 3-4-Me-py) и в [Pt²⁺(phen)₂] в растворах H₂O–phen–EtOH – KOH в присутствии *металлического* Zn. В таких системах **СН–СН-сочетание** координированного 1,10-фенантролина приводит к формированию нано-размерных, образующих гели, биядерных катионных *электрон-избыточных пурпурных и красных* 1,10-фенантроцианиновых комплексов Pt(II):



Для катионов [Pt²⁺(phen)₂] обсуждается проблема *внутрисферной СН–СН-конденсации* координированного 1,10-фенантролина и образования моноядерных комплексов [Pt²⁺(N,N',N'', N'''-phencyanine)]. Новые *электрон-избыточные* 1,10-фенантроцианины Pt(II) изучены методами ЭСП, ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C и ЭПР, электропроводности, хромато-масс-спектрометрии, РФЭС. Соединения характеризуются интенсивной окраской, обусловленной сильными полосами поглощения с максимумами 490–540 нм, отнесенными к электронным π→π*- и π*_i→π*-переходам, центрированным преимущественно на лигандах **μ-phencyanine**. В спектрах ЯМР ¹H комплексов в DMSO-d₆ наблюдаются сигналы *дигидро-би-1,10-фенантролиновых* фрагментов. В спектрах ЭПР 1,10-фенантроцианинов Pt(II) обнаружены интенсивные анизотропные сигналы с величинами g-фактора 1,985–2,020 (300 и 110 K), характерной сверхтонкой структурой и нестехиометрической концентрации ПМЦ (~ 10⁻² МПЦ/молек.). Появление таких сигналов связано своим происхождением с наличием в структуре соединений *электрон-избыточных* 1,10-фенантроцианиновых лигандов.

Исследование ЭПР комплексов было проведено с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПб ГУ «Магнитно-резонансные методы исследования».

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОНОСУЛЬФИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ LnS (Ln = Sm, Eu) С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ HF

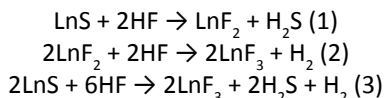
Денисенко Ю.Г., Басова С.А., Андреев О.В.

*Тюменский государственный университет,
297402, Тюмень, Перекопская, 15а, e-mail: quimica-de-espana@yandex.ru*

Дифторид европия перспективен в качестве активатора люминофоров на основе щелочноземельных металлов $\text{MeF}_2 \cdot \text{Eu}^{2+}$ (Me = Ca, Sr, Ba), а так же активно используется как компонент мембран ион-селективных электродов. Представленные в литературе способы получения EuF_2 обладают рядом существенных недостатков.

При производстве тензометрических датчиков из моносulfида самария фракция SmS с размером частиц менее 60 мкм является отходом производства и нуждается в глубокой переработке.

Изучено взаимодействие моносulfидов самария и европия с водными растворами фтороводородной кислоты. Установлено, что имеет место протекание реакций описываемых уравнениями:



Взаимодействие EuS с избытком разбавленного раствора HF ($C(\text{HF}) \approx 4 \text{ моль/л}$) при $t = 100^\circ\text{C}$ описывается уравнением (1) и количественно приводит к образованию порошка дифторида европия, кристаллизующегося в кубической сингонии типа флюорита, параметры элементарной ячейки: $a = 5,843\text{\AA}$. При комнатной температуре, с разбавленным раствором HF взаимодействует только EuS не подвергавшийся высокотемпературному ($>1200^\circ\text{C}$) отжигу.

Взаимодействие EuS с концентрированным раствором HF ($C(\text{HF}) \approx 23 \text{ моль/л}$) при комнатной температуре приводит к образованию дифторида европия. Повышение температуры реакционной смеси до 100°C не влияет на изменение состава продукта реакции. Однако упаривание реакционной смеси досуха приводит к образованию трифторида европия за счет окислительно-восстановительного взаимодействия (2) дифторида европия с адсорбированной на его поверхности фтороводородной кислотой.

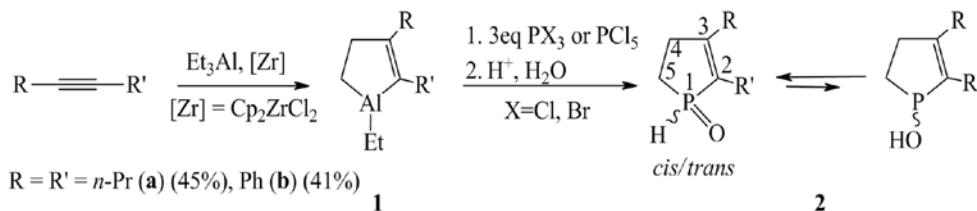
SmS взаимодействует с водными растворами фтороводородной кислоты любых концентраций с образованием смеси полиморфных модификаций трифторидов самария (3). Взаимодействие протекает количественно, выход SmF_3 равен 100%.

НОВЫЙ ОДНОРЕАКТОРНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НЕНАСЫЩЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ 2,3-ДИЗАМЕЩЕННЫХ 1H-ФОСФИНОКСИДОВ

Дильмухаметова Л.К., Дьяконов В.А., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН,
450075, Уфа, Октября, 141, e-mail: leisandil@inbox.ru

Вторичные фосфины и фосфиноксиды находят широкое применение в качестве лигандов для каталитических систем, а также реагентов для органического и металлоорганического синтеза¹⁻⁴. В данной работе предложен удобный в препаративном плане одnoreакторный метод синтеза пятичленных ненасыщенных циклических 2,3-диалкил(арил)замещенных 1H-фосфиноксидов исходя из соответствующих алюминациклов. Так, взаимодействие алюминоциклопентенов **1**⁵, полученных циклоалюминированием диалкил(арил)замещенных ацетиленов триэтилалюминием под действием катализатора Cr_2ZrCl_2 (10 мол%) в мягких условиях (20°C, 12ч), с 3 эквивалентами галогенида фосфора PCl_3 , PBr_3 или PCl_5 (хлористый метилен, 20°C, 3ч) селективно приводит к целевым 1H-фосфоленоксидам **2a,b**.



Структура полученных соединений надежно охарактеризована с помощью масс- и ЯМР спектроскопии.

Литература

1. Beletskaya I.P., Kazankova M.A. *Russ. J. Org. Chem.*, 2002, **38**, 10, 1391–1430.
2. Ananikov V.P. et al. *Russ. Chem. Rev.*, 2014, **83**, 10, 885–985.
3. Dubrovina N.V., Börner A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, **43**, 5883–5886.
4. Galland A., Dobrota C., Toffano M., Fiaud J.-C. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2006, **17**, 2354–2357.
5. D'yakonov V.A. *Dzhemilev Reactions in Organic and Organometallic Synthesis*; NOVA Sci. Publ.: New-York, 2010, 96 p.

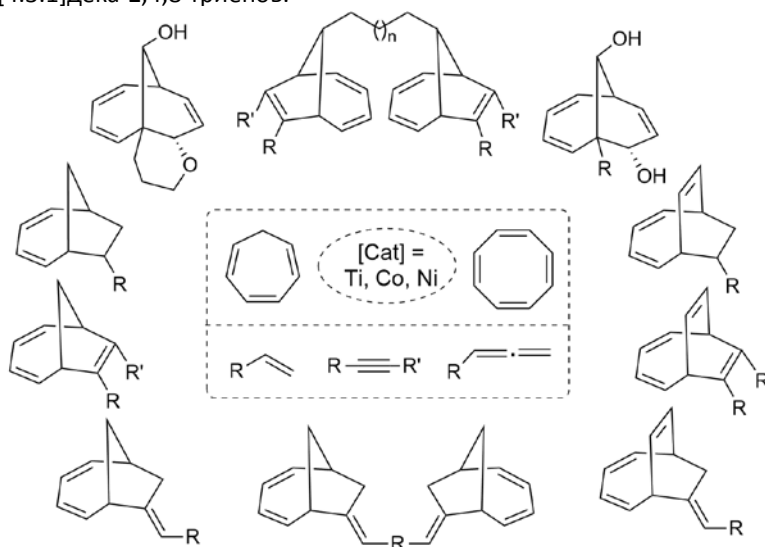
Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ, 15-33-20043, 16-33-00310.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНОВ И ЦИКЛООКТАТЕТРАЕНА - НОВОЕ В КОНСТРУИРОВАНИИ БИЦИКЛО[4.2.1]НОНА-2,4,7-ТРИЕНОВ И БИЦИКЛО[4.2.2]ДЕКА-2,4,7,9-ТЕТРАЕНОВ

Дьяконов В.А., Кадикова Г.Н., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН,
450075 Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: DyakonovVA@gmail.com

В докладе приводятся сведения о разработанных авторами реакциях и новых каталитических системах для селективного [6+2]- и [4+2]-циклоприсоединения алкенов, алкинов и 1,2-диенов различной структуры и природы заместителей к 1,3,5-циклогептатриенам или 1,3,5,7-циклооктатетраэну в направленном конструировании практически важных бицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов, бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов и бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триенов.¹⁻⁴



Литература

1. Dzhemilev U.M., Kadikova G.N., Kolokol'tsev D.I., Dyakonov V.A. *Tetrahedron* 2013, **69**, 4609.
2. D'yakonov V.A., Kadikova G.N., Gazizullina G.F., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron Lett.* 2015, **56**, 2005.
3. D'yakonov V.A., Kadikova G.N., Kolokol'tsev D.I., Ramazanov I.R., Dzhemilev U.M. *Eur. J. Org. Chem.* 2015, **2015**, 4464.
4. D'yakonov V.A., Kadikova G.N., Kolokol'tsev D.I., Ramazanov I.R., Dzhemilev U.M. *J. Organomet. Chem.* 2015, **794**, 23.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 15-33-20043, 15-03-01254, 16-33-00379, и Гранта Президента РФ, МД-6293.2016.3.

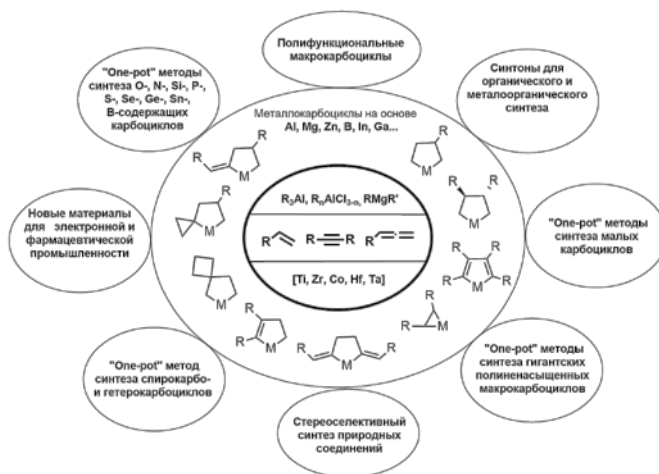
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ДЖЕМИЛЕВА - ПЕРСПЕКТИВЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Дьяконов В.А.

Институт нефтехимии и катализа РАН,
450075 Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: DyakonovVA@gmail.com

В представленном докладе будут рассмотрены история открытия, идеология развития, границы приложения, практическое применение в органическом и металлоорганическом синтезе таких фундаментальных реакций как, этилмагнирование, этилламинирование, циклоалюминирование, цикломагнирование и циклоборирование алкенов, алкинов и 1,2-диенов, катализируемые комплексами Ti, Zr, Hf и Ta.¹⁻⁴

С использованием указанных выше новых реакций впервые осуществлены синтезы ранее неописанных малых, средних и гигантских карбо-, гетерокарбо- и металокарбоциклов, природных антибиотиков, ингибиторов топоизомераз человека, феромонов насекомых, лекарственных препаратов и других ценных веществ.



Литература

1. Mundy B.P., Ellerd M.G., Favaloro F.G. (eds) *Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis*, Wiley-Interscience, New Jersey, USA, 2005, pp 882.
2. D'yakonov V.A. *ARKIVOC* 2011, **viii**, 1.
3. D'yakonov V.A. *Dzhemilev Reactions in Organic and Organometallic Synthesis*. NOVA Sci. Publ, New-York, 2010, pp 96.
4. Negishi E.-I. *ARKIVOC* 2011, **viii**, 34.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 14-13-00263, и Российского фонда фундаментальных исследований, грант 15-33-20043.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА НА МОДЕЛИ КАТАЛИЗАТОРА Pt₂-HZSM-5 МЕТОДОМ V3LYP

Ергожин Е.Е., Иманбеков К.И., Кадирбеков А.К.

Институт химических наук имени А.Б. Бектурова,
480100, Республика Казахстан, Алматы, Уалиханова, 106,
e-mail: imanbekov_k.i.2011@mail.ru

Нами были проведены квантово-химические расчеты процесса дегидрирования этилбензола (ЭБ) с образованием стирола на модели катализатора Pt₂-HZSM-5 методами V3LYP/LanL2DZ (1) и V3LYP/Gen+6-31G* (2) в среде программы Gaussian¹ 09. После отрыва первого атома H от атома C₂ этильной группы ЭБ и его присоединения к платине Pt₂ образуется кластер 2, энергетические барьеры и длина связи, вычисленные методами (1) и (2), составляют 13.7424 (1) и 11.9854 (2) ккал/моль, 2.6097 (1) и 2.6157 (2) Å соответственно. При расчете в базе Si-LanL2DZ + 6-31G(d) с ограничением оптимизации диэдрального угла Si-O-O-Si эти значения приравнены к 24.0963 ккал/моль и 2.62772 Å.

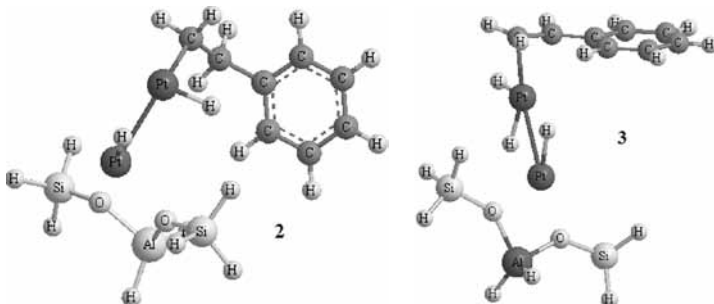


Рисунок 1. Геометрия кластеров 2 и 3.

Отрыв второго атома H от CH₂- группы ЭБ и его присоединение к атому Pt₂ протекает через барьеры энергии 3 и 4. Барьеры энергии 3: 1.8825 (1) и 4.8946 (2) ккал/моль; барьеры энергии 4: 22.4021 (1) и 20.5195 (2) ккал/моль. При этом образуются кластеры 3 и 4, длина связи Pt-Pt 2.6209 (1), 2.7398 Å (2). Дальнейшее сканирование отрыва молекулы H₂ от атома Pt₂ приводит к кластеру 5, барьер энергии этого состояния 9.9774 (1) ккал/моль.

Литература

1. Gaussian 09, Revision C.01; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

Работа выполнена по программе № 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», Казахстан.

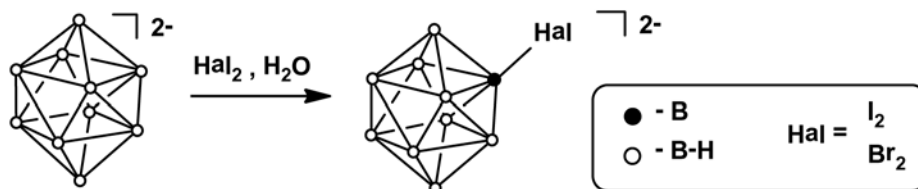
НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТОВ

Жданов А.П., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: zhdanov@igic.ras.ru*

На данный момент известно несколько различных методов получения галогенидных производных клозо-боратов¹⁻⁵, всем им присущ ряд недостатков: низкая селективность (одновременно образуются производные со степенью замещения от 1 до 3), сложность разделения образующихся смесей продуктов и соответственно получения конечных продуктов в препаративных количествах. При этом селективное получение производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с галогенидными заместителями является сложной и значимой синтетической задачей.

В данной работе был изучен процесс электрофильного галогенирования в клозо-декаборатном анионе в условиях контроля pH реакционной среды:



Было установлено, что с повышением значения pH среды количество побочных продуктов уменьшается, а при pH = 14 удается получить исключительно замещенные производные с экваториальным расположением заместителя. Исследованные процессы отличаются высокими выходами и простотой выделения целевого продукта.

Добавление последующих эквивалентов галогена в условиях контроля кислотности реакционной среды приводит к продуктам с более высокими степенями замещения.

Литература

1. Knoth W.H., Miller H.C., Sauer J.C., Balthis J.H., Chia Y.T., Meutterties E.L. *Inorg. Chem.*, 1964, **3** (2), 159–167.
2. Preetz W., Nachtigal C.. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1995, **621**, 1632–1636.
3. Zakharkin L.I., Guseva V.V., Petrovskii P.V. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2001, **71** (7), 1017
4. Дроздова В.В., Малинина Е.А., Полякова И.Н., Разгоняева Г.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. *Журн. неорг. химии*, 2007, **52** (1), 31–36
5. Дроздова В.В., Жижин К.Ю., Малинина Е.А., Полякова И.Н., Кузнецов Н.Т. *Журн. неорг. химии*, 2007, **52** (7), 1072–1077.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-60182 мол_а_дк, и Совета по грантам Президента Российской Федерации, проект МК-4654.2016.3.

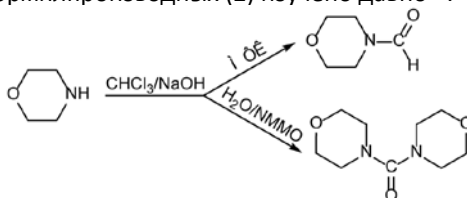
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ МОРФОЛИНА С ДИХЛОРКАРБЕНОМ ГЕНЕРИРУЕМЫМ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ N-ОКСИДА-N-МЕТИЛМОРФОЛИНА

Закарян Г.Б., Айоцян С.С., Мкртчян Д.А., Агтарян О.С.

Институт органической химии Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии НАН Республики Армения, Армения, Ереван 0014, проспект Азатутян, 26, e-mail: geghetsik.zakaryan@gmail.com

В недавнем сообщении¹ на примере пропаргилирования азолов, для нуклеофильных реакции нами предложена новая среда - 50% водный раствор N-оксида-N-метилморфолина (NMMO). В продолжение исследований возможностей данной системы, нами исследована формилирование морфолина (1) при его взаимодействии с дихлоркарбеном генерируемым в условиях выше указанной системы.

Реакция внедрения дихлоркарбена по связи NH вторичных аминов в условиях межфазного катализа (МФК) приводящая к образованию в качестве основных продуктов соответствующих N-формилпроизводных (2) изучено давно^{2,3}.



В отличие от МФК, дихлоркарбен генерированный в водном растворе NMMO в системе (CHCl_3 - NaOH) реагирует с морфолином образуя диморфолинометанон (3) с выходом 40-60%.

Предположительный механизм образования фосгена in situ включает в себя промежуточное образование дихлоркарбена, который в дальнейшем присоединяется к атому кислорода N-оксида и через промежуточный цвиттерионный аддукт превращается в фосген - восстанавливая NMMO⁴.

Литература

1. Закарян Г.Б., Айоцян С.С., Агтарян О.С., Асратян Г.В. *ЖОХ*, 2015, **85**, 1212.
2. Гольдберг Ю.Ш., Шиманская М.В. *ЖорХ*, 1982, **18**, 2036.
3. Shastri L.A., Shastri S.L., Bathula C.D., Basanagouda M., Kulkarni M.V. *Syntetic communications*, 2011, **41**, 476.
4. Dyer J.C., Vans S.A.J. *J. Org. Chem*, 1980, **45**, 5350.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА, проект 15T-1D348.

РАСЧЕТ СВОЙСТВ ОКСИГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА $Pb_3X_2O_2$ ($X=Cl, Br$) В РАМКАХ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Закирьянов Д.О., Чернышев В.А.

Уральский Федеральный Университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19,
e-mail: dm96i@mail.ru

Оксигалогениды свинца состава $Pb_3X_2O_2$ ($X=Cl, Br$) представляют интерес как материалы с заданными оптическими и ион-проводящими свойствами^{1,2}.

В рамках МО ЛКАО подхода проведены расчеты физико-химических свойств соединений $Pb_3X_2O_2$ ($X=Cl, Br$) с использованием теории функционала плотности (функционал PBE0³). Для описания внутренних орбиталей атомов использовались псевдопотенциалы. Внешние орбитали, ответственные за химическую связь и определяющие оптические свойства материала, описывались с помощью базисных функций гауссова типа.

Рассчитаны параметры кристаллической структуры, компоненты тензора диэлектрической проницаемости, термодинамические параметры. Рассчитаны и интерпретированы фононные спектры.

В таблице 1 приведены: ϵ_{ii} – компоненты тензора диэлектрической проницаемости; δ – величина максимального двулучепреломления; $2V$ – угол между оптическими осями. В таблице 2 U – внутренняя энергия, G – потенциал Гиббса, C – теплоемкость, S – энтропия.

Таблица 1. Оптические свойства

	ϵ_{xx}	ϵ_{yy}	ϵ_{zz}	δ	δ exp. ⁴	$2V$	$2V$ exp. ⁴
$Pb_3Cl_2O_2$	3,43	3,62	3,53	0,05	0,07	87,42	90
$Pb_3Br_2O_2$	4,05	4,11	3,99	0,03	-	86,24	-

Таблица 2. Термодинамические параметры

	U , kJ/Mol	G , kJ/Mol	C , J/(Mol*K)	S , J/(Mol*K)
$Pb_3Cl_2O_2$	-2006098	-2006400	620	1014
$Pb_3Br_2O_2$	-1968619	-1968949	625	1106

Литература

1. Sigman M.B., Korgel B.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10089.
2. Siidra O.I., Krivovichev S.V., Depmeier W. *Phys. Chem.*, 2007, **414**, 501.
3. Perdew J.P., Ernzerhof M., Burke K. *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 9982.
4. Vincent H., Perrault G. *Bull. Soc. fr. Mineral.*, 1971, **94**, 323.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-00368а.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ИЗОКСАЗОЛИДИНОВ РЕАКЦИЕЙ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ НИТРОНОВ К ДИПОЛЯРОФИЛАМ, СОДЕРЖАЩИМ МЕТАЛЛТРИКАРБОНІЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Заровкина Н.Ю., Сазонова Е.В., Артемов А.Н., Зверева Е.А., Буренкова Е.А.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, проспект Гагарина 23-5, e-mail: zarovkinan@mail.ru

Изоксазолидины представляют собой пятичленные гетероциклические вещества, являющиеся прекурсорами для получения многих природных и физиологически активных соединений. Удобным и широко используемым методом синтеза изоксазолидинов является реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения. Так как циклоприсоединение в общем случае может приводить к образованию смеси стерео- и региоизомерных продуктов, поиск новых систем, способствующих селективному протеканию процесса, является актуальным направлением современной синтетической химии. Весьма привлекательными для этих целей являются соединения, содержащие объемные $\text{Cr}(\text{CO})_3$ - и $\text{Mn}(\text{CO})_3$ - фрагменты.

В настоящей работе подробно изучены реакции циклоприсоединения C,N-дизамещенных нитронов (**1a-c**) с (η^6 -стирол)хромтрикарбонилем (**2a**) и винил-(η^5 -циклопентадиенил)марганецтрикарбонилем (**2b**) (схема 1).

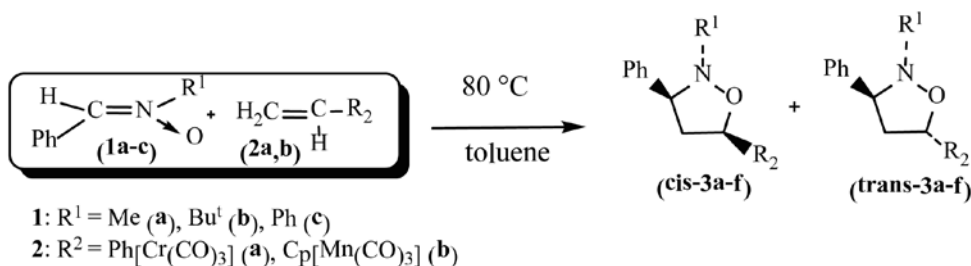


Схема 1.

Синтезированные изоксазолидины (**3a-f**) получены в чистом виде и охарактеризованы ВЭЖХ, УФ-, ИК-, ¹H-ЯМР-спектроскопией, масс-спектрометрией и РСА. Показано, что исследуемые реакции протекают с полной регио- и высокой стереоселективностью, достигающей в отдельных случаях 100%.

Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ, проект 736, и при поддержке РФФИ, проект 15-33-20640.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ РЗЭ – АМИНОКИСЛОТА – β -ЦИКЛОДЕКСТРИН

Золаева К.В., Шарапов К.С., Волынкин В.А.

*Кубанский государственный университет,
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: vva@chem.kubsu.ru*

Комплексные соединения аминокислот в течение многих лет остаются объектом исследований в координационной химии¹. Подобные системы встречаются в живых организмах, также могут быть использованы в качестве модели взаимодействия металлов с пептидами и белками.

Исследованию комплексных соединений аминокислот и их комплексам включения с циклодекстринами посвящено множество работ². Использование комплексов включения на основе ЦД дает возможность построения систем доставки препаратов в организм, кардинально меняет физико-химические и фармакологические свойства исходных препаратов. Однако системы типа: ион металла – аминокислота – циклодекстрин практически не изучены, хотя могут представлять значительный интерес, как с теоретической, так и с практической точки зрения³.

Нами исследовано взаимодействие в системах Eu – Tri – β -CD и Pr – Tri – β -CD в водном растворе методами ЯМР и УФ – видимой спектроскопии в зависимости от pH раствора и концентрации иона РЗЭ. Анализ зависимостей наблюдаемых химических сдвигов, а также данные ROESY позволяют сделать выводы об образовании в растворе комплексных соединений триптофана с ионами РЗЭ, инкапсулированных в полости β -циклодекстрина. Согласно данным ROESY, индольное кольцо триптофана практически полностью входит в полость молекулы β -CD с широкой стороны. Координация с ионом металла осуществляется за счет карбоксильной группы аминокислоты.

Литература

1. Болотин С.Н., Буков Н.Н., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т. Координационная химия природных аминокислот. – М.: Издательство URSS, 2008. – 251с.
2. Pal A., Chauhan N. J. *Mol. Liq.*, 2012, **169**, 163.
3. Anderson O. Ribeiro and Osvaldo A. Serra J. *Braz. Chem. Soc.*, 2007, **18**, 273.

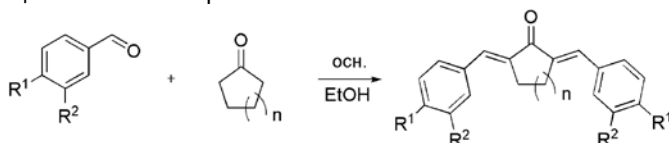
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ КРОСС-СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОНОВ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

Зюзькевич Ф.С.,^а Нуриев В.Н.,^б Вацадзе С.З.,^б Громов С.П.^{а,б}

^аЦентр фотохимии РАН, 119421, Москва, ул. Новаторов, 7а-1,
e-mail: harmless_harm@mail.ru

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1

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 полимеров¹.



$n = 1, 2$

$R^1 = \text{H, OMe, SMe, NMe}_2, \text{NEt}_2$, 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 азакраун-эфирные фрагменты конденсацией ароматических альдегидов с циклоalkanонами под действием оснований с выходами до 70%. Строение диенонов установлено методами ЯМР-спектроскопии, РСА, подтверждено данными масс-спектрометрии и элементного анализа.

Обнаружена выраженная способность полученных симметричных бензо- и азакраунсодержащих 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.

Литература

1. Вацадзе С.З., Голиков А.Г., Кривенько А.П., Зык Н.В. *Усп. хим.*, 2008, **77**, 707.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-13-00076.

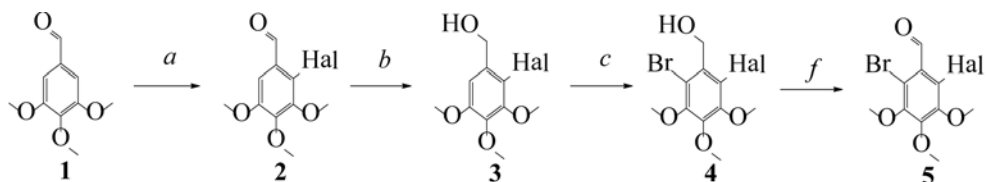
ПОЛУЧЕНИЕ *орто*-ДИГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДА

Иванов С.М.,^a Зубарев А.А.,^b Шестопалов А.М.^b

^aРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., 9, e-mail: sergey13iv1@mail.ru

^bИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Полиалкоксизамещенные альдегиды представляют собой ключевые реагенты для синтеза различных соединений, проявляющих противораковую активность¹. Таким образом, получение новых производных 3,4,5-триметоксибензальдегида **1** является актуальной задачей. Прямое галогенирование соединения **1** приводит к выделению монозамещенного продукта **2**.



Hal = Br, Cl, I

a = 1). Br₂; Cl₂; IBr, *b* = 1). LiBH₄, MeOH, *c* = 1). NBS, AcOH, *f* = 1). 3 eq. PCC, CHCl₃,
AcOH, 90° C, 40° C, 5 min 50° C, 30 min mol. sieves 3A, 25° C,
10 min 2). AcOH 2). H₂O 24 h, 60° C, 1 h
2). H₂O 2). SiO₂

Введение второго атома галогена в соединение **2** в условиях прямого галогенирования не удалось осуществить даже с применением сильных бромирующих агентов (N-бромсукцинимид, брома в присутствии бромид алюминия, дибромизоциануровой кислоты в олеуме и др.). Проведена замена дезактивирующей альдегидной группы соединения **2** на гидроксиметильную путем восстановления LiBH₄ с образованием соединений **3**, галогенирование которых N-бромсукцинимидом в уксусной кислоте позволило получить бисгалогензамещенные спирты **4**. Окисление спиртов **4** пиридиный хлорохроматом в хлороформе с последующим пропусканием реакционной смеси через слой силикагеля привело к целевым альдегидам **5**. Стадии *a*, *b* и *c* могут быть проведены без выделения промежуточных соединений с общим выходом, близким к 93-98%. Выход на стадии *f* составил 78-80%.

Литература

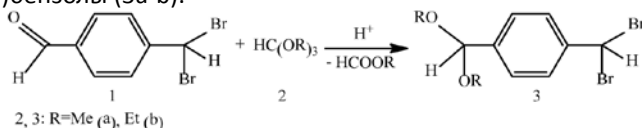
1. Shestopalov A.M., Litvinov Y.M. *ACS Comb. Sci.*, 2012, **14**, 484.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 4-(ДИАЛКОКСИМЕТИЛ)-1-(ДИБРОММЕТИЛ)БЕНЗОЛОВ

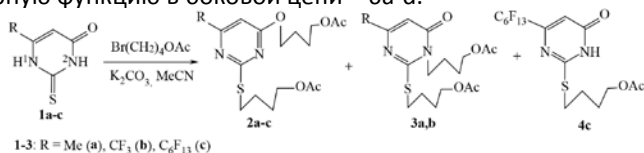
Иванова С.Ю., Газизов М.Б., Багаува Л.Р., Каримова Р.Ф.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, Карла Маркса, 68, e-mail: ivanova.s.u@mail.ru*

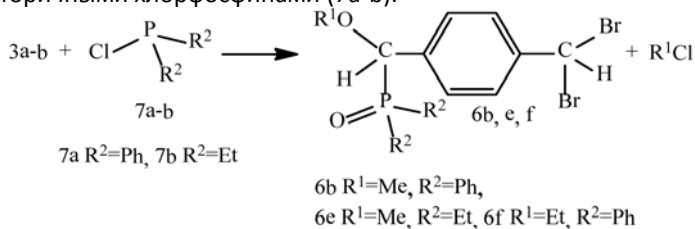
Впервые полученный нами 4-(дибромметил)бензолкарбальдегид (1)¹ действием триалкилортоформатов (2) превращен в соответствующие 4-(диалкоксиметил)-1-(дибромметил)бензолы (3а-б).



Последовательным взаимодействием последних с трихлоридом фосфора и эфирами кислот Р(III) (5а-с) синтезированы 4-(дибромметил)-замещенные бензолы, содержащие фосфорную функцию в боковой цепи – 6а-d.



Оксиды фосфинов (6b, e, f) получены также непосредственным взаимодействием ацеталей с вторичными хлорфосфинами (7а-б).



Литература

1. Газизов М.Б., Иванова С.Ю., Багаува Л.Р., Каримова А.А., Ибрагимов Ш.Н., Мусин Р.З. *Журнал общей химии*, 2015, **85**, 1570.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, НИР 1629, выполняемой в рамках базовой части госзадания в сфере научной деятельности по заданию 56 / 2016.

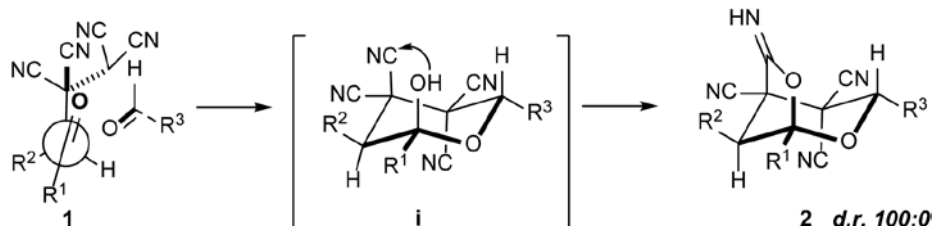
СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ 6-ИМИНО-2,7-ДИОКСАБИЦИКЛО[3.2.1]ОКТАН-4,4,5-ТРИКАРБОНИТРИЛОВ

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

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова,
428015, Чебоксары, Московский проспект 15, e-mail: hiliam@bk.ru

Нами ранее сообщалось о синтезе 6-имино-2,7-диоксабицикло[3.2.1]октан-4,4,5-трикарбонитрилов **2**, на основе реакции аддуктов тетрацианоэтилена и кетонов **1** с альдегидами¹. Фундаментальный интерес представляет тот факт, что несмотря на наличие стереогенных центров, как в исходном соединении, так и в интермедиатах, результатом взаимодействия является только один из возможных диастеромеров соединения **2**.

Нами был проведен анализ стереохимических особенностей построения бицикло[3.2.1]октанового каркаса соединений **2**. Его формирование начинается с присоединения тетрацианоэтилированного кетона **1** по карбонильной группе альдегида, с последующей тандемной гетероциклизацией, включающей в себя последовательное замыкание пиранового и иминолактонного циклов.



По всей видимости, эта реакция чувствительна к стерическим затруднениям, вызванным отталкиванием объемных заместителей и приводит только к одному из пространственных изомеров **i**, в котором все заместители (R) находятся в экваториальном положении. Кроме того, для образования конечного диоксабицикла **2** необходимо чтобы гидрокси- и цианогруппы занимали цис-1,3-диаксиальное положение, так как в случае их транс-расположения взаимодействие между ними невозможно.

По-видимому, сочетание описанных факторов обеспечивает абсолютную диастереоселективность образования диоксабициклов **2**.

Литература

1. Ershov O.V., Ievlev M.Yu., Tafeenko V.A., Nasakin O.E. *Green Chemistry*, 2015, **17**, 4234.

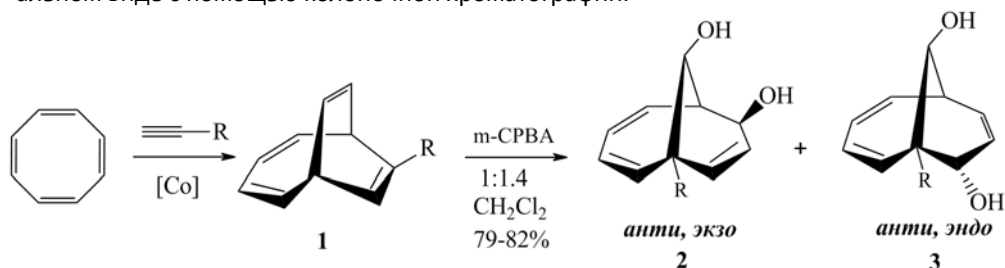
Работа выполнена в рамках стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, СП-127.2016.4.

НЕОБЫЧНАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА БИЦИКЛО[4.2.2]ДЕКА-2,4,7,9-ТЕТРАЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ *m*-ХЛОРНАДБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Кадикова Г.Н., Дьяконов В.А., Газизуллина Г.Ф., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075, Уфа, проспект Октября, 141,
e-mail: Kad.Gulnara@gmail.com

В развитие проводимых авторами исследований по разработке препаративных методов синтеза практически важных каркасных и полициклических соединений, основанных на реакции каталитического циклоприсоединения с участием 1,3,5-циклогептатриенов и 1,3,5,7-циклооктатетраенов (ЦОТТ)^{1,2} обнаружена необычная перегруппировка замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов **1** (аддуктов ЦОТТ с алкинами) в бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолы **2** и **3** под действием *m*-хлорнадбензойной кислоты. Бицикло[4.3.1]дека-2,4,8-триен-7,10-диолы **2** и **3** получены с общим выходом 79-82% в виде двух региоизомеров, выделенных в индивидуальном виде с помощью колоночной хроматографии.



R = Ph, Bu, Hex, Oct, (CH₂)₂OCOCH₃

[Co] = Co(acac)₃/dppe/Mg/ZnI₂

Следует отметить, что производные бицикло[4.3.1]деканов выступают в качестве ключевых прекурсоров в синтезе важнейших биологически активных соединений (кариолоанов, фомиоидрида В), проявляющих анти-ВИЧ, противоопухолевую и антибактериальную активность^{3,4}.

Литература

1. D'yakonov V.A., Kadikova G.N., Kolokoltsev D.I., Ramazanov I.R., Dzhemilev U.M. *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 4464.
2. Dyakonov V.A., Kadikova G.N., Gazizullina G.F., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron Letters*, 2015, **56**, 2005.
3. Ohmori N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2002, **1**, 755.
4. Goldring W.P.D., Paden W.T. *Tetrahedron Letters*, 2011, **52**, 859.

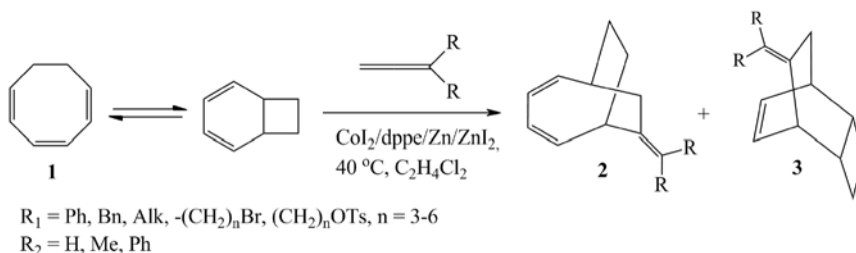
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-03-01254, 16-33-00379, 5-33-20043.

Co(I)-КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ 1,2-ДИЕНОВ К 1,3,5-ЦИКЛООКТАТРИЕНУ

Кадикова Г.Н., Дьяконов В.А., Насретдинов Р.Н., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН,
450075, Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: Kad.Gulnara@gmail.com

Повышенный интерес к напряженным полициклическим углеводородам вызван не только особенностью их строения, но и широким применением в качестве эффективных препаратов для медицины, сельского хозяйства, в синтезе уникальных полимерных материалов и продуктов специального назначения с рекордными характеристиками. Ранее¹⁻⁵ нами разработаны оригинальные методы синтеза би- и полициклических соединений реакциями каталитического циклоприсоединения с участием 1,3,5-циклогептатриенов и 1,3,5,7-циклооктатетраена. В развитие данных работ впервые осуществили реакцию содимеризации 1,3,5-циклооктатриена **1** с 1,2-диенами, в том числе O-, S, Br-содержащими, в присутствии 10 мол% $\text{CoI}_2/\text{dppe}/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, 40 °C, 20 ч). В результате были получены соответствующие [6+2]- и [4+2]-циклоаддукты - бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триены **2** и трицикло[4.2.2.0^{2,5}]дец-7-ены **3** с общим выходом 75-85%.



Структуры всех полученных соединений надежно доказаны с привлечением современных методов спектрального анализа (одно- и двумерных экспериментов ЯМР).

Литература

1. D'yakonov V.A., Kadikova G.N., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron Lett.*, 2011, **52**, 2780.
2. Dzhemilev U.M., Kadikova G.N., Kolokoltsev D.I., D'yakonov V.A. *Tetrahedron*, 2013, **69**, 4609.
3. D'yakonov V.A., Kadikova G.N., Kolokoltsev D.I., Ramazanov I.R., Dzhemilev U.M. *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 4464.
4. D'yakonov V.A., Kadikova G.N., Kolokol'tsev D.I., Ramazanov I.R., Dzhemilev U.M., *J. Organomet. Chem.*, 2015, **794**, 23.
5. Dyakonov V.A., Kadikova G.N., Gazizullina G.F., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron Letters*, 2015, **56**, 2005.

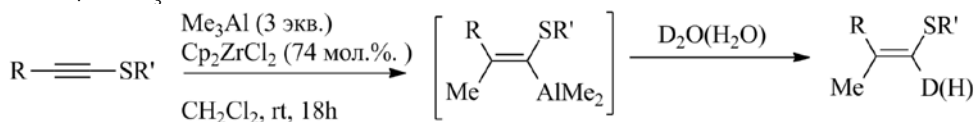
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-03-01254, 16-33-00379, 15-33-20043.

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР Zr-КАТАЛИЗИРУЕМОГО КАРБОАЛЮМИНИРОВАНИЯ 1-АЛКИНИЛСУЛЬФИДОВ С Me_3Al

Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р., Вяткин А.В., Надршина З.И., Джемилев У.М.

*Институт нефтехимии и катализа РАН,
450075, Уфа, просп. Октября, 141, e-mail: kadikritan@gmail.com*

Алкенилсульфиды играют важную роль в синтезе биологически активных соединений. Несмотря на то, что в настоящее время существует много подходов к получению 1-алкенилсульфидов, стереоселективный синтез E- и Z- изомеров до сих пор является актуальной проблемой. Мы обнаружили, что реакция 1-алкенилсульфидов с 3 эквивалентами Me_3Al в присутствии Cp_2ZrCl_2 в среде дихлорметана при комнатной температуре в течение 18 часов давала после дейтеролиза или гидролиза β,β -замещенные 1-алкенилсульфиды **1a-c** с высоким выходом. Метилалюминирование ацетиленовой связи проходит регио- и стереоселективно. Структура полученных продуктов установлена методами одно- и двумерной ЯМР спектроскопии. Таким образом, нами впервые осуществлено Zr-катализируемое метилалюминирование 1-алкенилсульфидов с помощью Me_3Al .



1a: R= n-Hex, (82%),
1b: R= n-Oct, (87 %),
1c: R=Ph, (89 %),
 R'=Me

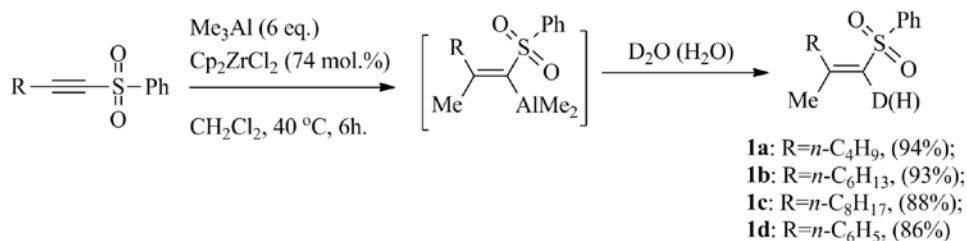
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00403, проект 16-33-60167.

Cr₂ZrCl₂ КАТАЛИЗИРУЕМОЕ МЕТИЛАЛЮМИНИРОВАНИЕ 1-АЛКИНИЛСУЛЬФОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ Me₃Al

Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р., Вяткин А.В., Надршина З.И., Джемилев У.М.

*Институт нефтехимии и катализа РАН,
450075, Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: kadikritan@gmail.com*

Реакции карбо- и циклоалюминирования ацетиленов зарекомендовали себя как мощные и гибкие инструменты создания углерод-углеродной связи, позволяющие решать многие актуальные проблемы современного органического синтеза. Однако, круг вовлеченных в нее соединений ограничивается терминальными ацетиленами, пропаргиловыми спиртами и замещенными арилацетиленами. Мы установили, что метилалюминирование 1-алкинилсульфонов с помощью 6 эквивалентов триметилалюминия в среде дихлорметана при температуре 40 °С дает с высоким выходом 1-алкенилсульфоны **1a-d** Z-конфигурации. Итак, нами впервые осуществлено Cr₂ZrCl₂ катализируемое метилалюминирование 1-алкинилсульфонов под действием Me₃Al.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00403, проект 16-33-60167.

ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КАРБОКСИЛАТЫ ЕВРОПИЯ(III)

Калиновская И.В., Мирочник А.Г.

*Институт химии ДВО РАН, 690022, Владивосток,
проспект 100-летия Владивостоку, 159, e-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru*

В связи с разработкой функциональных оптических полимерных материалов для нужд оптоэлектроники, лазерной техники, сенсорики актуальным является поиск новых люминесцирующих комплексных соединений лантаноидов^{1,2}.

Синтезированы ряды новых интенсивно люминесцирующих комплексных соединений европия(III) с коричной, толуиловой и хинальдиновой кислотами, азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами островного, димерного и полимерного строения. Получены и систематизированы данные о взаимосвязи между геометрическим и электронным строением, термическими, люминесцентными, триболюминесцентными и фотохимическими свойствами комплексных соединений лантаноидов.

Выявлены факторы, способствующие усилению антенного эффекта и интенсификации люминесценции в разнолигандных карбоксилатах европия(III) с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами.

Установлена корреляционная зависимость между люминесцентными характеристиками и зарядовым состоянием центрального иона европия(III) для гомологических рядов разнолигандных комплексных соединений европия(III) с карбоновыми кислотами: с увеличением электронной плотности на атоме европия уменьшается величина штарковского расщепления $^7F_1$ -уровня и возрастает относительная интенсивность полос электродипольного $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -перехода.

Обнаружено разгорание люминесценции европия(III) при фотолизе разнолигандных карбоксилатов европия(III) с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилем, наблюдается интенсификация люминесценции и повышение фотостабильности комплексных соединений. Предложен анион-радикальный механизм разгорания фотолюминесценции.

Литература

1. Kalinovskaya I.V., Zadorozhnaya A.N., Nikolenko Yu.M. *Journal of Molecular Structure*, 2015, **1100**, 100.
2. Kalinovskaya I.V., Zadorozhnaya A.N. *Journal of Fluorescence*, 2015, **25**, 551.

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ 2,4,6-ТРИАРИЛ-3,3,5,5-ТЕТРАЦИАНОПИПЕРИДИНОВ

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

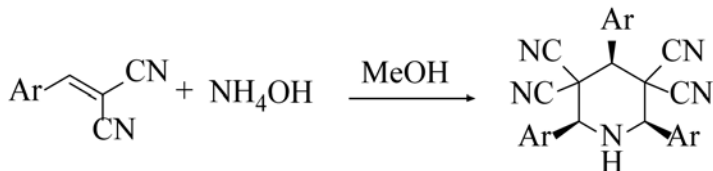
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, e-mail: karpenkok_09@mail.ru

Пиперидинсодержащие соединения нашли применение в качестве синтетических лекарственных средств. Известны производные пиперидина, проявляющие противовирусную активность (*N*-метил-2,4,6-трифенилпиперидин эффективен против вируса оспы)¹. На данный момент в литературе известны единичные примеры мультикомпонентного синтеза замещенных пиперидинов². Разработка экономически оправданных методов синтеза производных пиперидина является актуальной задачей современной органической химии.

Нами установлено, что мультикомпонентная домино-реакция замещенных бензилиденмалонитрилов и бензальдегидов в присутствии ацетата аммония или водного аммиака в метаноле приводит к образованию 2,4,6-триарил-3,3,5,5-тетрацианопиперидинов, с выходами 75-97%:



При изучении механизма данного мультикомпонентного процесса мы также установили, что 2,4,6-триарил-3,3,5,5-тетрацианопиперидины получают непосредственно из бензилиденмалонитрилов под действием водного аммиака в метаноле, с выходами 25-45%:



Литература

1. Решетов П.В., Кривенько А.П., Бореко Е.И., Владыко Г.В., Коробченко Л.В. *Химико-фармацевтический журнал*, 1990, **12**, 27-29.
2. Hui Liu, Zhengquan Zhou, Qian Sun, Yun Li, Yan Li, Jinliang Liu, Peiyun Yan, Dandan Wang, and Cunde Wang. *Combinatorial Science*, 2012, **14**, 366-371.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 16-13-10016.

ДОБЫВАЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ МИНЕРАЛЬНОГО ПИТАНИЯ РАСТЕНИЙ И ХИМИЧЕСКИЕ ОТХОДЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПРИ СОЗДАНИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СЛОЖНЫХ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПЛОДОРОДИЯ ПОЧВЫ И УРОЖАЙНОСТИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

Карпухин М.Ю.,^а Майзель С.Г.,^б Байкин Ю.Л.,^а Каренгина Л.Б.^а

^аУральский государственный аграрный университет,
620075, Екатеринбург, Карла Либкнехта, 42, e-mail: agro-ural@mail.ru
^бРоссийская академия инженерных наук, 620002, Екатеринбург, Мира, 32

Инновационный продукт – органоминеральное смешанное многокомпонентное гранулированное удобрение «Аммофоскремнегипс», созданное на основе природных добываемых источников минерального питания растений, органического сырья, химических отходов металлургической промышленности. Удобрение содержит шесть макроэлементов для питания растений: азот, фосфор, калий, кальций, сера, кремний. Состав: 1) сульфат аммония синтетический $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – кристаллическое серосодержащее минеральное азотное удобрение. Содержит 21 % азота в аммонийной форме и 23–24 % серы в форме сульфат-иона, доступного для питания растений; 2) фосфоритная мука – минеральное удобрение $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ не уступает по эффективности суперфосфату. Содержит 20 % фосфора; 3) гипс – агроmeliорант, минеральное удобрение $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Содержит 32,6 % кальция и 46,5 % серы; 4) диатомит – природные останки древних диатомовых водорослей, в составе преобладает оксид кремния SiO_2 . Химически диатомит на 96 % состоит из водного кремнезема (кремнегеля); 5) птичий помет (куриный) – органическое удобрение. Содержит при натуральной влажности 16 % азота, 15 % фосфора и 8 % калия. Научная новизна: впервые в составе комплексного органоминерального удобрения применен диатомит в качестве компонента, содержащего аморфный кремний, доступный для растений. Удобрение содержит три добываемых источника минерального питания растений (гипс, диатомит, фосфоритная мука). Применен новый способ гранулирования смеси компонентов, удобрение обладает хорошей сыпучестью, удобно для использования в сельскохозяйственном производстве. Применение инновационного продукта способствует сохранению и повышению почвенного плодородия, увеличению урожайности сельскохозяйственных культур. Может вноситься в почву при помощи сельскохозяйственной техники и в качестве подкормки при немедленной заделке его в почву. Преимущество: используются элементы минерального питания растений с одновременной утилизацией химических отходов металлургической промышленности и птицеводства.

СКОРОСТЬ ЭКСТРАКЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ КОЛЕБАТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА МЕЖФАЗНЫЙ СЛОЙ

Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.

Новомосковский институт (филиал)

*Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева,
301665, Новомосковск, Дружбы, 8, e-mail: nphk@mail.ru*

Экстракцию редкоземельных элементов (РЗЭ) обычно проводят в эмульсионном режиме, в результате чего достигается развитая поверхность контакта фаз и высокая скорость процесса. Однако эмульгирование требует значительной энергии, и на последующее расслоение образующейся эмульсии, нередко весьма устойчивой, также требуется энергия. Если экстракцию проводить в доэмульсионном режиме, энергозатраты можно снизить, но малая величина межфазной поверхности ограничивает скорость экстракции. Также негативно влияет на скорость экстракция РЗЭ кислыми экстрагентами формирование межфазных образований.

Целью работы являлось установление влияния на скорость экстракции РЗЭ растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) или три-н-бутилфосфата (ТБФ) колебательного воздействия на межфазный слой.

Влияние механических колебаний особенно заметно спустя некоторое время после контакта фаз. Вблизи вибратора, где механические колебания предотвращают формирование межфазных образований, наблюдается область свободная от структурно-механического барьера. Величина этой области зависит от амплитуды колебаний виброэлемента, помещаемого в начале опыта на межфазную поверхность тяжелая фаза / воздух. После внесения в систему легкой жидкости, не смешивающейся с уже внесенной тяжелой жидкостью, в системе формируется динамический межфазный слой. Локальный подвод энергии к динамическому межфазному слою оказывается более эффективным методом повышения скорости экстракции, чем перемешивание объемов фаз в доэмульсионном режиме. Извлечение РЗЭ растворами Д2ЭГФК в поле механических колебаний резонансной частоты приводит к повышению скорости экстракции в 3-5 раз в статичной системе, – в 1,5 - 2 раза в проточной системе, тогда как перемешивание (60 об/мин) – в 1,2 раза. Эффект интенсификации экстракции в проточной системе меньше по сравнению с таковым в статичной. Это связано с большей степенью обновления поверхности при движении обеих жидкостей, при этом межфазные образования могут частично уноситься потоками жидкостей. В случае применения в качестве экстрагента ТБФ эффект влияния механических колебаний ниже, чем в случае Д2ЭГФК, что связано с гелеобразной структурой межфазного слоя.

ОДНОРЕАКТОРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИНТЕЗЕ ПОЛИГЕТЕРОАТОМНЫХ ГИДРОАЗОЛОВ И ГИДРОАЗИНОВ

Клочкова И.Н., Аниськов А.А., Тумский Р.С., Щекина М.П.

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, 83,
e-mail: v-klochkov1@yandex.ru*

Разработаны одностадийные способы получения труднодоступных конденсированных и спиросочлененных пяти-, шестичленных полигетероатомных систем и молекулярных ансамблей, включающих несколько карбо- и гетероциклических фрагментов, в том числе тиазолового, тиадиазолинового, пиразолинового, пирролидинового, пирролизидинового, гидропиримидинового, гексагидрохиназолинового, гидротиазинового и других рядов.

Используя методологию мультикомпонентных взаимодействий, каскадных процессов, тандемных превращений многоцентровых карбонильных субстратов и полинуклеофильных реагентов, найдены оптимальные условия синтеза целевых продуктов с выходами до 90%¹.

Установлена стереоселективность и регионаправленность взаимодействия (моно)арил(гетарил)метилиденалканонов с диполями, построенными по типу илида азомена, протекающего как тандемный синхронный процесс 1,3-диполярного эндо-циклоприсоединения с образованием транс-изомерных спирооксоиндолпирролизидинов и –пирролидинов с диаксиальным расположением заместителей².

Выявлены новые синтетические возможности β-аминокетонов в реакциях гетероциклизации, протекающих в условиях основного катализа с образованием спироциклических продуктов.

Получены данные о биологической активности синтезированных соединений. Проведена экотоксикологическая оценка препаратов изучаемых рядов.

Литература

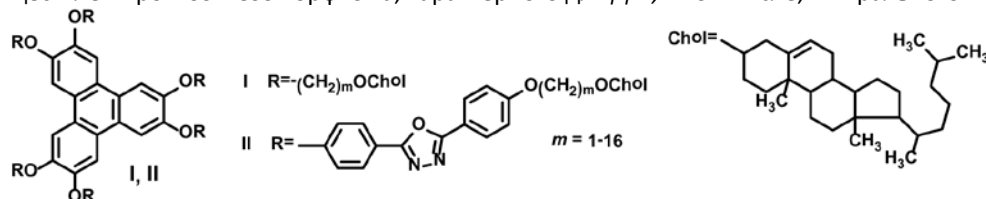
1. Клочкова И.Н., Аниськов А.А., Щекина М.П., Чувайкина С.В., Андреев К.А. *Журнал органической химии*, 2013, 49, 1359.
2. Клочкова И.Н., Щекина М.П., Аниськов А.А. *Химия гетероциклических соединений*, 2014, № 4, 527.

ПРОГНОЗ МЕЗОМОРФИЗМА И СИНТЕЗ ДВУХ СЕРИЙ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕКСАОКСИТРИФЕНИЛЕНА С ХИРАЛЬНОЙ ПЕРИФЕРИЕЙ

**Ковалёва М.И., Аكوпова О.Б., Смирнова А.И., Усольцева Н.В., Бумбина Н.В.,
Жарникова Н.В.**

*Ивановский государственный университет,
153025, Иваново, Ермака, 39, e-mail: nv_usoltseva@mail.ru*

Интерес к звездообразным дискотическим мезогенам (ЗДМ) – предшественникам дендримеров вызван возможностью их использования в качестве полифункциональных наноматериалов нового поколения. Особый интерес вызывают ЗДМ с люминесцентными свойствами¹. Поэтому актуальным является поиск новых ЗД соединений (ЗДС) с прогнозируемым типом мезоморфизма. Для пополнения банка подобных мезогенов, изучения влияния на проявление мезоморфизма строения различных молекулярных фрагментов, вводимых в молекулярную структуру ЗДС, мы провели конструирование двух серий производных гексаокситрифенилена: только с хиральной периферией – I и с хиральной периферией и фрагментами оксадиазола – II. Затем осуществлен прогноз мезоморфизма, характерного для ДМ, в том числе, и хирального.



Для этого применен известный метод², который модифицирован нами и частично опробован на серии ЗДС с установленным типом мезоморфизма³. Используя пакет программ *HyperChem* и программный продукт «СМР ChemCard»⁴ мы провели сравнительный анализ расчетных значений МР и прогноза мезоморфизма по двум алгоритмам деления молекулярной структуры ЗДС на центр и периферию молекулы. При сравнении данных по прогнозу серий I и II выявлено, что соединения серии II более склонны к проявлению как колончатого, так и хирального мезоморфизма, что было использовано при синтезе представителей данных серий соединений.

Литература

1. Roy B., De N., Majumdar K. C. *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 14560.
2. Аكوпова О.Б., Бодова К.А. *Жидк. крист. и их практ. исп.* 2005, **1–2**(11–12), 7.
3. Ковалёва М.И., Аكوпова О.Б. *Жидк. крист. и их практ. исп.* 2015, **15**(2), 94.
4. Аكوпова О.Б., Аков Д.А. *Прогр. «СМР ChemCard» № 2012610165*, 2012.

Работа поддержана программой Минобрнауки РФ, грант 4.106.2014/К.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ПЕРРЕНАТА СЕРЕБРА С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ N-СОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

Кокунов Ю.В., Ковалев В.В., Горбунова Ю.Г., Козюхин С.А.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: kokunov@igic.ras.ru*

Кислородсодержащие соединения d^{10} -металлов в комбинации с d^0 -переходными элементами могут использоваться как фотокаталитические материалы. Их фотокаталитические свойства можно модифицировать с помощью органических донорных лигандов. В этой работе представлены результаты синтеза, кристаллическая структура и спектры фотолюминесценции (ФЛ) $[\text{Ag}_2(\text{Phtz})_4](\text{ReO}_4)_2$ (I), $[\text{Ag}(\text{2-аминометилпиперазин})](\text{ReO}_4)$ (II), $[\text{Ag}(\text{Quinox})](\text{ReO}_4)$ (III) (Phtz - фталазин, Quinox- хиноксалин). В структуре I реализуется биядерный комплекс $[\text{Ag}_2(\text{Phtz})_4]^{2+}$ содержащий металлоцикл Ag_2N_4 (рис.1). В спектре ФЛ наблюдается широкая эмиссионная полоса при 550нм. Структура II сформирована из катионных зигзагообразных полимерных цепей, связанных с ReO_4^- -анионами водородными связями N-H...O с образованием 3D супрамолекулярного ансамбля (рис.2). Лиганд по отношению к атомам серебра проявляет тридентатную функцию. Спектр ФЛ II представляет собой суперпозицию пиков в синей и зеленой областях. В структуре III существуют катионные полимерные цепи $[\text{Ag}(\text{Quinox})]^+$ (рис.3). Два кислородных атома ReO_4^- -аниона образуют бидентатные мостики между парой цепей, формируя металлоциклы Ag_2O_4 . В спектре ФЛ III проявляется интенсивная полоса при 445нм, сдвинутая по отношению к свободному Quinox в синюю область.

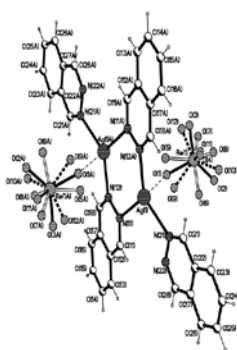


Рисунок 1

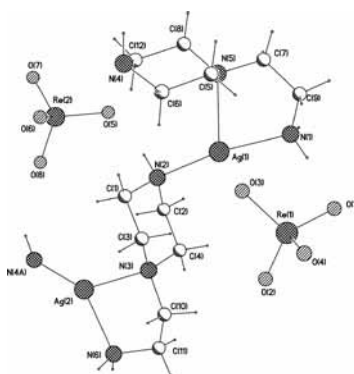


Рисунок 2

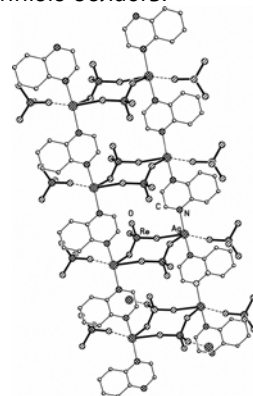


Рисунок 3

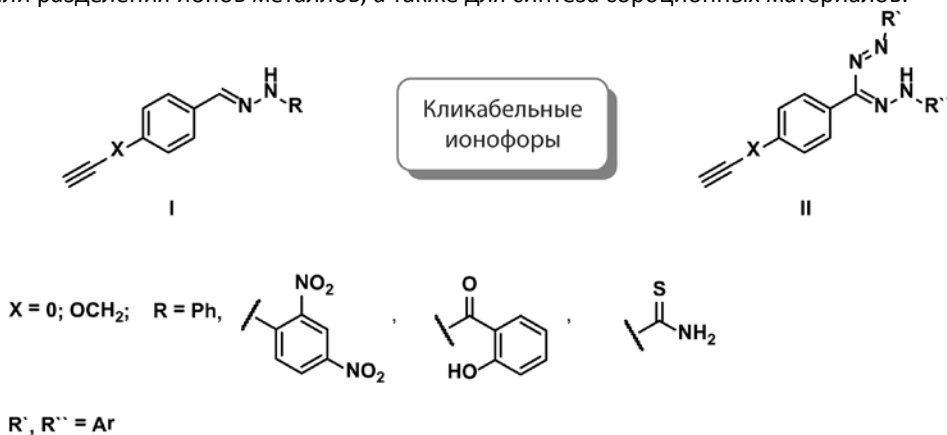
Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов».

КЛИКАБЕЛЬНЫЕ ИОНОФОРЫ

Коншина Дж.Н., Лупанова И.А., Спесивая Е.С., Коншин В.В.

Кубанский государственный университет,
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: organotin@mail.ru

Медь (I) – катализируемое азидо-алкиновое циклоприсоединение в последнее время используется как один из самых эффективных инструментов для конструирования функциональных органических материалов с рядом практически важных свойств, например, хемосенсоров¹. Нами получен ряд гидразонов, тиосемикарбазонов и формазанов, содержащих этинильную или пропаргильную группу, которые могут представлять интерес как ионофоры и использоваться для экстракционного извлечения или разделения ионов металлов, а также для синтеза сорбционных материалов.



Условия клик реакции оптимизировали на примере взаимодействия I, II с бензилазидом. Высокие выходы аддуктов получены в системах $t\text{-BuOH} - \text{H}_2\text{O} / \text{CuSO}_4$ 10 mol % / аскорбат натрия 20 mol %, DMF / CuBr 10 mol %, $\text{PhMe} / \text{CuBr}$ 10 mol %. Установлено, что, в сравнении с этинильными, пропаргилсодержащие ионофоры вступают в реакцию легче, для их полной конверсии требуется меньшее время и более мягкие условия.

Литература

1. Lau Yu Heng, Rutledge P.J., Watkinson M., Todd M.H. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 2848.

Работа проводилась с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-33-20128 мол_а_вед.

DFT РАСЧЕТЫ КИНЕТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ 3,4-ДИГИДРО-3-МЕТИЛ-2Н-[1,4]БЕНЗОКСАЗИНА. ВЛИЯНИЕ АЦИЛИРУЮЩЕГО АГЕНТА НА СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ

Королёва М.А., Кожевников Д.Н., Вакаров С.А., Краснов В.П.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: kormorona@ya.ru

Для анализа причин высокой стереоселективности кинетического разделения рацемического 3,4-дигидро-3-метил-2Н-[1,4]бензоксазина (**1**) при его ацилировании хлорангидридами (S)-2-феноксикалькановых кислот **2-4**, мы изучили реакцию ацилирования методом DFT BLYP-D3/def-2-TZVP с учетом растворителя (толуола) по модели COSMO.

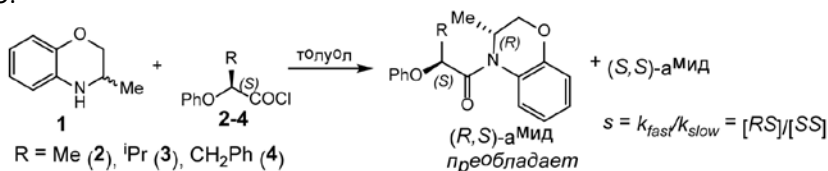


Таблица 1. Зависимость разницы расчетной свободной энергии Гиббса активации ($\Delta\Delta G^\ddagger$) диастереомерных переходных состояний от структуры ацилирующего агента в толуоле при 253 К

Хлорангидрид	$\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G_{ss}^\ddagger - \Delta G_{rs}^\ddagger$ (расчет от исходных веществ), кДж/моль	$\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G_{ss}^\ddagger - \Delta G_{rs}^\ddagger$ (расчет от комплекса реагентов), кДж/моль	Экспериментальное значение фактора селективности s ($\Delta\Delta G^\ddagger$, кДж/моль)
2	28,95	6,10	44 (7,96)
3	35,26	28,81	199 (11,3)
4	32,30	2,87	66 (8,12)

Ацилирование протекает по синхронному S_N2-подобному механизму без образования классического тетраэдрического интермедиата, т.е. образование связи N–C(O) происходит одновременно с разрывом связи Cl–C(O). Разница свободных энергий Гиббса активации ($\Delta\Delta G^\ddagger$) между наиболее стабильными конформациями переходного состояния (TS) для каждого диастереомера приведена в таблице. Во всех TS к преобладающему (R,S)-изомеру наблюдается стабилизирующий π-стекинг ароматических фрагментов, в результате чего значение $\Delta G^\ddagger$ TS_{R,S} ниже значения $\Delta G^\ddagger$ TS_{S,S}, что является причиной высокой стереоселективности. В TS_{S,S} π-стекинг затруднен из-за заслоненного расположения атомов N бензоксазина и O феноксигруппы. Значения $\Delta\Delta G^\ddagger$, рассчитанные от исходных веществ, качественно согласуются с экспериментальным значением фактора селективности s , но завышены. Расчет $\Delta\Delta G^\ddagger$ от комплексов реагентов выявил, что π-стекинг в предреакционном комплексе **1-3** препятствует образованию TS_{S,S} и благоприятствует TS_{S,S} в комплексе **1-4**. Необходим дополнительный расчет конформаций TS в гибридных функционалах.

DFT РАСЧЕТЫ КИНЕТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ 3,4-ДИГИДРО-3-МЕТИЛ-2Н-[1,4]БЕНЗОКСАЗИНА. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ

Королёва М.А., Кожевников Д.Н., Вакаров С.А., Краснов В.П.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 22, e-mail: kormorona@ya.ru

В рамках DFT на уровне теории B3LYP/def2-TZVP-gCP-D3 с учетом растворителя по континуальной модели экранирования проводникового типа (COSMO) рассчитаны параметры активации реакции ацилирования рацемического 3,4-дигидро-3-метил-2Н-[1,4]бензоксазина (**1**) хлорангид-ридом (*S*)-2-феноксипропионовой кислоты (**2**), протекающей по S_N2 -механизму, в толуоле и CH_2Cl_2 при 253 К.

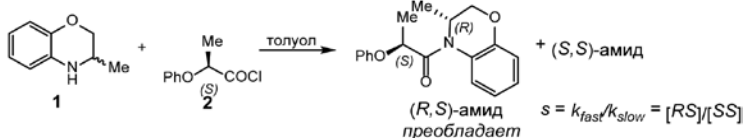


Таблица 1. Зависимость расчетной разницы свободной энергии Гиббса активации ($\Delta\Delta G^\ddagger$) диастереомерных переходных состояний от растворителя

Растворитель	Экспериментальное значение фактора селективности s	$\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G_{SS}^\ddagger - \Delta G_{RS}^\ddagger$, кДж/моль
Толуол	44	29,64
Дихлорметан	25	27,26

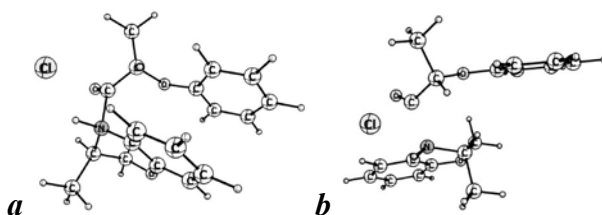


Рисунок 1. Оптимизированная геометрия переходных состояний $TS_{R,S}$ (**a**) и $TS_{S,S}$ (**b**) в толуоле.

Уменьшение значения $\Delta\Delta G^\ddagger$ с ростом полярности среды согласуется с предположением о π -стекинге ароматических фрагментов в $TS_{R,S}$ (рисунок, сообщение 1). С ростом полярности среды снижается роль внутри-молекулярных взаимодействий, стабилизирующих TS (в том числе, π -стекинга), и происходит удлинение образующейся связи N–C(O), например, от 1,88 до 1,97 Å в $TS_{R,S}$ и от 1,96 до 2,04 Å в $TS_{S,S}$, что ведет к снижению стерических препятствий при образовании переходных состояний TS и снижению фактора селективности s .

ЯКР ^{35}Cl В ИССЛЕДОВАНИИ ВТОРИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ С АНИОНАМИ $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$

Кравченко Э.А.,^а Авдеева В.В.,^а Гиппиус А.А.,^б Вологжанина А.В.,^в Малинина Е.А.,^а
Улитин Е.О.,^б Кузнецов Н.Т.^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31,
e-mail: ekravchenko@igic.ras.ru

^бМосковский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские Горы, 1/2

^вИнститут элементоорганических соединений
им. Н.А. Несмеянова Российской Академии Наук, 119991, Москва, Вавилова, 28

Вторичные взаимодействия характеризуются контактами между атомами, которые короче сумм их ван дер Ваальсовых (вдВ) радиусов. Они включают, помимо электростатической компоненты, некоторый перенос электронной плотности. И хотя критерием при выявлении вторичных взаимодействий служат вдВ радиусы, однозначного выбора системы их величин не существует. Поэтому для решения вопроса о том, есть ли химическая связь между атомами, расположенными на «укороченных» расстояниях, необходим инструмент, который способен выявить тонкие возмущения электронной плотности, сопровождающие образование вторичных химических связей. Метод ЯКР ^{35}Cl обладает высокой чувствительностью к распределению электронной плотности: вовлечение химически эквивалентных атомов Cl в анионах $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ во вторичные взаимодействия приводит к их кристаллографической неэквивалентности и, как следствие, к расщеплению спектров ЯКР.

Синтезированные нами соединения $\text{R}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ ($\text{R} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, Ph_4P^+ , K^+ , Cs^+) были исследованы методами PCA и ЯКР ^{35}Cl . Сопоставление результатов двух методов позволило выявить в них вторичные взаимодействия $\text{Cl}\dots\text{H}-\text{C}$, $\text{Cl}\dots\text{H}-\text{N}$, $\text{Cl}\dots\text{Ag}-\text{N}$ и $\text{Cl}\dots\text{C}$. В водных сольватах декахлоро-клозо-декаборатов с катионами щелочных металлов ($\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]\cdot \text{H}_2\text{O}$) также обнаружены вторичные связи $\text{B}-\text{Hal}\dots\text{H}$ and $\text{B}-\text{Hal}\dots\text{O}$. Спектры ЯКР ^{35}Cl , однако, указали на отсутствие в них взаимодействий $\text{K}\dots\text{Cl}$ ($\text{Cs}\dots\text{Cl}$), хотя результаты PCA обнаружили большое число контактов $\text{K}(\text{Cs})\dots\text{Cl}$, укороченных по сравнению с суммой соответствующих вдВ радиусов. Причиной явились высокие координационные числа катионов K^+ (Cs^+), экранирующие их вклады в градиент электрического поля на атомах Cl и, соответственно, в расщепления спектров ЯКР ^{35}Cl .

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН, проект 0088-214-0001.

**ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВТОРИЧНЫХ СВЯЗЕЙ В
ДЕКАХЛОРО-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТАХ $R_2[B_{10}Cl_{10}]$ ($R=[Ag(NH_3)_2]^+$
и $[Ph_4P^+]$): ^{35}Cl ЯКР, ПВ-ТФП и РСА**

**Кравченко Э.А.,^а Авдеева В.В.,^а Корлюков А.А.,^{б,в} Вологжанина А.В.,^б
Малинина Е.А.,^а Кузнецов Н.Т.^а**

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии
Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: ekravchenko@igic.ras.ru

^бИнститут элементоорганических соединений им. Н.А. Несмеянова
Российской Академии Наук, 119991, Москва, Вавилова, 28

^вРоссийский Национальный Исследовательский Медицинский Университет
им. Н.И. Пирогова, 117997, Москва, Островитянова, 1

Известно, что вторичные межмолекулярные взаимодействия в высших кластерных боратах играют важную структурообразующую роль. Однако, мало что известно о характере вторичных связей в соединениях с галоген-замещенными борными кластерами. Для исследования этого вопроса были определены структуры декахлоро-клозо-декаборатов $[Ag(NH_3)_{3/2}]_2[B_{10}Cl_{10}]$ и $[Ph_4P][B_{10}Cl_{10}] \cdot 3CH_3CN$ и проведен анализ электронного распределения в них методом теории функционала плотности (ТФП) в рамках приближений теории Бейдера.¹ Полученные данные сопоставлены с результатами исследования вторичных связей в этих соединениях методом ЯКР ^{35}Cl , спектральные параметры которого позволяют выбрать из всего массива найденных межатомных расстояний те, которые обусловлены тонкими изменениями в электронном распределении из-за образования слабой вторичной связи. Результаты трех методов показали хорошее согласие. На основе рассчитанных величин параметров асимметрии градиента электрического поля на атомах Cl и экспериментальных значений частот ЯКР ^{35}Cl получены оценочные характеристики распределения электронной плотности на атомах хлора, вовлеченных во вторичные взаимодействия: величины эффективного заряда на них $(-\rho, e) = 0.53 - 0.57$ и разность заселенностей р-орбиталей $(N_{p_x} - N_{p_y}) = 0.023 - 0.044$.

Литература

1. Bader R. *Atoms in Molecules – A quantum theory*. – N-Y: Oxford University Press, 1990. – 458 p.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН, 0088-214-0001.

РАЗРУШЕНИЕ ПЕРВИЧНОЙ СТРУКТУРЫ БЕЛКОВ МОЛОКА С ОБРАЗОВАНИЕМ СВОБОДНЫХ ПРОТЕИНОГЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ПУЧКА УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

**Кривоногова А.С.,^а Беспамятных Е.Н.,^а Супонькина А.Н.,^б Моисеева К.В.,^а
Дудкина Н.Н.,^в Лысова Я.Ю.^в**

^аУральский государственный аграрный университет,
620075, Екатеринбург, Карла Либкнехта, 42, e-mail: tel-89826512934@yandex.ru

^бУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, Мира, 19

^вУральский научно-исследовательский ветеринарный институт,
620142, Екатеринбург, Белинского, 112а

Обработка молока ускоренными электронами высокой энергии является одним из методов «холодной» стерилизации пищевых продуктов¹. Под действием электронного импульса происходит разрушение химических связей некоторых высокомолекулярных соединений. Ускоренные электроны способны вызывать нарушение первичной структуры некоторых белковых молекул. Установлено, что при радиационной обработке молока электронным импульсом количество олигопептидов и свободных протеиногенных аминокислот увеличивается за счет разрушения нативных полипептидов молока. При облучении проб в дозах, достаточных для элиминации микрофлоры, содержание отдельных свободных аминокислот в среднем увеличивается на 9–13 %. Содержание серосодержащих незаменимых аминокислот увеличилось в среднем на 11 %.

Предполагается, что данный эффект радиационной стерилизации может повышать биологическую ценность молока за счет изменения соотношения полипептиды – аминокислоты, что имеет широкое прикладное значение².

Литература

1. Arvanitoyannis I.S. Irradiation of food commodities: techniques, applications, detection, legislation, safety and consumer opinion. Elsevier, 2010.
2. Балакирева Ю.В., Зайцев С.Ю., Каримова Ф.Г., Акулов А.Н., Ахмадуллина Ф.Ю. Влияние режима пастеризации на полипептидный состав молока / ФГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет», ФГОУ ВПО «Московская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии имени К.И. Скрябина», Учреждение Российской академии наук «Казанский институт биохимии и биофизики» КНЦ РАН.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ И ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПОДАНДОВ С ДИФЕНИЛФОСФОРИЛЬНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ

**Криворотко Е.С.,^а Полякова И.Н.,^б Пятова Е.Н.,^{а,б} Галкина Е.Н.,^б Иванова И.С.,^{а,б}
Баулин В.Е.,^а Цивадзе А.Ю.^а**

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: ekaterina.krivorotko@mail.ru

Синтезированы комплексы иодида кадмия с 1,3-бис[2-(дифенилфосфорил)фенокси]пропаном – $[\text{CdL}_2]$ (I), 1,2-бис[2-(дифенилфосфорилэтил)фенокси]этаном – $[\text{CdL}^1_2]$ (II) и 1,8-бис[2-(дифенилфосфорилэтил)фенокси]-3,6-диоктоктаном – $[\text{CdL}^2_2]$ (III) (Рис.1). Методом РСА установлено, что кристаллы I-III имеют цепочечное строение. В искаженное тетраэдрическое окружение атомов Cd входят два фосфорильных атома кислорода двух молекул подданда и два атома йода.

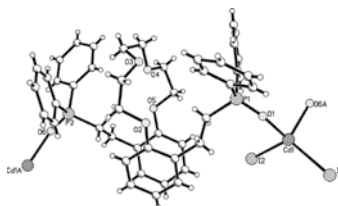


Рисунок 1. Комплекс $[\text{CdL}^2_2]$

Лиганд L^2 - единственный в ряду подандов с дифенилфосфорильными концевыми группами, проявляющий потенциометрическую селективность к катиону Cd^{2+} . Проведено сравнение электроаналитических параметров ионоселективных электродов (ИСЭ) на основе L^2 и известных краун-эфиров. Установлено, что ионофорные свойства и коэффициенты потенциометрической селективности известных кадмиевых электродов на основе дициклогексил-18-краун-6 (1), тетратиа-12-краун-4 (2), моноаза-18-краун-6 (3) и дибензо-24-краун-8 (4) и поданда L^2 сопоставимы. Основными мешающими катионами для ИСЭ на основе L^2 , как и для краун-эфиров 1-4, являются Pb^{2+} и Ag^+ . Присутствие многих катионов щелочных, щелочноземельных и переходных металлов оказывает мешающее влияние на работу электродов на основе краун-эфиров 1-4 и не влияет на работу ИСЭ на основе L^2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 15-03-02995, 15-03-02635.

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА БИС(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛМЕТИЛОВЫХ) ЭФИРОВ ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

**Криворотко Е.С.,^а Полякова И.Н.,^б Пятова Е.Н.,^а Иванова И.С.,^а Демин С.В.,^б
Жилов В.И.,^а Баулин В.Е.,^а Цивадзе А.Ю.^а**

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

^бИнститут общей и неорганической химии им. А.Н. Курнакова,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: ekaterina.krivorotko@mail.ru

Изучена экстракция РЗЭ бис(дифенилфосфорилметилловых) эфиров олигоэтиленгликолей $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2 - \text{L}^n$ ($n=0-5$) в системе 1,1,7-тригидрододекафторгептанол – вода с варьированием концентрации HNO_3 (от 0,5 до 6 моль/л). Значения коэффициента распределения (K_d) плавно возрастают с увеличением порядкового номера элемента и ростом концентрации HNO_3 . Показано, что лучшим экстрагентом для РЗЭ является L^2 .

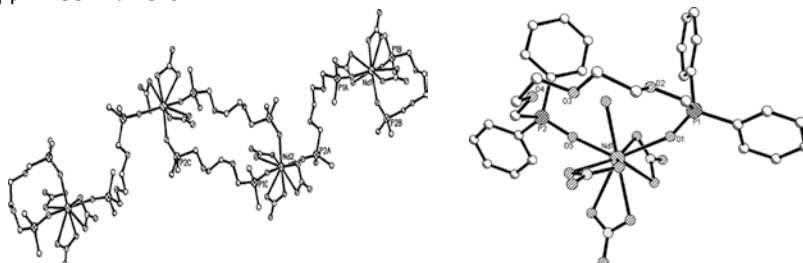


Рисунок 1. Комплексы $[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}^1_3]$ и $[\text{NdL}^2\text{H}_2\text{O}(\text{NO}_3)_3]$

Синтезированы комплексные соединения и методом РСА установлены кристаллические структуры $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ с L^{0-3} : $[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}^0_3]$ (I), $[\text{Nd}_2(\text{NO}_3)_6\text{L}^1_3]$ (II) (рис.1), $[\text{NdL}^2\text{H}_2\text{O}(\text{NO}_3)_3]$ (III) (рис.1), $[\text{NdL}^3\text{H}_2\text{O}(\text{NO}_3)_3]$ (IV). Проведена корреляция между данными РСА и экстракции. Комплексы III и IV имеют хелатные структуры, которые, по-видимому, сохраняются в растворе. Высокие значения K_d для L^2 и низкие для L^3 обусловлены размером хелатного цикла. Низкие значения K_d для L^0 и L^1 можно связать с образованием в растворе комплексов, в которых лиганды выполняют мостиковую функцию, что приводит к образованию полимерной (I) и олигомерной (II) структурам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, 15-03-02995, и программы ОХНМ РАН «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиоэкологической безопасности», ОХНМ 8.3.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЫ 18-КРАУН-6 В МЕТАНОЛЕ И АЦЕТОНИТРИЛЕ

Кузьмина И.А.,^а Волкова М.А.,^а Белова Н.В.,^а Шарнин В.А.^{а,б}

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, Шереметевский проспект, 7, e-mail: oxt@isuct.ru

^бИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
153045, Иваново, Академическая, 1

В рамках теории функционала плотности (в варианте B3LYP) с применением базисных наборов cc-pVTZ в пакете программ GAUSSIAN 03 выполнено квантово-химическое исследование строения различных конформаций молекулы эфира 18-краун-6 (18К6) в свободном состоянии, а также в среде метанола и ацетонитрила (MeOH и AN, соответственно - последние выполнены в рамках модели поляризационного континуума). Расчеты показали, что во всех случаях наиболее устойчивой является конформация симметрии C_1 .

Для молекулы 18-краун-6 конформации C_1 рассчитаны геометрические параметры. Установлено, что перенос 18К6 из свободного состояния в среду растворителей приводит к уменьшению длин связей типа С-С и увеличению длин связей типа С-О, а также, преимущественно, к увеличению расстояния между атомами кислорода макроцикла, причем максимальное увеличение размера полости в молекуле 18К6 наблюдается при переносе макроцикла из свободного состояния в среду метанола. Замена метанола на ацетонитрил приводит к уменьшению расстояния между донорными атомами краун-кольца, что в свою очередь может оказать влияние на устойчивость координационных соединений 18К6 с ионами металлов в случае смены состава растворителя $\text{MeOH} \leftrightarrow \text{AN}$.

Методом молекулярно-динамического моделирования рассчитаны значения средних времен жизни водородных связей между молекулами метилового спирта, а также между молекулой 18К6 и метанолом в системах MeOH-MeOH и 18К6-{MeOH-MeOH}. Установлено, что значения продолжительного и непрерывного времен жизни водородных связей между молекулами метилового спирта для обеих систем больше, чем аналогичные параметры для водородных связей между 18К6 и метанолом. Это, вероятно, может свидетельствовать о более сильной ассоциации между молекулами MeOH-MeOH, чем MeOH-18К6.

Моделирование классической МД выполнено в NVT-ансамбле с использованием программного пакета GROMACS 4.5.4 в полноатомном силовом поле OPLS-AA.

Работа выполнена в Институте термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект 2293.

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СУРЬМЫ В ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Куликова Д.И.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, Карла Маркса, 68, e-mail: dkulikova@mail.ru*

Проведены кинетические исследования анодного растворения сурьмы в цитратных электролитах при значениях pH 1,5...9,0. Для кинетических исследований использован аппаратный комплекс, состоящий из импульсного потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8, блока преобразования и связи с персональным компьютером типа IBM-PC. В работе использован платиновый вращающийся дисковый электрод, который покрывался электролитически сурьмой из цитратного электролита. Для приготовления исследуемых растворов использованы хлорид сурьмы (III), лимонная кислота при соотношении металл : лиганд 1:4 и 1:6. Концентрацию ионов сурьмы (Ш) определяли броматометрически. Ионную силу растворов ($\mu=1,5$) поддерживали сульфатом натрия.

На анодных ветвях циклических вольтамперограмм, снятых в цитратных растворах различной кислотности, наблюдается ток электроокисления сурьмы с четко выраженным максимумом, потенциал которого сдвигается в область отрицательных значений с увеличением pH раствора. При pH 1,5 наблюдается один максимум тока при скорости развертки потенциала 10^{-2} В/с. С увеличением скорости развертки потенциала происходит смещение потенциала максимума тока в область положительных значений, величина $\partial E/\partial \lg v$, что указывает на необратимый характер электродного процесса. Показано, что увеличение концентрации цитрат-ионов в растворе до 0,15 моль/л не оказывает влияние на лимитирующую стадию электрорастворения сурьмы.

Анализ анодных поляризационных кривых в исследуемой системе показал, что процесс ионизации сурьмы в цитратных растворах протекает стадийно, отщепление первого электрона является замедленной стадией. Показано, что в нейтральной и слабощелочной среде в элементарном акте ионизации сурьмы непосредственное участие принимают гидроксид-ионы. Наряду с гидроксид-ионами независимо от кислотности раствора, в электроокислении сурьмы участвуют также цитрат-ионы.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО РЕЛЬЕФА ПРИ АДСОРБЦИИ НА НЕПОЛЯРНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Лекомцев А.С.,^а Чернышев И.В.^б

^аРоссийский университет кооперации, Волгоградский кооперативный институт, 400002, Волгоград, Новосибирская, 76, e-mail: a-lek@mail.ru

^бВолгоградский государственный университет, 400062, Волгоград, Университетский проспект, 100, e-mail: igor_chernyshev@mail.ru

Заметные успехи в моделировании адсорбции достигнуты на основе полуэмпирической молекулярно-статистической теории в атом-атомном приближении¹. Зачастую рассматривается взаимодействие пробной частицы (например, компактной молекулы циклогексана) с поверхностью однородной структуры (базисная грань графита) с учетом только дисперсионного взаимодействия. Реальная поверхность сорбента требует представления, учитывающего ее микроструктуру, кривизну гранул адсорбента и наличие контактов этих гранул (кластер частиц).

В работе численно исследуется влияние молекулярного рельефа поверхности на энергию взаимодействия «адсорбат-адсорбент». Примененные подходы целесообразны для изучения тонких эффектов адсорбционного взаимодействия и разработки количественной модели молекулярной адсорбции.

Учет взаимодействия «адсорбат-адсорбат» приводит к появлению участков повышенного адсорбционного потенциала в окрестностях дефектов структуры адсорбционной поверхности², и концентрации в них молекул адсорбата. Аналогичная картина наблюдается в окрестности адсорбированных молекул при заполнении монослоя - последовательная адсорбция происходит по периметру двумерной капли³. Рассмотрение адсорбента на нескольких уровнях представления структуры показало, что искривление его поверхности заметно ослабляет взаимодействие с адсорбатом, однако повышение адсорбционного потенциала в клиновидной поре между двумя частицами или поре в кластере из трех частиц приводит к предпочтительной адсорбции на ее поверхности⁴.

Литература

1. Эварестов Р.А., Бандура А.В. *Рос. хим. ж.*, 2007, **51**, 5, 149.
2. Лекомцев А.С., Чернышев И.В. *Научный электронный архив академии естествознания*. URL: <http://econf.rae.ru/article/7176>.
3. Лекомцев А.С., Чернышев И.В. Материалы IV Всеросс. симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» / Краснодар, 2014. С.56.
4. Лекомцев А.С., Чернышев И.В. *Научный электронный архив академии естествознания*. URL: <http://econf.rae.ru/article/7209>.

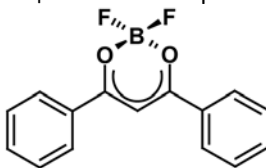
ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ДИМЕРОВ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНОВ ДИФТОРИДА БОРА ПРИ 77 К

Лобова Н.А.,^а Атабекян Л.С.,^а Кононевич Ю.Н.,^б Сафонов А.А.,^а Сажников В.А.^а

^аЦентр фотохимии РАН, 119421, Москва, Новаторов, 7а/1,
e-mail: lobova_n_a@mail.ru

^бИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
117393, Москва, Профсоюзная, 70

Изучены эмиссионные спектры дибензоилметаната дифторида бора (BF_2DBM) в стеклообразных растворах метилциклогексана при 77 К.



При концентрациях BF_2DBM порядка 5×10^{-6} М, в низкотемпературных спектрах флуоресценции наряду с мономерной наблюдается флуоресценция эксимерного типа. Доля эксимерной флуоресценции растет с концентрацией и зависит от длины волны возбуждения.

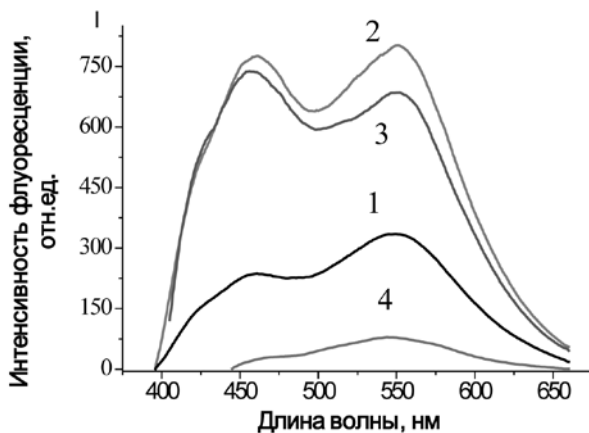


Рисунок 1. Зависимость спектра флуоресценции разбавленного раствора DBMBF_2 в МЦГ при 77 К от длины волны возбуждения: 1 – 340 нм, 2 – 370 нм, 3 – 390 нм, 4 – 410 нм.

На основе квантово-химических расчетов предложена модель структурной перестройки возбужденного димера в эксимер.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект 15-13-00163.

ОКИСЛЕНИЕ СТИРОЛА ДИОКСИДОМ ХЛОРА

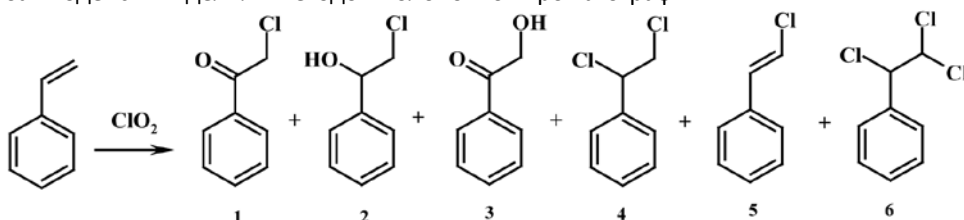
Логинова И.В., Чукичева И.Ю., Кучин А.В.

Институт химии Коми научного центра УрО РАН,
167982, Сыктывкар, Первомайская, 48, e-mail: loginova-iv@chemi.komisc.ru

Хлоркетоны и хлоргидрины имеют большое значение в синтетической органической химии, поскольку являются универсальными промежуточными соединениями для синтеза биологически активных веществ¹. Оксикетоны используют для синтеза лекарственных и душистых веществ, в качестве фунгицидов, протравителей древесины, стабилизаторов для белков и полигидроксисоединений, реагентов в аналитической химии и др.

В нашей работе представлены результаты взаимодействия стирола с диоксидом хлора при различных условиях.

Варьировали способ подачи ClO_2 , наличие растворителя и катализатора и мольное соотношение реагентов. Реакцию проводили до полной конверсии стирола, продукты взаимодействия делили методом колоночной хроматографии.



Показано, что при взаимодействии стирола с диоксидом хлора образуются продукты окисления и хлорирования (1-6). Использование водного раствора ClO_2 или барботирование ClO_2 через раствор стирола в ДМФА способствуют селективному образованию 2-хлор-1-фенилэтанона (2).

Литература

1. Ohkuma T., Tsutsumi N., Arai N., Noyori R., Murata K., *Org. Lett.*, 2007, **9**, 255.

ТРИПЛЕТ–ТРИПЛЕТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ d^0 -МЕТАЛЛОЦЕНОВ

Лукова Г.В.,^а Васильев В.П.,^а Милов А.А.,^б Иванов В.Л.,^в Смирнов В.А.,^а
Мельников М.Я.^в

^аИнститут проблем химической физики РАН,
142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1, e-mail: vpvasiliev@mail.ru

^бЮжный научный центр Российской академии наук,
344006, Ростов-на-Дону, проспект Чехова, 41

^вМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1-3

Триплетные состояния молекул играют ключевую роль в каталитических и других важнейших химических реакциях, при этом одними из наименее изученных являются триплетные металлоорганические интермедиаты. В настоящей работе обнаружено и исследовано триплет – триплетное ($T-T$) поглощение d^0 -металлоценовых комплексов RCr_2MCl_2 (Zr, Hf), являющихся прекурсорами катализаторов многих органических реакций. Методами импульсного фотолиза исследовано $T-T$ поглощение (в состоянии с переносом заряда с лиганда на металл) представительного d^0 -комплекса $rac-C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$, обладающего интенсивной люминесценцией в жидкой фазе. Так, в случае $rac-C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ для спектров $T-T$ поглощения при комнатной температуре наблюдается сольватохромизм (например, $\lambda_{max} \sim 540$ нм в метилциклогексане, ~ 545 нм в толуоле и ~ 550 нм в *трет*-бутилметиловом эфире). В ряде растворителей, например, в CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 происходит весьма быстрый фотолиз, по-видимому, с разрывом π -связи(ей) металлоценового остова $rac-C_6H_{10}(IndH_4)_2Zr<$, сильно затрудняющий исследование свойств триплетных состояний в этих условиях (аналогично в случае немостичных комплексов Cr_2MCl_2). Квантово-химическими методами обнаружены устойчивые триплетные состояния и определены электронно-структурные характеристики первых T_2 и T_1 -состояний представительных комплексов Cr_2MCl_2 (Zr, Hf).

Таким образом, на основе фотофизических экспериментов и квантово-химических расчетов (MP2, TDDFT) на примере представительных металлоценовых комплексов 4 группы RCr_2MCl_2 (Zr, Hf) доказано существование «чистых» триплетных состояний в металлоорганических комплексах ранних переходных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН, РФФИ, проект 15-03-08003. Исследование проведено в рамках работ НОЦ по химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ПЗЛМ

Лукова Г.В.,^а Милов А.А.,^б Васильев В.П.,^а Минкин В.И.^{б,в}

^аИнститут проблем химической физики РАН,
142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1

^бЮжный научный центр РАН, 344006, Ростов-на-Дону, Чехова, 41,
e-mail: gloukova@mail.ru

^вНаучно-исследовательский институт физической и органической химии
Южного федерального университета,
344090, Ростов-на-Дону, проспект Стачки, 194/2

Возбужденные состояния, образующиеся в результате переноса заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ), являются самыми редкими и наименее изученными. В настоящей работе на примере уникального высокоизлучательного d^0 -металлокомплекса *рац*- $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ выполнены исследования орбитальной природы низших электронно-возбужденных (в т.ч. высокоизлучательных) состояний комплексных каталитических прекурсоров подгруппы титана, впервые произведен расчет спектральных характеристик с четким отношением рассчитанных структур точкам минимума на соответствующих поверхностях ППЭ и полным соответствием экспериментальным данным.

Показано, что низкоэнергетические полосы в спектрах возбуждения и поглощения следует отнести к *переносу заряда с лигандов* [π - $C_6H_{10}(IndH_4)_2$ и 2 σ -Cl] *на металл* (Zr), а первую полосу – к электронному переходу с ВЗМО на НСМО и, соответственно, к переносу заряда преимущественно с лигандов π -типа [$C_6H_{10}(IndH_4)_2$] на металл. Расчеты во всех базисах также свидетельствуют о существовании триплетных уровней, низший из которых (T_1) лежит в пределах от 2.97 до 3.10 эВ (в зависимости от базиса расчета для газовой фазы) и полностью соответствует нашим люминесцентным данным для E_{00} (E_T): 3.11 эВ (в гексане) и 2.99 эВ (в хлорбензоле). Основные люминесцентные характеристики (квантовый выход и время жизни) *рац*- $C_6H_{10}(IndH_4)_2ZrCl_2$ в жидкой фазе изменяются уникальным образом – на два порядка величины в зависимости от природы молекул среды и, соответственно, связаны с триплетным состоянием ПЗЛМ. Продемонстрирована хорошая сходимость данных (вид спектров поглощения и возбуждения, энергии электронных переходов, силы гармонического осциллятора переходов и т. д.) квантово-химических и спектральных исследований, что является принципиальным результатом для развития фотоники координационных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН, РФФИ, проект 15-03-08003, и Южного федерального университета, внутренний грант 213.01-2014/005ВГ. Исследование проведено в рамках работ НОЦ по химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ: МЕТОДОЛОГИЯ ЛИППЕРТА-МАТАГА И DFT

Лукова Г.В.,^а Милов А.А.,^б Васильев В.П.,^а Минкин В.И.^{б,в}

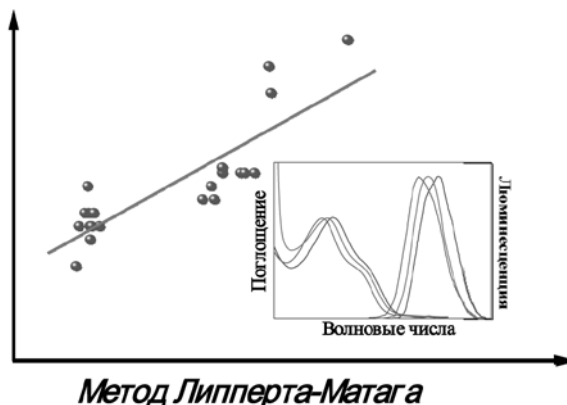
^аИнститут проблем химической физики РАН,

142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1, e-mail: gloukova@mail.ru

^бЮжный научный центр РАН, 344006, Ростов-на-Дону, проспект Чехова, 41

^вНаучно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, 344090, Ростов-на-Дону, проспект Стачки, 194/2

Определение электрического дипольного момента молекул в основном и возбужденных состояниях предоставляет экспериментальную и (или) теоретическую информацию о распределении электронной плотности молекулы в соответствующем состоянии (что важно, например, при создании новых материалов для нелинейной оптики), об особенностях взаимодействия соединения с молекулами среды и т.д. В настоящей работе нами проанализированы дипольные моменты представительного d^0 -металлоорганического комплекса в основном и триплетном состояниях и их разница при помощи упрощенной методологии Липперта-Матага (рис.) и расчетов методами теории функционала плотности (B3LYP/dgdzvp, B3LYP/3-21G*, B3LYP/6-31G**, B3LYP/6-311G**, B3LYP/SDD, B3LYP/сер-121g). Данные квантово-химических расчетов находятся в соответствии с фотофизическими экспериментами и детализируют их.



Настоящее комплексное систематическое экспериментально-теоретическое исследование проливает свет на сольватохроизм металлоорганических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН, РФФИ, проект 15-03-08003, и Южного федерального университета, внутренний грант 213.01-2014/005ВГ. Исследование проведено в рамках работ НОЦ по химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

СИНТЕЗ 2,2'-БИС-1,3,6,8-ТЕТРААЗАПИРЕНОВ

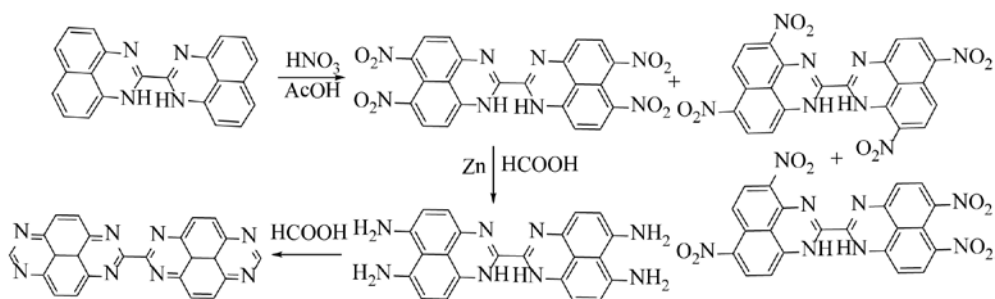
Магамадова М.Х.,^а Аксенов А.В.,^а Смирнов А.Н.,^а Абакаров Г.М.^б

^аСеверо-Кавказский федеральный университет,
Пушкина, 1а, Ставрополь, 355009, e-mail: radioanimation@rambler.ru

^бДагестанский государственный технический университет,
проспект Имама Шамиля, 70, Махачкала, 367015

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.

ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ ХИМИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ

Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Гасанова Х.М., Штанчаева М.Г., Юсупов А.М.

*Дагестанский государственный университет,
367000, Махачкала, Гаджиева, 43а, e-mail: ukhgmag@mail.ru*

Процессы гомогенного окисления простейших биосубстратов иллюстрируют множество примеров реализации критических явлений и самоорганизации.

В сообщении приведены подходы к анализу результатов по колебательным химическим реакциям, имеющим место в системах указанного типа. Алгоритм описания такого типа явлений, включает несколько подходов.

Первый подход включает в себя: дискретное преобразование Фурье с установлением на его основе типа динамики процесса; фликкер-шумовую спектроскопию с проведением параметризации временных рядов; реконструкцию динамики сложных систем по временным рядам с вычислением размерностей фазового пространства и аттрактора (по величине размерности аттрактора определяется какой режим реализуется в системе, а по значению размерности фазового пространства – число независимых переменных); определение энтропии Колмогорова – Синая и вычисление характеристических показателей Ляпунова.

Вторым важным компонентом такого типа исследований является обоснование и составление кинетических схем исследуемых химических процессов. Трактовка результатов по исследованию механизмов протекающих процессов в исследуемых системах проводится с позиций неравновесной термодинамики. В рамках этого подхода устанавливаются критерии и движущие силы эволюции неравновесных процессов.

Третье направление основано на исследовании математических моделей кинетики химических процессов, в которых реализуются критические явления. Это достигается на основе качественного анализа и численного интегрирования математических моделей, представленных в виде систем нелинейных дифференциальных уравнений.

Применимость этих подходов для описания химических осцилляций показана на конкретных примерах гомогенного окисления биосубстрата в присутствии окисгенированных комплексов переходных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09-03-96621 р_юг_а на базе Научно-образовательного центра ДГУ «Нелинейная химия» с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Аналитическая спектроскопия».

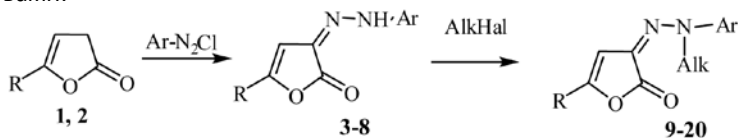
3-АРИЛГИДРАЗОНО-3Н-ФУРАН-2-ОНЫ В РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Майорова О.А., Максимов Е.А., Колышкина А.С., Егорова А.Ю.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, 83,
e-mail: Belousova011@yandex.ru

Соединения гетероциклических рядов, имеющих в структуре гидразонную функцию, давно привлекают внимание химиков-синтетиков. Такой интерес связан не только с их доступностью в синтетическом плане, но и химическими и биологическими свойствами, которыми они обладают. Наличие в молекулах ранее полученных 3-гидразонно-3Н-фуран-2-онов нескольких электронно-дефицитных атомов приводит к возможности образования различных гетероциклических соединений¹.

Ранее нами было изучено взаимодействие 3Н-фуран-2-онов с солями арилдiazония^{2,3,4}. Конфигурационные особенности были изучены на основании данных ИК, ЯМР, РСА. Показано, что 3-арилгидразонно-3Н-фуран-2-оны обладают сольватохромными свойствами.



R = Ph (1), Tol (2); Ar = *p*-NO₂-C₆H₄ R = Ph (3) Alk = C₃H₅ (9), PhCH₂ (15), Ar = *p*-NO₂-C₆H₄ R = Tol (4) Alk = C₃H₅ (10), PhCH₂ (16), Ar = *o*-OH-C₆H₄ R = Ph (5) Alk = C₃H₅ (11), PhCH₂ (17), Ar = *o*-OH-C₆H₄ R = Tol (6) Alk = C₃H₅ (12), PhCH₂ (18), Ar = Ph R = Ph (7) Alk = C₃H₅ (13), PhCH₂ (19), Ar = Ph R = Tol (8) Alk = C₃H₅ (14), PhCH₂ (20)

Реакция алкилирования соединений **3-8** галогеналканами осуществляется при нагревании в безводном ацетоне. Проведено сравнительное изучение электронных спектров 3-арилгидразонно-3Н-фуран-2-онов (**3-8**) и продуктов их алкилирования **9-20**. В электронных спектрах поглощения соединений **9-20** в полярных растворителях наблюдается смещение основной полосы поглощения в область коротких волн, что обусловлено нарушением сопряжения, связанного со стерическими факторами, приводит к изменению спектров поглощения.

Литература

1. Майорова О.А., Егорова А.Ю. *Журн. орг. химии*. 2013, **49**, 1363.
2. Гавкус Д.Н., Майорова О.А., Борисов М.Ю., Егорова А.Ю. *Журн. орг. химии*. 2012, **48**, 1329.
3. Mayorova O.A., Yegorova A.Yu. *Magnetic Resonance in Chemistry*. 2015, **53**, 853.
4. Майорова О.А., Гринёв В.С., Егорова А.Ю. *Журн. структ. химии*. 2015, **56**, 853

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 15-13-10007.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ БИС(18-КРАУН-6)АЗОБЕНЗОЛА

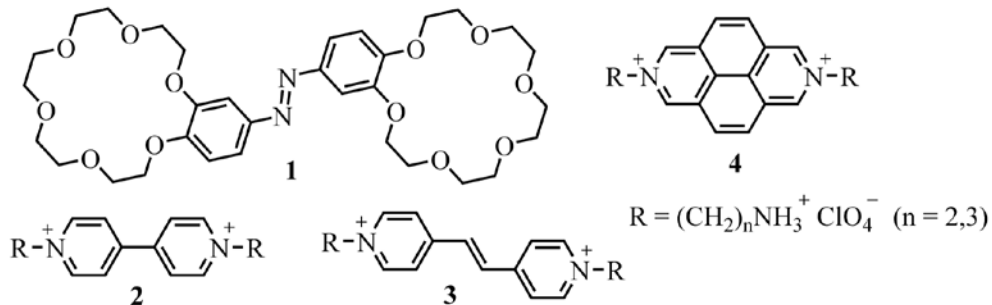
**Мартыанов Т.П.,^{а,б} Ушаков Е.Н.,^{а,б} Ведерников А.И.,^б Ефремова А.А.,^б Алфимов М.В.,^б
Громов С.П.^б**

^аИнститут проблем химической физики РАН,
142432, Черноголовка, проспект Семенова, 1, e-mail: martyanov89@ya.ru

^бЦентр фотохимии РАН, 119421, Москва, Новаторов, 7а

Ранее мы сообщали о синтезе донорно-акцепторных комплексов бис(18-краун-6) стильбена с рядом бисаммонийных производных гетероциклических соединений.^{1,2} Благодаря дитопной координации «катион аммония–макроцикл» эти комплексы обладают высокой устойчивостью в растворе и могут быть использованы в качестве удобной модельной системы для изучения сверхбыстрых реакций переноса электрона.³ Показана возможность их применения для флуоресцентного детектирования катионов металлов.²

Чтобы оценить влияние природы донорного компонента на свойства супрамолекулярных комплексов, мы синтезировали бис(18-краун-6)азобензол **1**, являющийся более слабым электронодонором, чем аналогичный стильбен. Строение, термодинамическая устойчивость, спектральные и фотохимические свойства комплексов азобензола **1** с бисаммонийными соединениями **2–4** были изучены с помощью различных методов, включая квантово-химическое моделирование.



Литература

1. Ushakov E.N., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Malysheva E.V., Botsmanova A.A., Alfimov M.V., Eliasson B., Edlund U.G., Whitesell J.K., Fox M.A. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 2020.
2. Vedernikov A.I., Ushakov E.N., Efremova A.A., Kuz'mina L.G., Moiseeva A.A., Lobova N.A., Churakov A.V., Strelenko Y.A., Alfimov M.V., Howard J.A.K., Gromov S.P. *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 6768.
3. Ushakov E.N., Nadtochenko V.A., Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Alfimov M.V., Gostev F.E., Petrukhin A.N., Sarkisov O.M. *Chem. Phys.*, 2004, **298**, 251.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 14-13-00076, и РАН.

ТЕРМОДИНАМИКА АССОЦИИИ В РАСТВОРАХ ПЕКТИНОВ С НЕКОТОРЫМИ МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ

**Минзанова С.Т.,^а Штырлин В.Г.,^б Крутиков А.А.,^б Гилязетдинов Э.М.,^б Миронов В.Ф.,^а
Миронова Л.Г.,^а Милюков В.А.^а**

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН,
420088, Казань, Арбузова, 8, e-mail: minzanova@iopc.ru

^бХимический институт им. А.М. Бутлерова
Казанского федерального университета, 420008, Казань, Кремлевская, 18

На базе авторской программы STALABS¹ создана и протестирована новая компьютерная программа STALABSM, позволяющая рассчитывать параметры равновесий в растворах полиэлектролитов по данным различных физико-химических методов и предусматривающая использование трехпараметрического уравнения Högfeltd'a, которое передает зависимость общей константы протонирования K от степени диссоциации полиэлектролита α в следующем виде:²

$$\lg K = \alpha^2 \lg K_1 + (1 - \alpha)^2 \lg K_0 + 2\alpha(1 - \alpha) \lg K_m,$$

где $\alpha = [L]/([HL] + [L])$, $[HL]$ и $[L]$ – соответственно равновесные концентрации протонированной и депротонированной форм полиэлектролита, K_1 и K_0 – константы ассоциации протона с электролитом при $\alpha \rightarrow 1$ и $\alpha \rightarrow 0$ соответственно, а K_m – промежуточное значение константы равновесия, учитывающее нелинейность зависимости $\lg K$ от α . В данной работе путем адаптирования к программе STALABS уравнение аналогичного типа впервые распространено на равновесия ассоциации ионов металлов с полиэлектролитами. В результате обработки данных рН-метрического титрования полигалактуроната натрия (ПГNa) и двойных систем ПГNa – металл(II) {Co(II), Ni(II), Zn(II)} на фоне 0.05 и 0.10 М NaNO₃ (25.0 °C) с использованием автоматического титратора 907 Titrando (Metrohm) достигнуты более адекватные по сравнению с имеющимися в литературе описания равновесий протонирования полиэлектролита и ассоциации с ним ионов металлов. Проанализирована зависимость полученных констант ассоциации от природы металлов и показана применимость разработанного подхода для описания равновесий ассоциации в тройных системах с полиэлектролитом и ионами металлов.

Литература

1. Krutikov A.A., Shtyrlin V.G., Spiridonov A.O., Serov N.Yu., Il'yin A.N., Gilyazetdinov E.M., Bukharov M.S. *Journal of Physics: Conference Series*, 2012, **394**, 012031.
2. Högfeltd E., Miyajima T., Marinsky J.A., et al. *Acta Chem. Scand.*, 1989, **43**, 496.

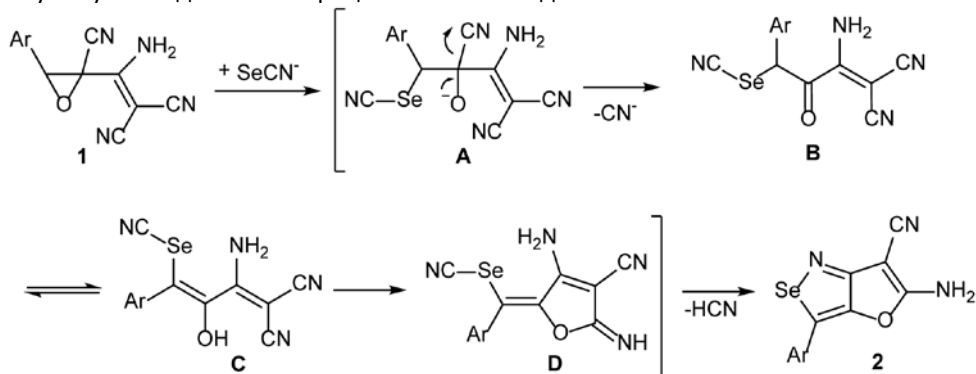
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 13-03-00046.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИРАНОВ В ФУРО[3,2-с]ИЗОСЕЛЕНАЗОЛЫ

Михайлов Д.Л., Ершов О.В., Бардасов И.Н., Алексеева А.Ю.

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова
428015, Чебоксары, Московский проспект, 15, e-mail: oleg.ershov@mail.ru

Селенорганические соединения, в частности изоселеназолы, являются важными субстратами в современной органической химии. Например, их соли интересны как магнитные проводящие и сверхпроводящие материалы¹, эбселен и его аналоги применяются в медицине. Поэтому поиск способов получения новых производных изоселеназолов является актуальной задачей. Нами предложен оригинальный метод синтеза 5-аминофуоро[3,2-с]изоселеназол-6-карбонитрилов **2** на основе оксирана или деновых производных димера малонитрила **1**². Стоит отметить, что в литературе отсутствуют сведения о гетероциклическом соединении с таким типом сочленения.



Структура фуоро[3,2-с]изоселеназолов доказана рентгеноструктурным анализом и комплексом физико-химических исследований. Процесс начинается с раскрытия оксиранового цикла, что в дальнейшем приводит к тандемному формированию фуранового и изоселеназольного циклов.

Литература

1. Bagryanskaya I.Yu., Gatilov Y.V., Gritsan N.P., Ikorskii V.N., Irtogova I.G., Lonchakov A.V., Lork E., Mews R., Ovcharenko V.I., Semenov N.A., Vasilieva N.V., Zibarev A.V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4751.
2. Golubev R.V., Belikov M.Yu., Bardasov I.N., Ershov O.V., Nasakin O.E. *Russ. J. Org. Chem.* 2010, **46**, 1883.

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России, 872.

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМОРФОВ N-[4-(4-БРОМФЕНОКСИ)ФЕНИЛ-2,4,6-ТРИНИТРОАНИЛИНА

Михалёв О.В.,^а Федянин И.В.,^б Милаева Е.Р.^а

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Ленинские горы, 1-3, e-mail: mov@med.chem.msu.ru

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, 119991, Вавилова, 28

Исследование явления полиморфизма имеет фундаментальное значение для понимания общих принципов строения органических соединений. Склонностью к полиморфизму обладают, в частности, органические соединения с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ). Так оказалось, что соединение **1**, относящееся к типу мостиковых структур пикрильного ряда с ВПЗ или автокомплексам, может быть выделено в зависимости от условий кристаллизации (растворитель, температура) в виде трёх различно окрашенных полиморфных форм: **красной**, триклинной, *P*-1; **желтой**, моноклинной, *C* 2₁/с и **оранжевой**, моноклинной, *C* 2₁/с, которые были охарактеризованы с помощью ЯМР, ИК-спектроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализа.

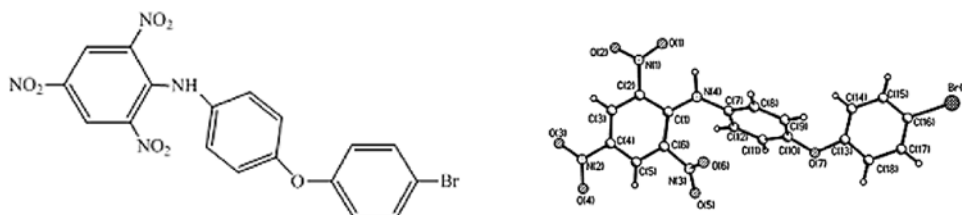


Рисунок 1. Строение N-[4-(4-бромфенокси)фенил-2,4,6-тринитроанилина (**1**) по данным РСА.

Методом РСА показано, что молекула **1** имеет во всех формах близкую конформацию, а разная окраска обусловлена различиями в организации межмолекулярных взаимодействий, в частности, водородных и донорно-акцепторных связей при упаковке молекул в элементарной ячейке.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 14-03-00611, 15-03-03057.

ЖИДКОФАЗНОЕ АЭРОБНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КУМОЛА В ПРИСУТСТВИИ N- ФЕНИЛИМИД-ЭНДО-2,3-ДИХЛОРБИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТ-5-ЕН-2,3 ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Нагиев Я.М., Зейналов Э.Б., Зейналов С.Б., Будагова Р.Н.

Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М. Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана, Азербайджан, 1143, Баку, проспект Г. Джавида, 113, e-mail: rahila.budagova@mail.ru

Жидкофазное аэробное каталитическое окисление алкилароматических углеводов - один из наиболее перспективных путей синтеза их кислородсодержащих производных. Дальнейшее развитие и разработки в этой области продолжаются и оксигенаты являются важными прекурсорами, промежуточными и конечными продуктами химической промышленности и реализуются в действующих процессах¹⁻³.

Процесс окисления кумола с целью получения фенола и ацетона был разработан ещё в прошлом столетии и рассматривается как «архаический» процесс, который, естественно, не отвечает современным требованиям.

В рамках этой проблемы мы сообщаем о применении нового потенциальной каталитической системы, содержащей N- фенилимид-эндо-2,3-дихлорбицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3 дикарбонической кислоты в реакции аэробного окисления кумола. Реакция проводилась в токе воздуха течение 5 часов, при 373K и добавках катализатора 1 мас.%. Анализ продуктов окисления проводился с помощью масс-спектрологии. Превращение кумола при указанных условиях реакции составило 35%, главными продуктами окисления являлись фенол (8,94%), ацетофенон (7,54%) и фенилэтанол (4,18%). Таким образом, последовательность образования продуктов реакции при окислении кумола (RH) можно представить в следующем виде: $RH \rightarrow ROOH \rightarrow \text{ацетофенон} \rightarrow \text{фенилэтанол} \rightarrow \text{фенол}$.

Полученные результаты дают определённое основание для использования имидных катализаторов такого типа для процессов малотоннажной химии. Использованный катализатор может быть рекомендован качестве эффективного компонента каталитической системы для окисления алкилароматических углеводов.

Литература

1. Yamaguchi K, Mizuno N. Heterogeneously catalyzed liquid-phase oxidation of alkanes and alcohols with molecular oxygen. *New Journal of Chemistry*, 2002; 26(8): 972-74
2. Carter MI. Catalytic air oxidation of ambient temperature hydrocarbons. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003; 200: 191-203
3. Hermans I., Spier E., Neuenschwander U. et al. Selective Oxidation Catalysis: Opportunities and Challenges. *Topics in Catalysis*, 2009; 52(9): 1162-74

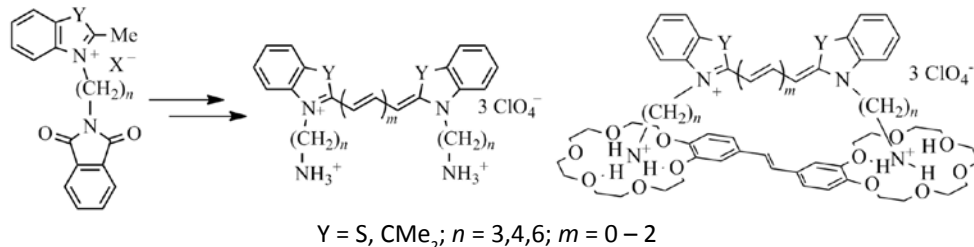
СИНТЕЗ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ И САМОСБОРКА ФОТОАКТИВНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

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

Центр фотохимии РАН, 119421, Москва, Новаторов 7А-1, e-mail: 2post@inbox.ru

Комплексы макроциклических соединений с органическими молекулами типа «гость-хозяин», в которых молекула-гость имеет хромофорный фрагмент, представляют особый интерес для супрамолекулярной фотохимии.

Нами был разработан синтез новых симметричных моно-, три- и пентаметиновых цианиновых красителей ряда бензотиазола и 3H-индолина, содержащих аммонийно-алкильные группы различной длины.¹



Наличие первичных аммонийных групп, способных участвовать в образовании водородных связей, создает возможности для самосборки таких красителей в супрамолекулярные комплексы.

Было исследовано комплексообразование полученных красителей с бис-(18-краун-6)стильбеном. 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.

Литература

1. Gromov S.P., Fomina M.V., Nikiforov A.S., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Howard J.A.K. *Tetrahedron*, 2013, **69**, 5898.
2. Fomina M.V., Nikiforov A.S., Vedernikov A.I., Kurchavov N.A., Gromov S.P. *Mendeleev. Commun.*, 2014, **24**, 295.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, 14-13-00076, и РФФИ, 15-03-01883.

ЯМР В СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Панюшкин В.Т., Волынкин В.А., Шарапов К.С.

*Кубанский государственный университет,
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: panyuskin@chem.kubsu.ru*

Показано, как, используя спектры ЯМР, можно получить информацию о молекулярной структуре координационных соединений, что особенно важно в решении задач молекулярной динамики молекулы, и включает несколько этапов:

1. Отнесение хим. сдвигов всех резонансных сигналов в спектрах ЯМР так как частичное отнесение не обеспечивает полного решения динамической задачи
2. установление структуры, требующей для своего решения определения многих спектральных параметров (ЯМ релаксация, межъядерное расстояние и др.)
3. решение обменных задач, связанных с успешным выполнением п. 1,2.

Рассмотрено применение методов селективного ЯМР, особое внимание уделено методам многомерного ЯМР и реконструкции спектров¹.

Изучен подход², основанный на использовании квантовомеханического метода матрицы спиновой плотности для описания формы линии спектра ЯМР спиновой системы, участвующей в реакции комплексообразования с парамагнитным ионом. Использование данного метода дает возможность исследовать ранее не изученные реакции комплексообразования с быстрым обменом.

Литература

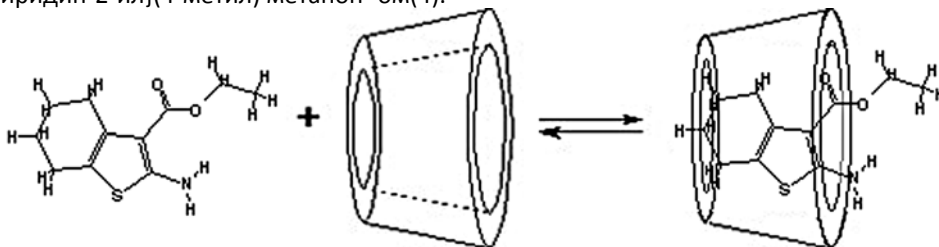
1. Бородин Г.С., Черныш Ю.Е., Волынкин В.А., Панюшкин В.Т. *Химическая физика*, 2015, **34**, 6.
2. Panyushkin V.T., Khachatryan A.S. *Polyhedron*, 1998, **17**, 3053.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА С ПРОИЗВОДНЫМИ ТИЕНОПИРИДИНОВ.

Панюшкин В.Т., Доценко В.В., Бирюлина Е.В., Волынкин В.А., Шарапов К.С.

Кубанский государственный университет,
350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail:panyuskin@chem.kubsu.ru

В настоящее время повышенный интерес к химии соединений включения обуславливается в значительной степени возможностью легкой модификации физических и химических свойств соединения «гостя». Нами было изучено комплексообразование β -циклодекстрина с производными циклодекстрина: 3-амино-4,6-диметил-N-(4-метилфенил)тиено[2,3-b]пиридин-2-карбоксамидом (1), 3-амино-N-бензил-5-хлоро-4,6-диметилтиено[2,3-b]пиридин-2-карбоксамидом(2), {3-амино-4-[(2S)-2,3-дигидрофуран-2-ил]-6-фенилтиено [2,3-b]пиридин-2-ил}{4-нитрофенил}метанолом(3) и {3-амино-4-[(2S)-2,3-дигидрофуран-2-ил]-6-фенилтиено[2,3-b]пиридин-2-ил}{4-метил метанол- ом(4)}.

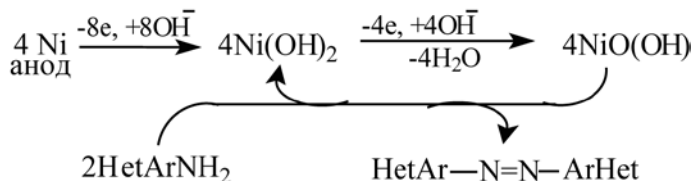


Поскольку методика синтеза и условия получения существенно влияют на стехиометрию и возможность образования соединений включения, для каждого из указанных лигандов были опробованы разные методики получения комплексных соединений, включая синтез в смешанной водно-ацетонной среде, в ДМФА, а также механохимический синтез. Наиболее оптимальной для получения соединений включения (1-4) является синтез из смешанной водно-ацетонной среды. Соединения включения, полученные в среде ДМФА, содержат в составе растворитель, который не удаляется при выделении и последующей сушке комплексов. Механохимический метод не дал результатов в случае лигандов 1,3,и 4.

Полученные комплексные соединения выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Петросян В.А., Лялин Б.В., Сигачева В.Л., Кокорекин В.А.

Разработка новых экологически безопасных путей получения практически полезных веществ – область исследований, вызывающая значительный интерес. Наше внимание привлекла новая возможность трансформации аминокетаренов в азокетарены, которые нашли применение от реагентов в органическом синтезе и красителей до фармакологических средств и энергоёмких соединений. Азокетарены обычно получают окислением аминокетаренов под действием солей тяжёлых металлов (Mg, Pb, Hg). Однако такие процессы экологически неприемлемы и несомненный интерес представляли методы электрохимии, использующие анод как "green oxidizing agent". Нами впервые показана (Рис. 1) возможность получения с выходом до 80% азокетаренов фуразанового^{1,2} и пиразольного³ рядов при электрокаталитическом окислении аминокетаренов на NiO(OH) аноде.



Этот метод был классифицирован⁴ как гетерогенный электрокатализ с NiO(OH), как окислителем катализатором, образующемся на Ni аноде и регенерируемым по ходу электролиза. Это экологически безопасный, простой в реализации и легко масштабируемый процесс, протекающий в водной среде, и потому весьма привлекательный с позиций зеленой химии.

1. Лялин Б.В., Петросян В.А. III Всероссийская научная конференция «Успехи синтеза и комплексобразования». Москва, 2014, **1**, 28.
2. Sheremetev A.B., Lyalin B.V., Kozeev A.M., at all. *RSC Advances*, 2015, **5**, 37617.
3. Lyalin B.V., Sigacheva V.L., Kokorekin V.A., Petrosyan V.A. *Mendeleev Commun.* 2015, **25**, 479
4. Лялин Б.В., Петросян В.А. *Электрохимия*, 2010, **46**, 1283-1298.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00173а.

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ 4-МЕТИЛЕН-2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛЦИКЛОГЕКСАДИЕН-2,5-ОНОВ

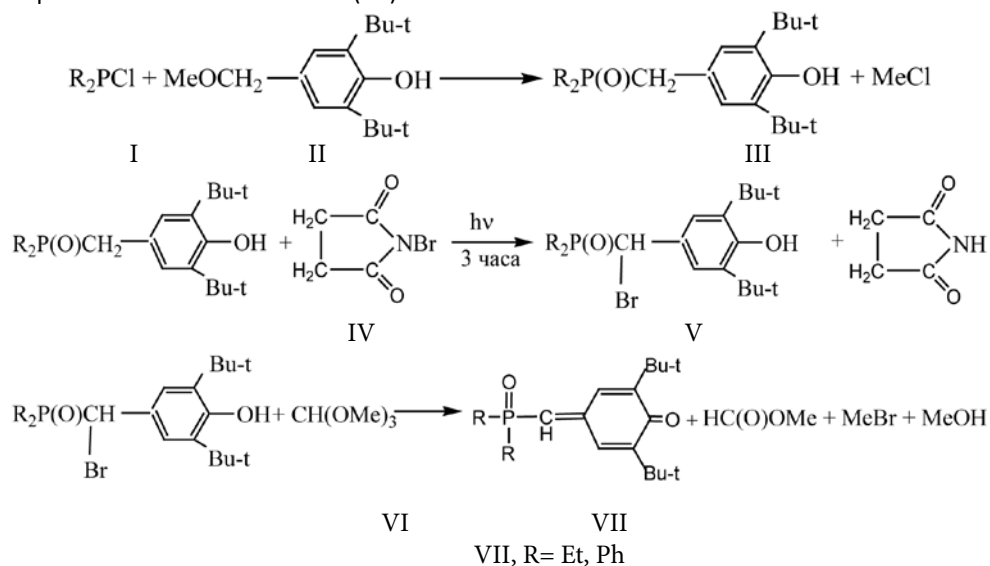
Писцова А.Л., Шамсутдинова Л.П., Исмагилов Р.К., Газизов М.Б.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, К.Маркса, 68, e-mail: larisasham@mail.ru

Основным способом синтеза фосфорилированных 4-метилен-2,6-ди-*трет*-бутилциклогексодиен-2,5-онов является окисление соответствующих фосфорилированных пространственно-затрудненных фенолов одноэлектронными окислителями¹.

Нами разработан новый метод получения 4-диэтил-(дифенил)фосфинилметилен-2,6-ди-*трет*-бутилциклогексодиен-2,5-онов.

Вторичные хлорфосфины (I) при нагревании (100-110°C) с эквимолярным количеством промышленно доступного метил-4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензинового эфира (II) дают соответствующие фосфорилированные пространственно-затрудненные фенолы (III). Образующиеся при бромировании фосфорилированных пространственно-затрудненных фенолов бромсукцинимидом (IV) (4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)бромметандиэтил(дифенил)фосфиноксиды (V) подвергались дегидробромированию под действием триметилортоформиата (VI). Выхода фосфорилированных метиленхинонов (VII) составляют около 60%.



Литература

1. Исмагилов Р.К., Москва В.В., Архипов В.П., Иванцов А.Е., Копылова Л.Ю. *Журнал общей химии*, 1991, **61**, 387-391.

РЕАКЦИЯ ХЛОРИДА (4-ГИДРОКСИ-3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНИЛ)ХЛОРМЕТАНДИФЕНИЛХЛОРФОСФОНΙΑ С ТРИМЕТИЛОРТОФОРМИАТОМ

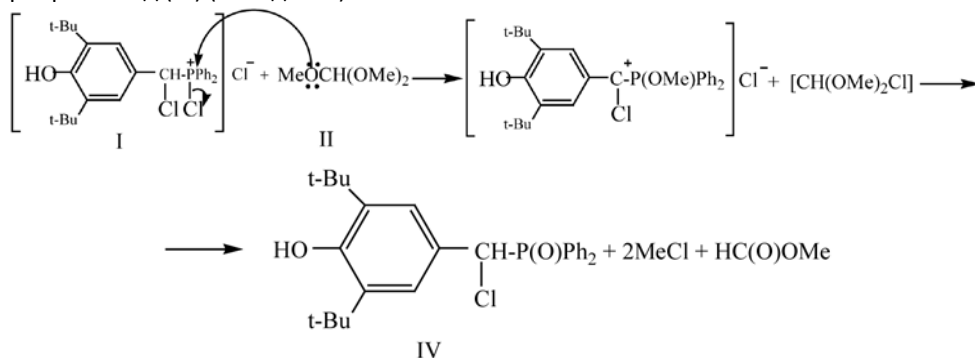
Писцова А.Л., Шамсутдинова Л.П., Исмагилов Р.К., Газизов М.Б.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, Карла Маркса, 68, e-mail: larisasham@mail.ru*

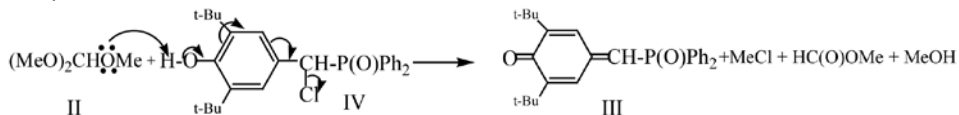
Нами найдено, что реакция хлорида (4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)хлорметандифенилхлорфосфония (I) – аддукта дифенилхлорфосфина и 4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилбензилиденхлорида¹ с избытком триметилортоформиата (II) приводит при 100-110°C к образованию 4-дифенилфосфинилметилена-2,6-ди-трет-бутилциклогексадиен-2,5-она (III) с выходом 70-75%.

Установлено, что реакция протекает в две стадии.

Продуктом кратковременного (30 мин) нагревания эквимольных количеств соединения (I) и (II) является (4-гидрокси-3,5-ди-трет-бутилфенил)хлорметандифенилфосфиноксид (IV) (выход 82%).



Нагревание фосфиноксида (IV) с большим избытком ортоэфира (II) при 110-120°C в течение 3 ч приводит к образованию фосфорилированного метиленихинона (III) (выход 84%).



Литература

1. Газизов М.Б., Исмагилов Р.К., Шамсутдинова Л.П., Каримова Р.Ф., Мусин Р.З., Никитина К.А., Башкирцев А.А., Сияшин О.Г. *Журнал общей химии*, 2012, **82**, 1553.

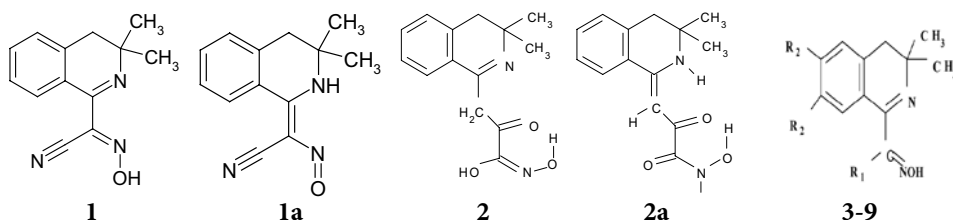
ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ПОЛОЖЕНИИ 1 НА СТРОЕНИЕ ОКСИМНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 3,3-ДИМЕТИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНА

Полякова Е.И.,^а Давыдов В.В.,^а Рябов М.А.,^а Полякова И.Н.,^б Сергиенко В.С.^б

^аРоссийский университет дружбы народов, 117198, Москва, Миклухо-Маклая, 6,
e-mail: alania1980@mail.ru

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Методами РСА и квантово-химически (DFT) установлено строение 3,4-дигидроизохинолинов **1** и **2**.



Ранее было показано, что соединения **3-9** ($R_1 = \text{H}$ (**3**), Ph (**4**), C(O)CH_3 (**5**), $\text{C(O)OC}_2\text{H}_5$ (**6,7**), C(O)NH_2 (**8**), 3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолил-1 (**9**); $R_2 = \text{H}$ (**3-5**, **8**, **9**), OCH_3 (**7**)) независимо от природы R_1 существуют в форме оксимного изомера. Найдено, что соединение **1**, в отличие от **3-9**, кристаллизуется в форме *E*-цис и *Z*-цис конформеров изомера **1a**. Указанные изменения обусловлены присутствием группы $-\text{C}-\text{N}$, которая увеличивает подвижность водорода OH группы, в результате чего катион водорода переходит от атома O к циклическому атому азота. Геометрические характеристики обеих независимых молекул соответствуют цвиттер-ионному строению с положительным зарядом, локализованным на циклическом атоме N , и отрицательным – делокализованным в группе $\text{O}-\text{N}-\text{C}$. Молекулы разной конформации объединены в димеры H -связью $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$.

Соединение **2** кристаллизуется в форме гидроксатового изомера **2a**. Гидроизохинолиновый фрагмент молекулы находится в енаминной форме. Гидроксильная группа в молекуле находится в *s* – *цис* - положении относительно связи $\text{C}-\text{N}$. Молекулы стабилизированы внутримолекулярными водородными связями $\text{NH}\cdots\text{O}$.

Результаты квантово – химического расчета изомерных форм **1** и **2** согласуются с данными РСА.

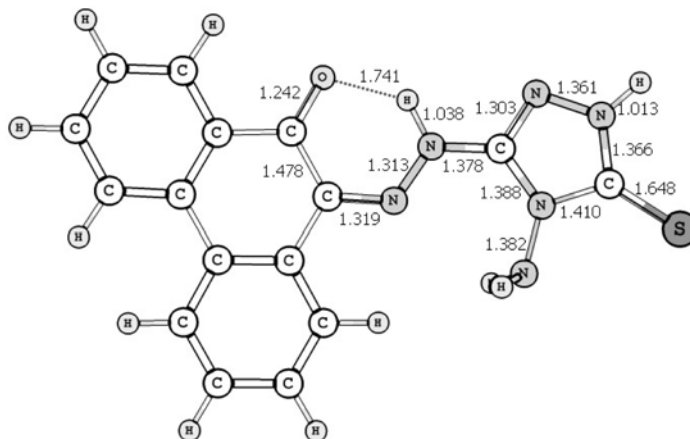
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ (Z)-10-(2-(4-АМИНО-5-ТИОКСО-4,5-ДИГИДРО-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)ГИДРАЗОНО-9-ФЕНАНТРОНА (HL)

Полянская Н.А.,^а Рябов М.А.,^а Страшнов П.В.,^б Линко Р.В.,^а Давыдов В.В.^а

^а*Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, Миклухо-Маклая, 6,
e-mail: lvitsa534@mail.ru*

^б*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН,
Москва, Вавилова, 28*

Методом DFT/B3LYP/def2-SV(P) выполнено изучение молекулярного строения соединения HL. Найдено, что молекула HL устойчива в виде гидразонного, тионного изомера (табл 1.).



КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ СОЕДИНЕНИЯ (Z)-10-(2-(4-АМИНО-5-ТИОКСО-4,5-ДИГИДРО-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)ГИДРАЗОНО-9-ФЕНАНТРОНА (HL)

Полянская Н.А.,^а Рябов М.А.,^а Страшнов П.В.,^б Линко Р.В.,^а Давыдов В.В.^а

^аРоссийский университет дружбы народов, 117198, Москва, Миклухо-Маклая, 6,
e-mail: lvitsa534@mail.ru

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119991, Москва, Вавилова, 28

Электронные спектры поглощения (ЭСП) соединения HL в растворах ДМСО ($c = 10^{-5}$ М) характеризуются наличием длинноволновой полосы (ДП) в области 485 нм, которая гипсохромно сдвигается во времени, достигая через 2-3 суток значения 468 нм. Рассчитанные методом TDDFT/B3LYP/def2-SV(P) в газовой фазе значения длин волн ДП для тионного и тиольного таутомеров HL равны соответственно 582 и 455 нм. Однако учет в ходе расчета растворителя (ДМСО) существенно изменил рассчитанные величины ДП до значений 500 и 450 нм соответственно. Причина столь сильного изменения положения ДП в ЭСП при наличии растворителя состоит в том, что ВЗМО тионной формы локализована на атоме серы, а в случае тиольной формы ВЗМО делокализована по всей молекуле (схема 1 а, б).

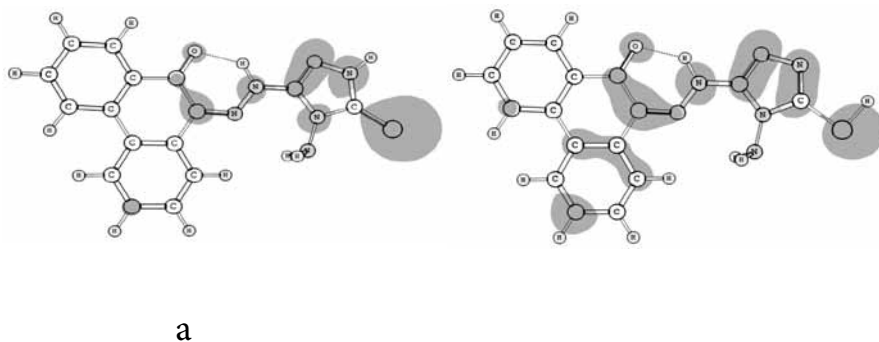


Схема 1. Структура ВЗМО в тионной (а) и тиольной (б) форме.

Учет растворителя повышает энергию ВЗМО в тионной форме в большей степени, чем в тиольной форме, предопределяя значительный сдвиг ДП тионной формы (с 582 до 500 нм) при учете растворителя. Рассчитанные с учетом растворителя значения длин волн для тионного и тиольного таутомеров, позволяют объяснить наблюдаемый экспериментально в разбавленных растворах ДМСО сдвиг ДП ЭСП во времени смещением таутомерного равновесия от тионной к тиольной форме.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Пронин Е.В., Кизим Н.Ф.

*Новомосковский институт Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева, 301665, Новомосковск, Дружбы, 8, e-mail: epronin@list.ru*

Электрические поля, оказывающие влияние на протекание экстракционных процессов, можно условно разделить на внутренние, и внешние.

Внутреннее электрическое поле обусловлено наличием межфазной границы и соответственно межфазного потенциала.

На основе модельных представлений и литературных данных, показано, что изменение заряда межфазной области приводит к изменению скорости экстракции, сопровождающейся медленной межфазной реакцией.

Введение анионных ПАВ ускоряют межфазные реакции извлечения катионов, однако, их конкурирующая адсорбция с молекулами экстрагента может приводить к появлению экстремальных точек на зависимости скорости экстракции от концентрации вводимого анионного ПАВ. При совместном протекании межфазной и объемной реакций образования экстрагируемого комплекса, изменение межфазного потенциала изменяет вклад каждого процесса в суммарный поток. Проведен анализ влияния межфазного потенциала на многостадийные обратимые межфазные реакции с образованием промежуточного заряженного комплекса. Показано, что влияние межфазного потенциала определяется константами равновесия и скорости реакции.

На примере экстракции редкоземельных элементов (Ce(III), Pr(III), Nd(III), Eu(III), Ho(III)), Fe(III) и азотной кислоты растворами Д2ЭГФК и ТБФ в органических растворителях (толуол, гексан, октан, декан и их смеси с алифатическими н-спиртами) изучено влияние внешнего электрического поля на массообменные процессы и динамический коэффициент разделения. Показано, что внешнее электрическое поле позволяет контролировать дисперсный состав систем и гидродинамические условия проведения экстракции. Установлено развитие межфазной и объемной конвекции в присутствии внешнего электрического поля. Показано изменение скорости реакции при экстракции Fe(III) растворами Д2ЭГФК во внешнем электрическом поле.

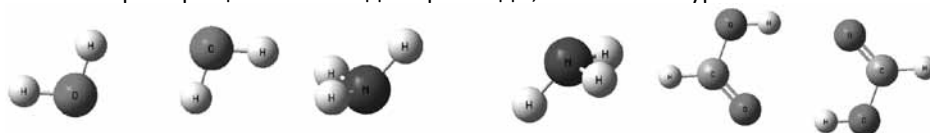
Высказано предположение, что изменение скорости связано с изменением состава межфазной области при протекании электрического тока. Проведено сравнение теоретически полученной и экспериментально наблюдаемой скорости экстракции.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПРОТОННОГО ОБМЕНА В ДИМЕРАХ ВОДЫ, АММИАКА И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

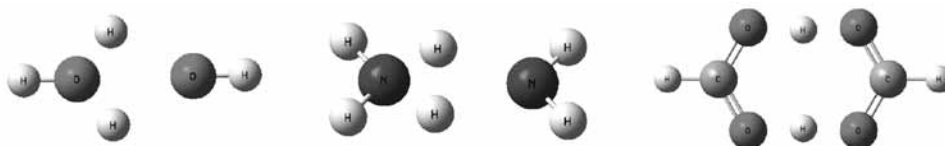
Пустолайкина И.А., Вознюк С.С., Кутжанова К.Ж., Курманова А.Ф.

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, 100028, Караганда, Университетская, 28, e-mail: irinamoroza@mail.ru

Системы с водородными связями и реакции переноса протона между гетероатомами играют важную роль в химии и биологии, поэтому для их изучения широко применяются как экспериментальные, так и теоретические методы. Целью настоящего исследования было квантово-химическое изучение механизма реакции протонного обмена на примере циклических димеров воды, аммиака и муравьиной кислоты:



Квантово-химические расчеты были выполнены полуэмпирическим методом AM1 с помощью программы Gaussian-2009 с полной оптимизацией всех геометрических параметров. Для поиска переходного состояния был использован метод QST2:



Для расчетов спусков по координате реакции из переходного состояния в сторону реагентов и продуктов реакции была применена процедура IRC.

Отмечено ассиметричное строение переходных состояний в случае димеров воды и аммиака, и симметричное - для димера муравьиной кислоты. Показано сокращение длины водородного мостика в ходе переноса протона от одного гетероатома к другому: от 2,45 Å до 2,08 Å для димера воды, от 3,44 Å до 2,34 Å для димера аммиака, от 3,06 Å до 2,4 Å для димера муравьиной кислоты. Оценена энергия активации рассматриваемых реакций протонного обмена, которая составила соответственно: 419,66 кДж/моль для димера воды, 342,56 кДж/моль для димера аммиака и 154,28 кДж/моль для димера муравьиной кислоты. Завышенное значение активационного барьера может быть объяснено особенностями примененного полуэмпирического метода расчета AM1.

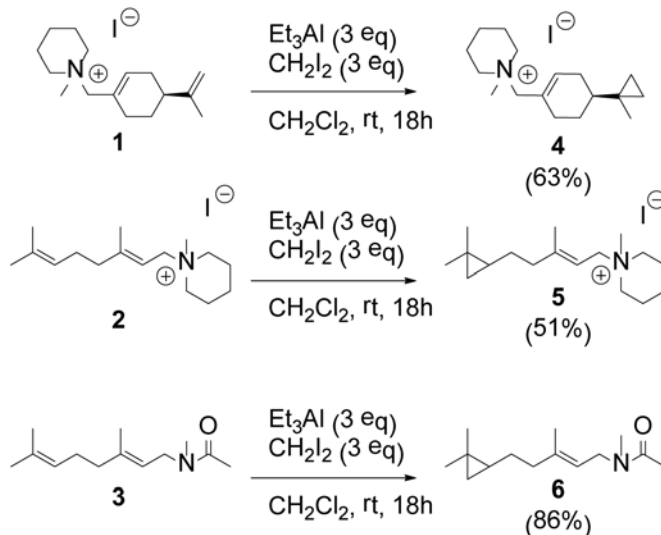
ЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЕ АММОНИЙНЫХ И АЦЕТАМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2,ω-ДИЕНИЛАМИНОВ

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

Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075, Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: yaroslavova1985@gmail.com

Циклопропановые мотивы находят отражение в широком наборе соединений природного происхождения. Начиная с простых соединений, таких как 1-аминоциклопропановая кислота, являющегося биосинтетическим прекурсором растительного гормона этилена и заканчивая полициклопропановым ингибитором белков, переносащего холестерин. Ранее, мы обнаружили, что карбеноиды алюминия реагируют с пропаргиламинами, давая циклопропаны.¹ В продолжении этих исследований планировалось изучить реакции карбеноидов алюминия с функционально-замещенными алкенами.

Нами установлено, что при взаимодействии аммонийных солей **1**, **2** и ацетамидного производного **3**, содержащего 2,ω-диенильный фрагмент, с 3 эквивалентами CH_2I_2 и Et_3Al в среде дихлорметана происходит селективное циклопропанирование дистальной двойной связи с образованием за 18 часов циклопропилпроизводных соединений **4**, **5**, **6** с хорошим выходом.



Литература

1. Рамазанов И.Р., Ярославова А.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М., Нефедов О.М. *Изв. АН. Сер. Хим.*, 2010, **8**, 1623.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00935, и ОХНМ, программа 1.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕЗОГЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III)

Романова К.А., Галяметдинов Ю.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, Карла Маркса, 68, e-mail: ksenuya@mail.ru*

Жидкокристаллические комплексы лантаноидов(III) обладают повышенной эффективностью люминесценции и способны ориентироваться внешними электрическими и магнитными полями. Квантово-химическое моделирование данных соединений позволяет направленно варьировать их свойства и предсказывать соединения с улучшенными характеристиками. Оптимизация геометрии мезогенных комплексов Ln(III) проводилась с использованием метода DFT и функционала PBE. Моделирование оптических свойств включало расчет УФ-спектров комплексов с использованием методики Sparkle и энергий возбужденных состояний методами CIS и TDDFT, на основании которых была произведена оценка теоретического квантового выхода комплексов. Рассчитанные ИК и ЯМР-спектры, а также величины возбужденных состояний, были подтверждены в эксперименте. Прогнозирование жидкокристаллических свойств комплексов было основано на величине анизотропии геометрии молекул, которая для исследованных соединений варьируется в интервале от 2 до 3,5.

Квантово-химические расчеты были проведены с использованием суперкомпьютера МВС-100К «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН» и вычислительных ресурсов системы «Ломоносов» суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова¹.

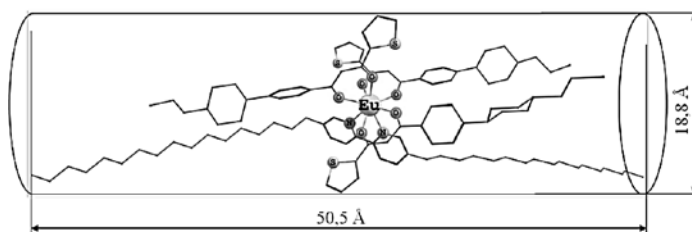


Рисунок 1. Оптимизированная структура мезогенного комплекса европия(III)

Литература

1. Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад.В. *Открытые системы*, 2012, **7**, 36.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук, МК-7320.2016.3.

КОМПЛЕКСЫ ИОДИДОВ ЦИНКА(II) И КАДМИЯ(II) С КОФЕИНОМ: СТРУКТУРНЫЕ И ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Рукк Н.С.,^а Кузьмина Л.Г.,^б Стрелецкий А.Н.,^в Воробьева Г.А.,^г Давыдова Г.А.,^г
Миронова Е.А.,^г Скрыбина А.Ю.,^а Коренев Г.А.,^а Красноперова В.Н.^а**

^аМосковский Технологический Университет,

119571, Москва, проспект Вернадского, 86, e-mail: roukkn@inbox.ru

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

119991, Москва, Ленинский проспект, 31

^вИнститут Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, Москва, Косыгина, 4

^гИнститут Теоретической и Экспериментальной Биофизики РАН,

142290 Пущино, Институтская, 3

Известно, что комплексы Zn(II) и Cd(II) с некоторыми лигандами проявляют противораковую активность¹. Молекула кофеина имеет плоское ароматическое строение, благоприятствующее комплексообразованию с другими планарными ароматическими молекулами такими как нуклеиновые основания в ДНК.

Цель работы – синтез и исследование (ИК-спектроскопия, PCA, DTA/TG/MS, изучение цитотоксичности на эмбриональных фибробластах человека HF и клетках MCF-7 рака груди) комплексов $[Zn(H_2O)(caf)I_2]$ (**1**) и $\{[Cd(H_2O)_2(\mu-I)_2](caf) \cdot 2H_2O\}_n$ (**2**) ($caf - C_8H_{10}N_4O_2$, кофеин). Соединение (**1**) характеризуется образованием тетраэдрических молекул за счет координации Zn(II) двух иодид-ионов, молекулы кофеина и молекулы H_2O . Соединение (**2**) представляет собой координационный полимер, в котором бесконечные цепочки $[Cd(H_2O)_2(\mu-I)_2]$ Н-связаны с молекулами кофеина и H_2O . При нагревании (**1**) наблюдается выделение воды и термическое разложение лиганда, тогда как для (**2**) обнаружены термическая десорбция двух типов молекул H_2O и сублимация кофеина. Соединения вызывают дозозависимое уменьшение выживаемости обоих типов клеток за счет снижения активности митохондриальных дегидрогеназ даже при низкой концентрации (10^{-7} - 10^{-6} M).

Литература

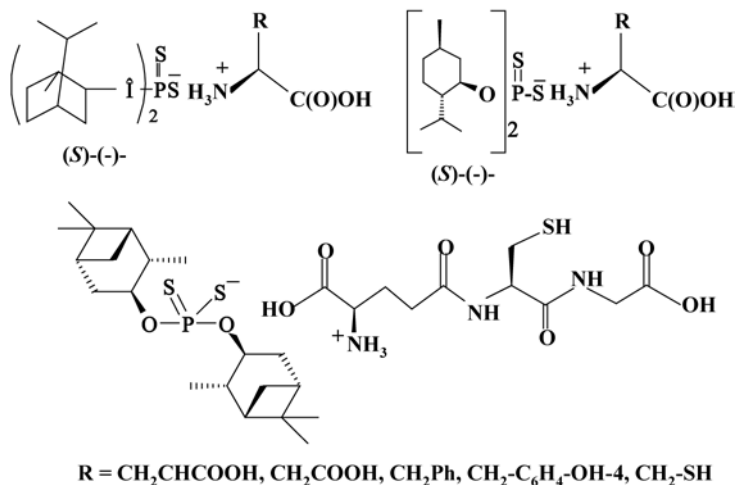
1. Rukk N.S., Kuzmina L.G., Albov D.V., Shamsiev R.S., Mudretsova S.N., Davydova G.A., Retivov V.M., Volkov P.A., Kravchenko V.V., Apryshko G.N., Streletskii A.N., Skryabina A.Yu., Mironova E.A., Zamalyutin V.V. *Polyhedron*, 2015, **102**, 152.

ПРОТЕИНОГЕННЫЕ (S)-АМИНОКИСЛОТЫ И ГЛУТАТИОН В РЕАКЦИЯХ ДИТИОФОСФОРИЛИРОВАНИЯ

Сабирзянова Г.Р., Низамов И.С., Яковлев А.А., Низамов И.Д., Черкасов Р.А.

Казанский федеральный университет,
420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: isnizamov@mail.ru

Значительный интерес к энантиомерно чистым протеиногенным (S)-аминокислотам и олигопептидам обусловлен их потенциальной биологической активностью. Синтетические пептиды могут обладать антиоксидантной и цитотоксичной активностью. (S)-Аминокислоты так же как и глутатион как один из трипептидов могут быть использованы в качестве основных агентов в реакциях с кислотами с образованием соответствующих аммониевых солей. Среди органических кислот мы использовали дитиофосфорные кислоты в реакциях с (S)-аминокислотами и глутатионом. Оптически активные дитиофосфорные кислоты были синтезированы в реакциях тетрафосфордекасульфида с (S)-(-)-ментолом, (1S)-эндо-(-)-борнеолом и (1S,2S,3S,5R)-(+)-изопинокамфеолом. Найдено, что реакции хиральных дитиофосфорных кислот с (S)-аспарагиновой и глутаминовой кислотами, фенилаланином, тирозином и цистенином проходят в этаноле в мягких условиях с образованием дитиофосфатов аммония.



В продолжение нашего подхода мы вовлекли глутатион в реакции с хиральными дитиофосфорными кислотами, полученными на основе монотерпенолов. Мы также использовали О,О-диалкилдитиофосфорные кислоты в реакциях с (S)-аминокислотами и глутатионом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-00897-а.

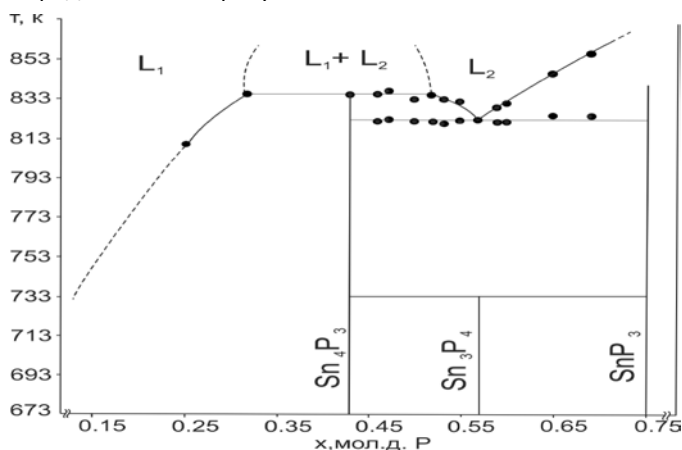
Т-х ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Sn–P

Семенова Г.В., Проскурина Е.Ю., Сушкова Т.П.

*Воронежский государственный университет,
394006, Воронеж, Университетская пл., 1, e-mail: semen157@chem.vsu.ru*

Слоистая структура фосфидов олова, позволяющая интеркаляцию молекул или ионов в межслоевое пространство, обуславливает интерес к этим соединениям как перспективным материалам для изготовления молекулярных контейнеров и электродов химических источников тока. Согласно литературным данным, в системе Sn–P существуют три стабильные фазы с близкими кристаллическими структурами: Sn_4P_3 и SnP_3 , разлагающиеся синтетически¹, и Sn_3P_4 , о характере плавления которого имеется противоречивая информация^{1,2}. Протяженность синтетических горизонталей также не установлена окончательно. Цель данной работы заключалась в исследовании Т-х диаграммы системы Sn–P в интервале составов до 70 мол.% P.

Сплавы получали как прямым синтезом из компонентов с последующим отжигом в разных режимах, так и двухтемпературным методом с контролируемым давлением пара фосфора. Образцы были исследованы методами ДТА, РФА, РЭМ и ЛРСМА. Результаты эксперимента показали, что синтетическая горизонталь $\text{Sn}_4\text{P}_3 \leftrightarrow \text{L}_1 + \text{L}_2$ простирается вплоть до 52 мол. % P при температуре 836 К. Установлено также, что при температуре 824 К в системе существует эвтектическое равновесие $\text{L} \leftrightarrow \text{Sn}_4\text{P}_3 + \text{SnP}_3$, а фосфид Sn_3P_4 образуется по перитектоидной реакции из Sn_4P_3 и SnP_3 . Т-х проекция диаграммы фазовых состояний системы, построенная с учетом результатов всех методов исследования, представлена на рисунке.



Литература

1. Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria*, 1993, **14**, 263.
2. Угай Я.А., Сысоева Э.А., Гончаров Е.Г. Полупроводниковые материалы и их применение. — Воронеж, 1974. — 218с.

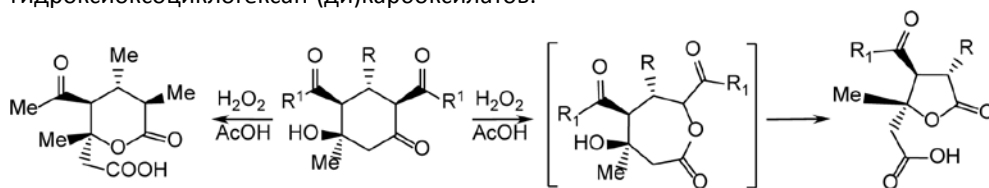
ПЕРЕГРУППИРОВКИ ЗАМЕЩЁННЫХ ЦИКЛОГЕКСАНОВ В ОКСОЛАНЫ И ТЕТРАГИДРОПИРАНЫ

Сорокин В.В.,^а Зинина Е.А.^б

^аСаратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, 83,
e-mail:sorokinvv@info.sgu.ru

^бГосНИИОХТ, 111024, Москва, шоссе Энтузиастов, 23

Перегруппировка Байера-Виллигера, позволяющая переходить от циклоалканонов к лактонам кислот с расширением цикла, при наличии функциональных заместителей в кольце приводит к иному результату. Нами показано влияние заместителей на путь окислительной трансформации диэтил 2-арил-4-гидрокси-4-метил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксилатов (I) и 2,4-диацетил-3-*R*-5-гидрокси-5-метилциклогексанонов (II) в условиях реакции Байера-Виллигера. В среде карбоновой кислоты под действием H_2O_2 наблюдается сужение цикла либо процесс осложняется дополнительной перегруппировкой. Трансформация I, II протекает с сохранением конфигурации оптических центров до замещенных оксооксоланов^{1,2}. При замене арильного заместителя в циклогексаноне (II) на метильный наблюдается неожиданное образование полизамещенного тетрагидропиран-2-она, что может быть объяснено дополнительной перегруппировкой интермедиата. Полученные результаты расширяют имеющиеся представления о реакции Байера-Виллигера диацетилгидроксициклогексанонов и гидроксиксоциклогексан-(ди)карбоксилатов.



I, II R = Ar, Me; R¹ = OEt (I), Me (II)

(Сtereo)строение новых оксоланов и тетрагидропиранов подтверждено методами ЯМР ^1H , ^{13}C , РСТА. Новые соединения оказывают угнетающее действие на дыхательную активность человеческих раковых клеток.

Литература

1. Zinina E.A., Poplevina N.V., Sorokin V.V. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2013, Vol.48, Iss.10, P.1562-1564.
2. Зинина Е.А., Сорокин В.В., Старикова З.А. *Бутлеровские сообщения*. 2013. Т.33. №.2. С.58-59.

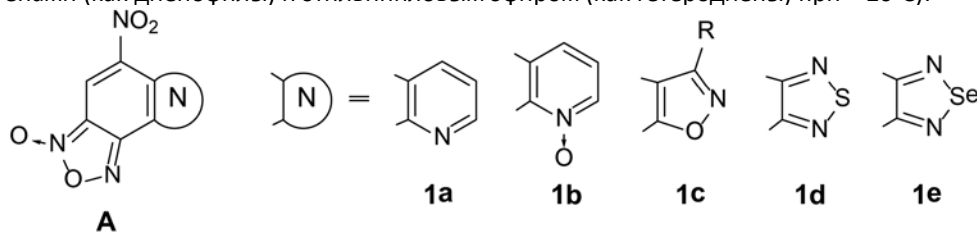
НОВЫЙ ТИП АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ, СПОСОБНЫХ ВСТУПАТЬ В РЕАКЦИЮ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

Старосотников А.М., Бастраков М.А., Шевелев С.А.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 47, e-mail: alexey41@list.ru*

Циклодеароматизация бензоидных соединений с помощью реакции Дильса-Альдера представляет большой интерес из-за потенциальной возможности превращать простые субстраты в принципиально новые полициклические структуры. Известно, что несколько структурно аналогичных высокоэлектрофильных ароматических нитросоединений способны вступать в реакцию Дильса-Альдера: 4,6-динитробензофуросан, -фуразан, их S-, Se- и N-пикрил-аналоги, а также 4-нитробензодифуросан.¹

Нами создан новый тип ароматических нитросоединений, способных вступать в реакцию Дильса-Альдера: нитробензол, аннелированный фуросаном и другим π -дефицитным ароматическим N-гетероциклом (**A**). Соединения **A** реагируют с 1,3-диенами (как диенофилы) и этилвиниловым эфиром (как гетеродиены) при $\sim 20^\circ\text{C}$):



Совместно с сотрудниками Южного федерального университета экспериментально и с помощью квантово-химических расчетов определен молекулярный механизм реакций на примере **1a**.²

Реакция с 1,3-диенами проходит в две стадии: а) согласованное образование [4+2]-аддукта **1a** как электрофильного гетеродиена с одной из двойных связей 1,3-диена; б) сигматропная [3,3]-перегруппировка [4+2]-аддукта в [2+4]-аддукт – продукт формальной реакции фрагмента $\text{C}=\text{C}(\text{NO}_2)$ с 1,3-диеном.

Литература

1. Terrier F. Modern Nucleophilic Aromatic Substitution. Wiley-VCH, 2013.
2. Burov O.N., Steglenko D.V., Shevelev S.A., Kletskii M.E., Lisovin A.V., Starosotnikov A.M., Morozov P.G., Kurbatov S.V., Minkin V.I., Bastrakov M.A. Chem. Heterocycl. Comp. 2015, **51**, 845.

ГИДРИРОВАНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА НАНОЧАСТИЦАХ ПАЛЛАДИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ (-)-ЦИНХОНИДИНОМ

Страхов В.О., Эндерс П.С., Ниндакова Л.О.

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, Иркутск, Лермонтова, 83, e-mail: nindakova@istu.edu*

Применение наночастиц переходных металлов для каталитического гидрирования ненасыщенных связей является популярной областью исследований, поскольку они могут обладать необходимой активностью и селективностью^{1,2}.

Коллоидная система, сформированная в толуол-метанольном растворе из бис-ацетилацетоната палладия (2+) в присутствии оптически активного хинного алкалоида (3S, 8S, 9R)-(-)-цинхонидина, (-)-Cin, активна в асимметрическом гидрировании прохиральных C=O связей в карбонилсодержащих субстратах: ацетофеноне (АФ) и метилпирувате (МП).

Зависимость среднего размера наночастиц палладия в системе по данным ПЭМ высокого разрешения от отношения модификатор/палладий имеет сложный характер. При отношении $(-)-(Cin)/Pd = 0,5$ средний размер наночастиц палладия составляет около 6 нм, при дальнейшем увеличении концентрации модификатора (до $(-)-Cin/Pd = 4$) размер частиц медленно растет до ≈ 10 нм, что сопровождается увеличением скорости реакции.

Установлено, что в диапазоне отношений $(-)-(Cin)/Pd$ от 1 до 4 в системе наряду с частицами сферической формы образуются удлинённые наночастицы, для которых отношение линейных размеров длина/толщина достигает $\approx 5 \div 6$. Доля частиц подобной формы достигает 20%.

Литература

1. Barbaro P., Santo V.D., Liguori F. Dalton Trans., 2010, **39**, 8391
2. Künzle N., Hess R., Mallat T., Baiker A. Journal of Catalysis, 1999, **186**, 239

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования и науки РФ, госзадание, базовое финансирование, проект 616.

СТАБИЛЬНОСТЬ КЕГГИН-КАТИОНА Al_{13} В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Трипольская Т.А., Колядинцева Л.В., Мельник Е.А., Шабалова И.В.,
Новоторцев В.М., Приходченко П.В.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: tatri@igic.ras.ru

Химия водных растворов соединений алюминия в настоящее время остается недостаточно изученной, несмотря на широкое распространение алюминия в земной коре (7.5%), и представляет большой научный интерес¹, в частности, недостаточно исследована химия Al(III) в диапазоне значений pH от 4 до 7^{2,3}.

В данной работе исследовано взаимодействие водных растворов пероксида водорода и олигокатионов Al_{13} в слабокислых средах. Данная форма алюминия была выбрана в качестве объекта для изучения в силу своей стабильности при $4 < pH < 5.5$, которая хорошо определяется количественно и качественно методом ^{27}Al ЯМР как в растворе (хим. сдвиг $\delta = 64$ м.д.), так и в твердом теле. Показано, что высококонцентрированные растворы H_2O_2 в силу низкого значения pH разрушают кластер Al_{13} , тогда как в разбавленных растворах пероксида водорода данный катион алюминия стабилен длительное время и инертен по отношению к пероксиду водорода, и не образует как пероксокомплексов, так и пероксосольватов при кристаллизации из пероксидных растворов.

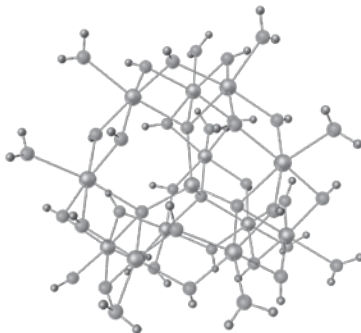


Рисунок 1. Строение Кеггин-катиона $[AlO_4Al_{12}(OH)_{25}(H_2O)_{11}]^{6+}$ по данным рентгеноструктурного анализа.

Литература

1. Casey W.H. *Chemical reviews*, 2005, **106**, 1.
2. Smith R.W. *Coordination Chemistry Reviews*, 1996, **149**, 81.
3. Swaddle T.W., Rosenqvist J., Yu P., Bylaska E., Phillips B.L., Casey W.H. *Science*, 2005, **308**, 1450.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-00279.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТЕАРАТНЫХ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА

Туфиков Е.В.,^а Бузько В.Ю.,^{а,б} Чуйко Г.Ю.,^а Соколов М.Е.^а

^аКубанский государственный университет,

350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: buzkonmr@mail.ru

^бЛаборатория молекулярного моделирования химических процессов и соединений,
РМЦ «Югтехинформ», Краснодар, Мира, 71

Пленки Ленгмюра-Блоджетт представляют собой супрамолекулярные системы, имеющие уникальные фотофизические и электрохимические свойства, позволяющие применять их в разработке различных наноэлектронных устройств. Однако на сегодняшний день отсутствуют верифицированные методики машинного моделирования и оптимизации свойств пленок Ленгмюра-Блоджетт и монослоев Ленгмюра.

Поскольку монослои Ленгмюра стеариновой кислоты на поверхности воды экспериментально хорошо изучены, то нами было рассмотрено применение трех популярных силовых полей (MM+, BIO, OPLS) для моделирования этой системы. Производилось моделирование кластера из 6×6 молекул стеариновой кислоты на поверхности водной фазы толщиной 11 Å при учете сжатия от невзаимодействующих молекул кислоты до состояния соответствующего их плотной упаковки. Рассчитанные значения эффективной площади молекулы стеариновой кислоты в монослое Ленгмюра для минимума зависимости энергии взаимодействия от сжатия составляют: для MM+ $19 \pm 1 \text{ Å}^2/\text{молекулу}$, для OPLS $20 \pm 1 \text{ Å}^2/\text{молекулу}$, а для BIO $23 \pm 1 \text{ Å}^2/\text{молекулу}$, тогда как экспериментальное значение эффективной площади молекулы стеариновой кислоты на поверхности водной фазы составляет $21,0 \pm 0,5 \text{ Å}^2/\text{молекулу}$. Рассчитанные величины поверхностного давления монослоя стеариновой кислоты на поверхности водной фазы составляют: для MM+ 54.6 мН/м, а для OPLS 51.8 мН/м, хорошо согласуясь с экспериментальным значением $56.5 \pm 0.5 \text{ мН/м}$.

Далее методом MM+ были изучены кластеры размером 6×6 из стеаратных аквакомплексов Gd(III) с KЧ=9. Рассчитанные предельные площади поверхности металлокомплекса иона Gd(III) в монослое на поверхности водной фазы составляют $21 \pm 1 \text{ Å}^2/\text{молекулу}$ для $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_1]^{2+}$ и $36 \pm 1 \text{ Å}^2/\text{молекулу}$ для $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2]^+$. Согласно сравнению результатов расчетов с известными литературными экспериментальными данными ($A = 22 \pm 2 \text{ Å}^2/\text{молекулу}$), монослои Ленгмюра образуются аквакомплексами Gd(III) преимущественно с одним стеарат-анионом.

По результатам работы можно рекомендовать метод молекулярной механики MM+ для моделирования стеаратных монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра-Блоджетт на их основе.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ БЕТА-ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Туфиков Е.В.,^а Бузько В.Ю.,^{а,б} Чуйко Г.Ю.,^а Соколов М.Е.^а

^аКубанский государственный университет, 350040, Краснодар, Ставропольская, 149, e-mail: buzkonmr@mail.ru

^бЛаборатория молекулярного моделирования химических процессов и соединений, 350033, Краснодар, РМЦ «Югтехинформ», Мира, 71

Пленки Ленгмюра-Блоджетт на основе лантаноидов и бета-дикетонов перспективны для создания наноразмерных оптоэлектронных устройств, однако особенности образования таких пленок с амфифильными бета-дикетонами с протяженными алифатическими заместителями почти не изучены. Мы провели моделирование методом молекулярной механики (ММ+) монослоев металлокомплексов двух бета-дикетонов с ионом La(III) на поверхности водной фазы. Моделировались кластеры размером 6×6 комплексов девятикоординированного акваиона La(III) с молекулой дикетона с водной подложкой толщиной около 8 Å и переменной площадью.

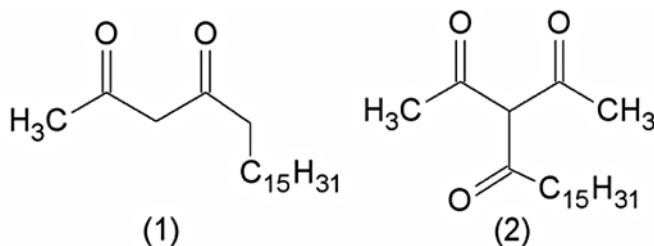


Рисунок 1. Молекулярная структура изученных дикетонов

Рассчитанные предельные площади поверхности монодикетонатных комплексов La(III) в монослой Ленгмюра на поверхности водной фазы составляют 30 ± 1 Å²/молекулу для соединения (1) и 25 ± 1 Å²/молекулу для соединения (2). Энергетика образования монослоя Ленгмюра на основе изученных комплексных соединений La(III) в расчете на одну структурную единицу металлокомплекса составляет -155,1 кДж/моль для соединения (1) и -103,7 кДж/моль для соединения (2). Энергетика образования монослоя Ленгмюра изученных металлокомплексов с учетом процесса участия самоассоциированных кластеров металлокомплексов дикетонов в расчете на одну структурную единицу металлокомплекса составляет -27,12 кДж/моль для соединения (1) и -3,48 кДж/моль для соединения (2).

Можно сделать вывод, что баланс гидрофобного углеводородного хвоста и трех гидрофильных карбоксильных групп соединения (2) приводит к малой устойчивости монослоя Ленгмюра его лантаноидных металлокомплексов.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН – МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД

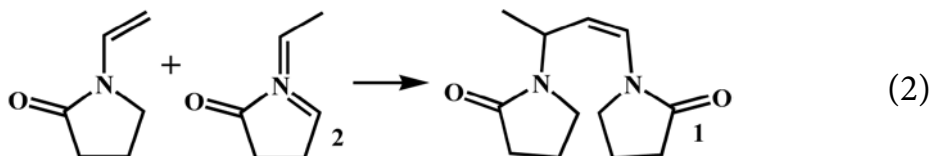
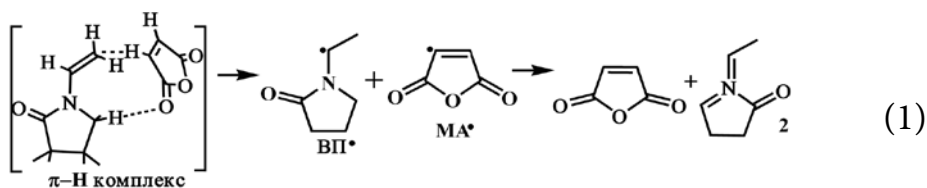
Тюрина Т.Г.,^а Заречная О.М.,^а Зайцева В.С.,^а Зайцев С.Ю.^б

^аИнститут физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
83114, Донецк Р. Люксембург, 70, e-mail: t_turina@mail.ru

^бМосковская государственная академия ветеринарной медицины и биотехнологии
(МВА имени К.И. Скрябина), 109472, Москва, Академика Скрябина, 23

Установлено, что при низких температурах (298-313 К), в отсутствие инициатора и растворителя в смеси N-винилпирролидона (ВП) с малеиновым ангидридом (МА) образуются радикальные продукты¹. При этом отмечается преимущественное расходование ВП (конверсия ВП и МА, %/ч: 8.3 и 0.2 при 313 К, 0.7 и 0.09 при 298 К), образование олигомеров, содержащих ≤ 30 % МА, и значительного количества димера ВП – 1,3-бис(пирролидин-2-он-1-ил)бут-1-ена (**1**) (2.9 и 0.43 %/ч при 313 и 298 К соответственно).

Квантово-химические расчеты реакций образования и расходования радикалов мономеров ВП $\cdot$ и МА $\cdot$ (методы PM6, HF/6-311G, HF/6-311+G(d) и PBE0//6-311+G(d)) показали, что взаимодействия в структуре π -H-комплексов ВП $\cdots$ МА обеспечивают благоприятные энтропийный и стереохимический факторы и содействуют переносу протона в реакции (1) образования радикалов мономеров. Из проведенных расчетов следует, что результатом взаимодействия радикалов ВП и МА может быть образование МА и изомера ВП (1-этилиден-3,4-дигидро-2H-1⁵-пиррол-2-он, **2**). Соединение **2** представляет собой активный промежуточный продукт, способный при относительно небольшой энергии активации вступать в экзотермическую реакцию (2) с ВП, образуя димер **1**.



Литература

1. Зайцева В.В., Тюрина Т.Г., Зайцев С.Ю. Журн. орг. химии, 2015, **51**, 1093.

СОРБЦИЯ АНТИБИОТИКОВ НА ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТАХ

Умерова Д.Р., Шакирова В.В., Каргина К.В.

*Астраханский государственный университет,
414000, Астрахань, площадь Шаумяна 1, e-mail: Kristinotchka505@mail.ru*

Настоящее исследование посвящено использованию природных материалов, глин Астраханской области, в качестве сорбента для сорбционного концентрирования остаточных количеств антибиотиков, с целью их дальнейшего определения в биологических жидкостях.

Экспериментальное исследование включало в себя: изучение термодинамики и кинетики сорбции при трех температурах¹. В качестве лекарственного препарата были использованы аминогликозидные антибиотики (на примере амикацина)².

По полученным экспериментальным данным были рассчитаны основные термодинамические параметры сорбции (табл. 1).

Таблица 1. Основные термодинамические характеристики сорбции

Константы сорбции - 10 ⁴			ΔH, кДж/ моль	-Δ G _{298'} кДж/моль	ΔS _{298'} Дж/ моль·К	Емкость сорбента (при 298К) Г _∞ мг/г
K ₂₇₈	K ₂₉₈	K ₃₁₅				
2,85	1,59	1,12	11,93	10,25	-5,6	7,3

Как видно из полученных результатов значение емкости глины по отношению к амикацину находится на достаточно высоком уровне (табл. 2.).

Таблица 2. Характеристики процесса образования активированного комплекса

Константы скорости сорбции, мин ⁻¹			E _{акт'} кДж/моль	-Δ S _{298'} [#] Дж/ моль·К
K ₂₇₈	K ₂₉₈	K ₃₁₅		
0,1207	0,1101	0,1363	18,324	165

Результаты проделанной работы позволяют сделать предварительные выводы, о том, что поглотительная способность глин Астраханской области достаточно высока и их можно использовать в качестве сорбента для сорбционного концентрирования для дальнейшего определения исследуемых лекарственных препаратов.

Литература

- Шакирова В.В., Садомцева О.С., Елина В.В., Цаплин Д.Е., Садомцев А.Ю. Исследование процессов сорбции фенолов на различных сорбентах // Экологические системы и приборы. -2014. -№ 1. - С. 43-47.
- Беликов В.Г. Фармацевтическая химия. - М.: МЕДпресс-информ, 2007. - 622 с.

СВЕРХБЫСТРАЯ ХИМИЧЕСКАЯ И СПЕКТРАЛЬНАЯ ДИНАМИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМ: МЕТОДЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Феськов С.В.

*Волгоградский государственный университет,
400062, Волгоград, Университетский проспект, 100, e-mail: sergei.feskov@volsu.ru*

Численное моделирование физико-химических процессов в фотовозбужденных молекулярных системах в ряде случаев становится важным этапом исследования сверхбыстрых фотореакций, так как позволяет точнее интерпретировать результаты спектроскопического эксперимента. Такая интерпретация невозможна без использования подробной математической модели и эффективных расчетных алгоритмов. В отношении реакций фотоиндуцированного переноса электрона в многомодовом полярном растворителе таковыми являются обобщенная модель Зусмана/Биксона-Йортера и рекроссинг-алгоритмы метода броуновского моделирования (РАМБМ) [1].

Данное исследование направлено на разработку эффективных алгоритмов решения наиболее ресурсоемких (с вычислительной точки зрения) задач в рамках РАМБМ. Рассматриваются новые подходы к: 1) детектированию событий рекроссинга поверхностей свободной энергии электронно-колебательных состояний системы; 2) расчету спектральной динамики поглощения молекулярной системы при участии нескольких внутримолекулярных квантовых колебательных мод в фотореакции; 3) моделированию оптического возбуждения системы короткими лазерными импульсами с известными спектральными характеристиками. Предложенные подходы позволяют снизить порядок сложности используемых алгоритмов по нескольким критическим параметрам (число релаксационных мод растворителя, число активных колебательных степеней свободы и др.) и тем самым добиться многократного роста производительности РАМБМ-вычислений.

Литература

1. Феськов С.В. *Вычислительные методы и программирование*, 2009, **10**, 202.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 16-07-01265 и 16-47-340366.

ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТРИАДЫ НА КВАНТОВЫЙ ВЫХОД СВЕРХБЫСТРОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ

Феськов С.В., Иванов А.И.

*Волгоградский государственный университет,
400062, Волгоград, Университетский проспект, 100, e-mail: sergei.feskov@volsu.ru*

В рамках обобщенной стохастической модели Зусмана/Биксона-Йортнера¹⁻² исследованы процессы сверхбыстрого переноса электрона из второго возбужденного состояния донора (D) на первичный (A_1) и вторичный (A_2) акцепторные фрагменты супрамолекулы. Модель учитывает реорганизацию полярного растворителя в окрестности донорно-акцепторной системы на этапах разделения и рекомбинации зарядов, термические и «горячие» переходы с пространственным смещением электронной плотности, реорганизацию высокочастотных внутримолекулярных колебательных степеней свободы, релаксацию реагентов и растворителя, внутреннюю конверсию энергии фотовозбуждения (переходы $S_2 \rightarrow S_1$). Модель исследована численно с использованием программного пакета QM3C на основе рекроссинг-алгоритма метода броуновского моделирования (РАМБМ³).

Результаты компьютерного моделирования позволяют оценить влияние вторичного акцептора A_2 на кинетику и квантовый выход фотоиндуцированного разделения зарядов Y_{cs} в молекулярной триаде. Основное внимание уделено изучению роли пространственной структуры молекулярной триады D– A_1 – A_2 в процессах сверхбыстрого разделения зарядов. Исследовано влияние эффективных радиусов донорного и акцепторных фрагментов супрамолекулы, межчастичных расстояний и угла изгиба на величину Y_{cs} . Определены условия, при которых горячие электронные переходы с первичного на вторичный акцептор способны конкурировать со сверхбыстрой рекомбинацией зарядов в 1-е возбужденное состояние донора и существенно повышать квантовый выход ФРЗ. Обсуждаются перспективы использования донорно-акцепторных систем с подобной структурой в качестве элементов молекулярной электроники, в частности оптических сенсоров и переключателей.

Литература

1. Zusman L.D. *Chem. Phys.*, 1988, **119**, 51.
2. Bixon M., Jortner J. *Adv. Chem. Phys.*, 1999, **106**, 35.
3. Феськов С.В. *Вычислительные методы и программирование*, 2009, **10**, 202.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-47-340366.

БИЯДЕРНЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА(I) С КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ И АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Фирсова Е.О.,^а Авдеева В.В.,^б Жижин К.Ю.,^{а,б} Полякова И.Н.,^б Малинина Е.А.,^б Кузнецов Н.Т.^б

^аМосковский технологический университет,
119571, Москва, проспект Вернадского, 86

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии
Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

Исследованы реакции комплексообразования декагидро-клозо-декаборатного аниона с солями серебра(I) в присутствии азагетероциклических лигандов L: 2,2'-бипиридиламина, 2,2'-бипиридила, 1,10-фенантролина. В качестве исходных реагентов использовались клозо-декабораты $\text{Cat}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, а также полимерные анионные и нейтральные комплексы $\text{Cat}[\text{Ag}(\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$ и $[\text{Ag}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10})]$. Органические лиганды использовались в индивидуальном виде и в виде комплексов серебра $[\text{AgL}_x\text{NO}_3]$.

Установлено, что при проведении реакций комплексообразования в ацетонитриле образуются полимерные комплексы серебра состава $[\text{Ag}_2\text{L}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_n$. Образование полимерных комплексов объясняется неполной диссоциацией исходных полимерных комплексов серебра в ацетонитриле. При проведении реакции в диметилформамиде из реакционных растворов были получены биядерные комплексы серебра $[\text{Ag}_2\text{L}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, в которых клозо-декаборатный анион является мостиковым лигандом, а лиганды L - терминальными. Получение биядерных комплексов можно объяснить полной диссоциацией исходных реагентов в реакционном растворе. Различия в строении полимерных и биядерных комплексов легко обнаруживается по данным ИК-спектроскопии.

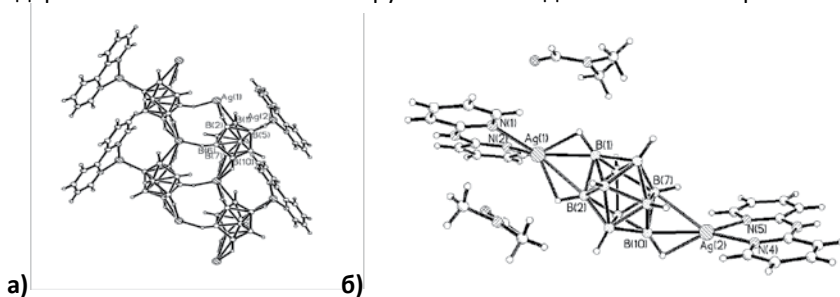


Рисунок 1. Строение $[\text{Ag}_2(\text{Bipy})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_n$ (а) и 1-2, 7(8)-10 $[\text{Ag}_2(\text{BPA})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (б).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН, 0088-214-0001.

01-CP-101

ПОЗИЦИОННЫЕ ИЗОМЕРЫ $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10-x}\text{Cl}_x]]^-$ ($x = 0, 1$) С АПИКАЛЬНОЙ И ЭКВАТОРИАЛЬНОЙ КООРДИНАЦИЕЙ БОРНОГО КЛАСТЕРА К СЕРЕБРУ

Фирсова Е.О.,^а Авдеева В.В.,^б Полякова И.Н.,^б Вологжанина А.В.,^в Малинина Е.А.,^б Кузнецов Н.Т.^б

^аМосковский технологический университет,
119571, Москва, проспект Вернадского, 86

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 31, e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

^вИнститут элементоорганических соединений РАН, 119991, Москва, Вавилова, 28

Два изомерных комплекса $\text{Cat}[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10-x}\text{Cl}_x]]^-$ ($x = 0$ or 1) ($\text{Cat} = [(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Ag}]$) селективно получены по реакциям комплексообразования серебра(I) со смесью $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}_{10}\text{H}_9\text{Cl}]$ в присутствии избытка Ph_3P . При взаимодействии исходной смеси с водным раствором AgNO_3 и последующим растворением полученного осадка в CH_3CN в избытке Ph_3P получен комплекс с апикальным расположением атома серебра в продукте (Рис., *слева*). Добавление раствора нитрата серебра в ДМФ в избытке Ph_3P привело к синтезу изомерного комплекса с координацией серебра к экваториальному ребру борного кластера (Рис., *справа*). В качестве катионной части в обоих комплексах выступает комплекс $[(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Ag}]^+$. Установлено, что введение одного атома хлора в *клозо*-декаборатный анион не приводит к изменению координационных свойств борного кластера, и оба аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{Cl}]^{2-}$ и $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ сокристаллизуются в соответствующих продуктах. Атомы хлора не координируются к атомам серебра в обоих соединениях.

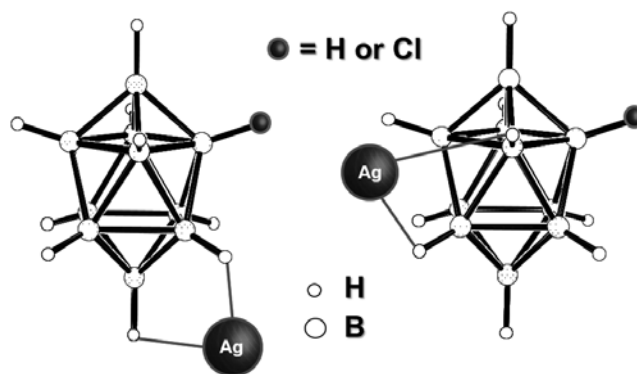


Рисунок 1. Строение позиционных изомеров аниона $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10-x}\text{Cl}_x]]^-$ ($x = 0$ or 1) в комплексах $\text{Cat}[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}[\text{B}_{10}\text{H}_{10-x}\text{Cl}_x]]^-$ ($x = 0$ or 1).

01-CP-061

**БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НЕИОННЫХ ПАВ И
ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОПОЛИОЛОВ**

**Ханнанов А.А.,^а Гатаулина А.Р.,^а Бондарь О.В.,^а Улахович Н.А.,^а Захарова Л.Я.,^б
Кутырева М.П.^а**

*^аКазанский (Приволжский) федеральный университет,
420008, Казань, Кремлевская, 18, e-mail: mkutyreva@mail.ru*

*^бИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, КазНЦ РАН,
420088, Казань, Академика Арбузова, 8.*

Бинарные системы полимер/ПАВ на основе разветвленных и дендрических полимеров в настоящее время активно исследуются для решения ряда фундаментальных и практических задач, в том числе в области доставки лекарственных средств и генетического материала. Гиперразветвленные полиэфирополиолы (ГРПО) являются перспективными объектами для создания бинарных систем, так как обладают конформационной подвижностью, способностью к функционализации, большой емкостью, что позволяет получить системы полимер/ПАВ постоянного состава, содержащие специфический компонент для связывания целевого субстрата. Предложены новые самоорганизующиеся бинарные системы на основе ГРПО второй генерации ВН20 (ядро – этоксилированный пентаэритрит, мономер – 2,2-ди(гидроксиметил)пропионовая кислота) - ВН20/неионный ПАВ (Brij-35, Triton X-100, Tween-20). Показано что данные системы, в ряде случаев, обладают большей солюбилизационной емкостью, чем индивидуальные ПАВ. Методом тензиометрии показано, что в области ККМ (10^{-4} моль/л) бинарная система ВН20/Brij-35 снижает поверхностное натяжение до значения 48 мН/м², так же, как и индивидуальный раствор Brij-35. В бинарной системе ВН20/Triton X-100 в области низкой концентрации ПАВ (1×10^{-6} - 5×10^{-5} моль/л) наблюдается сложный вид изотерм поверхностного натяжения, характеризующийся несколькими критическими концентрациями ($C_{кр}$). Вероятно, процесс самоорганизации проходит через стадию образования совместных агрегатов с размещением ПАВ в полостях полимера и завершается солюбилизацией ВН20 мицеллами ПАВ. В растворе бинарной системы ВН20/Tween-20 происходит уменьшение поверхностного натяжения в областях низких концентраций ПАВ (1×10^{-8} - 1×10^{-5} моль/л), на изотерме наблюдается максимум при $C_{\text{Tween-20}} = 5 \times 10^{-4}$ моль/л. Установлено, что величина энергии мицеллообразования во всех изученных системах ВН20/ПАВ (Brij-35, Triton-X100, Tween-20) имеет близкие значения, что может указывать на то, что ГРПО играет ведущую роль в мицеллообразовании, независимо от типа ПАВ.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ПЕРВИЧНОГО АКТА ГАЗОФАЗНОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА ИЗОМЕРНЫХ МОНО-, ДИ- И ТРИНИТРОТОЛУОЛОВ

Храпковский Г.М., Николаева Е.В., Егоров Д.Л., Чачков Д.В., Шамов А.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, Карла Маркса, 68. e-mail: khrapkovskii@kstu.ru*

Методом ВЗЛР/6-31+G(df,p) был изучен ряд механизмов первичного акта газофазного мономолекулярного распада всех изомерных моно- (НТ), ди- (ДНТ), и тринитротолуолов (ТНТ): радикальные отрывы групп $\text{NO}_2\bullet$ и $\text{CH}_3\bullet$, нитро-нитритные перегруппировки. Для НТ с *орто*-расположением групп $\text{CH}_3\bullet$ и $\text{NO}_2\bullet$ (2-НТ, 2,3-, 2,4-, 2,5- и 2,6-ДНТ, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5- и 2,4,6-ТНТ) исследовались реакции образования *аци*-форм, замещенных 6-метил-7-окса- и 2-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов. Для НТ с *мета*-расположением групп $\text{CH}_3\bullet$ и $\text{NO}_2\bullet$ (3-НТ, 2,3-, 2,5-, 3,4- и 3,5-ДНТ, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5- и 3,4,5-ТНТ), – реакции образования замещенных 5-метил-7-окса- и 3-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов. Для НТ с *пара*-расположением групп $\text{CH}_3\bullet$ и $\text{NO}_2\bullet$ (4-НТ, 2,4- и 3,4-ДНТ, 2,3,4-, 2,4,5-, 2,4,6- и 3,4,5-ТНТ) – реакции образования замещенных 4-метил-7-окса- и 4-метил-7-окса-8-аза-бицикло[4.2.0]-окта-1(8)-2,4-триене-8-оксидов. Кроме того, для НТ, имеющих соседние нитрогруппы, исследовались процессы образования замещенных 5-метил-2,3,1,4-бензодиоксадиазин-1,4-диоксидов (2,3-ДНТ, 2,3,4-, 2,3,5- и 2,3,6-ТНТ) и 6-метил-2,3,1,4-бензодиоксадиазин-1,4-диоксидов (3,4-ДНТ, 2,3,4-, 2,4,5- и 3,4,5-ТНТ). Было установлено, что для *о*-замещенных НТ наиболее энергетически выгодным механизмом первичного акта является реакция образования *аци*-форм. Лимитирующими в этом случае являются вторичные процессы. Для *о*-НТ получение наблюдаемых в эксперименте продуктов становится возможным только при реализации процесса вращения группы $=\text{N}(\text{O})\text{OH}$ вокруг двойной связи, а не более естественный процесс переноса атома водорода между кислородами в указанной группе. Для *м*- и *п*-замещенных НТ наиболее вероятными механизмами первичного акта являются отрывы групп $\text{NO}_2\bullet$. Однако с этим механизмом вполне могут конкурировать процессы образования бициклических интермедиатов (6+4-циклы). Последние также, вероятно, могут образовываться при распаде 2,4,6-ТНТ.

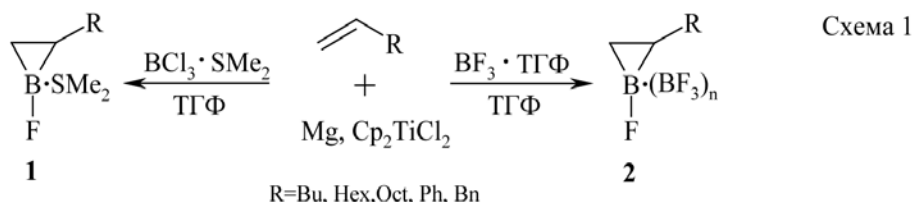
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-43-02340 Р_ПОВОЛЖЬЕ_а.

СИНТЕЗ 2-АЛКИЛ(АРИЛ)-N,N-ДИИЗОПРОПИЛБОРИРАН-1-АМИНОВ РЕАКЦИЕЙ α -ОЛЕФИНОВ С $i\text{Pr}_2\text{NBCl}_2$, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ Cp_2TiCl_2

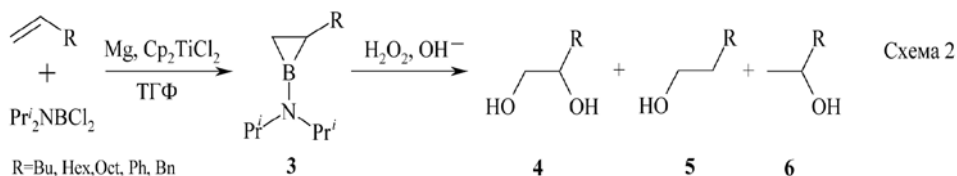
Хусаинова Л.И., Хафизова Л.О., Тюмкина Т.В., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН,
450075, Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: khusainova_ink@mail.ru

Недавно мы сообщали о новом одnoreакторном методе синтеза 1-хлор(фтор)-2-замещенных бориранов реакцией циклобोरирования α -олефинов с помощью $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$ (или $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$) в присутствии металлического магния и катализатора Cp_2TiCl_2 ^{1,2}. Показано, что 1-хлор-2-замещенные борираны (**1**) существуют в виде комплексов с SMe_2 , а 1-фтор-2-алкилборираны (**2**) образуются в виде ассоциатов с трифторидом бора (BF_3) (схема 1).



В продолжении этих исследований мы изучили взаимодействие α -олефинов с $i\text{Pr}_2\text{N-BCl}_2$ в присутствии магния и каталитических количеств Cp_2TiCl_2 . Установили, что при взаимодействии α -олефинов с $i\text{Pr}_2\text{N-BCl}_2$ в условиях (α -олефин : $\text{BCl}_3 \cdot \text{SMe}_2$: Mg : $[\text{Ti}]$ = 1 : 2 : 4 : 0.2, ТГФ, ~ 20°C, 14 часов) образуются 2-алкил(арил)-N,N-диизопропилбориран-1-амины (**3**), которые были идентифицированы по продуктам окисления (схема 2). Так, окисление реакционной массы перекисью водорода в щелочной среде приводит к образованию соответствующих спиртов (**4-6**), которые были выделены колоночной хроматографией в соотношении 1:1:1 с общим выходом 70-85 %.



Литература

1. Хусаинова Л.И., Хафизова Л.О., Тюмкина Т.В., Джемилев У.М. *Журнал органической химии*, 2015, **51**, 1551.
2. Хафизова Л.О., Хусаинова Л.И., Тюмкина Т.В., Джемилев У.М. *Патент 2561500 РФ*, 2015.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-00295.

ДВА МЕХАНИЗМА ФОТОДЕГИДРИРОВАНИЯ АРИЛ(ГЕТАРИЛ) ДИГИДРОГЕТАРЕНОВ

Чепцов Д.А., Еремчук С.И., Мамирова З.З., Долотов С.М., Иванов И.В., Травень В.Ф.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева 125047,
Москва, Миусская площадь, 9, e-mail: dchepcov@yandex.ru*

Ранее нами было установлено, что фотодегидрирование 4-гидрокси-3-пиразолинилкумаринов в присутствии галогеналканов (CCl_4 , C_2Cl_6), сопровождается ростом кислотности среды и может быть применено в создании средств оптической записи информации с флуоресцентным считыванием^{1,2}. Мы установили, что к аналогичному фотодегидрированию способны и другие дигидрогетарены, в частности, 3-пиразолинилкумарины, арил(гетарил)пирролины и арил(гетарил)тиазолины.

Получены новые данные о механизме превращения, которому подвергаются дигидрогетарены при облучении. В соответствии с предложенной ранее схемой, согласно которой галогеналкан выступает в роли акцептора электрона от фотовозбужденной молекулы дигидрогетарена, мы установили, что аналогичную роль могут выполнять и π -акцепторы электронов, в частности, бензохинон и тетрацианэтилен. Некоторые дигидрогетарены, например, подвергаются фотодегидрированию в присутствии бензохинона в 20 раз быстрее, чем в присутствии C_2Cl_6 .

Новые данные о фотохимических превращениях арил(гетарил)дигидрогетаренов позволяют предположить наличие двух механизмов их фотодегидрирования:

а) фотодегидрирование в присутствии галогеналкана сопровождается элиминированием протона образовавшимся ион-радикалом дигидрогетарена и повышением кислотности среды;

б) фотодегидрирование в присутствии π -акцепторов не сопровождается повышением кислотности среды, поскольку отщепляющийся протон оказывается связанным, вероятнее всего, с анион-радикалом π -акцептора.

Литература

1. Traven V.F., Ivanov I.V., Dolotov S.M., Kobeleva O.I., Barachevsky V.A. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 2014, **295**, 34.
2. Травень В.Ф., Долотов С.М., Иванов И.В., Барачевский В.А., Кобелева О.И., Валова Т.М., Платонова И.В., Айт А.О. *Патент 2478116 РФ*, 2013.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-00564.

СИНТЕЗ ТРЕТИЧНЫХ СПИРТОВ РЕАКЦИЕЙ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ СО СТИРОЛОМ И EtAlCl_2 , КАТАЛИЗИРУЕМОЙ Cp_2ZrCl_2

Шайбакова М.Г., Чобанов Н.М., Хафизова Л.О., Джемилев У.М.

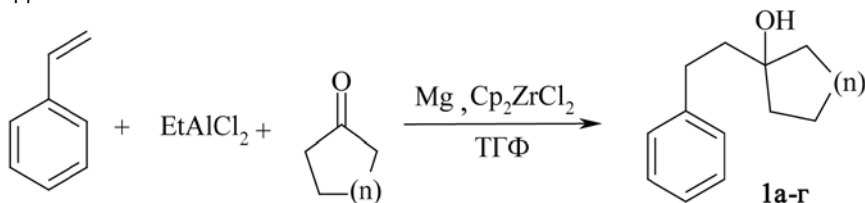
Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075, Уфа, проспект Октября, 141, e-mail: ink@anrb.ru

Ранее, нами было показано, что арилзамещенные α -олефины взаимодействуют с алкилгалогеналанами и эфирами карбоновых кислот в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 с образованием арилзамещенных алкоксициклопропанов^{1,2}.

С целью расширения области приложения этого метода и исследования влияния структуры карбонильных соединений на направление реакции мы исследовали эти реакции с участием ряда циклических кетонов.

Как оказалось, в отличие от эфиров карбоновых кислот циклические кетоны в указанных выше реакциях приводят не к производным циклопропана, а к третичным спиртам.

Например, при взаимодействии стирола с EtAlCl_2 и цикlopentanоном в присутствии металлического магния и катализатора Cp_2ZrCl_2 в условиях ($[\text{стирол}]:[\text{Al}]:[\text{Mg}]:[\text{кетон}]:[\text{Zr}] = 1:4:4:1:0.1$, ТГФ, 20°C, 12 ч) образуется 1-(2-фенилэтил)циклопентанол **1a** с выходом 84%.



$n = 5$ (a), $n = 6$ (б), $n = 7$ (в), $n = 8$ (г)

Реакция имеет общий характер, поскольку наряду с цикlopentanоном в нее вступают и другие циклические кетоны (циклогексанон, циклогептанон, циклоктанон) с образованием соответствующих третичных спиртов **1 б-г** с выходами 61-84%.

Литература

1. Dzhemilev U.M., Khafizova L.O., Gubaidullin R.R., Khalilov L.M., Ibragimov A.G. *Tetrahedron Letters*, 2009, **50**, 7086.
2. Khafizova L.O., Gubaidullin R.R., Dzhemilev U.M. *Tetrahedron*, 2011, **67**, 9142.

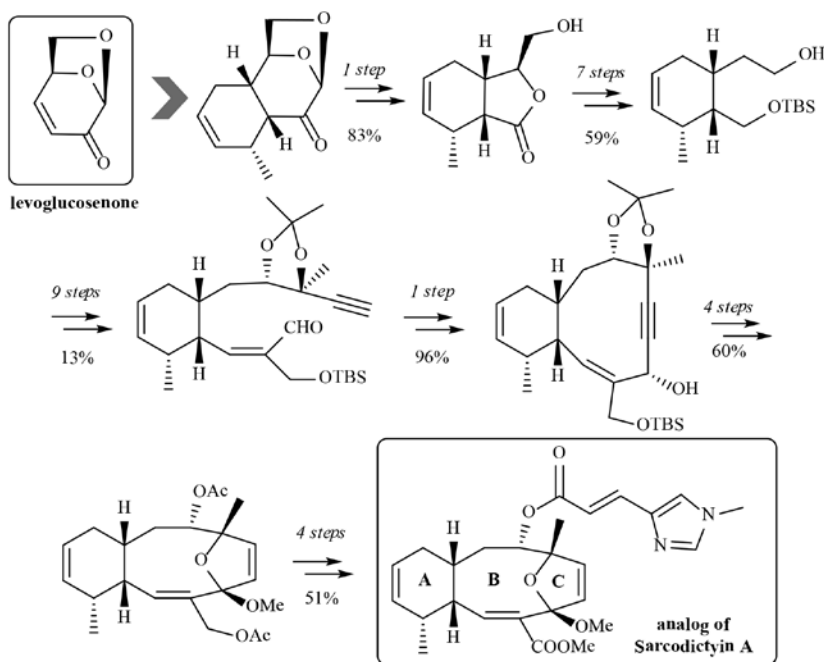
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 14-03-17028-р-поволжье_а.

СИНТЕЗ АНАЛОГА САРКОДИКТИИНА А С 14-МЕТИЛЦИКЛОГЕКС-12-ЕНОВЫМ ЦИКЛОМ А

Шарипов Б.Т., Першин А.А., Валеев Ф.А.

Уфимский институт химии РАН,
450054, Уфа, проспект Октября, 71, e-mail: sharipovbt@anrb.ru

Создание комбинаторной библиотеки саркодиктиинов¹ позволило установить зависимость цитотоксических свойств от боковых заместителей в кольце В и С. В литературе нет сведений о влиянии ментенового кольца А на биологическую активность элеутезидов. Упрощение структуры цикла А перспективно в плане поиска более доступных аналогов элеутезидов, это также позволит выяснить степень вклада заместителей в цикле А в цитотоксическую активность. С этой целью нами из левоглюкозенона осуществлен полный синтез аналога саркодиктиина А с метилциклогексеновым кольцом А.



Литература

1. Nicolaou K.C., Pfefferkorn J., Xu J., Winssinger N., Ohshima T., Kim S., Hosokawa S., Vourloumis D., Delft F., Li T. *Chem. Pharm. Bull.* **1999**, 47, 1199.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект "14-03-97007-р_поволжье_а" и стипендии Президента РФ молодым ученым, СП-1934.2015.4.

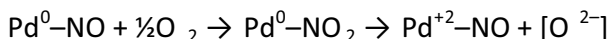
НИТРОЗИЛКАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

Шишилов О.Н.,^а Ахмадуллина Н.С.,^б Флид В.Р.^а

^аМосковский технологический университет,
119571, Москва, проспект Вернадского 86, e-mail: oshishilov@gmail.com

^бИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
119991, Москва, Ленинский проспект, 49

Нитрозилкарбоксилатные комплексы палладия (НКП) представляют собой достаточно широкий класс полиядерных соединений, содержащих от 4 до 8 атомов металла. Наиболее изученными являются 4-ядерные НКП (рис. 1). С точки зрения катализа НКП привлекают внимание благодаря потенциальной роли нитрозильного радикала в координированном или свободном виде как промотора окисления палладия по реакции:



Как известно, реакция реокисления металла является ключевой стадией каталитических циклов окислительных процессов и, как правило, требует соответствующего сокатализатора, в качестве которого выступают соли железа, меди или органические соединения. В случае использования НКП появляется возможность исключить сокатализатор из состава системы.

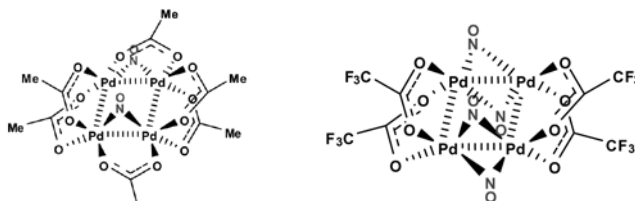


Рисунок 1. НКП $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-RCO}_2)_6$ и $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_4(\mu\text{-RCO}_2)_4$

Нами проведена оценка каталитической активности НКП в реакции аэробного окисления алифатических спиртов. Использована каталитическая система, содержащая 1% мол. $\text{Pd}_4(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-RCO}_2)_6$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{CMe}_3$) и 10% мол. пиридина в толуоле. Показано, что при 90°C и давлении кислорода 4 атм. протекает бензилового спирта в соответствующей альдегид, TON достигает 30 единиц, TOF – 5 час⁻¹. Активность НКП с $\text{R} = \text{Me}$ несколько превышает таковую для НКП с $\text{R} = \text{CMe}_3$, что позволяет говорить о заметном вкладе стерического фактора заместителя в карбоксилатном лиганде. Также были выполнены DFT-расчёты возможных путей активации 4-ядерных НКП в растворе в толуоле. Результаты показывают, что наиболее вероятной каталитически активной формой комплекса являются биядерные частицы вида $\sim(\text{NO})\text{Pd}(\mu\text{-RCO}_2)_2\text{Pd}\sim$.

Авторы выражают благодарность РФФИ, проект 16-03-00759.

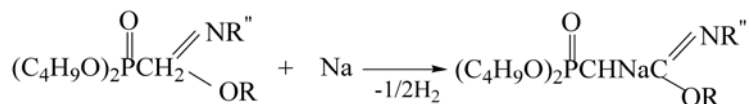
ИЗУЧЕНИЕ СН-КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИМИДАТОВ

Шишкин В.Е., Анищенко О.В., Шевченко М.А., Мороз А.А.

Волгоградский государственный технический университет,
400131, Волгоград, проспект Ленина, 28, e-mail: tons@vstu.ru

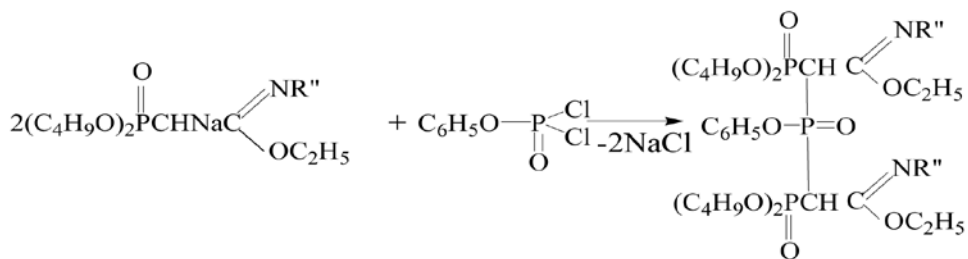
Среди фосфорилированных производных имидовых кислот найдены вещества, проявившие инсектицидную, фунгицидную, акарицидную и другие виды биологической активности. Поэтому синтез новых структур фосфорсодержащих производных имидовых кислот и разработка новых методов получения, основанных на СН-кислотных свойствах этих соединений, является актуальной задачей.

N-замещенные С-фосфорилированные ацетимидаты взаимодействуют с металлическим натрием по метиленовой группе с образованием металлоорганического соединения:



R'' = CH₃C(O), C₆H₅C(O); R = C₂H₅; CH₃

Установлено, что натриевые производные С-фосфорилированных ацетимидатов взаимодействуют с фенилдихлорфосфатом с образованием фенилди(этил-N-ацил(2-дибутоксифосфорил)-ацетимидат)фосфонатов по следующей схеме:



где R'' = CH₃C(O); C₆H₅C(O)

Реакции проводили в среде растворителя диоксана, при мольном соотношении реагентов этил-N-ацил(дибутоксифосфорил)ацетимидат : натрий : фенилдихлорфосфат = 2: 2: 1, при интенсивном перемешивании в течение 4 часов при температуре 60 °С.

В результате выполненных исследований были впервые получены фосфорорганические соединения нового структурного типа, а также изучено взаимодействие с фенилдихлорфосфатом ацетимидатов по активированной метиленовой группе.

НОВАЯ РЕАКЦИЯ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРХЛОРАТОВ С НИТРИЛАМИ. СИНТЕЗ *N*-АЛКИЛАМИДОВ

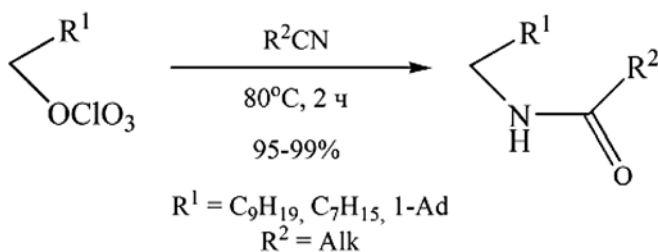
Яшин Н.В.,^{а,б} Марков П.О.,^а Аверина Е.Б.,^{а,б} Кузнецова Т.С.,^а нб^{а,б}

^аМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, 1-3, e-mail: yashin-n@yandex.ru

^бИнститут физиологически активных веществ РАН,
142432, Черноголовка, Северный проезд, 1

Алкилзамещенные перхлораты уже более полувека привлекают внимание исследователей, что обусловлено возможностью применения данных соединений в качестве высокоэнергоемких (взрывчатых) веществ. Кроме того, уникальные свойства органических перхлоратов делают их привлекательными объектами для изучения механизмов реакций и перспективными субстратами для получения труднодоступных соединений, например, функционально замещенных каркасных соединений¹. С помощью реакций окислительного нуклеофильного замещения алкилиодидов под действием перхлорат-аниона нами ранее была синтезирована серия алкилзамещенных перхлоратов².

При изучении реакционной способности алкилперхлоратов показано, что *n*-алкил- и 1-адамантилметилзамещенные перхлораты под действием нитрилов превращаются в соответствующие *N*-алкиламиды.



Данная реакция является примером неклассического варианта реакции Риттера, протекающей в исключительно мягких условиях и не требующей катализа или специальной активации реагентов. Продукты реакции – *N*-алкиламиды образуются с количественными выходами в аналитически чистом виде и не требуют очистки при выделении из реакционной смеси.

Литература

1. Зефилов Н.С., Жданкин В.В., Козьмин А.С. *Усп. химии*, 1988, **57**, 1815.
2. Яшин Н.В., Аверина Е.Б., Гришин Ю.К., Рыбаков В.Б., Кузнецова Т.С., Зефилов Н.С. *Изв. Акад. наук. Сер. хим.*, 2016, (2), 000.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН, программа 9 «Медицинская химия».

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

A

Albaladejo M.J.	30
Aldrich T.A.	53
Alonso F.	30
Audran G.	52

B

Baader S.	31
Bartlett S.	31
Bertrand G.	114
Bezuidenhout D.I.	114
Brémond P.	52

C

Chandrasekhar D.B.	11
Chang-Hsu Y.	11
Charushin V.N.	180
Chen M.	58
Cole-Hamilton D. J.	31
Cooks R.G.	8

D

Demina N.S.	180
Diao G.	58
Dudnik A.S.	53
Duque Garcia R.	31

E

Elipilli S.	9

F

Facchetti A.	53
Furst M.	31

G

Ganesh K.N.	9
Gapurenko O.A.	33
Gevorgyan V.	32
González-Soria M.J.	30
Guisado-Barrios G.	114

H

Hosseini M.W.	10
Hu Z.	55
Hwu J.R.	11

J

Julis J.	31

K

Kalyakina A.S.	115
Kan J.	55

Kiwi-Minsker L.	271
Kleinhans G.	114
Kovalenko A.D.	115
Kuepper K.	70
Kulkarni P.	9
Kuo Jer-Lai	54
Kuzmina N.P.	115

L

Lee V.Ya.	33
le Goff R.	31
Lindhorst T.K.	12
Li Y.	55

M

Maes	34
Majee A.	56
Marks T.J.	53
Marque S.R.A.	52
Martín-García I.	30
Mgani Q.	31
Mgaya J.	31
Miller J.S.	13
Minkin V.I.	33
Minyaev R.M.	33
Mmongoyo J.	31
Mu S.	57

N

Nozaki K.	14

R

Rasputin N.A.	180
Rusinov G.L.	180

S

Saul H. Quinones	211
Sekiguchi A.	33
Shechtman D.	15
Shih Y.-C.	11
Shi Q.	57, 58
Swain S.P.	11

T

Tebello Nyokong	16
Tietze L.F.	40

Tropsha A.	17	Алексянц Д.В.	124
Tsay S.-C.	11	Алексеева А.Ю.	462
U		Алексеев Р.С.	300
Utochnikova V.V.	115	Али А.М.М.	395
V		Алимбаева М.Т.	117
Vaschenko A.A.	115	Алфимов М.В.	22, 43, 460
W		Аль Ансари С.В.	396
Worsfold P.J.	18	Аль Ансари Я.Ф.	396, 397
Z		Аль-юсуфи М.А.А.	303
Zhou Qi-F.	19	Алябышева И.В.	125
A		Аминева Н.А.	401
Абакаров Г.М.	395, 457	Амиров Р.Р.	155
Абдикеева В.Х.	117	Анаников В.П.	35
Абдрахманов А.М.	107	Андреев О.В.	416
Абдрахманов И.Б.	98	Андриасов К.С.	316
Абель А.С.	116	Аникеев В.И.	67
Абрамов И.А.	402	Аникина Е.А.	126
Абуляисова Л.К.	117	Анимица И.Е.	125
Абухасва А.С.	118	Анисимов А.В.	395
Авдеева В.В.	444, 445, 491, 492	Анисимова Е.Э.	375
Аверин А.Д.	116, 119, 173, 365	Анисимова И.И.	275
Аверина Е.Б.	316, 501	Аниськов А.А.	287, 438
Авдорин В.В.	383	Аниськова Т.В.	127
Агафонова К.С.	73	Анищенко О.В.	500
Агешина А.А.	166	Анохин М.В.	353
Аджемян Л.Ц.	111	Антипин И.С.	156, 196, 243, 351
Азев Ю.А.	120	Антонов Б.Д.	191
Айоця С.С.	422	Антропова Т.В.	228
Айсин Р.Р.	124	Анучина М.М.	128
Айсувакова О.П.	411	Апостолова Е.С.	129
Акентьева Т.А.	392	Арнольд Е.В.	171
Акопова О.Б.	393, 439	Артемов А.Н.	424
Аксенов А.В.	41, 121, 122, 123, 283, 457	Архипов П.А.	190
Аксенова И.В.	41, 121, 122, 123, 283	Асабина Е.А.	130, 376
Аксенов Д.А.	123	Асламазова Т.Р.	131
Аксенов Н.А.	41, 121, 122, 123, 283	Астафуров В.И.	132
Аксютин О.Е.	20	Астахов А.В.	215
Акылбеков Н.И.	366, 367	Атабекян Л.С.	452
Алдошин С.М.	21	Аттарян О.С.	422
Алекбаев Д.Р.	307	Ахмадиев Н.С.	241
Александровский В.В.	410	Ахмадуллина Н.С.	499
Александрова Н.А.	394	Ахмадуллин Р.М.	277
Александров Г.Г.	284	Ахмедов М.А.	133
		Ахметова В.Р.	241
		Б	
		Бабаев В.М.	370
		Бабинцев А.И.	197

Бабинцев И.А.	111	Берберова Н.Т.	62, 375
Бабич А.В.	80	Берестова Т.В.	401
Бабкина Н.В.	127	Беспамятных Е.Н.	446
Багаува Л.Р.	428	Биджиева А.С.	41
Багаутдинов А.М.	403	Бикбулатова Э.М.	241
Багаутдинова Р.Х.	134	Билалова С.Р.	409
Багрянская Е.Г.	59, 342	Билера И.В.	150
Бадовская Л.А.	398	Бирюлина Е.В.	467
Бадун Г.А.	383	Битюков О.В.	213
Бадырова Н.М.	157	Блохин Ю.И.	402, 403
Бажин Д.Н.	135, 238, 273	Бобкина М.В.	350
Байдаков В.Г.	60	Бове А.Л.	279, 378
Байдина И.А.	83	Богданова Е.В.	308
Байкин Ю.Л.	436	Боголицын К.Г.	144
Баймуратов М.Р.	136	Бокова Е.С.	145
Байсанов С.О.	137, 138	Бокова К.С.	145
Бакулев В.А.	120	Болтачева Н.С.	146
Балакирев В.Ф.	181	Болтнева Н.П.	382
Балданова Д.М.	399	Бондарев Ю.М.	404
Балуева А.С.	280	Бондарь О.В.	493
Банников В.В.	333	Борисевич С.С.	200, 220
Баранов Н.В.	118	Борисова Н.С.	194
Бардасов И.Н.	462	Борисов Е.В.	195
Барыкина Ю.А.	258	Борисов С.В.	63
Басалов И.В.	49	Борисов Ю.А.	150
Баскир Э.Г.	166	Бровкина А.М.	372
Басова С.А.	416	Брунилин Р.В.	281
Бастраков М.А.	482	Брусина М.А.	147
Батуашвили М.Р.	239	Бубеева И.А.	405
Батуева Т.Д.	400	Бугаева Я.А.	148
Баулин В.Е.	447, 448	Будагова Р.Н.	406, 464
Баулин В.Е.	397	Будникова Ю.Г.	64
Баушева А.В.	190	Будыка М.Ф.	65, 149
Бахтеев С.А.	139	Бузько В.Ю.	485, 486
Баширов Д.А.	140	Буквецкий Б.В.	88
Безбожная Т.В.	141	Буков Н.Н.	407
Безрядин С.Г.	411	Булатов М.А.	198
Белецкая И.П.	23, 116, 119, 173, 353, 365	Булueva А.С.	79
Беликова И.В.	142	Бумбина Н.В.	393, 439
Беликов М.Ю.	142	Буравлѐв Е.В.	106
Белова Н.В.	449	Буравцев Н.Н.	150
Белоглазкина Е.К.	61	Бургарт Я.В.	47, 135, 172, 199, 200, 238, 273, 382, 385, 386
Бельская Н.П.	335	Буренкова Е.А.	424
Бельская Н.П.	161, 183	Бурилова Е.А.	155
Беляев А.В.	229	Бурилов А.Р.	69, 126, 134, 155, 216, 255, 309, 327, 366, 367
Беляев Д.В.	143		
Белянинова И.А.	324		

Бурилов В.А.	156, 196, 243, 351
Бухихина А.В.	151
Бутов Г.М.	116
Бухараев А.А.	193
Бухаров М.С.	110, 152, 168
Бухтияров В.И.	42
Бушмелева А.С.	153
Быкова И.А.	154, 266
Быков Я.В.	408

В

Вагапова Л.И.	155
Вакаров С.А.	442, 443
Валеев Ф.А.	498
Валияхметова А.М.	156
Ванзаракшаева С.Ч.	157
Вараксин М.В.	158, 163
Варгафтик М.Н.	48, 71, 389
Варенцов В.К.	234
Василёв В.А.	282
Васильев В.П.	454, 455, 456
Васильев Е.С.	222
Василькова Н.О.	236
Васильченко Д.Б.	229
Васин Б.Д.	197
Ватолин Н.А.	298
Ваулина В.Н.	400
Вацадзе С.З.	426
Вашурин А.С.	159
Веденеева Л.Н.	415
Ведерников А.И.	43, 394, 460, 465
Великородов А.В.	160, 332
Веревошкин А.А.	127
Верещагин А.Н.	66, 413, 435
Виль В.А.	103
Владимирова Т.С.	346
Вознюк С.С.	475
Волкова А.В.	372
Волкова М.А.	449
Волкова Э.В.	281
Волкович В.А.	197, 254
Волова Ю.В.	339
Вологжанина А.В.	444, 445, 492
Волошина А.Д.	366
Волчо К.П.	67
Вольнкин В.А.	425, 466, 467
Воробьева Г.А.	478

Воробьёва С.Н.	229
Воротынцев И.В.	68
Вяткин А.В.	432, 433

Г

Габдуллина Г.Т.	311
Габитова А.Р.	242
Гавлик К.Д.	161
Гавриков А.В.	230
Гаврилова В.С.	162
Гаврилов Н.В.	366, 367
Гавришова Т.Н.	149
Газеева Д.Р.	409
Газизов А.С.	69, 327
Газизова А.С.	126
Газизов М.Б.	428, 469, 470
Газизуллина Г.Ф.	430
Галахов В.Р.	70, 257, 258
Галимов Д.И.	409
Галкина Е.Н.	447
Галлямова Л.А.	163
Галущинский А.Н.	164
Галяметдинов Ю.Г.	477
Гамов Г.А.	410
Гапуренко О.А.	165
Гареев Б.М.	107
Гасангаджиева У.Г.	458
Гасанова Х.М.	458
Гатаулина А.Р.	493
Гафуров З.Н.	370
Гвоздев В.Д.	166, 369
Герасименко А.В.	208
Герасимов А.В.	193
Герасимчук В.В.	84
Гехман А.Е.	71, 389
Гижевский Б.А.	257
Гилева Н.Г.	235
Гилев А.Р.	167
Гилязетдинов Э.М.	110, 152, 168, 461
Гиппиус А.А.	444
Глинская Л.А.	222
Глухарева Т.В.	356
Глухова И.О.	130
Глухов Е.А.	223
Глушихина Е.И.	411
Гнездилов Д.О.	314, 412
Гогин Л.Л.	75, 169

- Годнева М.М. **170**
 Голикова Е.В. **372**
 Голубина Е.Н. **437**
 Голубчиков О.А. **159**
 Горбачук В.В. **193**
 Горбунова Т.И. **269**
 Горбунова Ю.Г. **440**
 Гордеева А.М. **413**
 Горностаев Д.П. **237**
 Горностаев Л.М. **171**
 Горохова В.В. **281**
 Горохов В.Ю. **392**
 Горяева М.В. **47, 172**
 Гостева А.Н. **294**
 Гребёнкина О.М. **85**
 Гребёнкина О.Н. **305**
 Григорова О.К. **173**
 Григорьев Е.В. **249**
 Грингольц М.Л. **74**
 Гринёв В.С. **174**
 Грицан Н.П. **72**
 Гришина К.А. **60**
 Гришин Д.Ф. **73, 175**
 Гришин И.Д. **73, 175**
 Гришин Ю.К. **316**
 Громов С.П. **43, 394, 426, 460, 465**
 Груздев М.С. **224**
 Грушин П.Н. **73**
 Грязнов Г.Д. **121**
 Губанова Ю.О. **176**
 Гуляева Р.И. **318**
 Гумбин А.В. **347**
 Гумеров Ф.М. **242**
 Гуськов В.Ю. **177**
 Гырдымова Ю.В. **305**
- Д**
 Давыдов А.Г. **178**
 Давыдова Г.А. **478**
 Давыдов В.В. **471, 472, 473**
 Дедушенко С.К. **292**
 Деев С.Л. **179, 374**
 Демидов В.Н. **414, 415**
 Демина М.М. **86**
 Демин С.В. **448**
 Демкин П.М. **356**
 Денисенко Ю.Г. **416**
 Денисова Ю.И. **74**
 Джабраилова Л.Х. **407**
 Джемилев У.М. **430, 431**
 Джемилев У.М. **93, 207, 217, 218, 417, 418, 432, 433, 476, 495, 497**
 Дильмухаметова Л.К. **417**
 Дмитриев С.Н. **24**
 Дмитриенко А.С. **376**
 Доброхотова Ж.В. **230, 231**
 Добрынин А.Б. **216, 370**
 Докашенко С.И. **331**
 Докичев В.А. **244**
 Докутович В.Н. **191**
 Долотов С.М. **496**
 Домонов Д.П. **294**
 Дорогина Г.А. **181**
 Доценко В.В. **467**
 Дробот Д.В. **284**
 Дрябина С.С. **306**
 Дудкина Н.Н. **446**
 Дьяконов В.А. **430, 431**
 Дьяконов В.А. **417, 418, 419**
 Дэлли Б. **97**
- Е**
 Егорова А.Ю. **127, 174, 287, 459**
 Егоров Г.И. **182, 252**
 Егоров Д.Л. **494**
 Егоров М.П. **369**
 Ежикова М.А. **120, 172**
 Елисеева А.И. **183**
 Ельцов О.С. **179**
 Емелина Т.Б. **88**
 Ергожин Е.Е. **420**
 Еременко И.Л. **101, 284**
 Еремчук С.И. **496**
 Ермакова В.А. **184**
 Ермакова Л.Э. **372**
 Ермакова О.С. **120**
 Ермилова М.М. **130**
 Ермолаев А.В. **185**
 Ерофеева М.А. **151**
 Ершов О.В. **429, 462**
 Есина Н.Я. **186**
 Ефимов Н.Н. **230, 231**
 Ефремова А.А. **460**
 Ефремова А.Н. **297**

Ефремов А.Н. 187

Ж

Жарникова Н.В. 439

Жданов А.П. 421

Жерин И.И. 328

Живонитко В.В. 82, 221

Жижина Е.Г. 75, 169

Жижин К.Ю. 421, 491

Жиленко М.П. 246

Жилкибаев О.Т. 188

Жилов В.И. 448

Жихарева П.А. 88

Жукова И.Ю. 215

З

Забродина Г.С. 189

Завалишин М.Н. 410

Зайцева В.С. 487

Зайцев С.Ю. 487

Закалюкин Р.М. 153

Закарян Г.Б. 422

Закирьянова И.Д. 190, 191

Закирьянов Д.О. 190, 423

Занин А.А. 192, 338

Запечалов А.Я. 312

Запечалов А.Я. 269, 355

Заречная О.М. 487

Заровкина Н.Ю. 424

Захаров А.В. 110

Захаров А.Д. 375

Захарова Л.Я. 493

Зверева Е.А. 424

Зейналов С.Б. 406, 464

Зейналов Э.Б. 464

Земнухова Л.А. 208, 251

Земсков К.И. 246

Зефилов Н.С. 316, 501

Зибарев А.В. 72

Зиганшина С.А. 193

Зиганшин М.А. 193

Зиминов А.В. 195

Зимин Ю.С. 194

Зинина Е.А. 481

Злотин С.Г. 76, 84, 354

Злотский С.С. 77

Зобов В.В. 366

Золалева К.В. 425

Зубарев А.А. 427

Зубрина Ю.С. 253

Зык Н.В. 61

Зырянов Г.В. 78, 350

Зюзькевич Ф.С. 426

И

Ибрагимов А.Г. 207, 217, 218, 241

Ибрагимова Д.Н. 362

Ибрагимова Р.Р. 196

Ибрашева Р.К. 188

Иванова А.А. 198

Иванова А.Е. 199, 200

Иванов А.Б. 197

Иванов А.И. 490

Иванова И.С. 447, 448

Иванова С.Ю. 428

Иванов В.Л. 454

Иванов И.В. 496

Иванов С.М. 427

Иванов С.П. 235

Иванцова П.М. 201

Ивашкевич А.Н. 202

Ивенко В.М. 378

Ивичева С.Н. 203

Ивлева Е.А. 162

Ивонин М.А. 236

Ивченко П.В. 93

Игнатенко Н.К. 324

Иевлев М.Ю. 429

Изместьев Е.С. 305

Илолов А.М. 204

Ильин А.В. 205

Ильина Е.В. 310

Ильина И.В. 67

Ильина М.Г. 206

Ильчибаева И.Б. 215

Илюхин А.Б. 230, 231

Илюшин М.А. 92

Иманбеков К.И. 420

Ионова И.А. 235

Иргашев Р.А. 212, 214, 315

Искандеров А.Н. 256

Исмагилов Р.А. 207

Исмагилов Р.К. 469, 470

Ишметова Р.И. 324

К

Каблов Е.Н.	25	Клёнушкин А.А.	275
Каверин А.М.	60	Климочкин Ю.Н.	136, 162, 288, 289, 321
Кавун В.Я.	208, 251	Клочкова И.Н.	438
Каган Е.Ш.	215	Клюев М.В.	303
Кадикова Г.Н.	418, 430, 431	Клягина А.П.	71
Кадикова Р.Н.	432, 433	Князева И.Р.	255
Кадирбеков А.К.	420	Ковалева Е.А.	219
Казаков Д.А.	209	Ковалёва М.И.	393, 439
Казаковцева Н.А.	210	Ковалев В.В.	440
Казиев Г.З.	211	Ковалев И.С.	78
Казин Н.А.	212	Коваленко В.И.	358
Калиновская И.В.	88, 434	Коваленко Г.М.	145
Калугина А.С.	236	Ковальская А.В.	220
Каминский В.А.	239	Ковтунов К.В.	82, 221
Капустина Н.И.	213	Ковязин П.В.	93
Карасик А.А.	79, 280, 371	Кодесс М.И.	120, 172, 355
Караханов Э.А.	303	Кожевникова К.Р.	356
Каргина К.В.	488	Кожевникова Н.С.	368
Каргина О.И.	171	Кожевников Д.Н.	442, 443
Каргин Ю.Ф.	203	Козлов В.А.	124
Каренгина Л.Б.	436	Козюхин С.А.	80, 440
Каримова Р.Ф.	428	Койфман О.И.	119, 159
Кармацкий А.А.	214	Кокина Т.Е.	222
Карпенко К.А.	435	Кокорекин В.А.	468
Карпова Г.Г.	59	Кокунов Ю.В.	440
Карпухин М.Ю.	436	Колбановский Ю.А.	150
Касимов Ш.А.	345	Колесов С.В.	223
Касьяненко Н.А.	414	Колкер А.М.	224
Каткова М.А.	189	Колосов В.Ю.	225
Кашпарова В.П.	215	Колышкина А.С.	459
Кашпаров И.С.	215	Колядинцева Л.В.	484
Келбышева Е.С.	339	Комиссаров Г.Г.	226
Келлерман Д.Г.	258	Кондратенко Ю.А.	227
Кетков С.Ю.	189	Кононевич Ю.Н.	452
Кибардина Л.К.	216	Конон М.Ю.	228
Кизим Н.Ф.	437, 474	Конченко С.Н.	72, 81, 140
Ким О.В.	202	Коншина Дж.Н.	441
Киракосян Г.А.	284	Коншин В.В.	441
Кириллук И.А.	59	Конькова Т.В.	86
Кирпичёнок М.А.	290	Коптюг И.В.	82, 221
Кирсанов В.Ю.	217	Копчук Д.С.	78, 350
Киселева Н.Е.	73	Коренев Г.А.	478
Киселев Е.А.	167	Коренев С.В.	83, 229
Кисель А.А.	49	Корзун И.В.	190, 191, 279
Киямутдинова Г.М.	218	Корлюков А.А.	445
		Корнилов К.Н.	402, 404
		Королева А.А.	106

Королева Л.М.	260	Куликова Д.И.	450
Королёва М.А.	442, 443	Куликова Л.Н.	240
Коротеев М.П.	267	Кумсков А.С.	153
Коротеев П.С.	230, 231	Кунакова Р.В.	241
Костенко А.А.	354	Курасова М.Н.	186
Костерина М.Ф.	164	Курбангалиева А.Р.	310
Котенёва Е.А.	232	Курбанова Э.Д.	298
Котенев В.А.	131	Курдюков А.И.	242
Кочетков С.В.	84	Курманова А.Ф.	475
Кочетова Н.А.	125	Курочкина Д.Ю.	175
Кочина Т.А.	227	Кутжанова К.Ж.	475
Кочнев В.К.	233	Кутырева М.П.	493
Кошев А.Н.	234	Кухарева Т.С.	267
Кравченко Э.А.	444, 445	Кучеренко А.С.	84
Крайкин В.А.	235	Кучерявая Д.А.	368
Краснов В.П.	442, 443	Кучин А.В.	85, 106, 305, 334, 453
Красноперова В.Н.	478	Кучуров И.В.	76, 354
Кремлев К.В.	189		
Кренцель Л.Б.	74	Л	
Кривенько А.П.	236	Лаврикова Т.И.	171
Кривобородов Е.Г.	192	Лазаренко П.И.	80
Криволапов Д.Б.	280	Лапшин О.В.	380
Кривоногова А.С.	446	Ларионов С.В.	222
Криворотько Е.С.	447, 448	Латыпова А.Т.	243
Криночкин А.П.	350	Латыпова Д.Р.	244
Крумкачева О.А.	59	Лашманова Е.А.	245
Крутиков А.А.	110, 461	Лезина О.М.	85, 305
Крылатова Я.Г.	237	Лекомцев А.С.	451
Крылов И.Б.	103	Леонова М.В.	136
Куанчалиева А.К.	160	Ливанцова Л.И.	300, 301
Кудашева Ф.Х.	177	Ливанцов М.В.	300, 301
Кудрявцева А.Д.	246	Ли В.Я.	165
Кудрявцев К.В.	201	Линко Р.В.	472, 473
Кудрявцев Я.В.	74	Лисичкин Г.В.	246
Кудякова Ю.С.	47, 135, 238, 273	Лисняк В.Г.	84
Кужелев А.А.	59	Литвиненко С.Л.	141
Кузина Л.Г.	401	Литвишков Ю.Н.	204
Кузнецов А.А.	239	Литманович А.Д.	74
Кузнецова А.С.	171	Лихарева Ю.Е.	387
Кузнецова Т.С.	316, 501	Лобов А.Н.	220
Кузнецов Н.Т.	233, 421, 444, 445, 491, 492	Лобова Н.А.	394, 452
Кузубов А.А.	219	Логинова Е.С.	247
Кузьмина И.А.	449	Логинова И.В.	85, 453
Кузьмина Л.Г.	478	Лойм Н.М.	339
Кузьмич Л.Ф.	294	Ломовская Н.Ю.	131
Кукушкин В.Ю.	36	Ломовской В.А.	131, 248
Кулик Н.П.	341	Луговик К.И.	335

Лукина Д.П.	249	Машковский И.С.	48
Лукова Г.В.	456	Медведева А.С.	86
Лукова Г.В.	454, 455	Медведева Н.И.	87
Лунева М.А.	302	Медведев Б.С.	275
Лупанова И.А.	441	Мельник Е.А.	484
Лысова Я.Ю.	446	Мельников М.Я.	454
Любимов И.А.	403	Меренцов А.И.	118, 379
Лялин Б.В.	468	Мерхатулы Н.	256
М			
Маадади Р.	94	Месилов В.В.	257, 258
Магамадова М.Х.	457	Метлушка К.Е.	370
Магарилл С.А.	63	Мешковая В.В.	259
Магомедбеков У.Г.	458	Мешков И.Б.	37
Магомедов М.Н.	250	Мизинцева М.Ф.	260
Магсумов Т.И.	317	Милаева Е.Р.	463
Мажуга А.Г.	61	Милехин Ю.М.	308
Мажукина О.А.	362	Милов А.А.	454, 455, 456
Мазалецкая Л.И.	334	Миловидова А.Г.	429
Майзель С.Г.	436	Милювене В.А.	262, 263, 264
Майорова О.А.	459	Милювене В.А.	261
Макаренко Н.В.	208, 251	Милюков В.А.	461
Макаров Д.М.	182, 252	Миллус А.Ю.В.	261, 262, 263, 264
Макашева А.М.	148, 253	Миллоте Е.А.	261, 262, 263, 264
Макотченко Е.В.	83	Минаева Н.А.	284
Максимов А.Л.	303	Минзанова С.Т.	461
Максимов Е.А.	459	Минин В.В.	284
Малага М.У.	186	Минкин В.И.	44, 165, 455, 456
Малинина Е.А.	444, 445	Миняев Р.М.	165
Малинина Е.А.	491, 492	Миронова Д.А.	196, 243, 351
Малинин С.А.	308	Миронова Е.А.	478
Малышев В.П.	148, 253	Миронова Л.Г.	461
Мальцев Д.С.	254	Миронов В.Ф.	461
Мамиргова З.З.	496	Миронович Л.М.	297
Мареев А.В.	86	Миронов Ю.В.	185
Марков А.А.	71, 389	Мирочник А.Г.	88, 434
Марков П.О.	501	Мирошников А.И.	27
Мартынов П.О.	154, 266	Митрофанов Н.С.	298
Мартьянов Т.П.	460	Михайлова Н.Н.	77
Марфин Ю.С.	96	Михайлов Д.Л.	462
Масленникова В.И.	151	Михайлов О.В.	89, 364
Массалимов И.А.	401	Михалёв О.В.	463
Матвеева В.И.	255	Мкртчян Д.А.	422
Матвеев Е.С.	125	Мовчан Т.Г.	265
Матикенова А.А.	236	Моисеева К.В.	446
Махаева Г.Ф.	382	Моисеев И.И.	71, 389
Махмудиярова Н.Н.	218	Монин Е.А.	154, 266
		Моржерин Ю.Ю.	164, 356
		Мороз А.А.	500

Мосеев Т.Д.	158
Мосюров С.Е.	267
Мохов В.М.	268
Музафаров А.М.	37
Мукбиль О.Г.	249
Мукимова	345
Мукменева Н.А.	277
Мусина Э.И.	79, 280, 371
Мусихина А.А.	348, 349, 368
Мустафин А.Г.	98, 194

Н

Навроцкий М.Б.	281
Нагиев Я.М.	464
Надршина З.И.	432, 433
Налетько С.А.	269
Нарикбаева Г.И.	137, 138
Насибуллина Р.А.	388
Насирова З.А.	155
Насретдинов Р.Н.	431
Наумова Л.Б.	270
Наумов С.В.	257
Наушабекова Д.Д.	256
Неволина К.А.	270
Нейн Ю.И.	356, 360
Немыгина Н.А.	271
Немытов А.И.	272
Немытова Н.А.	273
Ненайденко В.Г.	90
Непомилуев А.М.	274
Нестеренко О.О.	335
Нестеров А.А.	275
Нефедов О. М.	166
Нефедов О.М.	369
Нефедов С.Е.	91
Нехаев А.И.	303
Нехорошева А.В.	276
Нехорошев В.П.	276
Нехорошев С.В.	276
Нечаева В.М.	192
Нигматов А.Г.	354
Нигматуллин Т.Ф.	277
Низамов И.Д.	311, 340, 479
Низамов И.С.	311, 340, 479
Никитенко Н.Г.	278
Никитина Е. В.	210
Никифоров А.С.	465

Никишин Г.И.	213
Николаева Е.В.	279, 494
Николаева Ю.А.	280
Николаев Д.Н.	147
Никольский В.М.	247
Никошвили Л.Ж.	271
Никулин П.А.	149
Ниндакова Л.О.	157, 483
Нифантьев И.Э.	93
Нифантьев Э.Е.	267
Новаков И.А.	116, 281, 306
Новиков А.Н.	282
Новикова О.П.	300, 301
Новиков Р.А.	104
Новокшенов В.В.	86
Новоторцев В.М.	230, 231, 484
Носачев С.Б.	346
Носова В.М.	266
Нуриев В.Н.	426

О

Обыденнов К.Л.	164
Овчаренко В.И.	45, 342
Овчаров Д.С.	283
Овчинникова Н.А.	284
Оганесян Ю.Ц.	24
Огарков А.И.	285, 286
Огиенко Д.С.	140
Омарова А.Т.	256
Оразова Н.А.	123
Оразова Н.А.	41
Орехова Н.В.	130
Орлинсон Б.С.	116, 281
Ортикова Н.Ч.	344
Осипов А.К.	287
Осипов Д.В.	288, 289
Ослоповских М.Н.	161
Оствальд Р.В.	328
Островский В.А.	92
Осянин В.А.	288, 289
Офицеров Е.Н.	242, 290

П

Павельев С.А.	103
Павлов А.Н.	404
Павлов В.В.	291
Пай З.П.	75

Пак В.Д.	408	Потапова Л.Н.	310
Пальсаева Н.В.	146	Потапов А.М.	291
Панкратов Д.А.	128	Приходченко П.В.	484
Панурин Н.А.	211	Прищенко А.А.	300, 301
Панюшкин В.Т.	466, 467	Пронин Е.В.	474
Парфенова Л.В.	93	Проскурина В.А.	284
Паршаков А.С.	284	Проскурина Е.Ю.	480
Пастон С.В.	415	Прошин П.И.	413
Пахомова Т.Б.	414, 415	Психа Б.Л.	330
Певзнер Л.М.	94	Пудовик М.А.	69, 126, 134, 216, 255, 309, 327
Первова М.Г.	296	Пустолайкина И.А.	475
Первухина Н.В.	63	Пушкаревский Н.А.	72
Перов Н.С.	239	Пчелинцева Н.В.	237, 302
Перфильев Ю.Д.	292	Пылова Е.К.	140
Першин А.А.	498	Пятова Е.Н.	447, 448
Пестерева Н.Н.	232		
Пестова С.В.	305	Р	
Петрова П.Р.	220	Радченко В.Б.	328
Петров Л.В.	293, 330	Разумов В.Ф.	22
Петров М.Л.	94	Рамазанова П.А.	395
Петросян В.А.	468	Рамазанов Д.Н.	303
Петросян В.С.	300, 301	Рамазанов И.Р.	432, 433, 476
Петроченкова Н.В.	88	Рамш С.М.	147, 195
Петухов А.А.	249	Расадкина Е.Н.	326
Петьков В.И.	130, 376	Раскильдина Г.З.	77
Печенюк С.И.	294	Расколенко Л.Г.	304
Пешкина К.Г.	178, 295	Рассохина Л.Ю.	282
Пимерзин А.А.	95	Рахимова Е.Б.	207, 217
Пиотровский Л.Б.	147	Резников А.Н.	321
Писцова А.Л.	469, 470	Резницких О.Г.	274
Плотникова Е.В.	265	Ремизов Ю.О.	94
Плотникова К.А.	296	Ремпель А.А.	46, 368
Плюснин В.Ф.	222	Ризванов И.Х.	370
Плюснин П.Е.	83	Родикова Ю.А.	75
Поварова Л.В.	398	Роески П.В.	81
Подольникова А.Ю.	297	Романова К.А.	477
Полухин В.А.	298	Романова Л.А.	168
Полякова Е.И.	471	Рубин М.А.	41, 122
Полякова И.Н.	447, 448, 471, 491, 492	Рубцова С.А.	85, 305
Полянская Н.А.	472, 473	Руденко М.С.	306
Полянцев М.М.	208, 251	Рукк Н.С.	478
Попова Т.В.	299, 381	Румянцев Е.В.	96
Попова Ю.В.	288, 289	Русаков С.Л.	154, 266
Попов З.И.	219	Русанов А.И.	265
Попов Ю.В.	268	Русинов В.Л.	179, 374
Посконин В.В.	398	Русинов Г.Л.	143, 212, 214, 296, 324
Потаенкова Е.А.	281		

Рыжков М.В.	97	Сергиенко В.С.	471
Рябов М.А.	471, 472, 473	Серебренникова П.О.	349
С		Серебряков Е.А.а	397
Сабирзянова Г.Р.	479	Серенко О.А.	37
Савельев Е.Н.	116	Серкова О.С.	151
Савинкина Е.В.	153	Серов Н.Ю.	110, 152, 168
Савин Н.В.	307	Сигагатауллин А.А.	249
Садикова Л.М.	309	Сибирякова А.Э.	321
Садовничий Д.Н.	308	Сивцев В.П.	67
Садретдинова Л.Ш.	349	Сигаева Н.Н.	223
Садыкова Ю.М.	309	Сигачева В.Л.	468
Сажников В.А.	452	Сидоров А.А.	101
Сазонова Е.В.	424	Синяшин О.Г.	50, 79, 280, 370, 371
Сайгитбаталова Е.Ш.	310	Сироткин О.С.	322, 323
Салахутдинов Н.Ф.	67	Сироткин Р.О.	322, 323
Салин А.В.	205	Ситмуратов Т.С.	249
Салихов Р.З.	311	Скрябина А.Ю.	478
Салихов Ш.М.	98	Слепухин П.А.	324, 355
Салоутина Л.В.	312	Слесарев В.И.	325
Салоутин В.И.	47, 135, 172, 199, 200, 238, 269, 273, 296, 312, 355, 382, 385, 386	Слизов Ю.Г.	270
Самохвалов В.А.	352	Слитиков П.В.	326
Самсонов В.А.	367	Смагина Я.Р.	184
Самуилов А.А.	307, 313, 314, 412	Смирнова А.И.	393, 439
Самуилов Я.Д.	307, 313, 314, 412	Смирнов А.Н.	283, 457
Санников Ф.Ф.	347	Смирнов В.А.	454
Сафиуллин Л.Р.	388	Смоленцев А.И.	185
Сафиуллин Р.Л.	99	Смолобочкин А.В.	69, 126, 327
Сафонов А.А.	452	Смотрина Т.В.	299
Сафронихин А.В.	246	Соболев В.И.	328
Сафрыгин А.В.	315	Соболев П.С.	338
Сахапов И.Ф.	370	Сокова Л.Л.	213
Сахаров С.Г.	285, 286	Соколова И.В.	270
Седакова Т.В.	88	Соколова Н.П.	329
Седенкова К.Н.	316	Соколов М.Е.	485, 486
Седики Д.Б.	62	Солнцев К.А.	285, 286
Седова Э.А.	235	Соловьева С.Е.	156, 196
Седов И.А.	100, 317	Соловьёв С.Н.	282
Секигучи А.	165	Соломонов А.В.	96
Селезнева Н.В.	118	Соломонов Б.Н.	100
Селиванова Г.А.	319	Соляников В.М.	293, 330
Селиванов Е.Н.	318	Сомов Н.В.	363
Семенова Г.В.	480	Сорокин В.В.	236, 481
Семенов Н.А.	72	Сосновских В.Я.	315
Семитут Е.Ю.	83	Спесивая Е.С.	441
Семушина Ю.П.	294	Спирин М.Г.	293
Сенчурин В.С.	108, 109, 320, 361	Стариков А.Г.	44
		Старикова А.А.	44
		Старосотников А.М.	482

Стахеев А.Ю.	42, 48	Теренин В.И.	300
Стахи С.А.	175	Терентьев А.О.	103
Степанова О.А.	163	Тимин А.С.	96
Степанова С.А.	316	Титов А.А.	379
Степанов В.П.	331, 341	Титов А.Н.	379
Степкина Н.Н.	332	Ткачев А.В.	222
Степнова А.Ф.	211	Ткачев Н.К.	178, 295, 341
Столяров И.П.	71, 389	Товкус А.С.	338
Столяр С.В.	228	Толоконникова В.В.	137, 138
Стороженко П.А.	154, 266	Томилов Ю.В.	104
Страхов В.О.	483	Тормышев В.М.	59, 342
Страшнов П.В.	472, 473	Травень В.Ф.	496
Стрелецкий А.Н.	478	Тресцова М.А.	368
Стрелкова Т.В.	339	Третьякова Г.О.	88
Стрельник И.Д.	79	Третьяков В.Ф.	204
Стрельцова М.С.	349	Третьяков Е.В.	319, 342
Стулова Е.Г.	127	Трипольская Т.А.	484
Судариков Д.В.	305	Трифонов А.А.	49
Суетин Д.В.	87, 333	Трифонов А.В.	216
Сукрушева О.В.	106, 334	Трифонов Р.Е.	92
Сулъман М.Г.	271	Троценко Н.М.	343
Сулъман Э.М.	271	Тумский Р.С.	438
Сунцова П.О.	335	Түраев Х.Х.	344, 345
Супонькина А.Н.	446	Тургунов Э.Т.	256
Сухаржевский С.М.	415	Турова О.В.	354
Сухих Т.С.	140	Туфиков Е.В.	485, 486
Сухоруков Г.А.	285, 286	Түчина Т.А.	227
Сушкова Т.П.	480	Тырков А.Г.	346
Сырбу С.А.	119	Тюмкина Т.В.	93, 495
		Тюрина Т.Г.	487
Т			
Табачная Д.Г.	377	У	
Таланов В. М.	336	Уваров Н.Ф.	232
Таланов В.М.	102	Удовенко А.А.	251
Таланов М.В.	102, 336	Улахович Н.А.	493
Тальшинский Р.М.	204	Улитин Е.О.	444
Танганов Б.Б.	337, 399, 405	Умерова Д.Р.	488
Тараканова А.В.	395	Унгер А.Ф.	347
Тарасенков А.Н.	37	Унгер М.Ф.	347
Тарасова Н.П.	338	Унгер Ф.Г.	347
Тарасова О.И.	276	Уурсова Н.В.	258
Тартаковский В.А.	76	Усольцева Н.В.	393, 439
Татарский Д.А.	189	Утепова И.А.	158, 272, 348, 349, 368
Тачаев М.В.	186	Ушаков Е.Н.	43, 460
Тебенева Н.А.	37	Ф	
Телегина Л.Н.	339	Фан Ж.Дж.	356
Телегин С.В.	257	Фатхутдинов А.Р.	205
Теренжев Д.А.	340		

Фатыхов А.А.	235	Хафизова Л.О.	495, 497
Фатыхова Г.А.	351	Хидиров Ш.Ш.	133
Фатыхов Р.Ф.	350	Хисамов Р.М.	361
Федин М.В.	59	Ходжаев Г.Х.	406
Федоренко Е.В.	88	Холкина А.С.	190
Федорова И.В.	106	Холназаров Б.А.	345
Федоров А.С.	219	Хотиенкова М.Н.	60
Федорченко Т.Г.	349	Хохлова А.Ю.	410
Федотова О.В.	352, 362	Хохлов В.А.	105
Федянин И.В.	463	Храброва Е.С.	195
Феофанов М.Н.	353	Храпковский Г.М.	494
Феськов С.В.	489, 490	Хрусталева В.Н.	211
Филатова Е.В.	354	Хрустова Л.Г.	378
Филатов Е. С.	210	Худорожкова А.О.	190
Филимонов В.Д.	328	Хурсан С.Л.	200, 220
Филякова В.И.	146, 355	Хусаинова Л.И.	495
Филякова Т.И.	355	Хыдырова М.Ф.	406
Финкельштейн Е.Ш.	74		
Фирсова Е.О.	491, 492	Ц	
Флид В.Р.	499	Цегельская А.Ю.	239
Фоменков И.В.	76	Цивадзе А.Ю.	131, 329, 447, 448
Фомина М.В.	465	Цимбаленко Д.А.	362
Фоминых О.И.	171	Цой Ю.В.	222
Фотина К.М.	306	Цыпышева И.П.	220
Фризен А.К.	223	Цыро Л.В.	347
Фролова Л.Л.	85		
Фурман М.А.	195	Ч	
Х		Чайникова Е.М.	99
Хаддад Дж.М.	198	Чарушин В.Н.	28, 78, 143, 146
Хаджиев С.Н.	204		158, 163, 212, 214, 324, 368
Хажиева И.С.	356	Чаусов Ф.Ф.	363
Хакимов М.С.	69	Чачков Д.В.	89, 364, 494
Халилов Л.М.	93, 235	Чащихин О.В.	149
Халитов К.Ф.	357	Чепцов Д.А.	496
Халитов Ф.Г.	357	Червонова У.В.	224
Халымбаджа И.А.	350	Черепанов В.А.	167
Халявина Ю.Г.	171	Черкасов Р.А.	311, 340, 479
Хаматгалимов А.Р.	358	Черкашина Н.В.	71, 389
Хамидуллина Л.А.	164	Чернега Н.В.	246
Хамитов Э.М.	206	Черниченко Н.М.	365
Ханнанов А.А.	493	Чернышев В.А.	423
Харанеко А.О.	141	Чернышев И.В.	451
Харитонов Н.И.	69	Чернявский А.С.	285, 286
Харитонов В.В.	359	Чижевский И.Т.	73
Хасанова К.М.	360	Чижов Д.Л.	143, 296
Хасанов А.Ф.	78	Чобанов Н.М.	497
		Чугунова Е.А.	366, 367

Чуйко Г.Ю.	485, 486	Шестопалов А.М.	427
Чукичева И.Ю.	106, 334, 453	Шильникова О.В.	311
Чулакова Д.Р.	310	Шинкарь Е.В.	62, 352, 375
Чумарев В.М.	318	Шипилов А.С.	376
Чупахин О.Н. . 28, 47, 78, 120, 143, 158, 163, 179, 272, 312, 348, 349, 350, 368, 374, 384		Широков В.Б.	102, 336
Чуприков С.Д.	356	Ширяев А.К.	245
Чураков А.В.	389	Ширяев В.А.	136, 377
Чурусова С.Г.	124	Шишилов О.Н.	499
Ш		Шишкина Н.Н.	314, 412
Шабалова И.В.	484	Шишкин В.Е.	500
Шаврин К.Н.	166, 369	Шишкин В.Ю.	378
Шайбакова М.Г.	497	Шишов А.С.	88
Шайхутдинова Г.Р.	370	Шкварина Е.Г.	379
Шакирова В.В.	488	Шкварин А.С.	379
Шамин С.Н.	257, 258	Шкель А.А.	352
Шамов А.Г.	494	Шкода О.А.	304
Шамсиева А.В.	371	Шкода О.А.	380
Шамсутдинова Л.П.	469, 470	Шоинбекова С.А.	188
Шамсутдинова М.Х.	407	Штанчаева М.Г.	458
Шамсутдинова Ф.Г.	205	Штырлин В.Г.	110, 152, 168, 461
Шангараева А.Р.	249	Шукуров Д.Х.	344
Шандрюк Г.А.	74	Шуматбаев Г.Г.	340
Шарапов К.С.	425, 466, 467	Шумова О.А.	334
Шарипов Б.Т.	498	Шуров С.Н.	383
Шарипов Г.Л.	107	Шустова Е.А.	160
Шарнин В.А.	410, 449	Щ	
Шаронов Н.А.	302	Щапин И.Ю.	303
Шарутина О.К.	108, 109, 176, 184, 187, 320, 361	Щеглова Н.В.	299, 381
Шарутин В.В.	108, 109, 176, 184, 187, 320, 361	Щегольков Е.В.	382, 386
Шатохина О.С.	297	Щёкин А.К.	111
Шафигов М.З.	120	Щекина М.П.	438
Шведова М.А.	372	Щепина Н.Е.	383
Швецова А.В.	62	Щепин Р.В.	383
Шевелев С.А.	482	Щепочкин А.В.	384
Шевченко М.А.	500	Щербакова К.В.	268
Шевченко О.Г.	334	Щербаков К.В.	385
Шевчук В.Н.	365	Щур И.В.	386
Шеер М.	81	Э	
Шеин И.Р.	333	Элинсон М.Н.	66, 413, 435
Шереметев А.Б.	146	Эллерт О.Г.	284
Шерченков А.А.	80	Эндерс П.С.	483
Шестакова Т.С.	179, 374	Эрлих Г.В.	246
Шестаков А.Ф.	278, 373	Эсенбаева В.В.	387
		Эшкурбонов Ф.Б.	344

Ю

Юдашкин А.В.	259
Юнин П.А.	189
Юнникова Л.П.	387
Юртаева Е.А.	346
Юсупов А.М.	458
Юсупов Р.А.	139

Я

Яганова Н.Н.	408
Яковлев А.А.	479
Якупова Л.Р.	388

Якушев А.А.	119
Якушев И.А.	48, 71, 284, 389
Якшембетова Л.Р.	107
Янгиров Т.А.	235
Ярмошенко Ю.М.	379
Ярославова А.В.	476
Ярославцев А.Б.	130
Яхваров Д.Г.	50, 370
Яшин Н.В.	501

ПАРТНЁРЫ И СПОНСОРЫ



ИСКУССТВО НАУКА И СПОРТ

БЛАГОТВОРИТЕЛЬНЫЙ ФОНД «ИСКУССТВО, НАУКА И СПОРТ»

Благотворительный фонд «Искусство, наука и спорт» основан российским предпринимателем и меценатом Алишером Усмановым с целью оказания помощи в организации общественно значимых мероприятий в области искусства, культуры и спорта, а также реализации научно-образовательных и социальных проектов на территории Российской Федерации.

Благотворительная деятельность Фонда «Искусство, наука и спорт» направлена на поддержку проектов в следующих сферах:

Культура и искусство

Сохранение и приумножение культурного наследия России — одна из приоритетных задач Фонда. «Искусство, наука и спорт» осуществляет всестороннюю поддержку деятелей культуры и иницируемых ими мероприятий в области архитектуры, живописи, музыки, литературы и других видов искусства. Многие из проектов, реализованных при содействии Фонда «Искусство, наука и спорт» и личном участии Алишера Усманова, стали знаковыми событиями в культурной жизни страны.

Наука и образование

«Искусство, наука и спорт» поддерживает проекты по обмену опытом и мнениями между специалистами различных отраслей науки — форумы, конференции, фестивали и другие современные площадки для профессиональных дискуссий. Помощь также оказывается образовательным учреждениям всех уровней, включая высшие учебные заведения.

Спорт

Стремясь сделать вклад в развитие и популяризацию спорта в России, Фонд поддерживает спортивные клубы и федерации, содействует в организации и проведении профессиональных и любительских соревнований, поощряет молодых спортсменов, принимает участие в программах, направленных на пропаганду здорового образа жизни и физической культуры.

Социальная сфера

Благотворительный фонд «Искусство, наука и спорт» организует и поддерживает мероприятия по развитию инфраструктуры объектов здравоохранения и социального обслуживания. Под патронажем Фонда находится ряд детских домов, школ-интернатов и других учреждений для детей-сирот и детей, оставшихся без попечения родителей. Серьезное внимание уделяется учреждениям, воспитывающим тяжелобольных детей и детей с ограниченными возможностями.

**СОСПП**Свердловский областной
Союз промышленников
и предпринимателей

СВЕРДЛОВСКИЙ ОБЛАСТНОЙ СОЮЗ ПРОМЫШЛЕННИКОВ И ПРЕДПРИНИМАТЕЛЕЙ



*Пумпянский
Дмитрий Александрович,
Президент СОСПП*

Свердловский областной Союз промышленников и предпринимателей (СОСПП) - крупнейшее и наиболее влиятельное бизнес-объединение Свердловской области, в состав которого входит большинство крупных и средних предприятий, работающих на территории Свердловской области, 15 отраслевых союзов. Совокупный объем производства на предприятиях, входящих в Союз, - около 70 процентов от общепромышленного производства региона. СОСПП представляет весь спектр уральской экономики, но его основу составляют гиганты отечественной черной и цветной металлургии, химической промышленности, машиностроения, оборонно-промышленного комплекса. Для оперативного решения вопросов в Свердловской области действуют 6 территориальных объединений и 38 филиалов СОСПП. В состав Президиума и Совета Союза входят наиболее авторитетные предприниматели региона. Являясь представителем Российского союза промышленников и предпринимателей в регионе, Союз имеет возможность оказывать влияние на федеральную повестку взаимоотношений власти и бизнеса.

Отстаивание консолидированной позиции предпринимательского сообщества, выстраивание конструктивных взаимоотношений с органами власти – одна из главных задач деятельности СОСПП.

Союз предлагает и лоббирует совершенствование действующих и запуск новых инструментов поддержки бизнеса, наполнение их финансовыми ресурсами. Так, в регионе были разработаны программы «Развитие промышленности и науки на территории Свердловской области до 2020 года» и «Повышение инвестиционной привлекательности Свердловской области до 2020 года».



Образование как получение знаний, компетенций и навыков, востребованных на рынке труда, - общая цель и системы образования, и профессионального сообщества, и власти. При активном участии СОСПП разработана Комплексная государственная программа «Уральская инженерная школа», получившая поддержку Президента России. Союз активно поддерживает проведение чемпионата рабочих профессий по мировому стандарту WorldSkills.

СОСПП – инициатор и ответственный исполнитель по пилотному проекту развития системы профессиональных квалификаций в Свердловской области.

Ежегодно, начиная с 2011 года, Свердловский областной Союз промышленников и предпринимателей проводит благотворительную акцию «Екатерининская ассамблея». Средства, полученные в ходе мероприятия, перечисляются благополучателю на реализацию проекта, отбор которого ежегодно проводит экспертная группа и члены Президиума Совета СОСПП.

Телефон: +7 (343) 371-29-25, 371-28-85

Факс: +7 (343) 371-05-62

E-mail: sospp@sospp.ru

www.sospp.ru

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

ПЕТРА ВЕЛИКОГО был основан в начале 1899 г. Возникнув на гребне хозяйственных и культурных успехов России на рубеже XIX-XX вв., он сам становится вскоре одним из факторов дальнейшего успешного развития страны. Полвека спустя институт

получит оценку не только как знаменитое высшее учебное заведение, но и как „крупное достижение русской культуры" начала XX в.

Сегодня Политехнический университет стремится с максимальной ответственностью реализовывать государственную политику в сфере высшего образования. Одно из направлений этой политики – создание новой экономики: экономики знаний, лидерства и инноваций. И ключевым звеном здесь становятся высококвалифицированные инженерные кадры, владеющие передовыми мировыми технологиями, способные решать новые комплексные задачи промышленности и готовые вывести российскую экономику на новый уровень развития.

Технологические потребности инновационной экономики знаний требуют инженерно-технических кадров нового поколения, которые владеют широким спектром ключевых компетенций. Понимая это, Политехнический университет ставит перед собой задачу подготовки специалистов с системным и глобальным мышлением; обладающих как специализированными, так и меж-, мульти-, транснациональными знаниями, умениями и навыками; готовых к постоянному обучению и самосовершенствованию.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого – крупнейший технический вуз страны с исторически сложившимися сильнейшими научными школами, имеющий неоспоримые результаты и достижения в научной, образовательной и инновационной деятельности. Основываясь на ключевых мировых тенденциях развития сферы исследований, разработок, технологий и образования, СПбПУ к 2020 году стремится войти в сотню лучших университетов, встав в один ряд с лидерами на мировой образовательной арене. Именно эту задачу ставит масштабная государственная Программа «5-100-2020».

Стратегической целью СПбПУ является модернизация и развитие вуза как глобально конкурентоспособного научно-образовательного центра, интегрирующего мультидисциплинарные научные исследования и технологии мирового уровня и входящего в число ведущих мировых университетов.

Политехнический университет видит свою миссию как в обеспечении собственной конкурентоспособности на внутреннем и внешнем рынках образовательных услуг, так и в том, чтобы стать надежным партнером государства в наращивании экономической мощи и международного влияния России: обеспечить опережающую подготовку кадров нового поколения и технологическую модернизацию системообразующих отраслей промышленности на основе применения мультидисциплинарных знаний и передовых надотраслевых технологий.

Распоряжением Правительства Российской Федерации от 20 мая 2010 года № 812-р в отношении СПбПУ установлена категория «Национальный исследовательский университет», что явилось признанием его роли и возможностей как в области подготовки кадров, так и в области научных исследований и разработок.

195251, Санкт-Петербург, Политехническая, 29.

+7 (812) 552 60 80

www.spbstu.ru



Милёхин Юрий Михайлович,
генеральный директор, доктор технических наук,
профессор, член-корреспондент РАН, академик
РАРАН, лауреат Государственных премий СССР и РФ,
лауреат премии Правительства РФ



ФГУП «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ДВОЙНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ «СОЮЗ» – головное предприятие оборонно-промышленного комплекса страны, специализирующееся на разработке и производстве твердых ракетных топлив, твердотопливных зарядов, корпусов ракетных двигателей из полимерных композиционных материалов, энергетических установок на их основе для ракетных комплексов различного назначения, космических систем, установок на новых физических принципах, а также создании высокоэффективных технологий двойного назначения.

Предприятие основано в октябре 1947 года на базе опытно-исследовательского завода 512, производившего в годы Великой Отечественной войны пороховые заряды для легендарных «Катюш».

ФГУП «ФЦДТ «Союз» создано и внедрено более 90 номенклатур высокоэффективных твердых ракетных топлив, более 1400 прогрессивных технологических процессов, высокопроизводительных аппаратов, оборудования и автоматизированных систем управления для заводов отрасли. На основе разработанных ФГУП ФЦДТ «Союз» технологических процессов и оборудования построено большинство заводов страны по производству твердых ракетных топлив.

ФГУП «ФЦДТ «Союз» разработано и сдано в эксплуатацию свыше 500 номенклатур твердотопливных зарядов ракетных и артиллерийских систем мирового уровня для вооружения всех родов войск и видов Вооруженных Сил.

Продукция предприятия поставляется на российский и мировой рынки.

За достигнутые высокие результаты более 200 сотрудников предприятия удостоены высших премий страны – Ленинской, Государственной, премий Правительства; свыше 1000 сотрудников награждены орденами и медалями. Работниками предприятия получено более 1000 дипломов и медалей отечественных и международных выставок.

140090, г. Дзержинский Московской области, ул. Академика Жукова, д. 42

+7 (495) 551-72-97, www.fcddt.ru



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ (ОИЯИ) – международная межправительственная организация, всемирно известный научный центр, являющий собой уникальный пример успешной интеграции фундаментальных теоретических и экспериментальных исследований с разработкой и применением новейших технологий и университетским образованием. Рейтинг ОИЯИ в мировом научном сообществе очень высок. Членами ОИЯИ сегодня являются 18 государств. На правительственном уровне заключены Соглашения о

сотрудничестве Института с шестью странами.

Основные направления теоретических и экспериментальных исследований в ОИЯИ: физика элементарных частиц, ядерная физика и физика конденсированных сред. В составе ОИЯИ семь лабораторий, каждая из которых по масштабам исследований сопоставима с большим академическим институтом. Штат ОИЯИ насчитывает около 4500 человек, из них более 1200 – научные сотрудники, в том числе действительные члены и члены-корреспонденты национальных академий наук, более 260 докторов и 570 кандидатов наук, около 2000 – инженерно-технический персонал.

На долю ОИЯИ приходится более 40 открытий в области ядерной физики. В свете последних достижений Института особого упоминания заслуживает программа исследований сверхтяжелых элементов. Признанием выдающегося вклада, ученых Института в современную физику и химию стало решение Международного союза чистой и прикладной химии о присвоении 105-му элементу Периодической системы элементов Д.И. Менделеева названия дубний и 114-му элементу названия флеровий, в честь Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ и ее основателя академика Г.Н. Флерова. За последние 16 лет учеными Дубны впервые в мире были синтезированы сверхтяжелые элементы с порядковыми номерами 114, 115, 116, 117 и 118. Эти важные открытия увенчали многолетние усилия ученых разных стран по поиску «острова стабильности» сверхтяжелых ядер.

141980, Московская обл., г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6

+7 (49621) 6-50-59, www.jinr.ru

INTERTECH Corporation

- инновационное оборудование
- своевременная поставка
- сервисная и методическая поддержка
- обучение пользователей
- демонстрационная лаборатория
- горячая линия 8 800 2004225

Thermo
SCIENTIFIC



**Московское представительство
«ИНТЕРТЕК ТРЕЙДИНГ КОРПОРЕЙШН»**

Адрес: 119333, г. Москва, Ленинский пр-т., д. 55/1, стр. 2

Тел.: +7 (495) 232-42-25

info@intertech-corp.ru

INTERTECH Corporation более 25 лет поставляет аналитическое оборудование для научных и производственных лабораторий, обеспечивает своевременную поставку, запуск, обучение и поддержку пользователей оборудования.

Поставляемое оборудование производится лидирующими на аналитическом рынке компаниями Thermo Fisher Scientific, TA Instruments и включает новейшие приборы для молекулярного анализа: ИК-Фурье и КР спектрометры и микроскопы, компактные ЯМР спектрометры, УФ-Вид и нано УФ-Вид спектрофотометры; приборы для термического анализа и реологии, дилатометры; приборы для элементного анализа: атомно-абсорбционные спектрометры, ИСП-АЭС и ИСП-МС; приборы для исследования наноструктур: РФЭС, АСМ, профилометры.

*Современное аналитическое оборудование для
исследовательских лабораторий и промышленных
предприятий от ведущих производителей*

www.intertech-corp.ru



SPECTRO TECHNICAL SERVICES более 25 лет специализируется на поставке и техническом обслуживании оборудования для контроля качества продукции и технологий. **Мы предлагаем оборудование для исследования элементного состава материалов от ведущих мировых производителей:**

- SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Германия (спектральный анализ элементного состава материалов – искровые, ИСП, РФА; стационарные, мобильные спектрометры)
- ELTRA GmbH, Германия (анализаторы газообразующих примесей в твердых и жидких материалах)
- SPECTRUMA Analytic GmbH, Германия (спектральный анализ элементного состава покрытий и поверхностей – спектрометры тлеющего разряда)

Также мы предлагаем оборудование для решения следующих задач:

- Определения параметров рабочих масел и жидкостей (SPECTRO Scientific, США)
- Бесконтактного измерения температуры и экологического мониторинга (LAND, Англия)
- Анализа частиц материалов по размерам и форме (SYMPATEC, Германия)
- Автоматизации производственного процесса и подготовки проб перед анализом (FLSmidth, Herzog)
- Лабораторных и промышленных задач, решаемых с помощью печей, термообработки материалов (LINN High Therm, IPSEN).

Наши сервисные центры в Екатеринбурге и Москве имеют все возможности для своевременного комплексного технического обслуживания оборудования, поставляемого на территорию России и в страны СНГ и методической поддержки пользователей. Мы регулярно проводим учебные курсы (на основании лицензии на проведение образовательной деятельности), направленные на повышение квалификации и подготовку кадров заводских лабораторий и производства.

SPECTRO Technical Services - спектр лучших решений для лабораторий и производства - от мобильных до полностью автоматизированных систем!

620062 Екатеринбург, ул. Гагарина, д.14, оф. 616

+7 (343) 365-59-48, 376-25-08

+7 (343) 365-59-48 (факс)

ural@spectro-ts.com



КОМПАНИЯ «НЕОЛАБ» работает на отечественном рынке аналитического и лабораторного оборудования с 1962 г. В нашей производственной программе продукция ведущих мировых производителей: газовые хроматографы, масс-спектральные анализаторы SIFT, спектрометры, CHNS/O-элементные анализаторы, анализаторы азота по методу Дюма, анализаторы Общего Углерода в воде, поляриметры, рефрактометры, плотномеры, оборудование для контроля качества воды, пищевых продуктов и напитков, почвы, кормов, растительного сырья и др., полная гамма приборов для контроля качества нефтепродуктов, исследования зерна и пластовых флюидов, общелабораторное оборудование и лабораторная мебель.

Мы обеспечиваем установку и ввод поставляемого оборудования в эксплуатацию, обучение персонала, гарантийное и послегарантийное обслуживание, методическую поддержку.

119034, Москва,
Еропкинский переулок, д. 16
тел. (495) 648-60-80
факс (495) 646-61-81
www.neolabllc.ru



РЕАТОРГ – быстрорастущая, клиентоориентированная компания, имеющая обширный опыт и компетенции в проектировании химических и фармацевтических предприятий, их оснащении оборудованием европейских и азиатских производителей, сырьем, предлагающая Заказчикам комплексные решения с учетом всех предъявляемых требований и бюджетных ограничений, гарантируя при этом качество и надежность. Постоянная работа компании по расширению ассортимента оборудования, расходных материалов, аксессуаров и сырья призвана защитить инвестиции заказчиков и обеспечить максимальную экономическую эффективность.

Сотрудники компании «РЕАТОРГ» - это высококвалифицированные специалисты, имеющие соответствующее образование и многолетний опыт работы на действующих химических производствах. В 2015 году компания «РЕАТОРГ» получила сертификат соответствия ИСО 9001-2011 (ISO 9001:2008) и Свидетельство СРО.

Москва, Гамсоновский переулок, д.2
+7 (495) 966 3140, 8 (800) 775 3211
www.reatorg.ru

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ЕКАТЕРИНБУРГСКИЙ ЗАВОД ПО ОБРАБОТКЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ», входящее в Группу компаний «Ренова», оказывает полный комплекс работ по аффинажу, переработке и изготовлению промышленных изделий из золота, серебра и металлов платиновой группы.

АО «ЕЗ ОЦМ» является старейшим предприятием российской отрасли драгоценных металлов, заложившим основы отечественного аффинажного производства. Екатеринбургский аффинажный завод (исторически первое название предприятия) был запущен в эксплуатацию еще 23 октября 1916 года и первым в России начал изготавливать технические изделия из драгоценных металлов. Эта же дата является датой начала

Среди постоянных партнеров АО «ЕЗ ОЦМ» – 1200 крупных предприятий России и Зарубежья. Номенклатура продукции насчитывает более 300 000 видов изделий из драгоценных металлов и сплавов производственного назначения. Предприятие активно предлагает своим клиентам на российском и зарубежных рынках новые изделия, основанные на современных научно-технических разработках, и удовлетворяющие их постоянно растущим потребностям в качественной продукции.

Гарантия качества нашей продукции это:

- Сертификат TÜV CERT Rheinland соответствия системы менеджмента качества международному стандарту ISO 9001:2008.

- Статус "Good Delivery" ("Надежная поставка") выпускаемых слитков золота и серебра, подтверждается Лондонской ассоциацией участников рынка драгоценных металлов (LBMA) с 1999 года.

- Сертификаты Good Delivery Лондонского рынка платины и палладия (LPPM), подтверждается с 1999 года

Основная продукция:

- Банковские и мерные слитки из золота, серебра и металлов платиновой группы
- Аноды из благородных металлов
- Порошки и химические соединения платиновых металлов
- Сетки катализаторные
- Мишени серебряные
- Тигли промышленные
- Посуда лабораторная из благородных металлов
- Аппараты стеклоплавильные и фильерные питатели
- Мишени из драгоценных металлов
- Прокат
- Проволока, в т.ч. термоэлектродная проволока
- Припои
- Стоматологические изделия



Акционерное общество
Екатеринбургский завод
по обработке цветных металлов

624097, Свердловская обл.,
г. В-Пышма, пр. Успенский, 131
Телефон: (343) 311-46-00, www.ezocm.ru



ООО "ФИЗЛАБПРИБОР" предлагает импортное оборудование и материалы для лабораторий и центров контроля качества, реагенты для анализа и сырье для синтеза субстанций. Мы представляем в России компании YMC, VICI (Valco Instruments), Bio-Lab, TCI, Tosoh, Zellwerk, Reaction Engineering, Peak Biotech.

Наша Компания, ФИЗЛАБПРИБОР, работает с 2006 года на российском рынке, головной офис располагается в Москве.

Наши возможности:

- Техническая поддержка и послепродажный сервис поставленного оборудования проводится с помощью собственной сервисной службы.
- Кроме обычной доставки, осуществляется срочная доставка из Европы – товар доставляется до склада заказчика в течение 1 - 2 недель.
- Для грузов, где требуются специальные условия транспортировки, мы делаем доставку в условиях «холодовой цепи», на условиях от «двери до двери», с предоставлением распечатки температурной кривой.

Помимо поставок оборудования, сырья и расходных материалов, мы также предлагаем:

- консультации и помощь в разработке методов,
- подбор оборудования для экспресс-контроля сырья.
- проведение обучающих семинаров по поставляемой продукции.
- обучение специалистов от наших покупателей на производствах наших партнеров.

www.fizlabpribor.ru



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Уральский государственный медицинский университет**» Министерства здравоохранения Российской Федерации

Ректор - Сергей Михайлович Кутепов, доктор медицинских наук, профессор, Заслуженный врач России.

От медицинского факультета к медицинскому университету. Свердловский государственный медицинский институт основан Постановлением СНК РСФСР от 10 июля 1930 г. На сегодняшний день Уральский государственный медицинский университет (УГМУ) 85 лет успешно работает как мощный и влиятельный в регионе образовательный, научный и методический центр. УГМУ по праву считается ведущим высшим учебным заведением медицинского профиля, занимающим почетное место в десятке лучших медицинских вузов страны, по рейтингу Эксперт РА (2016) входит в Топ-100 лучших университетов России. Кадровый потенциал практического здравоохранения Екатеринбурга, Свердловской области практически полностью сформирован выпускниками УГМУ, весомый вклад внесен в подготовку врачебных кадров для Уральского региона в целом.

Образование через всю жизнь. В настоящее время в УГМУ реализуются образовательные программы специалитета по направлениям - Лечебное дело, Педиатрия, Стоматология, Медико-профилактическое дело, Фармация, Клиническая психология; бакалавриата - Социальная работа, Сестринское дело; магистратуры - Общественное здравоохранение. Сформировалась преемственность образовательных программ подготовки кадров высшей квалификации по специальностям интернатуры (31 специальность), ординатуры (61 специальность), аспирантуры (42 специальности). По 30 специальностям осуществляется профессиональная переподготовка и усовершенствование врачей. В университете ежегодно учатся более 4,5 тысяч студентов, на факультете повышения квалификации - более 5 тысяч врачей.

Ученые УГМУ – здравоохранению Урала. Оглядываясь назад и сберегая традиции, вуз устремлен в будущее, ориентируется на лучшие мировые практики, внедряя инновационные технологии обучения, совершенствуя научный поиск, что позволяет уверенно достигать высокой цели: **«Во благо здоровья уральцев – изучать, исцелять, воспитывать!».**

г. Екатеринбург, ул. Репина, д.3, (343) 214-86-71, www.usma.ru



ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ (ВолГТУ) – ведущий вуз Поволжья, крупный научный центр Юга России, входящий в число лидеров технических вузов страны.

В структуре университета – восемь факультетов очного обучения, три – очно-заочного и заочного обучения, факультет подготовки иностранных специалистов и факультеты довузовской подготовки и послевузовского образования. В состав ВолГТУ также входят три филиала: Волжский политехнический институт (ВПИ), Камышинский технологический институт (КТИ) и Волжский научно-технический комплекс (ВНТК), наукоемкая продукция которого востребована предприятиями оборонной, атомной, авиационной, металлургической, химической и других отраслей промышленности, отдельные виды которой поставляются за рубеж.



Сегодня Волгоградский государственный технический университет отмечает свое 85-летие и продолжает решать свою главную задачу – подготовку высококвалифицированных инженерных кадров для машиностроения, химической и нефтехимической промышленности, металлообработки, автомобильного хозяйства, оборонной промышленности и других ведущих отраслей экономики страны, внося весомый вклад в дело укрепления ее могущества.

400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28
Тел.: (8442) 23-00-76
www.vstu.ru



«УРАЛМЕХАНОБР» – это комплексный научно-исследовательский и проектный институт в области горного дела, обогащения, металлургии, химии и стандартизации, основанный в 1929 г. С 2000 г. ОАО «Уралмеханобр» является частью структуры Уральской горно-металлургической компании ООО «УГМК-Холдинг». Мы объединяем опыт проектирования всех предприятий холдинга.

В сферу деятельности ОАО «Уралмеханобр» входят следующие направления:

- Разработка технологий в области обогащения, горного дела и металлургии;
- Комплексное проектирование строительства и реконструкции обогатительных, горных, металлургических и химических предприятий;
- Выполнение научно-исследовательских работ прикладного характера;
- Аналитический контроль и изучение вещественного состава минерального сырья.
- Комплексные инженеринговые услуги на всех стадиях инвестиционного проекта;
- Адаптация технической документации под требования законодательства РФ, Казахстана, Узбекистана и др. стран-членов СНГ для реализации инвестпроектов на территории данных государств

Нашими заказчиками являются ведущие системообразующие компании России и зарубежья. ОАО «Уралмеханобр» выполняет работы по проектированию и ведет научно-исследовательскую деятельность для металлургических, горных и обогатительных предприятий 23 субъектов РФ, а также компаний Китая, стран СНГ, Ирана, Австралии, Африки и т.д.

ОАО «Уралмеханобр» в своей деятельности сочетает славные традиции советской инженерной школы и прогрессивные мировые тенденции в области горнодобывающей и химико-металлургической промышленности, что гарантирует качество выполнения поставленных перед нами задач для достижения Ваших целей.

**620144, Екатеринбург, ул. Хохрякова, 87
+7 (343) 344-27-42, www.umb.ru**



Уральский Банк
реконструкции и развития

УРАЛЬСКИЙ БАНК РЕКОНСТРУКЦИИ И РАЗВИТИЯ (УБРиР) – один из крупнейших универсальных банков страны, основан в 1990 г. Лидер банковской отрасли Свердловской области, занимает 1 место по активам и средствам частных клиентов среди банков Урала и Западной Сибири и 55 место – в рейтинге надежности банков журнала Forbes. Входит в ТОП-10 среди крупнейших российских банков по приросту вкладов с начала 2015 года.

Сеть банка насчитывает около 1500 точек обслуживания клиентов – собственных отделений, банкоматов и терминалов.

УБРиР имеет аккредитацию государственного Агентства по страхованию вкладов (АСВ) на выплаты вкладчикам банков, в отношении которых произошел страховой случай. В октябре 2015 года банк выбран АСВ в качестве инвестора для финансового оздоровления ВУЗ-банка, в ноябре 2015 года УБРиР приобрел 99,99% акций ВУЗ-банка.

Банк включен в составленный ЦБ РФ список российских банков, где негосударственные пенсионные фонды по закону могут размещать пенсионные накопления, а также в список 52 российских банков, в которых по закону могут обслуживаться счета жилищно-коммунальных хозяйств.

УБРиР – социально-ответственный банк, входит в ТОП-15 российских банков по расходам на благотворительность, он занимает 12 место по соотношению благотворительных затрат и прибыли (исследование журнала «Банковское обозрение» по итогам 2014 года). В 2008 году УБРиР при участии корпоративных клиентов начал реализацию благотворительного проекта «Дети верят в чудо», помогая детям с ограниченными возможностями. С каждого комиссионного сбора за отправленное платежное поручение банк перечисляет на реализацию благотворительной программы 1 рубль. В 2014 году УБРиР также запустил проекты по социальной адаптации ребят в детских домах в разных городах России – «Попугай» (психологические занятия по развитию уверенности в себе) и «Кто я, или Проверено на себе» (обучающая программа, направленная на получение знаний о профессии). Сегодня УБРиР поддерживает 42 детских учреждения в 27 городах России.

www.ubrr.ru

ДИАМ

современная лаборатория

КОМПАНИЯ ДИАМ с 1988 года поставляет оборудование, расходные материалы и реактивы российских и зарубежных производителей для нужд химических, биологических, медицинских, пищевых лабораторий, фармацевтических и биотехнологических предприятий.

Ассортимент продукции Диаэм - самый широкий на российском рынке – более ста тысяч наименований:

- **Общелабораторное оборудование:** центрифуги, морозильники, холодильники, термостаты, гомогенизаторы, мешалки, весы, дозаторы, вытяжные, ламинарные шкафы, микроскопы, системы очистки воды, насосы и пр.
- **Аналитическое оборудование:** спектрофотометры, анализаторы влажности, рефрактометры, плотномеры, автоматические титраторы, хроматографы, кондуктометры, pH-метры и пр.
- **Биотехнологическое оборудование:** биореакторы, шейкеры-инкубаторы, термостаты и пр.
- Оборудование для работы с ДНК, РНК: ДНК-амплификторы, секвенаторы, электрофорез, электропораторы, генные пушки, станции дозирования и выделения ДНК и пр.
- **Клеточная инженерия:** микроманипуляторы, микродиссекторы, микроинъекторы и пр.
- **Оборудование для ИФА:** анализаторы, промыватели, шейкеры для планшет
- Криозамораживание: криозамораживатели программируемые, криохранилища, сосуды Дюара и пр.
- **Органический синтез:** роторные испарители, реакторы химические и пр.
- **Испытательное оборудование:** печи, климатические, испытательные камеры и пр.
- **Пластик:** пробирки, контейнеры, пипетки, планшеты, чашки Петри, наконечники для пипеток, штативы, пластик для ИФА, ПЦР и пр.
- **Стекло:** пробирки, колбы, пипетки и пр.
- **Принадлежности:** для микроскопии, микробиологии, инструменты из нерж. стали, промывалки, штативы, термосумки и пр.
- **Реактивы:** красители, индикаторы, стандарт-титры, среды, соли, ферменты и пр.

www.dia-m.ru

Reaxys[®]

REAXYS – кратчайший путь от постановки вопроса в области химии до получения ответа.

Reaxys является уникальным информационным онлайн-ресурсом, помогающим исследователям, преподавателям, студентам и специалистам в области информации находить и использовать информацию о химии и ее применении в других науках. База данных Reaxys содержит данные о структуре химических соединений, их свойствах и реакциях, а также включает информацию о методах проведения эксперимента и охватывает широкий спектр литературы в области химии.

Reaxys входит в портфолио издательства Elsevier – ведущего мирового поставщика научных, технических и медицинских информационных продуктов и услуг. Компания сотрудничает с глобальным научным сообществом, публикует более 2500 журналов и более 30000 книжных наименований. Онлайн-решения Elsevier также включают ScienceDirect, Scopus, SciVal, Reaxys Medicinal Chemistry, Mendeley, PharmaPendium, Embase, Knovel, которые позволяют повысить продуктивность деятельности специалистов в сфере науки, образования и различных отраслях промышленности.

www.elsevierscience.ru



ФГБУН ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИХТТ УрО РАН) - один из ведущих научных центров фундаментальных и прикладных исследований в области физикохимии твердого тела и материаловедения. Институт (первоначально - Химический институт АН СССР) был организован в г. Свердловске (Екатеринбурге) в 1932 г. Институт внёс большой вклад в развитие Уральского региона исследованиями по комплексному использованию первичных и генераторных смол, углей и нефти, разработке методов извлечения редких металлов, соз-

данию физико-химических основ металлургических процессов. В 50-х годах на его базе были созданы Институт металлургии и Институт электрохимии УФАИ СССР. В 1991 г. в связи с изменением научных направлений и выделением в самостоятельное подразделение лабораторий органического профиля, Институт был реорганизован в Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской Академии Наук.

Основное направление научных исследований ИХТТ УрО РАН - направленный синтез твердофазных соединений и сплавов в различных структурных состояниях, исследование их физико-химических свойств с целью разработки перспективных материалов, совершенствования и создания новых технологий, в том числе по переработке отходов промышленных производств и охране окружающей среды. При Институте работает Специализированный учёный совет по защите докторских и кандидатских диссертаций по неорганической и физической химии. Институт принимает активное участие в выполнении проектов и программ национальных и международных научных фондов, таких, как Российский научный фонд, Российский фонд фундаментальных исследований, Международный научный фонд (INTAS) и др. Специалисты Института постоянно участвуют в международных конференциях и симпозиумах. Институт установил долговременные контакты с научными центрами и учёными США, Франции, Германии, Швеции, Испании, Польши, Чехии для выполнения совместных проектов. Наиболее значимые результаты фундаментальных и прикладных исследований получены в следующих областях: физикохимия оксидных соединений, в том числе, высокотемпературных сверхпроводников; тугоплавкие износостойкие соединения и материалы на их основе; легкоплавкие быстротвердеющие и энергоёмкие сплавы; комплексная переработка техногенного и минерального сырья с получением на его основе новых материалов; квантовая химия и спектроскопия твердого тела.

www.ihim.uran.ru



ЛАБЦЕНТР

ЗАО "ЛАБЦЕНТР" – российская компания, осуществляет свою деятельность с 2004 года. Специализируется на комплексном оснащении лабораторий широким спектром оборудования - от общелабораторного, стандартного назначения до подбора высокоточных аналитических приборов эксклюзивного характера под проект заказчика.

Приоритетные направления:

- Аналитические приборы (элементный анализ, хроматография, хромато-масс-спектрометрия, спектрометрия УФ-Видимого диапазона, ИК-Фурье, Raman и КР спектрометрия);
- Микроволновые системы синтеза и проборазложения Milestone;
- Рентгеновские спектрометры и дифрактометры Rigaku;
- Электронные сканирующие и просвечивающие микроскопы;
- Оборудование Metrohm для ионного анализа (титраторы, ионные хроматографы, вольтамперметры);
- Биотехнологическое оборудование;
- Оборудование и приборы для проведения физико-механических испытаний;
- Оборудование для материаловедения: оптическая микроскопия и пробоподготовка;
- Лабораторная мебель, общелабораторное оборудование;

Компания напрямую сотрудничает только с ведущими мировыми производителями лабораторного оборудования, занимающими лидирующее положение в своих сегментах рынка: Rigaku, Agilent Technologies, Tescan, Milestone, Hitachi, Merck Millipore, Metrohm и др.

620144, Екатеринбург, ул. Куйбышева, 55 оф. 501, Телефон: +7 (343) 359-29-70, www.labcenter.ru



ПАО «Отисифарм» — компания, образовавшаяся в результате выделения брендированного безрецептурного бизнеса из крупнейшей российской фармацевтической компании ПАО «Фармстандарт».

Под управлением ПАО «Отисифарм» находится портфель самых популярных безрецептурных препаратов отечественного производства, таких как Арбидол®, Афобазол®, Амиксин®, Пенталгин®, Флюкостат®, Компливит® и др.

ПАО «Отисифарм» занимается продвижением и продажей безрецептурных лекарственных препаратов и биологически-активных добавок. Основное внимание компания уделяет совершенствованию качества препаратов и стратегическому развитию своих брендов.

На текущий момент продуктовый портфель компании Отисифарм состоит из 67 препаратов, которые представлены в наиболее значимых терапевтических категориях коммерческого сегмента фармацевтического рынка России.

Производство продукции компании осуществляется на промышленных площадках по производству лекарственных средств ПАО «Фармстандарт», где внедрена, функционирует и постоянно совершенствуется система управления качеством: ПАО «Фармстандарт-Лексредства», ПАО «Фармстандарт-Томскхимфарм», ПАО «Фармстандарт-УфаВИТА» и ЗАО «ЛЕККО».

На всех предприятиях ПАО «Фармстандарт», где производятся лекарственные средства компании ПАО «Отисифарм» внедрена, функционирует и постоянно совершенствуется система управления качеством. Действующая система управления качеством разработана и внедрена строго в соответствии с требованиями Директивы 2003/94/ЕС, национальных стандартов РФ ГОСТ Р 52249-2009 (GMP) «Правила производства и контроля качества лекарственных средств» и ГОСТ Р ИСО 9001-2008 (ISO 9001:2008) «Системы менеджмента качества»

www.otcpharm.ru

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Уральское отделение Российской академии наук
XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии
Тезисы докладов в 5 томах
(Доклады представлены в авторской редакции)
Том 1

"Фундаментальные проблемы химической науки"
Под редакцией О.А. Кузнецовой
Ответственный за выпуск: Ю.Г. Горбунова
Дизайн, верстка Е.В. Шестакова, А.В. Янковская

Подписано в печать 02.08.2016
Формат 70х100 1/16. Бумага ВХИ 80г/м2
Печать офсетная. Усл.печ.л. ____
Тираж 500 шт.

ООО «ДжиЛайм», Екатеринбург
Тел.: +7(343)362-42-28
www.glime.ru

ISBN- 978-5-7691-2447-1