Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

ИНЭОС OPEN SELECT

2018

ОТКРЫТЫЙ КОНКУРС-КОНФЕРЕНЦИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ ПО ХИМИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРОВ

Москва, 19–21 ноября 2018 г.

Дорогие участники «**ИНЭОС OPEN CUP 2018»**!

В этом году мы в четвертый раз проводим открытый конкурс-конференцию научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров «**ИНЭОС OPEN CUP»**. Открытый кубок ИНЭОС РАН уже стал знаковым событием в жизни научного сообщества и с каждым годом набирает все большую популярность. Работы, представленные приглашенными лекторами и участниками конкурса, отражают передовые тенденции в области элементоорганической и полимерной химии, а сам конкурс служит своеобразной площадкой для обмена идеями и сотрудничества.

Конкурс постоянно развивается. С прошлого года материалы пленарных и конкурсных докладов отрытого кубка публикуются в специальном сборнике – «**ИНЭОС OPEN SELECT»**. Новшеством этого года стал переход от привычного формата тезисов к кратким сообщениям. Это сделано для того чтобы работы участников конкурса учитывала официальная наукометрия. Другая новация заключается в том, чтобы идеи конкурса были ближе ученым, работающим в бизнес-структурах, и в целом к практике. Для работ, имеющих выраженные прикладные перспективы, выделена специальная сессия очной части конкурса **«ИНЭОС OPEN APPLIED».**

В канун конкурса вышел в свет первый выпуск нового научного журнала «**ИНЭОС OPEN**», учрежденного ИНЭОС РАН (**www.ineosopen.org**). Основным направлением работы журнала является публикация оригинальных статей по профильным тематикам исследований нашего института. Мы надеемся, что триада «**журнал – сборник – конкурс-конференция**» обеспечит отбор наиболее значимых и интересных работ и будет способствовать развитию и продвижению химии элементоорганических соединений и полимеров.

Популярности конкурса способствует также и спортивная часть, которой заканчивается программа конкурса. В этом году это будут соревнования по исконно русской забаве – городкам! Нельзя не отметить и растущий призовой фонд конкурса, что подчеркивает спортивную составляющую и заинтересованность спонсоров в успехе и росте популярности конкурса.

Конкурс выходит на свою «проектную мощность», заработали все три его составляющие, и, значит, мы можем рассчитывать на дальнейший рост уровня представленных работ и, самое главное, на повышение внимания к конкурсу со стороны сотрудников ИНЭОС РАН, институтов ОХНМ, профильных ВУЗов и бизнес-структур.

Организационный комитет конкурса-конференции «**ИНЭОС OPEN CUP»** желает всем докладчикам конкурса блестящих презентаций, а нам всем жарких дискуссий, новых контактов, дружной работы!

Председатель организационного комитета
«ИНЭОС OPEN CUP 2018»

академик Азиз Мансурович Музафаров

"ИНЭОС OPEN CUP 2018" ПРОВОДИТСЯ ПРИ ФИНАНСОВОЙ ПОДДЕРЖКЕ:

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Грант № 18-33-10038

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Грант № 14.W03.31.0018

Chemical Engineering homa

homa.ru

ДИА•М современная лаборатория

dia-m.ru

BUCHI SWITZERLAND

buchi.com/ru-ru

ГАЛАХИМ ГРУППА КОМПАНИЙ

galachem.ru

ЩЕЛКОВО АГРОХИМ российский аргумент защиты

betaren.ru

P&M INVEST

fluorine1.ru

ИНУМиТ Институт Новых Углеродных Материалов и Технологий

inumit.ru

ACRUS

acrus.ru

ШАГ

schag.ru

abcr

abcr.de

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРТНЕРЫ "ИНЭОС OPEN CUP 2018"

ЖУРНАЛ ЛКМ RUSSIAN COATINGS JOURNAL

paint-media.com

ТЕХНОСФЕРА РЕКЛАМНО-ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР

Аналитика www.j-analytics.ru НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

technosphera.ru

Russian Chemical Reviews

Успехи химии

uspkhim.ru

itc СОЮЗ ИННОВАЦИОННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ РОССИИ

ruitc.ru

PLASTINFO

Интернет-портал "Пластинфо"

plastinfo.ru

БИОТЕХНОСФЕРА

polytechnics.ru/magazine/bts.html

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ Fine Chemical Technologies

finechemtech.mirea.ru

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ЛАБОРАТОРИЯ И ПРОИЗВОДСТВО

labpro-media.ru

СКФТП

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

scf-tp.ru

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ИЗДЕЛИЯ ОБОРУДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ

polymerbranch.com

ОТКРЫТЫЙ КОНКУРС-КОНФЕРЕНЦИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ ПО ХИМИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОЛИМЕРОВ

Конкурсная комиссия

Анаников Валентин Павлович (ИОХ РАН) – председатель
Martin Möller (RWTH Aachen University, ИНЭОС РАН)
Корлюков Александр Александрович (ИНЭОС РАН)
Перекалин Дмитрий Сергеевич (ИНЭОС РАН)
Осипов Сергей Николаевич (ИНЭОС РАН)
Туник Сергей Павлович (СПбГУ)
Приходченко Петр Валерьевич (ИОНХ РАН)
Бермешев Максим Владимирович (ИНХС РАН)
Карлов Сергей Сергеевич (МГУ)
Кетков Сергей Юлиевич (ИМХ РАН)

Организационный комитет

Музафаров Азиз Мансурович
Трифонов Александр Анатольевич
Белкова Наталия Викторовна
Малеев Виктор Иванович
Серенко Ольга Анатольевна
Новиков Валентин Владимирович
Брель Валерий Кузьмич
Алексанян Диана Владимировна
Айсин Ринат Равильевич
Павлов Александр Александрович
Герасимов Михаил Васильевич
Швыдкий Никита Вячеславович – ученый секретарь

ИНЭОС
OPEN
CUP

КОНКУРСНЫЕ РАБОТЫ

АРОМАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛАЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМ ЭЛЕМЕНТОВ 4-Й И 14-Й ГРУППЫ

Р. Р. Айсин, Л. А. Лейтес, С. С. Букалов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
Научно-технический центр по спектроскопии КР РАН
E-mail: buklei@ineos.ac.ru

*Исследованы ароматические свойства циклкопропенов (**I, II**), N-гетероциклических аналогов карбена **III–V** и пирамиданов **VI**, содержащих атом металла 4-й или 14-ой группы. Построены ряды ароматичности на основе энергетических (ISE, ASE), магнитных (NICS-scan, ACID, GIMIC) и оптических критериев (частоты и интенсивности линий КР). В целом наблюдается тенденция возрастания ароматичности при движении вниз по группе.*

Ключевые слова: металлациклопропены; аналоги карбена; пирамиданы; ароматичность; спектроскопия КР.

В развитие идей М. Е. Вольпина о металл-содержащих небензоидных ароматических системах [1] был исследован широкий круг металлациклов, в которых атом металла обладает вакантной орбиталью. Нами изучены циклопропены **I** [2] и **II**, карбен типа Ардуэнго и его тяжелые аналоги **III** [3, 4], их бензаннулированные аналоги **IV** [4–6], силилен и гермилен типа **V** [7], а также пирамиданы **VI** [8], молекулы которых содержат атом металла Ti, Zr, Hf, либо Si, Ge, Sn и Pb.

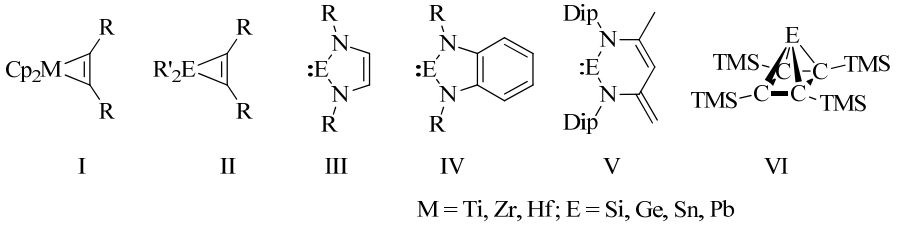


Схема 1. Объекты исследования.

Для исследования ароматичности **I-VI** использованы самые современные критерии [9], как расчетные, так и экспериментальные. В их числе энергетические (энергия ароматической стабилизации ASE, изомеризационная энергия стабилизации ISE), магнитные (независимый от ядра химический сдвиг NICS, анизотропия плотности наведенных токов ACID, метод независимых от положения магнитно-возбужденных кольцевых токов GIMIC [10]) и оптические (интенсивность линий КР и частоты валентных колебаний кратных C⋯C связей). Расчеты энергетических и магнитных критериев выполнены на уровне DFT. Следует отметить, что вопреки распространенному мнению одно лишь отрицательное значение NICS(0) или NICS(1) часто не позволяет сделать вывод об ароматичном характере. Поэтому мы использовали модификацию NICS-scan [11], которая заключается в определении компонент NICS в зависимости от расстояния «мнимого» атома до центра кольца.

В качестве экспериментальных оптических критериев ароматичности мы использовали. параметры линий КР, соответствующих некоторым колебаниям. Такими индикаторами для соединений типа **I–VI** являются колебания сопрягающихся кратных связей, характеристичность которых подтверждена расчетами частот и форм нормальных колебаний (NCA). Уменьшение частот соответствующих линий КР и увеличение их интенсивности свидетельствует об увеличении степени сопряжения и/или ароматичности. Так ароматичность Ti, Zr, Hf-содержащих циклопропенов **I** и ее увеличение вниз по группе

следует из поведения линии КР, соответствующей колебанию νC=C (см. рис. 1а). Этот вывод подтверждается полученными значениями ISE (табл. 1) и данными NICS-scan. Что касается сила- и герма –циклопропенов **II**, то для них мы ограничены только расчетными данными (ISE, NICS-scan), которые указывают на их ароматичность. Таким образом, исследованные трехчленные циклы являются ароматическими 2π-электронными системами.

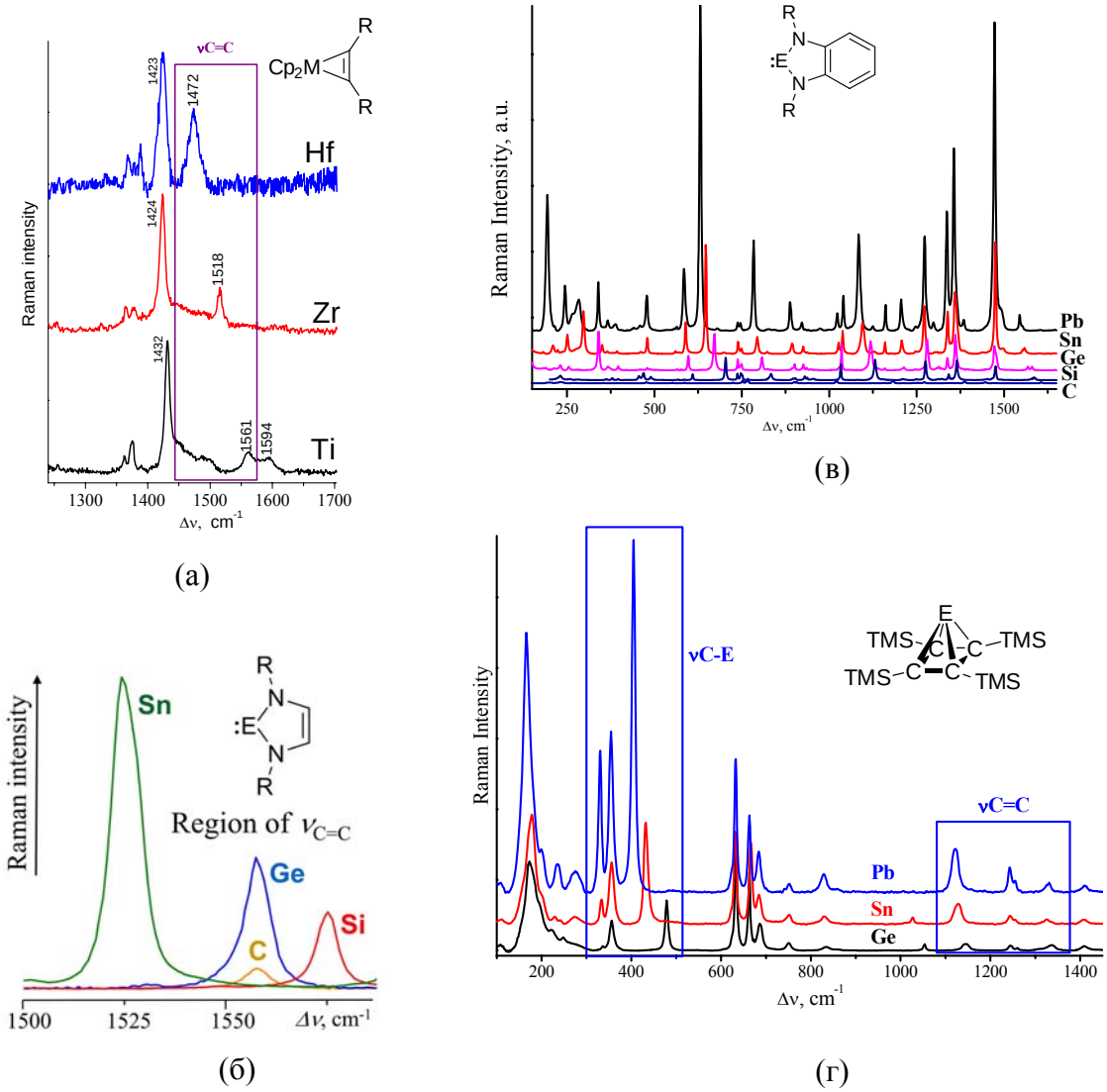


Рис. 1. Сравнение спектров КР (а) циклопропенов $Cp^*_2MC_2TMS_2$, M=Ti, Zr, Hf (**I**),(б) карбенов Ардуэнго E= C, Si, Ge, Sn **III**, (в) их бензанулированных аналогов E=C,Si, Ge, Sn, Pb (**IV**), (г) пирамиданов E= Ge, Sn, Pb (**VI**).

Таблица 1. Рассчитанные значения ISE (ккал/моль) на уровне PBE0/6-311G++(d,p),cc-pVTZ-pp

M/E	Ti	Zr	Hf	
$Cp_2MC_2Me_2$ **I**	–7.5	–10.4	–10.7	
	C	Si	Ge	Sn
$Me_2EC_2Me_2$ **II**	5.86	–10.40	–6.23	
Карбены **III**	–16.7	–14.2	–17.2	–22.6

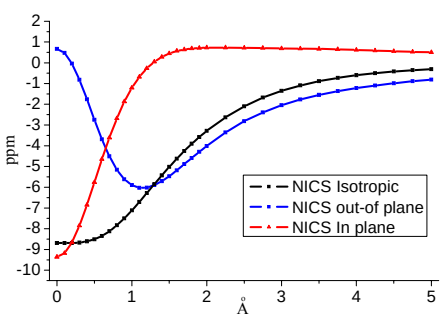


Рис. 2. Кривые NICS-scan для гермилена **III**.

В качестве 6-π и 10-π электронных систем мы исследовали аналоги карбенов **III** и **IV,** в которых циклическая делокализация электронов осуществляется с участием вакантной орбитали двухвалентного атома E. Их ароматичность подтверждается как экспериментальными данными КР (см. рис. 1б для карбенов Ардуэнго и рис. 1в для их бензаннулированных аналогов), так и расчетными данными ISE (табл. 1) и NICS-scan (табл. 2, рис. 2).

Для молекул силилена и гермилена **V** предполагались две резонансные структуры A и B (схема 2). Наши результаты, полученные методом КР спектроскопии, однозначно указывают на преобладание неароматической структуры A, так как в спектре наблюдаются полосы, характеризующие транс-диеновый фрагмент. В то же время сравнение интенсивностей колебаний νC=C в спектре КР силилена LSi (**V**) и его дихлорида $LSiCl_2$ указывает на участие вакантной орбитали атома Si^{II} в системе сопряжения. Таким образом, молекулы **V** являются π-сопряженными, но не ароматическими, что подтверждают также результаты NICS-scan и GIMIC.

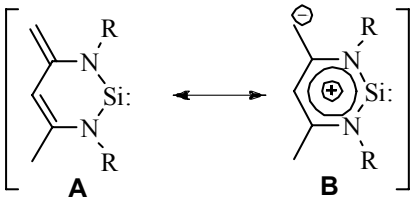


Схема 2. Резонансные формы **A** и **B** для **V**.

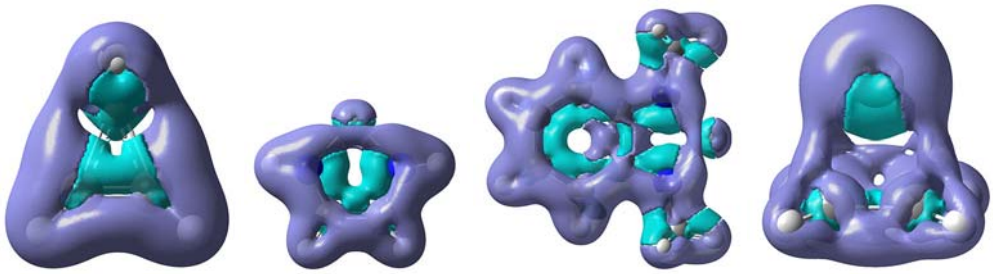
Таблица 2. Значения минимумов на кривой $NICS_{out\text{-}of\text{-}plane}$ (ppm) рассчитанные на уровне B3LYP/6-311+G(d,p)

E=	C	Si	Ge	Sn	Pb
II	–7.2	–4.6	–4.8		
III	–8.1	–5.8	–6.0	–5.1	
IV	–7.1	–5.0	–5.4	–5.1	–4.8
VI			–4.9[a]	–6.0[a]	–5.7[a]
			–13.7[b]	–10.2[b]	–11.2[b]

a – для C_4 цикла, b – для C_2E цикла

Особый интерес представляют молекулы пирамиданов $[(Me_3Si)_4C_4]E$ (E = Ge, Sn, Pb) **VI,** где вершинный атом E находится в необычном валентном состоянии, которое нельзя описать, исходя из классического понятия гибридизации. Особый интерес представляет природа связей E–C, значительно удлиненных по сравнению обычными. Результаты КР спектроскопии показали, что линии, соответствующие валентным колебаниям νE-C, являются наиболее интенсивными (рис. 1г), что в сочетании с данными AIM расчета (в частности, значениями индексов делокализации для E–C связей ~0.55), говорит о ковалентном характере связей и отвергает чисто ионную структуру этих молекул. Результаты, полученные методом NICS-scan, говорят об ароматичности не только четырехчленного цикла в основании, но и боковых граней (табл. 2). Увеличение КР интенсивности не только линий νE-C, но и линии колебания кратной связи C≡C в основании пирамидана, в ряду Ge-Pb, говорит об увеличении ароматичности. Таким образом, изученные пирамиданы можно рассматривать как трехмерно-ароматические системы, в которых единое электронное облако охватывает всю молекулу.

Для визуализации ароматичности мы использовали новый магнитный критерий GIMIC , который позволяет не только визуализировать кольцевые токи, но и численно сравнивать различные системы. Для ароматических систем поверхность модуля плотности кольцевых токов должна иметь ряд особенностей (рис. 3.), а именно: поверхность диамагнитных токов (сиреневая) должна быть замкнута по циклу и доминировать над поверхностью парамагнитных токов (бирюзовая), что и наблюдается для систем **II**, **III**, **IV** и **VI**.



(a) (b) (c) (d)

Рис. 3. Поверхность модуля плотности кольцевых токов по методу GIMIC.
(a) силациклопропен $SiH_2C_2H_2$ **II**, (b) силилен **III**, (c) силилен **IV**, (d) станнапирамидан **VI**.

Сопоставление рядов ароматичности, полученных на основании применения различных критериев к исследованным системам, позволяет заключить, что в целом наблюдается тенденция к увеличению ароматичности при переходе вниз по группе, хотя в некоторых случаях ряды, полученные на основе критериев различной природы, не совпадают, что естественно и встречается в литературе (см. обзоры [9]).

Работа выполнена при поддержке гранта программы РАН № 0085-2015-0008.

Список литературы

1. (a) М. Е. Вольпин, *Успехи химии*, **1960**, *30*, 298; (b) V. B. Shur, V. V. Burlakov, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem*., **1988**, *347*, 77.

2. R. R. Aysin, L. A. Leites, V. V. Burlakov, V. B. Shur, T. Beweries, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 922.

3. L. A. Leites, S. S. Bukalov, R. R. Aysin, A. V. Piskunov, M. G. Chegerev, V. K. Cherkasov, A. V. Zabula, R. West, *Organometallics*, **2015**, *34*, 2278.

4. R. R. Aysin, L.A. Leites, S.S. Bukalov, *Int. J. Quantum Chem.,* **2018**, DOI: dx.doi.org/10.1002/qua.25759.

5. R. R. Aysin, L. A. Leites, S. S. Bukalov, A. V. Zabula, R. West, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 4698.

6. R. R. Aysin, S. S. Bukalov, L. A. Leites, A. V. Zabula, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 8774.

7. L. A. Leites, R. R. Aysin, S. S. Bukalov, S. Yao, M. Driess, *J. Mol. Struct*., **2018**, *1166*, 311.

8. L. A. Leites, R. R. Aysin, S. S. Bukalov, V. Ya. Lee, H. Sugasawa, A. Sekiguchi, *J. Mol. Struct.*, **2017**, *1130*, 775.

9. (a) *Chem. Rev.* **2001**, *101* (5); (b) *Chem. Rev.* **2005**, *107* (10).

10. D. Sundholm, H. Fliegl, R. J. F. Berger, *WIREs Comput. Mol. Sci.,* **2016**, *6*, 639.

11. A. Stanger, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 883.

МЕЗОПОРИСТЫЕ И НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ВОЛОКОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

О. В. Аржакова, А. А. Долгова, А. Л. Волынский

МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: arzhakova8888@gmail.com

Разработан подход к получению нового типа мезопористых полимерных волоконных материалов на основе полиэтилентерефталата при деформировании промышленных волокон полиэтилентерефталата (ПЭТФ) по механизму крейзинга. Исследованы особенности процесса крейзинга ПЭТФ волокон с различной плотностью крейзов, предложен механизм данного явления, а также определены оптимальные условия формирования волоконных материалов с высокой пористостью (до 70%) с размерами пор до 10 нм. Охарактеризованы свойства полученных мезопористых волоконных материалов, продемонстрирована возможность получения нанокомпозиционных материалов при введении различного рода функциональных добавок в мезопористую структуру ПЭТФ волокон.

Ключевые слова: волокна ПЭТФ; крейзинг; мезопористая структура; нанокомпозиты.

Введение

В настоящее время создание новых типов мезопористых и нанокомпозиционных материалов представляет собой актуальное направление современной науки о материалах, при этом особое научное и прикладное значение имеет разработка мезопористых полимерных материалов волоконного типа. Универсальным и эффективным подходом к созданию такого рода материалов является крейзинг полимеров в присутствии физически активных жидких сред (ФАЖС) [1].

Данная работа посвящена разработке научных основ механизма формирования мезопористой структуры ПЭТФ волокон методом крейзинга и установлению оптимальных условий проведения данного процесса для получения мезопористых волокон с высокой пористостью на основе ПЭТФ, а также изучению возможности создания на их основе гибридных нанокомпозиционных материалов.

Результаты и обсуждение

Крейзинг представляет собой особый вид пластической деформации аморфных стеклообразных полимеров, который сопровождается формированием в полимере макроскопической пористости за счет формирования крейзов с их уникальной фибриллярно-пористой структурой. Внутренняя структура крейзов представляет собой совокупность ориентированных фибрилл диаметром до 10 нм, закрепленных в стенках крейзов и разделенных в пространстве порами того же размера (до 10 нм).

В работе представлено исследование процесса крейзинга полимерных волокон на основе ПЭТФ как наиболее широко используемого в мире промышленного полимера для производства волокон и текстильных изделий. В качестве объекта исследования выбраны неориентированные волокна стеклообразного ПЭТФ в виде комплексной нити из 25–30 волокон диаметром 35 микрон. При деформировании ПЭТФ волокон в режиме одноосной вытяжки по механизму крейзинга показано, что процесс протекает по механизму классического крейзинга с формированием в полимере отдельных крейзов, при этом методом прямых микроскопических он-лайн наблюдений установлено, что при увеличении

степени вытяжки пористость волокна возрастает, однако по достижении высоких степеней вытяжки (более 150%) происходит коллапс термодинамически нестабильной высокопористой структуры крейзов за счет коагуляции наноразмерных фибрилл и снижение пористости вплоть до полной монолитизации волокна. При удалении ФАЖС из объема крейзов при более низких степенях вытяжки коллапс приводит к монолитизации крейзов и их вырождению в монолитные микрошейки. При этом в волокне наблюдается формирование уникального поперечного рельефа (рис. 1). Явление коллапса и формирования монолитных микрошеек может быть использовано для многоцветного прокрашивания волокон на микронном уровне, а также для создания гибридных нанокомпозиционных материалов при раздельной локализации добавок вдоль волокна.

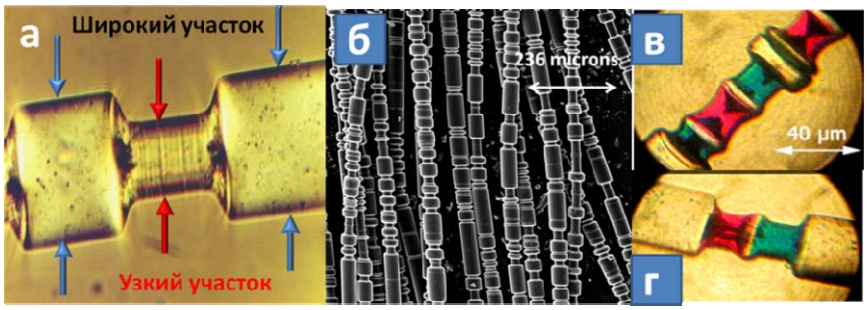


Рис. 1. Крейзинг ПЭТФ волокон: (а) микрофотография микрошейки, (б) СЭМ изображение ПЭТФ волокна с поперечным поверхностным рельефом и (в, г) оптические микрофотографии прокрашенных волокон.

Таким образом, по мере развития крейзинга и роста пористости в полимере происходит значительная интенсификация коагуляционных процессов сформированной мезопористой системы с высоким уровнем удельной поверхности вплоть до полного "залечивания" пористости и монолитизации образца.

Предотвращение явления коллапса представляет собой важную задачу как с точки зрения исследования фундаментальной проблемы механизма крейзинга волокон, так и с практической точки зрения оценки потенциала крейзинга для получения стабильных высокопористых волокон и нанокомпозиционных систем. В данной работе исследован процесс крейзинга волокон с высокой плотностью крейзов при проведении процедуры предварительного зарождения крейзов (ПЗК) (рис. 2а). В процессе микроскопических он-лайн наблюдений установлено, что при деформировании ПЗК волокон в присутствии ФАЖС по механизму крейзинга формирование пористости происходит в широком диапазоне степеней вытяжки (до 300%) при предотвращении процесса коллапса, что позволяет получать мезопористые полимерные волокна с общей пористостью до 70%. Впервые обнаружено, что крейзинг ПЗК волокон включает в себя зарождение новых крейзов не только в области предела текучести, но и в широком деформационном интервале до 300% за счет щепления тонких стенок крейзов, что обеспечивает формирование крейзов с невысокой степенью раскрытия, а, значит, фибриллы в крейзах за счет малой длины не достигают достаточной гибкости и подвижности для реализации коагуляционных процессов и снижения высокого уровня поверхностной энергии, а, следовательно, и пористости системы в целом (рис. 2б, в). К особенностям крейзинга ПЗК волокон также следует отнести и фрагментацию стенок крейзов при высоких степенях вытяжки, что в свою очередь является дополнительным фактором стабилизации высокопористой структуры волокон.

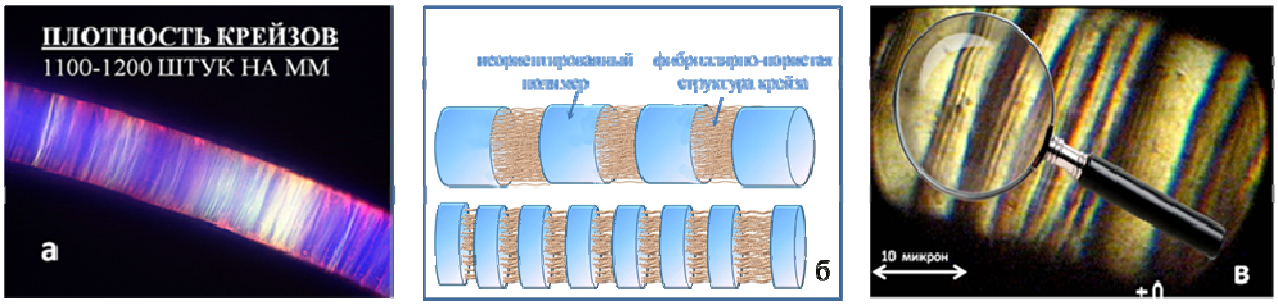


Рис. 2. Крейзинг ПЭТФ волокон с высокой плотностью крейзов: (а) микрофотография ПЗК волокна, (б) схема крейзинга ПЗК волокон, (в) щепление стенок крейзов.

Исследованы свойства мезопористых ПЗК волокон. Показано, что мезопористые ПЗК волокна сохраняют высокий уровень пористости и при удалении ФАЖС. Охарактеризованы теплоизоляционные свойства мезопористых ПЗК волокон: эффективная теплопроводность составляет 0.00107 Вт/м К, что в ~25 ниже по сравнению с воздухом, что позволяет их использовать в качестве эффективных теплоизоляционных материалов, а также гидроизоляционных материалов благодаря высоким показателям гидростатического давления в силу исходной гидрофобности ПЭТФ и нанометрического размера пор. Установлено, что полученные волоконные материалы являются эффективными сорбентами с высокой сорбционной емкостью.

Метод крейзинга ПЭТФ волокон представляет собой универсальный подход для получения различного рода нанокомпозиционных материалов как при проведении прямой вытяжки волокон в присутствии ФАЖС с растворенной целевой добавкой, так и при последующем заполнении мезопористой матрицы целевым компонентом. Получены металл-полимерные нанокомпозиционные волоконные материалы на основе ПЭТФ и наночастиц серебра путем введения соли серебра в пористую полимерную матрицу с последующим восстановлением ионов серебра под действием УФ-облучения. Полученные нанокомпозиционные волоконные материалы характеризуются однородным распределением наночастиц серебра по объему образца и практически унимодальным распределением наночастиц серебра по размерам с максимумом при ~3 нм (рис. 3). В случае ПЗК волокон содержание металлического серебра в 5-6 раз превышает содержание серебра в обычных волокнах при заданной степени вытяжки. Показано, что полученные нанокомпозиционные материалы с наночастицами серебра обладают антибактериальными свойствами и высокой зоной просветления.

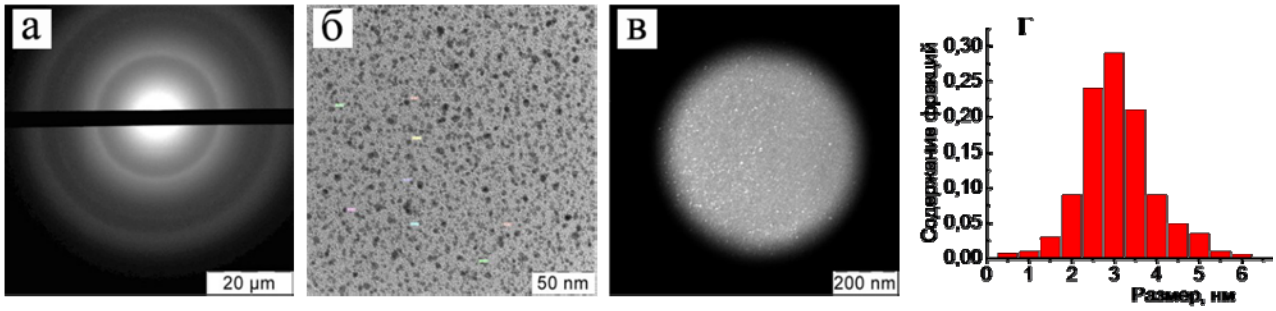


Рис. 3. (а) Микродифрактограмма, (б, в) ТЭМ микрофотографии ультратонких срезов ПЗК волокон ПТФЭ с наночастицами ноль-валентного серебра и (г) гистограмма распределения по размерам наночастиц серебра в мезопористой полимерной матрице.

Предложенный универсальный подход может быть использован для введения в мезопористые волоконные полимерные матрицы различного рода функциональных добавок (лекарственных препаратов, колорантов, сенсоров, антибактериальных и фунгицидных препаратов, отдушек и пр.), включая наночастицы благородных металлов.

Выводы

Исследование крейзинга полимерных волокон ПЭТФ при проведении деформирования в присутствии ФАЖС открывает новые особенности этого процесса как фундаментального вида пластической деформации полимеров и позволяет выявить основные закономерности и ключевые факторы, позволяющие проводить данный процесс в контролируемом режиме. Прикладное значение такого рода исследований в первую очередь связано с тем, что крейзинг является эффективным методом формирования в полимерных волокнах мезопористой структуры с высоким уровнем избыточной поверхностной энергии. Структурные особенности такого рода системы приводят к развитию интенсивных коагуляционных процессов, приводящих к коллапсу мезопористой структуры. Данный процесс коллапса может быть эффективно использован для формирования полимерных волокон с уникальным поперечным периодическим рельефом микронного размера, а также для полной иммобилизации добавок при создании функциональных нанокомпозиционных материалов. Предотвращение коллапса при крейзинге как нежелательного явления и формирование волокон с высоким уровнем открытой пористости возможно при проведении крейзинга волокон с высокой плотностью крейзов, выявлены новые особенности механизма крейзинга волокон с высокой плотностью крейзов. Полученные мезопористые волокна ПЭТФ отличаются высоким уровнем открытой пористости (до 70%) и размерами пор до 10 нм. Такого рода материалы могут быть использованы в качестве гидроизоляционных и теплоизоляционных материалов, сорбентов, дышащих паропроницаемых и водонепроницаемых материалов, а также в качестве матриц для иммобилизации различного рода функциональных добавок и получения высокоэффективных функциональных нанокомпозиционных волоконных материалов с однородным распределением добавки в наносостоянии (антибактериальных и фунгицидных материалов, текстильных материалов медицинского назначения в качестве повязок, материалов с функцией поглощения запаха, материалов с пролонгированным выделением добавки, негорючих материалов и пр.).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-17016_мк).

Список литературы

1. A. L. Volynskii, N. F. Bakeev, *Solvent Crazing of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, New York, **1995**.

2. O. V. Arzhakova, A. A. Dolgova, L. M. Yarysheva, A. L. Volynskii, N. F. Bakeev, *Polymer*, **2015**, *56*, 256.

КАК [60]ФУЛЛЕРЕН ПРЕВРАЩАЕТСЯ ИЗ ИНГИБИТОРА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЕЕ «ИНИЦИАТОР»

Е. Г. Атовмян

Институт проблем химической физики РАН
E-mail: atovmyan@icp.ac.ru

Показано, что фуллерен является ингибитором радикальной полимеризации до тех пор, пока к молекуле C_{60} не присоединится семь радикалов инициатора АИБН (R). Продукт $C_{60}R_{12}$, напротив, является инициатором радикальной полимеризации, что обусловлено «слабостью» связей C_{60}–$R_{8,9,12}$.

Ключевые слова: [60]фуллерен; реакционная способность [60]фуллерена.

В 1985 году было получено новое вещество: [60]фуллерен. Его замкнутая сферическая молекула состоит из 60-ти sp^2-гибридизованных атомов углерода. С начала 90-х годов прошлого века было опубликовано множество работ, посвященных изучению радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии фуллерена.

За прошедшие годы (в основном, 1993–2000 гг.) был установлен ряд важных фактов. К молекуле C_{60} должно присоединиться «много» радикалов инициатора (R), прежде чем начнется полимеризация. Наблюдаемый период индукции (ПИ) объясняли тем, что константы скорости присоединения R к C_{60} гораздо выше констант продолжения (роста цепи) при радикальной полимеризации [1]. Радикалы фуллерена, возникающие в результате присоединения R, являются стабильными, не способными инициировать полимеризацию. Полимеры, образующиеся в присутствии фуллерена, имеют форму звезды, однако механизм формирования звездообразных полимеров (ЗОП) остается дискуссионным.

Для решения ряда вопросов, связанных с ролью фуллерена в радикальной полимеризации виниловых мономеров, нами было проведено исследование реакционной способности фуллерена [2–5]. Радикальная полимеризация была использована как индикатор, с помощью которого можно следить за изменением свойств фуллерена.

Было установлено, что максимально возможное число R АИБН, которое может присоединиться к молекуле C_{60}, в среднем равно 12 [2, 4]. На примере инициированной полимеризации N-изопропилакриламида (НИПА, инициатор – АИБН, температура – 60 °C) было показано, что кинетика полимеризации в присутствии фуллерена имеет четко выраженный ПИ, к концу которого к молекуле C_{60} присоединяется шесть R. Остальные R присоединяются уже в процессе полимеризации (рис. 1). Присоединение 12-го R по времени совпадает с фактическим завершением полимеризации (конверсия 95%) [3]. Получается, что фуллерен продолжает «перехватывать» R, а ингибирования полимеризации не происходит.

Согласно квантово-химическим расчетам, энергия (E) последовательного присоединения первых шести R (E можно принять за энергию образующихся связей C_{60}–$R_{1\text{-}6}$) постоянна и достаточно велика. E 7-го R в 20 раз меньше шести предыдущих. E остальных R (с 8-го по 11-й) продолжает постепенно уменьшаться, указывая на дальнейшее ослабление возникающих связей C_{60}–R_i [4]. Наличие в $C_{60}R_{12}$ различных по энергии связей C_{60}–R в литературных источниках не предполагалось.

Эксперименты по введению в мономер не исходного фуллерена, а его производных: $C_{60}[C(CH_3)_2CN]_{12}$, (**1**), $H_6C_{60}t\text{-}Bu_6$, (**2**) и продукта превращения C_{60}, выделенного из

реакционной смеси в конце периода индукции (**3**), показали следующее (рис. 2). В системе [НИПА + АИБН + **1**] период индукции отсутствует, но скорость полимеризации существенно ниже, чем в системе [НИПА + АИБН]. Влияние **2** и **3** идентичны: в обоих случаях наблюдается слабый намек на период индукции.

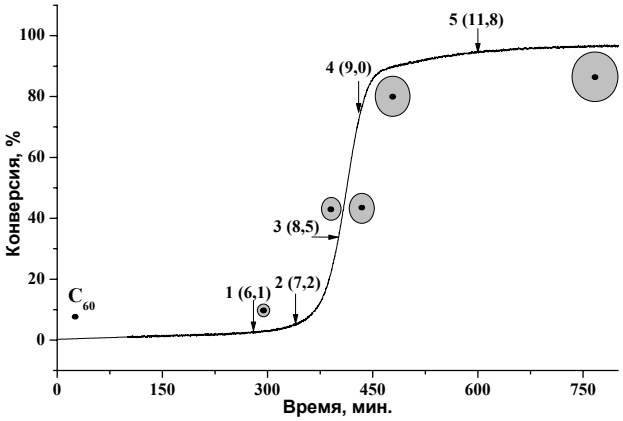


Рис. 1. Кривая – кинетика полимеризации НИПА. Цифры в скобках – рассчитанные величины количества радикалов инициатора, присоединившихся к молекуле C_{60}. Круги – схема нарастания полимерной «шубы» на фуллерен.

Анализ продуктов полимеризации в тройной системе [НИПА + АИБН + **1**] показал (рис. 1), что на **1** постепенно, от конца периода индукции до завершения полимеризации, нарастает «шуба», состоящая из линейных полимеров НИПА, связанных с C_{60} ковалентными связями [3].

Создается впечатление, что именно **1,** а не АИБН инициирует полимеризацию после периода индукции. В таком случае, процесс должен происходить у поверхности молекулы C_{60} с образованием ЗОП. Объяснить это можно тем, что **1** представляет собой вещество, в котором имеется 4 «слабые» связи между «стабильными» радикальными центрами на поверхности молекулы C_{60} и активными R инициатора. Фактически, в нашей реакционной системе имеет место ситуация, характерная для «живой» радикальной полимеризации [6]. Ранее уже было высказано предположение, что «C_{60} может действовать как лабильная концевая группа в контролируемой радикальной полимеризации» [7], но о существовании «сильных» и «слабых» связей C_{60}-R в «highly substituted» фуллерене речи не было.

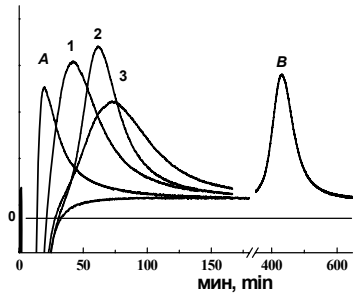


Рис. 2. Тепловыделение при радикально-инициированной полимеризации НИПА в присутствии фуллерена и его производных. A – без добавок, B – C_{60}, 1 – $C_{60}[C(CH_3)_2CN]_{12}$, 2 – H_6C_{60}*t*-Bu_6, 3 – продукт превращения C_{60} к концу периода индукции (объем раствора в калориметре на 30% меньше, чем в остальных случаях). Концентрации C_{60}, АИБН и мономера: $6.7\cdot10^{-3}$, 0.24 и 0.73 моль·л$^{-1}$ соответственно.

Получается, что в тот период времени, когда к C_{60} последовательно присоединяются первые 6 R с образованием «сильных» связей C_{60}–R, фуллерен ведет себя как ингибитор. Присоединение 7-го C_{60}–R происходит с образованием гораздо более «слабой» связи C_{60}–R, что проявляется в более слабом ингибирующем эффекте $C_{60}R_6$ (рис. 2). Затем ингибирование прекращается (рис. 1). Присоединение 8-го R со «слабой» связью C_{60}-R_8, очевидно, и есть тот переломный момент, когда фуллерен в виде C_{60}–$R_{8, 9, \ldots 12}$ вместо ингибирования начинает инициировать полимеризацию за счет обратимого разрыва «слабых» связей C_{60}–$R_{8\text{-}12}$.

Прямое доказательство инициирующей способности $C_{60}R_{12}$ было получено при изучении термической полимеризации (ТП) НИПА и бутилакрилата (БА) (табл. 1) [5]. При 70 °С, когда влияние ТП невелико, присутствие **1** в десятки раз увеличивает скорость полимеризации и уменьшает значения ММ и коэффициента полидисперсности по сравнению с полимерами, полученными при ТП. При 90 °С, в условиях высокой скорости ТП, судя по молекулярно-массовым характеристикам, процесс протекает по механизму, обусловленному присутствием **1**. Устойчивость по отношению к дополнительному инициированию (имеющему место при ТП) также является признаком «живой» радикальной полимеризации [6].

Таблица 1. Условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики образовавшихся полимеров

№№	Мономеры	Концентрация **1,** %	Температура, °С	Время, сутки	Конверсия, %	$M_w \cdot 10^{-5}$	M_w/M_n
1	БА	0	90	0.75	88.9	17.1	13.2
2	НИПА	0	90	1.0	91.2	10.8	9.5
3	БА	0	70	18.0	27.0	29.6	1.7
4	БА	1.5	70	2.8	93.0	5.93	4.7
5	БА	3.35	70	3.0	94.7	3.51	5.0
6	БА	9.1	70	2.8	89.5	0.78	3.6
7	НИПА	14.4	90	1.0	91.4	0.37	2.2

Таким образом, приведенные данные показывают, что фуллерен, «перехватывая» радикалы инициатора, в определенный момент превращается из ингибитора радикальной полимеризации превращается в ее инициатор. Ряд экспериментальных фактов указывают на то, что в присутствии «highly substituted» фуллерена процесс протекает в «режиме «живых» цепей в радикальной полимеризации» [6].

Список литературы

1. A. G. Camp, A. Lary, W. T. Ford, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 7959.

2. Е. Г. Атовмян, А. А. Грищук, Т. Н. Федотова, Ю. Н. Чиркова, Я. И. Эстрин, *Журн. прикл. химии*, **2012**, *85*, 166.

3. Е. Г. Атовмян, А. А. Грищук, Г. А. Эстрина, Я. И. Эстрин, *Изв. АН. Сер. хим*., **2016**, 2082.

4. Е. Г. Атовмян, *Изв. АН. Сер. хим*., **2017**, 567.

5. Е. Г. Атовмян, *Изв. АН. Сер. хим*., **2018** (*в печати*).

6. Г. В. Королев, А. П. Марченко, *Успехи химии*, **2000**, *69*, 447.

7. W. T. Ford, T. D. Graham, T. H. Mourey, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6422.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК СТАБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ КОНТРАСТНЫХ АГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

Б. С. Ахмадеев[1], Ю. Г. Елистратова[2], В. С. Коренев[3], С. Н. Подъячев[2], И. Р. Низамеев[2], А. Д. Волошина[2], К. А. Брылев[3], М. А. Шестопалов[3], А. Т. Губайдуллин[2], М. Н. Соколов[3], А. Р. Мустафина[2]

[1] *Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Химический институт им. А. М. Бутлерова*
[2] *Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН*
[3] *Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН*
E-mail: bulat_ahmadeev@mail.ru

В работе представлены новые наноразмерные контрастные агенты с высокой релаксивностью и низкой цитотоксичностью. На основе кеплератов были получены коллоидные системы с релаксивностью 95–114 мМ$^{-1}$с$^{-1}$. Комплексы гексарениевых кластеров с гадолинием образовали бифункциональные коллоидные растворы, обладающие люминесценцтными свойствами и релаксивностью 9–12 мМ$^{-1}$с$^{-1}$.

Ключевые слова: контрастные агенты; триблок-сополимеры; полиоксометаллаты; кластеры; коллоидные системы.

Ранняя диагностика социально значимых заболеваний – важная проблема современной медицины. Ядерная магнитно-резонансная томография – это один из наиболее перспективных неинвазивных методов ранней диагностики. Для лучшего контрастирования в МР томографии используются контрастные агенты. Однако, нынешние коммерческие МР агенты обладают достаточно низкой релаксивностью (4–8 мМ$^{-1}$с$^{-1}$). Поэтому создание новых, более эффективных и безопасных контрастных агентов представляет собой актуальную задачу, для решения которой необходимы мультидисциплинарные исследования по созданию новых наноматериалов.

В ходе работы был исследован ряд различных органических и неорганических наноразмерных лигандов: полимерные везикулы на основе 10,12-трикозадииновой кислоты (PDA), полимерные везикулы с бис- и тетра- 1,3-дикетонопроизводными каликс[4]арена (PDA-30B и PDA-57B1), халькогенидный ряд кластеров ($[\{Re_6Q_8\}(L)_6]^{x-}$) и ряд полиоксомолибдатов (Kp).

На основе 10,12-трикозадииновой кислоты получены везикулярные наноструктуры с d=200 нм. Комплексы PDA с Gd^{3+} обладают низкой релаксивностью (9–11 мМ$^{-1}$с$^{-1}$). В связи с этим везикулярные наноструктуры использовали как платформы, которые были допированы водонерастворимыми каликс[4]аренами 30B и 57B1, выступающими в качестве лигандов для ионов Gd^{3+}. Полученные везикулы (PDA-30B и PDA-57B1) связывают ионы Gd^{3+} при pH > 8.0, при этом обладают крайне низкой релаксивностью (2–3 мМ$^{-1}$с$^{-1}$), что говорит о малом количестве молекул воды в координационной сфере иона Gd^{3+}.Поэтому в комплексах PDA-30B и PDA-57B1 были использованы ионы тербия для создания люминесцентных сенсоров [1]. В ряду фторхинолонов, азотистых оснований и терпиридина полученные коллоидные системы обладают откликом только на терпиридин.

В качестве альтернативы для создания контрастных агентов могут быть использованы неорганические лиганды, такие как полиоксометаллаты и кластеры. На основе

гексарениевых кластеров $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$ (Q = S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}) и $[\{Re_6Q_8\}(SO_3)_6]^{10-}$ (Q = S^{2-}, Se^{2-}) и Gd^{3+} были синтезированы комплексы $Gd_x[\{Re_6Q_8\}(L)_6]_y$, которые образовывали нестабильные наночастицы. Для уменьшения токсичности и увеличения стабильности были использованы триблок-сополимеры. Использование триблок-сополимеров привело к стабильности коллоидных систем в течении более 48 часов. В результате были получены коллоидные системы с релаксивностью 9–12 $мМ^{-1}с^{-1}$ для цианидного и 20–30 $мМ^{-1}с^{-1}$ для сульфитного комплексов соответственно. Стоить отметь, что полученные коллоидные системы так же обладали люминесцентными свойствами. Интенсивность излучения уменьшалась в ряду: $Se^{2-} > S^{2-} > Te^{2-}$. Результаты TEM и PXRD показали, что в случае $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$ частицы обладали более ярко выраженной кристалличностью и малым размером (1.5–6 nm), когда как в случае $[\{Re_6Q_8\}(SO_3)_6]^{10-}$ частицы были преимущественно аморфны, а размеры достигали 200 нм. Было показано, $Gd_x\{Re_6Q_8\}(CN)_6]_y$ (Q = S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}) обладают низкой цитотоксичностью [2].

На основе кеплерата $[Mo_{132}O_{372}(H_2O)_{72}(OAc)_{30}]^{42-}$ получен новый нетоксичный положительный контрастный агент МР томографии с рекордными магнитно-релаксационными характеристиками (80–100 $мМ^{-1}с^{-1}$), что превышает релаксивность коммерчески доступных агентов в 20–25 раз. Высокая релаксивность комплексов Gd_xKp_y связана с особой координацией ионов гадолиния через гидратную оболочку с кеплератом.

Однако полученная коллоидная система обладала низкой стабильностью. Для ее повышения были использованы водорастворимые триблок-сополимеры с разной длиной полимерной цепи. Капсулирование комплексов Gd_xKp_y в оболочку из различных триблок-сополимеров (F-68, F-127, P-123, L-63 и др). привело к увеличению стабильности более чем в 2 раза, а также к уменьшению цитотоксичности. Использование ПЭИ, в частности PSS, приводило к значительному понижению релаксивности за счет частичного связывания ионов Gd^{3+} сульфатными группами. Наиболее высокая релаксивность, стабильность и низкая цитотоксичность была получена при использовании длинноцепочечного триблок-сополимера F-127, что, по-видимому, связано с оптимальными временами обмена воды и вращения [3].

Структура кеплерата подразумевает наличие двух типов координации ионов Gd^{3+}: за счет пор $\{Mo_9O_9\}$ и кислотных групп. В связи с этим было проанализировано влияние структуры кеплерата на их комплексные свойства в ряду: $[Mo_{132}O_{372}(H_2O)_{72}(OAc)_{30}]^{42-}$, $[Mo_{132}S_{60}O_{312}(H_2O)_{72}(OAc)_{30}]^{42-}$, $[Mo_{132}O_{372}(H_2O)_{72}(PO4)_{30}]^{72-}$. Для стабилизации полученных коллоидов использовали плюроник F-127. Стабильность систем превышала 2 суток. Наличие атомов серы в структуре кеплерата приводило к уменьшению размеры пор $\{Mo_9S_3O_6\}$ и, как следствие, к более слабой координации ионов Gd^{3+}. В случае $[Mo_{132}S_{60}O_{312}(H_2O)_{72}(OAc)_{30}]^{42-}$ релаксивность составляла 48.3 $мМ^{-1}с^{-1}$ и 55.6 $мМ^{-1}с^{-1}$. Замещение в кеплерате ацетатной группы на фосфатную приводило к появлению дополнительного центра связывания ионов Gd^{3+}. В результате наблюдалось понижение релаксивности до 65–76 $мМ^{-1}с^{-1}$ [4].

В ходе работы были получены комплексы полимерных везикул, допированных каликсаренами, и ионов тербия, которые обладали сенсорными свойствами на терпиридин. На основе комплексов гадолиния с кеплератами, стабилизированных триблок-сополимером F-127, были получены новые контрастные агенты с рекордными магнитно-релаксационными характеристиками (95–114 $мМ^{-1}с^{-1}$). Комплексы гадолиния с гексарениевыми кластерами

позволили получить бифункциональные наночастицы с люминесцентными и релксационными свойствами.

Список литературы

1. J. Elistratova, B. Akhmadeev, R. Zairov, A. Dovzhenko, S. Podyachev, S. Sudakova, V. Syakaev, R. Jelinek, S. Kolusheva, A. Mustafina, *J. Mol. Liq.*, **2018**, *268*, 463.

2. J. Elistratova, B. Akhmadeev, A. Gubaidullin, M. Shestopalov, A. Solovieva, K. Brylev, K. Kholin, I. Nizameev, I. Ismaev, M. Kadirov, A. Mustafina, *Mater. Des*., **2018**, *146*, 49.

3. J. Elistratova, B. Akhmadeev, A. Gubaidullin, V. Korenev, M. Sokolov, I. Nizameev, A. Stepanov, I. Ismaev, M. Kadirov, A. Voloshina, A. Mustafina, *New J. Chem.*, **2017**, *41*, 5271.

4. J. Elistratova, B. Akhmadeev, V. Korenev, M. Sokolov, I. Nizameev, A. Gubaidullin, A. Voloshina, A. Mustafina, *Soft Matter*, **2018**, *14*, 7916.

СВЯЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Н. В. Борносуз, И. Ю. Горбунова, И. С. Сиротин, Д. В. Онучин

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
E-mail: natasha_bornosuz@mail.ru

Разработка нового класса конструкционных композиционных материалов на основе эпоксифосфазеновых связующих. Структурная модификация за счет добавления совместимых олигомеров с более высокой функциональностью позволяет значительно повысить теплостойкость эпоксидных изделий и улучшить их физико-механические характеристики. У модифицированных композиций повысилась не только температура стеклования на 17%, но также адгезионная прочность, ударная вязкость и прочность при изгибе, вязкость системы в пределах модифицирования увеличилась незначительно.

Ключевые слова: эпоксидные смолы; эпоксифосфазены; теплостойкость; реокинетика.

Введение

Конструкционные композиционные материалы применяются в таких ответственных областях промышленности, как судостроение, автомобилестроение, создание крупногабаритных изделий, поэтому к ним предъявляются особо жесткие требования. Структурная модификация, позволяющая повысить необходимые физико-механические и термомеханические характеристики путем добавления совместимых олигомеров с более высокой функциональностью, представляет собой внедрение олигомеров в структуру сетки, которая образуется во время отверждения. Современным перспективным классом таких модификаторов являются эпоксифосфазены. На данном этапе лабораторные исследования показали перспективность их использования.

Цель работы – разработка и создание негорючего эпоксидного связующего для композиционных материалов на основе эпоксифосфазенов с улучшенными свойствами.

Задачей являлось исследование зависимости физико-механических и термомеханических свойств связующего от концентрации фосфазеновой фракции, определение оптимальной концентрации. Исследование кинетики и реокинетики отверждения композиций с целью получения возможности дальнейшего регулирования вязкости и других параметров процесса отверждения для определенных методов создания композиционного материала, например, инфузии.

Обсуждение результатов работы

В настоящее время в судостроении, автомобиле- и авиастроении в качестве обшивки используются композиционные материалы на основе угле- и стеклотканей с применением таких связующих, как эпоксидные смолы, циановые эфиры, полиимиды, фталонитрилы в зависимости от предъявляемых требований. Эпоксидные смолы – самый дешевый материал, используют их в температурном диапазоне до 250 ^{o}C. Основным преимуществом разрабатываемого связующего помимо повышенной теплостойкости является негорючесть и экологичность. Эпоксифосфазеновый модификатор содержит фосфазеновый цикл, который отвечает за негорючесть и химстойкость связующего. В отличии от большинства существующих негорючих материалов данное связующее не содержит галогены, которые являются очень токсичными для человека как при горении, так и в процессе производства.

Аналоги, представленные на рынке: Hunstman марки Tactix® 695, XU 35610, компании TenCate N.V. Марки TC250, Otsuka chemical марки SPB-100.

Объектами исследования являются эпоксидная смола ЭД-20, реагент горячего отверждения 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДАДФС) и модификатор эпоксифосфазен, представляющий собой смесь ЭД-20 с собственно фосфазеновой фракцией в соотношении 1:1 [2]. Модифицирование эпоксидной смолы проводили в диапазоне до 20 мас%, так как дальнейшее увеличение содержания фосфазеновой фракции приводило к значительному повышению вязкости и ухудшению некоторых механических характеристик.

Процесс отверждения изучался двумя методами: реологическим – на ротационном вискозиметре модели «Реотест 2.1» и калориметрическим – на термографе «Netzsch DSC 204 F1 Phoenix». Теплостойкость оценивали по температуре стеклования методами динамо механического анализа на крутильном маятнике типа М3 и на консистометре Хепплера. Адгезионную прочность исследовали методом вырыва волокна "pull-out". Механические характеристики, такие как ударная вязкость, прочность при изгибе и сдвиге оценивались по стандартным методикам.

Результаты исследований по определению ударной вязкости, адгезии к стальной проволоке, прочности при сдвиге и при изгибе показали, что для всех концентрационных зависимостей характерен небольшой максимум в районе 10% модифицирования, причиной чего является увеличение жесткости систем на начальном этапе с последующим превалированием уменьшения эластичности и увеличением внутренних напряжений, что отрицательно влияет на механические свойства.

Теплостойкость, которую оценивали по температуре стеклования, монотонно возрастает от 180 ^{o}C до 218 ^{o}C в диапазоне 0–20 %-масс. содержания эпоксифосфазена. Термомеханическим и динамическим механическим методами (рис. 1.) установлены концентрационные зависимости температуры стеклования и модуля высокоэластичности. Жесткость систем, оцененная по молекулярной массе межузлового сегмента, увеличивается, что является основной причиной изменения свойств при модифицировании [3].

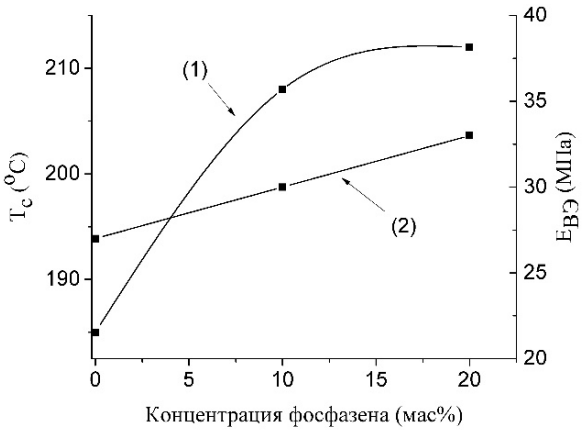


Рис. 1. График зависимостей T_c (1) и $E_{ВЭ}$(2) от концентрации эпоксифосфазена.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что добавление в систему эпоксифосфазена приводит к более раннему началу реакции, при этом общий тепловой эффект, как и рассчитанные значения энергии активации, уменьшаются.

Важным технологическим параметром системы является ее вязкость. В работе подтвержден гетерогенный процесс структурирования через стадию микрогелеобразования. Изменение характера структурообразования в скейлинговом приближении соответствует характеристическому времени, рассчитанному из уравнения Малкина-Куличихина. Можно заключить, что введение в систему эпоксифосфазена меняет динамику процесса отверждения. Эпоксифосфазен ускоряет все стадии структурирования, а именно время микро- и гелеобразования, а также продолжительность всех этапов отверждения.

Выводы

Введение в эпоксидную матрицу фосфазеновой фраккции улучшает физико-механические характеристики материала с наилучшими значениями при 10% модифицировании.

Теплостойкость увеличивается монотонно в зависимости от концентрации, и для системы 10% температура стеклования повышается на 14% и составляет 205 □.

Изучение реокинетики отверждения композиций позволило установить, что с увеличением содержания фосфазена в системе все этапы отверждения ускоряются, и время гелеобразования уменьшается до 10 мин.

Таким образом, на данном этапе лабораторные исследования показали перспективность использования эпоксифосфазеновых смол в качестве конструкционных материалов.

Список литературы

1. Р. И. Сопотов, *дисс. канд. хим. наук*, **2016**.

2. И. С. Сиротин, Ю. В. Биличенко, К. А. Бригаднов, В. В. Киреев, Патент РФ 2537403, **2013**.

3. В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, *Сетчатые полимеры – синтез, структура и свойства*, М: Наука, **1979**, 250.

4. A. Ya. Malkin, I. Yu. Gorbunova, M. L. Kerber, *Polym. Eng. Sci.*, **2005**, *95*, 101.

5. I. S. Sirotin, Yu. V. Bilichenko, K. A. Brigadnov, V. V. Kireev, *Polym. Sci.*, *Ser. B*, **2016**, *58*, 168.

6. С. Г. Куличихин, Ю. П. Чернов, В. А. Кожина, Л. И. Голубенкова, А. Я. Малкин, *Высокомол. соединения*. *Сер. А*., **1986**, *28*, 2115.

7. С. Г. Куличихин, Л. Г. Нечитайло, И. Г. Герасимов, В. А. Кожина, Ю. С. Зайцев, Е. П. Яровая, *Высокомол. соединения. Сер. А*., **1989**, *31*, 2538.

НОВЫЕ САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

О. В. Борщев[1], Е. В. Агина[1], М. С. Полинская[1], А. С. Сизов[1], А. А. Труль[1], С. А. Пономаренко[1,2]

[1] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН*
[2] *МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет*
E-mail: borshchev@ispm.ru

Разработаны новые подходы к созданию самоорганизующихся тонких пленок с заданными электрофизическими характеристиками и изучены возможности их применения в устройствах органической электроники. Синтезированы новые функциональные соединения, обладающие способностью к самоорганизации на различных поверхностях методами Ленгмюра, самоорганизации из раствора или вращающейся подложки (спин-коутинга). Изучены электрофизические свойства полученных самоорганизующихся пленок и изготовлен компактный высокочувствительный газоанализатор на основе монослойных органических полевых транзисторов (ОПТ) для селективного определения содержания токсичных газов.

Ключевые слова: органическая электроника; сопряженные олигомеры; самоорганизующиеся монослои; полупроводниковые свойства; полевые транзисторы.

В последнее время бурно развивается новое направление в науке и технике – органическая электроника. Она основана на применении органических проводящих и полупроводниковых материалов вместо обычно используемого в электронике кремния [1]. Сразу следует заметить, что органическая электроника не сможет повсеместно заменить кремниевые технологии ввиду ее меньшей производительности, однако уникальные свойства устройств, созданных с использованием органических материалов – малый вес, потенциально низкая стоимость, гибкость, экологическая безопасность – позволяют открыть области применения электроники, недоступные устройствам на основе кремния и других неорганических полупроводников. Одним из базовых компонентов устройств органической электроники являются органические полевые транзисторы (ОПТ). Их строение схоже со строением кремниевых полевых транзисторов, но в качестве полупроводникового слоя используются органические π-сопряженные олигомерные или полимерные молекулы, которые наносятся тонким слоем между двух электродов (сток и исток). Особое место в ряду органических полупроводников занимают самоорганизующиеся олигомерные молекулы, применяемые в самособирающихся монослойных органических полевых транзисторах (СМОПТ). Было показано, что перенос заряда в органическом транзисторе осуществляется в слое органического полупроводника толщиной всего несколько нанометров от поверхности диэлектрика [2, 3], что позволило создать ОПТ на основе монослоя органического полупроводника [4–6]. Монослойные органические полупроводники толщиной всего несколько нм, снижают расход органического полупроводника, идущего на изготовление 1 транзистора, а также позволяют получать сверхчувствительные газовые сенсоры [7], поэтому дизайн и синтез новых молекул, способных самоорганизовываться в полупроводниковые монослои является актуальной задачей современной химической науки.

В нашей лаборатории впервые разработан подход и осуществлен синтез нового класса несимметричных олиготиофенов с диметилхлорсилильными функциональными группами, способных к самоупорядочению на гидроксил-содержащей поверхности диэлектрика в

двумерный кристаллический монослой, обладающий уникальными полупроводниковыми характеристиками [8,9]. На их основе создан ряд новых устройств органической электроники, таких как самособирающиеся монослойные полевые транзисторы, интегральные микросхемы и сверхчувствительные сенсоры на их основе [5, 10].

Показано, что метод Ленгмюра-Блоджетт позволяет сформировать на поверхности диэлектрика кристаллический монослой полупроводящего олиготиофенсилана [11], на основе которого были изготовлены самоорганизующиеся монослойные органические полевые транзисторы (СМОПТ) с подвижностью носителей заряда до 10^{-2} $см^2/Вс$ и соотношением токов до Ion/off = 10^6, а также инвертор и осциллятор [12].

Методом Ленгмюра-Блоджетт впервые получены монослои силоксановых димеров олиготиофенов (димера кватротиофена с концевыми гексильными группами, D2-Und-4T-Hex) на кремниевых подложках. По результатам исследований методами атомно-силовой и оптической микроскопии и рентгеновской дифракции показано, что монослои имеют доменную кристаллическую структуру островкового характера с доменами размером порядка 4 кв. мкм с характерной степенью заполнения более 90%, что позволило использовать данные монослои в качестве канала ОПТ. Созданы образцы ОПТ на монослоях D2-Und-4T-Hex, которые продемонстрировали дырочные подвижности до $3*10^{-3}$ $см^2/В$ с, образцы ОПТ показали высокую долговременную стабильность [13].

Впервые разработана методика синтеза и получены силоксановые димеры и несимметричные диметилхлорсилильные производные [1]бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (BTBT), способные самоорганизовываться в монослои. Рассмотрены возможные варианты синтеза и выбран наиболее оптимальный подход к получению новых производных BTBT. Подобраны условия получения качественных монослоев, на основе которого были изготовлены ОПТ с подвижностью носителей заряда до $1.4*10^{-2}$ $см^2/Вс$ [14].

Используя разработанные подходы, был синтезирован ряд силоксановых димеров на основе BTBT с различной длиной алифатического спейсера. Исследовано влияние числа углеродных атомов между полупроводниковым фрагментом и якорной группой на пленкообразующие и полупроводниковые свойства. Было показано, что подвижность носителей зарядов в лучших образцах монослойных ОПТ достигала $2*10^{-2}$ $см^2/Вс$ [15].

Один из синтезированных силоксановых димеров, содержащий ундецильный спейсер, BTBT полупроводниковый фрагмент и гексильную концевую группу, был использован для получения тонких пленок методами Ленгмюра-Блоджетт, Ленгмюра-Шеффера и нанесения раствора на вращающуюся подложку. Исследование полупроводниковых свойств, полученных пленок, показало, что наибольшая подвижность зарядов до $7*10^{-2}$ $см^2/Вс$ наблюдается в пленках, полученных методом Ленгмюра-Шеффера. На основе новых материалов были изготовлены высокочувствительные сенсоры на аммиак [16].

Помимо молекул, обладающих полупроводниковыми свойствами в монослоях, мы предложили и синтезировали силоксановый димер олиготиофенфенилена, проявляющий хорошие люминесцентные свойства в тонких слоях. Исследование ленгмюровских пленок на основе новых самоорганизующихся олиготиофенфениленов различными методами показали, что полученные пленки обладали как полупроводниковыми, так и люминесцентными свойствами. Таким образом, было продемонстрировано, что упорядоченная двумерная (2D)

упаковка сопряженных органических молекул в полупроводниковый ленгмюровский монослой не препятствует эффективной люминесценции материала [17].

Таким образом, в результате выполнения работы был разработан новый подход к синтезу органических полупроводящих молекул, способных самоорганизовываться в монослои. Исследованы различные способы получения тонких пленок и показано, что они перспективны для использования в ОПТ и высокочувствительных газовых сенсорах.

Список литературы

1. Е. В. Агина, С. А. Пономаренко, А. М. Музафаров, *Изв. АН. Сер. хим*., **2010**, 1059.

2. C. Tanase, E. J. Meijer, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, *Org. Electron.*, **2003**, *4*, 33.

3. F. Dinelli, M. Murgia, P. Levy, M. Cavallini, F. Biscarini, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *92*, 116802.

4. G. S. Tulevski, Q. Miao, M. Fukuto, R. Abram, B. Ocko, R. Pindak, M. L. Steigerwald, C. R. Kagan, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc*., **2004**, *126*, 15048.

5. E. C. P. Smits, S. G. J. Mathijssen, P. A. van Hal, S. Setayesh, T. C. T. Geuns, K. A. H. A. Mutsaers, E. Cantatore, H. J. Wondergem, O. Werzer, R. Resel, M. Kemerink, S. Kirchmeyer, A. M. Muzafarov, S. A. Ponomarenko, B. de Boer, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, *Nature*, **2008**, *455*, 956.

6. D. O. Hutchins, O. Acton, T. Weidner, N. Cernetic, J. E. Baio, G. Ting, D. G. Castner, H. Ma, A. K.-Y. Jen, *Org. Electron.*, **2012**, *13*, 464.

7. M. D. Angione, M. Magliulo, G. Scamarcioetal, *Biosens. Bioelectron*., **2013**, *40*, 303.

8. S. A. Ponomarenko, O. V. Borshchev, T. Meyer-Friedrichsen, A. P. Pleshkova, S. Setayesh, E. C. P. Smits, S. G. J. Mathijssen, D. M. de Leeuw, S. Kirchmeyer, A. M. Muzafarov, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4213.

9. О. В. Борщев, С. А. Пономаренко, *Высокомол. соединения. Сер. С*, **2014**, *56*, 33.

10. S. G. J. Mathijssen, E. C. P. Smits, P. A. van Hal, H. J. Wondergem, S. A. Ponomarenko, A. Moser, R. Resel, P. A. Bobbert, M. Kemerink, R. A. J. Janssen, D. M. de Leeuw, *Nat. Nanotechnol.*, **2009**, *4*, 674.

11. E. V. Agina, I. Usov, O. V. Borshchev, J. Wang, A. Mourran, M. A. Shcherbina, A. V. Bakirov, S. Grigorian, M. Möller, S. N. Chvalun, S. A. Ponomarenko, *Langmuir*, **2012**, *28*, 16186.

12. A. S. Sizov, E. V. Agina, F. Gholamrezaie, V. V. Bruevich, O. V. Borshchev, D. Yu. Paraschuk, D. M. de Leeuw, S. A. Ponomarenko, *Appl. Phys. Lett*., **2013**, *103*, 043310.

13. A. S. Sizov, D. S. Anisimov, E. V. Agina, O. V. Borshchev, A.V. Bakirov, M. A. Shcherbina, S. Grigorian, V. V. Bruevich, S. N. Chvalun, D. Yu. Paraschuk, S. A. Ponomarenko, *Langmuir,* **2014**, *30*, 15327.

14. O. Borshchev, A. Sizov, E. Agina, A. Bessonov, S. Ponomarenko., *Chem. Commun*., **2017**, *53*, 885.

15. E. V. Agina, M. S. Polinskaya, A. A. Trul, V. P. Chekusova, A. S. Sizov, O.V . Borshchev, S. A. Ponomarenko, *Proc. SPIE*, *Organic Field-Effect Transistors XVI*, **2017**, 103650O.

16. A. A. Trul, A. S. Sizov, V. P. Chekusova, O. V. Borshchev, E. V. Agina, M. A. Shcherbina, A. V. Bakirov, S. N. Chvalun, S. A. Ponomarenko, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 9649.

17. E. V. Agina, A. A. Mannanov, A. S. Sizov, O. Vechter, O. V. Borshchev, A. V. Bakirov, M. A. Shcherbina, S. N. Chvalun, V. G. Konstantinov, V. V. Bruevich, O. V. Kozlov, M. S. Pshenichnikov, D. Y. Paraschuk, S. A. Ponomarenko, *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **2017**, *9*, 18078.

ФТАЛОНИТРИЛЬНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ

Б. А. Булгаков, А. В. Бабкин, А. В. Кепман, В. В. Авдеев

МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
Кафедра химической технологии и новых материалов
E-mail: bbulgakov@gmail.com

Были синтезированы легкоплавкие бис-фталонитрильные мономеры, позволившие получить термореактивные связующие для изготовления углепластиков с повышенной термоокислительной стабильностью современными инжекционными методами. Впервые в мировой практике были изготовлены образцы композитов с фталонитрильными матрицами методом вакуумной инфузии расплава связующего (120 °С) в углеродную ткань. Материалы сохраняли 70–80% свойств при температурах до 400 °С и продемонстрировали высокую огнестойкость (КИ > 80%).

Ключевые слова: фталонитрилы, углепластики, термические свойства, механические свойства, синтез.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) вытесняют традиционные металлы и сплавы из различных отраслей промышленности, а аэрокосмическая отрасль является своеобразным плацдармом для демонстрации возможностей и разработки новых технологий конструкционных ПКМ. Современный широкофюзеляжный лайнер Boeing 787 Dreamliner более чем на 50% по массе построен из ПКМ, а в случае военных самолетов их доля в конструкции планера может превышать 80% (Eurofighter Typhoon). Успех полимерных композитов кроется в низкой плотности этих материалов, высокой удельной прочности, возможности формовать крупногабаритные изделия сложной формы, снижая число деталей при сборке в 10–20 раз. Кроме того, ПКМ, в отличие от металлов, не подвержены усталости и коррозии, за счет чего надежнее в эксплуатации. Тем не менее, современные конструкционные ПКМ применяются при температурах не выше 250 °С, тогда как существует запрос на внедрение композитов в элементах двигателей, обшивки сверхзвуковых самолётов, тепловых щитов космических аппаратов и других изделиях.

Полимеры, полученные из бис-фталонитрилов являются наиболее термостойкими среди всех известных полимеров и имеют температуры стеклования выше 400 °С. Долгое время внедрению бис-фталонитрилов мешал узкий технологический интервал, обусловленный близостью температур плавления мономеров (> 170 °С) к температуре начала быстрой полимеризации (~220 °С). Такие свойства связующих существенно ограничивают размеры и способы получения изделий них. Таким образом, получение легкоплавких мономеров на долгие годы стало основной задачей ученых, работающих с данным типом матриц. Одним из наиболее успешных подходов к решению проблемы предложил Т. Келлер из лаборатории ВМС США. Были синтезированы фталонитрильные олигомеры с температурами стеклования вплоть до 42 °С [1, 2], однако наличие длинных подвижных цепочек в структуре полимера приводило к снижению механических свойств при повышенных температурах и падению температуры стеклования полимеров. Вероятно, именно с этим связано отсутствие информации о композитах, полученных из описанных олигомеров. В литературе встречались лишь примеры формования ПКМ с бис-фталонитрильных мономеров по растворным препреговым технологиям, не пригодным для масштабирования в производство [3–5].

Результаты и обсуждение

Нами был предложен подход, заключающийся во введении коротких гибких мостиков в молекулу бис-фталонитрильного мономера, чтобы снижение температуры плавления мономеров минимально повлияло на подвижность полимерных звеньев. Были синтезированы бис-фталонитрилы, соединенные различными кремнийсодержащими мостиками (рис. 1).

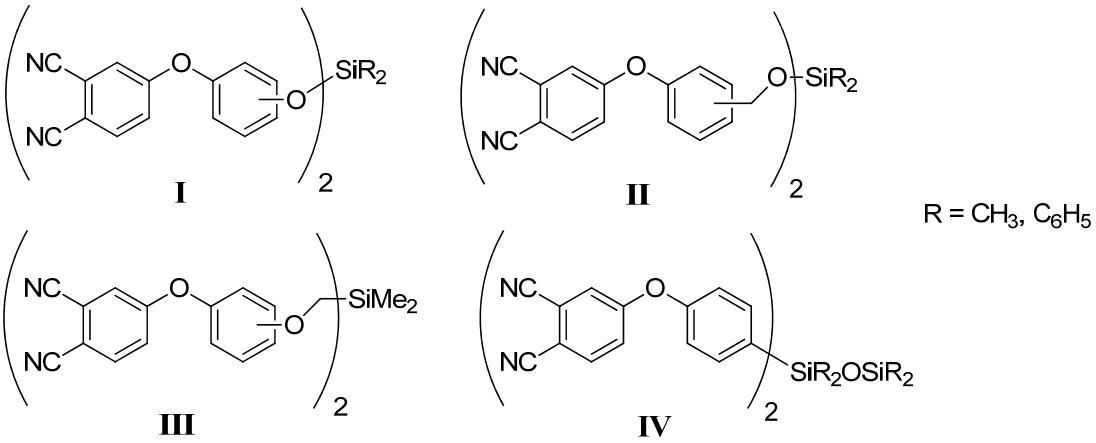


Рис. 1. Легкоплавкие кремнийсодержащие бис-фталонитрилы.

Все кремнийсодержащие соединения оказались аморфными и обладали температурами стеклования от –1 до 27 ^{o}C в зависимости от строения мостика его положения относительно фталонитрильного кольца [6–9]. Мономеры группы **I** проявили наименьшую устойчивость к гидролизу, по-видимому, из-за стерически невыгодного строения молекулы, что косвенно подтверждается разложением этих мономеров при полимеризации в инертной атмосфере. Полимеры, полученные из мономеров групп **II** – **IV**, продемонстрировали свойства, характерные для фталонитрилов (табл. 1). Но в то же время, синтез мономеров **III** и **IV** достаточно сложен и не пригоден для масштабирования в промышленности, а мономер **II** подвержен медленному гидролизу на воздухе. Невысокие значения модуля упругости кремнийсодержащих полимеров также снижают привлекательность использования этих мономеров. Тем не менее, предложенный подход показал, что введение гибких коротких мостиков в молекулу бис-фталонитрильного мономера приводят к снижению температуры плавления при сохранении характерной для фталонитриьлных полимеров термостойкости.

На базе экспериментальных значений температур стеклования была разработана и верифицирована молекулярно-динамическая модель, позволившая предсказать температуры стеклования бис-фталонитрильных мономеров с гибкими мостиками [9]. На основании расчетов в качестве альтернативы кремнийсодержащим линкерам были выбраны фосфатные и фосфонатные фрагменты. Синтез мономеров был основан на реакции нуклеофильного ароматического замещения между 4-нитрофталонитрилом и ароматическими диолами (резорцин, гидрохинон) с выделением продукта моно-замещения (**1** или **2**, рис. 2). На второй стадии синтеза получали бис-фталонитрил по реакции между продуктами **1** или **2** и соответствующим дихлорангидридом фосфорной или фосфористой кислоты (рис. 2, [9]). Была получена серия фосфорсодержащих мономеров, отличающихся между собой положением фосфатного мостика и заместителями при фосфоре.

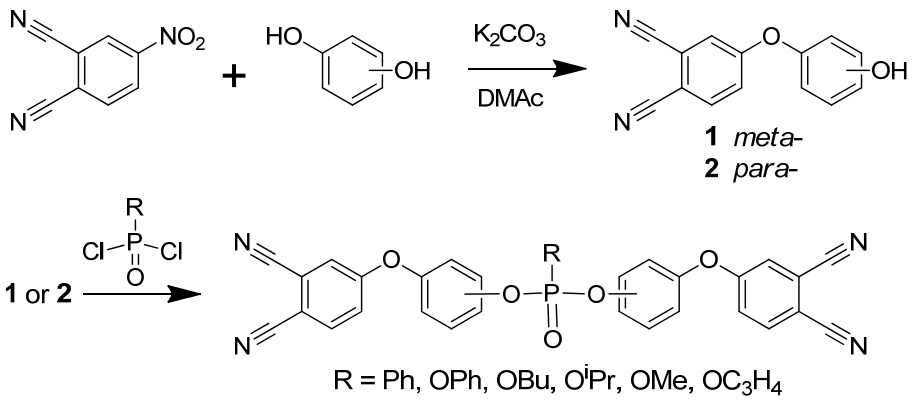
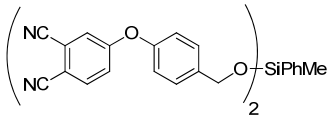
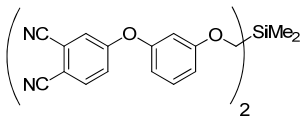
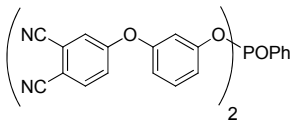


Рис. 2. Схема синтеза фосфорсодержащих бис-фталонитрилов.

Как и ожидалось, наиболее низкие температуры стеклования были найдены для мономеров, содержащих при фосфоре окси-алкильные заместители. В то же время бис-(3-(3,4-дицианофенокси)фенил)метил фосфат оказался кристаллическим соединением с $T_{пл}$ = 116 °C. Термические свойства фосфорсодержащих полимеров оказались на одном уровне независимо от типа заместителя при фосфоре и положения линкера.

Таблица 1. Свойства избранных легкоплавких фталонитрилов, исследованных в работе

Мономер Формула	Полимер* T_c, °C	T_c, °C	E', ГПа	$T_{5\%}$, °C	Y_c, % (Ar, 900 °C)	Источник
	12	420	2,6	537	79	[6]
	25	>450	3,5	508	77	–
	21	455	–	523	80	[9]
Связующее **PNT**	22	>450	5,1	512	75	–

*Полимеризацию проводили в присутствии 1,3-бис-(4-аминофенокси)бензола в качестве инициатора полимеризации (4–10%) с финальной температурой выдержки 375 °C.

Несмотря на привлекательность использования алкил-фосфатов ввиду наиболее низких температур стеклования, масштабирование синтеза этих соединений затруднено. Поэтому в качестве основного мономера для дальнейшей работы был выбран бис-(3-(3,4-дицианофенокси)фенил)фенил фосфат (**PN**), имеющий подходящую температуру стеклования – 21 °C (табл. 1). Была оценена гидролитическая стабильность выбранного соединения. Показано, что в кислой среде гидролиз фосфорэфирной связи практически не протекает, но при повышении pH устойчивость мономера существенно падает [10]. Для изготовления ПКМ использовали связующие, полученные смешением **PN** и классического тугоплавкого мономера 4,4'-(1,3-фениленбис(окси))дифталонитрила (**MPN**, $T_{пл}$ = 185 °C). Из углеродной ткани (саржа 2×2, волокно НТА-40, σ = 4 ГПа, E = 230 ГПа) впервые в мировой практике были получены ПКМ с фталонитрильными матрицами методом вакуумной инфузии расплава связующего. Также на основе этих мономеров был разработан состав **PNT**, позволяющий проводить инфузию при рекордно низкой температуре 120 °C, а отверждение в

форме при типичной для термостойких эпоксидных смол процедуре (180 °C, 6 часов). Механические характеристики ПКМ оказались на уровне, сравнимом с другими термостойкими ПКМ (табл. 2). При этом материалы сохраняют прочность при температурах до 450 °C (краткосрочно) на уровне не менее 70–80% от значения при комнатной температуре. Снижение температуры пост-отверждения до 330 °C позволило улучшить прочность ПКМ. По фотографиям РЭМ было установлено, что в образцах, пост-отвержденных при 375 °C наблюдались микротрещины, вызванные усадкой матрицы, тогда как снижение температуры отверждения хотя и несколько снизило теплостойкость матрицы, но привело к снижению усадки с 5.6% до 0.63%. Ввиду присутствия фосфатных звеньев разработанные матрицы и ПКМ на их основе продемонстрировали наибольшие значения КИ среди полимерных материалов (60% и >80% соответственно).

Таблица 2. Механические характеристики избранных ПКМ, полученных в работе

Матрица	Температура	σ_{11}^{+}, МПа	σ_{11}^{-}, МПа	τ_{13}, МПа	τ_{12}, МПа
PN/MPN 50/50 [11]	25 °C	487	341	31	66.3
	300 °C	535	315	30	64.5
PNT (375 °C)	25 °C	635	538	36	75
	300 °C	–	–	43	75
PNT (330 °C)	25 °C	834	744	44	106
	300 °C	–	–	42	89

Выводы

За счет введения гибких фосфатных мостиков были получены бис-фталонитрилы с улучшенной технологичностью без потери в термических свойствах полимеров. Впервые в мировой практике была проведена вакуумная инфузия расплавом фталонитрильного связующего. Полученные углепластики показали сохранение прочности при температурах до 450 °C и рекордно высокую огнестойкость. Создана промышленная технология получения высокотермостойких ПКМ для применений в авиационной и космической промышленности.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования, государственный контракт № 14.607.21.0204 (RFMEFI60718X0204)

Список литературы

1. M. Laskoski, M. B. Schear, A. Neal, D. D. Dominguez, H. L. Ricks-Laskoski, J. Hervey, T. M. Keller, *Polymer*, **2015**, *67*, 185.

2. M. Laskoski, J. S. Clarke, A. Neal, H. L. Ricks-Laskoski, W. Judson Hervey, T. M. Keller, *J. Polym. Sci.*, *Part A: Polym. Chem.*, **2016**, *54*, 1639.

3. S. B. Sastri, J. P. Armistead, T. M. Keller, U. Sorathia, *Polym. Compos.*, **1997**, *18*, 48.

4. D. D. Dominguez, H. N. Jones, T. M. Keller, *Polym. Compos.*, **2004**, *25*, 554.

5. Y. Luo, M. Xu, H. Pan, K. Jia, X. Liu, *Polym. Eng. Sci.*, **2016**, *56*, 150.

6. A. V. Babkin, E. B. Zodbinov, B. A. Bulgakov, A. V. Kepman, V. V. Avdeev, *Eur. Polym. J.*, **2015**, *66*, 452.

7. A. V. Babkin, E. B. Zodbinov, B. A. Bulgakov, A. V. Kepman, V. V. Avdeev, *Polym. Sci.*, *Ser. B*, **2016**, *58*, 298.

8. P. B. Dzhevakov, R. F. Korotkov, B. A. Bulgakov, A. V. Babkin, A. V. Kepman, V. V. Avdeev, *Mendeleev Commun.*, **2016**, *26*, 527.

9. B. A. Bulgakov, A. V. Babkin, P. B. Dzhevakov, A. A. Bogolyubov, A. V. Sulimov, A. V. Kepman, Yu. g. Kolyagin, D. V. Guseva, V. Yu. Rudyak, A. V. Chertovich, *Eur. Polym. J.*, **2016**, *84*, 205.

10. K. S. Belsky, A. V. Sulimov, B. A. Bulgakov, A. V. Babkin, A. V. Kepman, *Data Brief*, **2017**, *17*, 10.

11. B. A. Bulgakov, A. V. Sulimov, A. V. Babkin, I. A. Timoshkin, A. V. Solopchenko, A. V. Kepman, V. V. Avdeev, *J. Compos. Mater.*, **2017**, *51*, 4157.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ BEDT-TTF С ПАРАМАГНИТНЫМИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ АНИОНАМИ $[ReBr_6]^{2-}$ и $[ReBr_4(C_2O_4)]^{2-}$

Н. Б. Вежняев[1], К. Д. Семавин[1], А. В. Казакова[2]

[1] *МГУ им. М. В. Ломоносова*
[2] *Институт проблем химической физики РАН*
E-mail: kazakova@icp.ac.ru

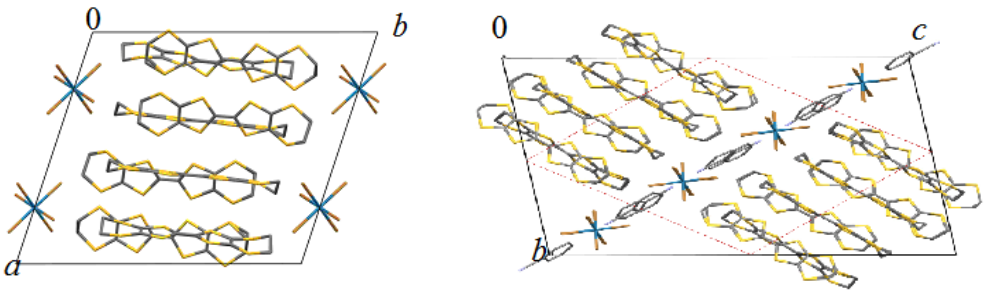
В работе исследовано электрохимическое окисление донора BEDT-TTF в различных растворителях (бензонитрил с добавкой этилового спирта и диметилформамид) в присутствии электролитов K_2ReBr_6 и $(PPh_4)_2[ReBr_4(C_2O_4)]$, содержащих магнитный ион Re^{4+}. Получены кристаллы новых катион-радикальных солей, исследованы кристаллическая структура и транспортные свойства.

Ключевые слова: катион-радикальные соли; электропроводность; кристаллическая структура.

На сегодняшний день одним из перспективных направлений современной химической науки является синтез так называемых слоистых полифункциональных молекулярных материалов, в структуре которых чередуются молекулярные слои, причем каждый ответственен за своё физическое свойство: магнитное и проводящее, проводящее и оптическое, магнитное и оптическое.

Большинство синтезированных в настоящее время органических проводников являются катион-радикальными солями бис(этилендитио)тетратиафульвалена (BEDT-TTF) и его аналогов. Многие из них являются металлами и сверхпроводниками с температурой перехода в сверхпроводящее состояние более 10К. Это является одной из главных причин, обуславливающих повышенный интерес исследователей к синтезу и изучению солей, полученных на основе BEDT-TTF, в частности, сочетающих проводящие и магнитные свойства. Хорошо известно, что Re(IV) образует октаэдрические комплексы, которые имеют высокую магнитную анизотропию и поэтому интересны в качестве парамагнитных противоинов ($[ReBr_6]^{2-}$ и $[ReBr_4(ox)]^{2-}$) в катион-радикальных солях.

В работе исследовано электрохимическое окисление донора BEDT-TTF в различных растворителях (бензонитрил с добавкой этилового спирта и диметилформамид) в присутствии электролитов K_2ReBr_6 и $(PPh_4)_2[ReBr_4(C_2O_4)]$, содержащих магнитный ион $Re^{4+,}$ и получены кристаллы новых катион-радикальных солей: δ-(BEDT-TTF)$_4$[$ReBr_6$] ($(CH_3)_2NC(O)H)_2$ (**1**), α'-(BEDT-TTF)$_4$[$ReBr_6$]·C_6H_5CN (**2**) и к-(BEDT-TTF)$_4$[$Re(C_2O_4)Br_4$]·C_6H_5CN (**3**). Исследованы кристаллическая структура и транспортные свойства. Все соли имеют слоистую структуру и являются полупроводниками. Кристаллы **1** изоструктурные кристаллам δ-$ET_4[ReCl_6]$Solv [1] и отличаются от ранее синтезированных δ-$ET_4[ReCl_6]_{2-x}(CB)_x$ [2] Кристаллы **2** претерпевают фазовый переход с удвоением решетки при низкой температуре.



(*а*) (*б*)

Рис. 1 Проекция кристаллической структуры соли **2** при комнатной температуре вдоль направления *c* (а) и при Т = 120К вдоль направления *a* (*б*).

Список литературы

1. S. V. Simonov, A. V. Kazakova, S. S. Khasanov, R. P. Shibaeva, E. B. Yagubskii, *A structural specificity of radical cation salts based on BEDT-TTF with* $[ReX_6]^{2-}$ *(X=Cl or Br) anion,* Book of Abstracts ISCOM-2015, **2015**, 192.

2. A. V. Kazakova, E. B. Yagubskii, L. A. Kushch, L. I. Buravov, A. O.Tolstikova, S. S. Khasanov, R. P. Shibaeva, *New radical cation salts based on BEDT-TTF with paramagnetic metal complex anion* $[ReCl_4(ox)]^{2-}$*)*, Book of Abstracts ICSM-2014, **2014**, 3.033.

ТЕТРАПИРРОЛО-СШИТЫЕ КЛЕТОЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ(II). ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

С. В. Дудкин, А. С. Белов, С. А. Савкина, Е. Г. Лебедь, Г. Е. Зелинский, Я. З. Волошин

Институт элементорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
E-mail: sdudkin@ineos.ac.ru

Разработаны методы получения (псевдо-)макробициклических тетрапирроло-сшитых клеточных комплексов железа и никеля. В случае псевдомакробициклических комплексов получение искомых соединений оказалось возможным как переметаллированием их сурьма-содержащих предшественников, так и прямой темплатной конденсацией. Строение полученных соединений доказано на основании данных физико-химических методов анализа.

Ключевые слова: клеточные комплексы; порфирины; фталоцианины.

Макробициклические комплексы с инкапсулированным ионом металла (клатрохелаты) и их псевдомакробициклические аналоги являются представителями класса координационных соединений с уникальными химическими и физическими свойствами, а также необычными спектральными характеристиками [1, 2].

Ди- и тритопные макробициклические диоксиматные комплексы железа(II) – производные фталоцианината гафния(IV) (**3**) [3] (схема 1) и порфиринатов (**6–9**) (схема 2) [4] циркония и гафния(IV) были получены с высокими выходами переметаллированием их триэтилсурьмасодержащих предшественников (**2, 4, 5, 10**) с использованием Льюисовской кислотности фталоцианината гафния(IV) и *мезо*-тетрафенилпорфиринатов циркония и гафния(IV), соответственно.

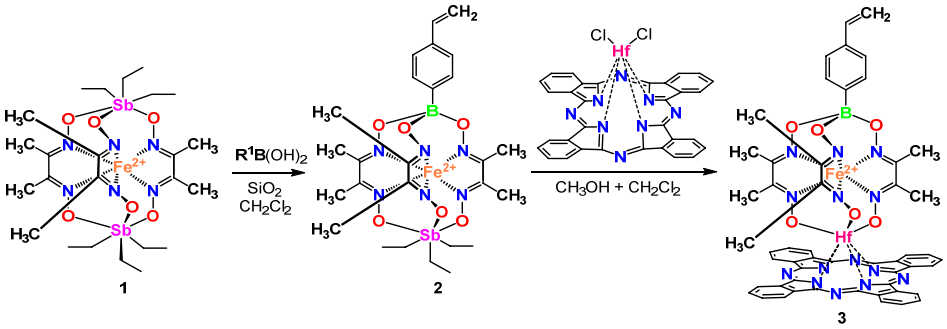


Схема 1

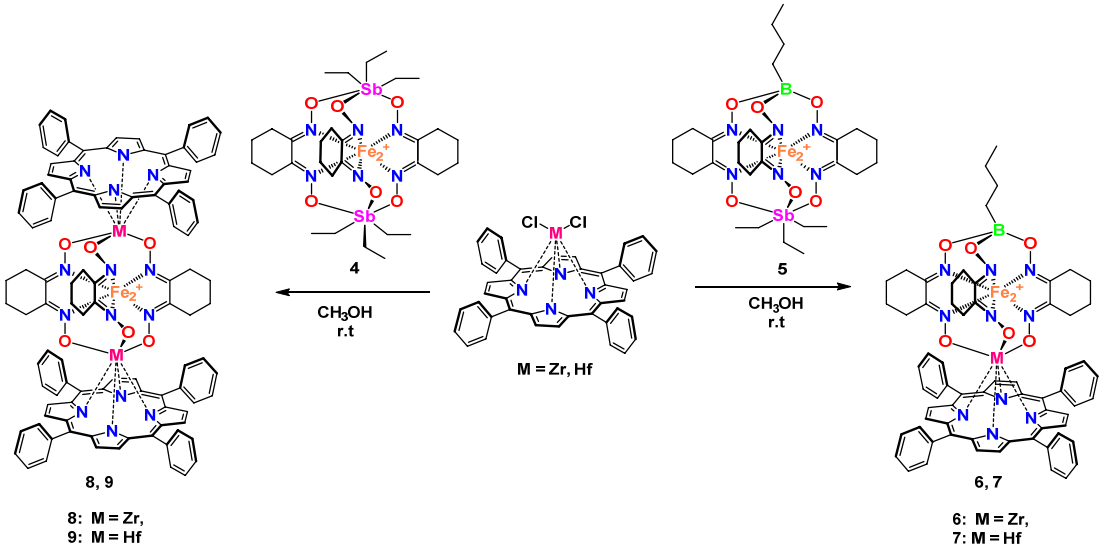


Схема 2

Используя аналогичный синтетический подход по схеме 3, были получены полиядерные (псевдо)макробициклические трис-пиридилоксиматы железа и никеля(II) – производные фталоцианинатов (**11–14**) [5] и порфиринатов (**15, 16**) циркония и гафния(IV).

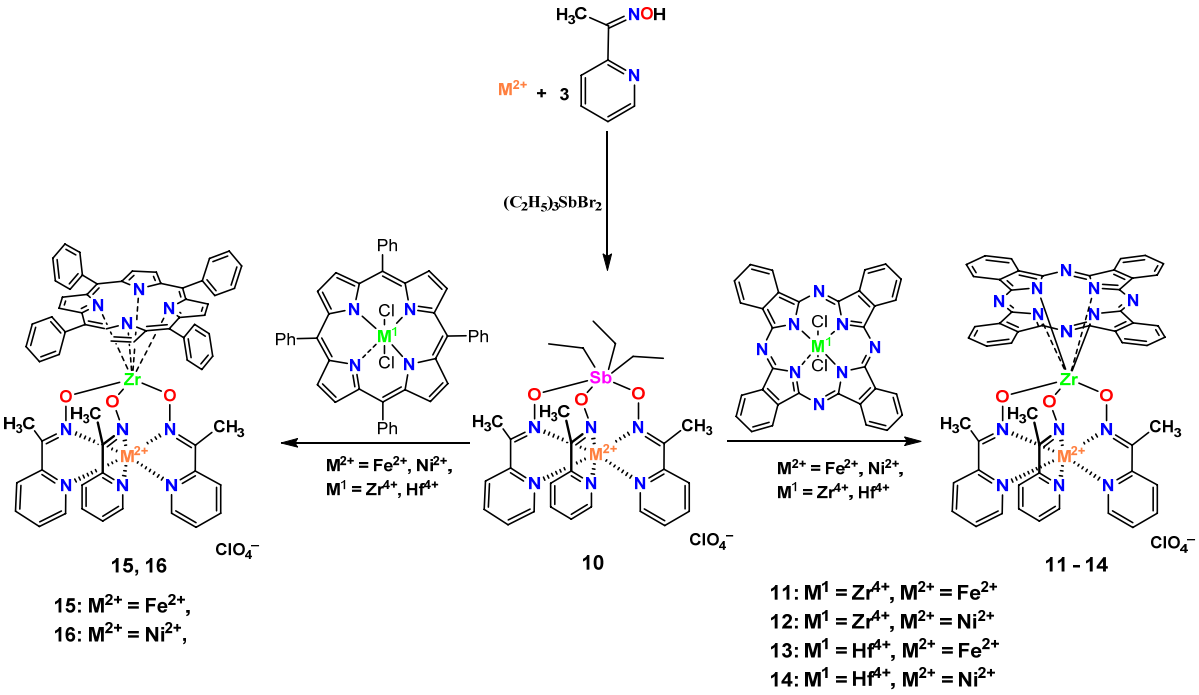


Схема 3

Было установлено, что псевдомакробициклические трис-пиридиноксиматы железа и никеля(II) (**11–14**) могут быть также получены темплатной конденсацией по схеме 4 напрямую из 2-ацетилпиридиноксима и фталоцианинатов циркония и гафния(IV) на матрице – ионе соответствующего металла(II), без использования токсичных сурьма-содержащих предшественников.

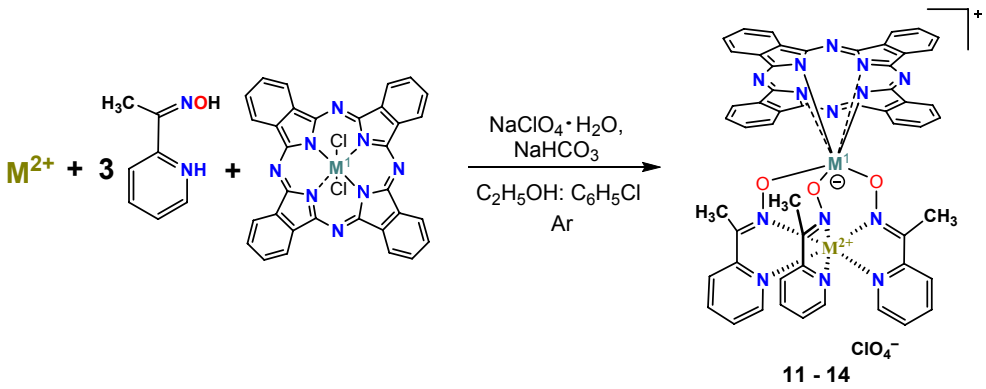


Схема 4

Состав и строение новых биядерных гибридных комплексов установлены на основании данных элементного анализа, ЭСП, ИК, полиядерной ЯМР-спектроскопии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, а также методом РСА; были также изучены их редокс- и физико-химические свойства.

Синтез клеточных комплексов был выполнен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10475). Спектральная и структурная характеризация и электрохимические исследования были выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00368).

Список литературы

1. Ya. Z. Voloshin, N. A. Kostromina, R. Krämer, *Clathrochelates: Synthesis, Structure and Properties*, Elsevier, Amsterdam, **2002**.

2. Y. Voloshin, I. Belaya, R. Krämer, *Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited*, Springer, **2017**.

3. G. E. Zelinskii, S. V. Dudkin, A. S. Chuprin, A. A. Pavlov, A. V. Vologzhanina, E. G. Lebed, Ya. V. Zubavichus, Ya. Z. Voloshin, *Inorg. Chim. Acta*., **2017**, *463*, 29.

4. S. V. Dudkin, N. R. Erickson, A. V. Vologzhanina, V. V. Novikov, H. M. Rhoda, C. D. Holstrom, Yu. V. Zatsikha, M. S. Yusubov, Ya. Z. Voloshin, V. N. Nemykin, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 11867.

5. S. V. Dudkin, A. S. Belov, Yu. V. Nelyubina, A. V. Savchuk, A. A. Pavlov, V. V. Novikov, Ya. Z. Voloshin, *New. J. Chem.,* **2017**, *41*, 3251.

АКТИВНЫЕ ЧАСТИЦЫ БИОМИМЕТИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ И ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ АЛКАНОВ И АРЕНОВ

А. М. Зима[1,2], О. Ю. Лякин[1,2], К. П. Брыляков[1,2], Е. П. Талзи[1,2]

[1] *Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН*
[2] *Новосибирский государственный университет*
E-mail: zima@catalysis.ru

В настоящей работе методом ЭПР исследуются железо-кислородные интермедиаты, возникающие в каталитических системах для селективного эпоксидирования алкенов, гидроксилирования алканов и аренов на основе негемовых комплексов железа, моделирующих механизм действия ферментов-оксигеназ. Установлена ключевая роль обнаруженных частиц в процессах окисления и взаимосвязь между структурой активных частиц и их каталитическими свойствами.

Ключевые слова: гомогенный катализ; биомиметическое окисление; комплексы железа; интермедиаты; ЭПР спектроскопия.

Введение

Селективное окисление C=C и C–H групп сложных органических соединений – важная задача органической химии. В природе такие процессы осуществляются ферментами-оксигеназами. Понимание закономерностей и принципов действия природных систем позволяет рационализировать создание синтетических систем, не уступающие в своей эффективности и селективности природным ферментам. Такой подход получил название биомиметического.

Наиболее перспективными синтетическими моделями ферментов-оксигеназ являются аминопиридиновые комплексы железа и марганца, которые способны окислять углеводороды, используя в качестве окислителя пероксид водорода [1–4]. В настоящее время известны каталитические системы, демонстрирующие селективность, близкую к таковой для природных металлоферментов. Наиболее интересные результаты в катализе продемонстрировал комплекс железа(II) на основе лиганда PDP **1** (рис. 1) [5, 6]. В литературе описаны немногочисленные примеры внутримолекулярного окисления ароматических C–H и C–F связей комплексами Fe(IV)=O.

Однако при этом, в синтетической химии до сих пор остается нерешенным ряд важных задач, касающихся селективного окисления полифункциональных органических соединений. Одна из таких задач – разработка каталитических систем, способных приближаться по своей селективности и эффективности к природным системам. Осознанный подход к решению этой задачи не возможен без ясного представления о природе и свойствах ключевых интермедиатов, ведущих биомиметическое окисление. Поэтому одной из основных задач нашего исследования является изучение механизма действия каталитических систем на основе комплекса **1** и родственных соединений. Очевидно, что исследование ключевых интермедиатов в эффективных каталитических системах сопряжено со значительными экспериментальными трудностями, поскольку активные частицы в таких системах крайне нестабильны и могут наблюдаться только при низких температурах ограниченным набором методов. Тем не менее, установление строения и реакционной способности ключевых

интермедиатов процессов окисления, а также факторов, определяющих их активность и селективность необходимо для дальнейшего рационального поиска новых перспективных каталитических систем.

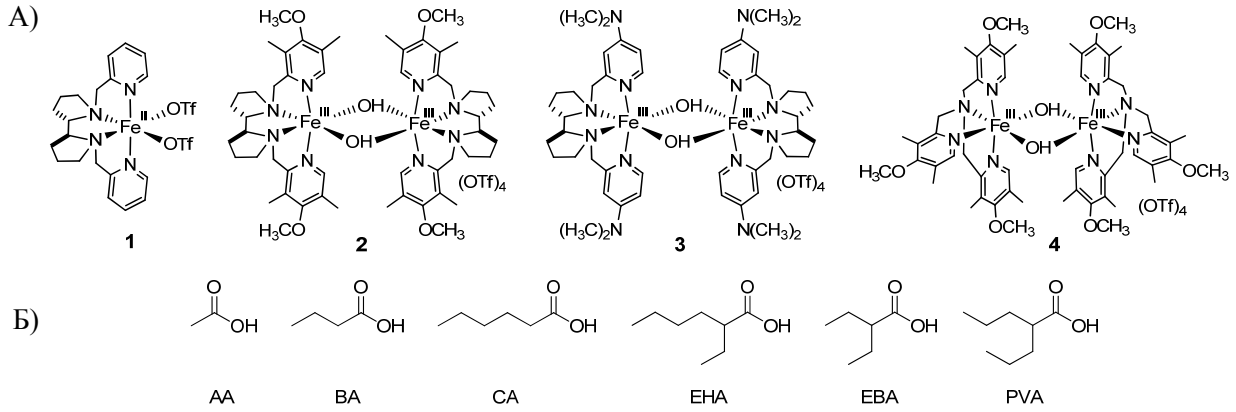


Рис. 1. а) Структурные формулы комплексов железа. Б) Карбоновые кислоты (RCOOH), использованные в данной работе.

Результаты и их обсуждение

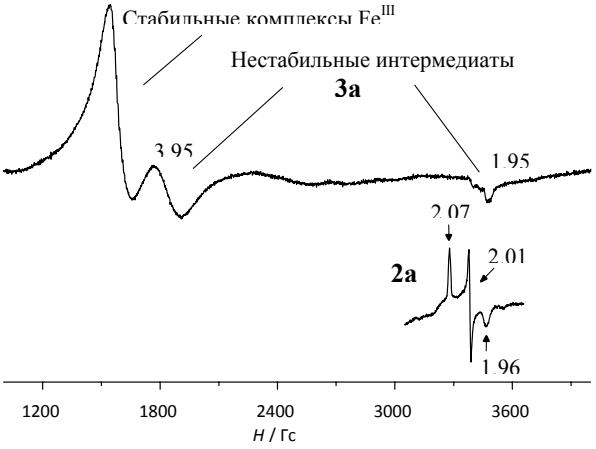


Рис. 2. ЭПР спектры частиц **2a** и **3a**.

Методом ЭПР спектроскопии были исследованы каталитические системы на основе комплексов железа **2** и **4**, H_2O_2 и нескольких карбоновых кислот. В данных системах обнаружены новые крайне нестабильные железо-кислородные интермедиаты **2a** и **4a** (2.07, 2.01, 1.96) (рис. 2). Для непосредственной оценки реакционной способности интермедиатов и установления их роли в реакциях эпоксидирования алкенов проведено сравнение скоростей распада **2a** и **4a** в отсутствие и в присутствии различных алкенов. Обнаружено, что добавление относительно небольших количеств циклогексена или *цис-β*-метилстирола ([алкен]/[Fe] = 0,5) к образцам, содержащим частицы **2a** и **4a**, приводит к уменьшению времени полураспада **2a** и **4a** от $\tau_{1/2}$ = 4÷5 мин до $\tau_{1/2}$ < 0,5 мин при –85 °C, тогда как электронно-дефицитные алкены (1-ацетил-1-циклогексен и циклогексен-1-карбонитрил с отношением [алкен]/[Fe] до 10) не оказывают заметного влияния на скорости распада **2a** и **4a**. Для количественного определения продуктов взаимодействия интермедиатов **2a** и **4a** с циклогексеном были проведены эксперименты по каталитическому окислению при –85 °C. В результате экспериментов были получены значения 4,5 и 5,3 TON циклогексеноксида спустя 15 мин после начала реакции с катализаторами **2** и **4** соответственно (TON = моль продукта на моль Fe, [Fe]:[H_2O_2]: [CH_3COOH]:[C_6H_{10}] = 1: 10:20:30, [Fe] = 0,02 M). Общее количество других продуктов окисления циклогексена составило менее 1% относительно эпоксида. Таким образом, было показано, интермедиаты **2a** и **4a** способны окислять циклогексен при –85 °C с селективностью, превышающей 99% относительно эпоксида. Значения *g*-факторов и ширины линий интермедиатов **2a** и **4a** очень близки к таковым для уже известного модельного оксокомплекса железа(V) $[Fe^{V}(O)(TMC)(NC(O)CH_3)]^{+}$, где TMC – макроциклический лиганд (1,4,8,11-тетраметил-

1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан). На основе ЭПР параметров и высокой реакционной способности в реакциях окисления алкенов обнаруженные интермедиаты могут быть отнесены к оксокомплексам железа(V).

В каталитической системе **3**/H_2O_2/CH_3COOH при температуре –40 °C методом ЭПР зафиксирован сигнал нового неустойчивого высокоспинового комплекса железа **3a** (3.96, 1.96, рис. 2). Показано, что этот комплекс реагирует с циклогексеном при –40 °C. Поскольку в структурно близких каталитических системах на основе комплексов **2** и **4** в сходных условиях наблюдались железо-кислородные интермедиаты **2a** и **4a**, отнесенные к низкоспиновым оксокомплексам железа(V), логично предположить, что новая обнаруженная частица является высокоспиновым аналогом низкоспинового оксокомплекса железа(V). Детектирование именно высокоспинового интермедиата весьма неожиданно, поскольку все интермедиаты, обнаруженные до настоящего времени в биомиметических системах имели ЭПР спектры, характерные для низкоспиновых комплексов железа.

Проведено спектроскопическое ЭПР исследование активных частиц каталитических систем на основе аминопиридиновых комплексов железа **1** и **2,** способных с высокой энантиоселективностью эпоксидировать ряд алкенов пероксидом водорода и надуксусной кислотой. Показано, что электронная структура железо-кислородных интермедиатов, ответственных за каталитические превращения в исследуемых каталитических системах, зависит от структуры RCOOH карбоновой кислоты. В каталитических системах 1/H_2O_2/RCOOH, содержащих карбоновые кислоты с третичным α-атомом углерода (2-этилгексановой, валериановой, 2-этилмасляной кислотами (рис. 1)), ЭПР спектр содержит сигналы активных частиц с низкой анизотропией g-фактора (g_1 = 2,07 , g_2 = 2,01, g_3 = 1,96). Для карбоновых кислот с первичным и вторичным атомом углерода (уксусная, масляная и капроновая кислоты (рис. 1)) характерны сигналы с большой анизотропией g-фактора (g_1 = 2,7, g_2 = 2,4, g_3 = 1,7). Каталитические системы, содержащие интермедиаты первого типа, демонстрируют большие энантиоселективности в реакциях эпоксидирования электронно-дефицитных олефинов по сравнению с теми, которые содержат интермедиаты второго типа.

Показано, что природа активных частиц каталитических систем на основе мономерного комплекса железа **1** и димерного комплекса **2** меняется при использовании различных окислителей (H_2O_2, R_1OOH, R_1 = *t*-Bu и Cm; $R_2C(O)OOH$, R_2 = CH_3 и 3-Cl-C_6H_4). Установлено, что (1) для систем 1,2/R_1OOH перенос атома кислорода от частицы $[(L)Fe^{III}(OOR_1)(CH_3CN)]^{2+}$ к олефину осуществляется с образованием ациклических, предположительно, радикальных интермедиатов; (2) в каталитических системах **1**,**2**/H_2O_2/RCOOH и **1**,**2**/R_1OOH/RCOOH за окисление субстратов отвечает активная частица $[(L)Fe^{V}{=}O(OC(OR)]^{2+}$; и (3) для процессов эпоксидирования олефинов в каталитических системах **1**,**2**/$R_2C(O)$–OOH/RCOOH характерен согласованный перенос кислорода из ацилпероксикомплекса железа(III) $[(L)Fe^{III}(OOC(O)–R_2)]^{2+}$.

Обнаружено, что в каталитических системах на основе комплексов **1** и **2** при окислении алканов с использованием H_2O_2 и CH_3CO_3H в качестве окислителей, преобладающими активными частицами окисления связи C–H являются высоковалентные оксокомплексы железа(V) $[(L)Fe^{V}{=}O(OC(O)CH_3)]^{2+}$, что отличается от поведения тех же катализаторов в стереоселективном эпоксидировании олефинов, где вклад ацилпероксокомплексов $[(L)Fe^{III}–OOC(O)R]^{2+}$ в реакцию эпоксидирования оказывается значительным.

Каталитические системы на основе димерных комплексов железа(III) **2** и **4** (с лигандами PDP* и TPA*, соответственно) при использовании различных окислителей (H_2O_2, CH_3CO_3H) способны хемо-, регио- и стереоселективно окислять C–H группы алканов. На основе данных каталитических экспериментов и ЭПР-спектроскопии установлено, что, ключевыми интермедиатами при окислении циклогексана выступают частицы $[(PDP^*)Fe^V{=}O(OC(O)CH_3)]^{2+}$, $[(PDP^*)Fe^V{=}O(OC(O)R)]^{2+}$ и $[(TPA^*)Fe^V{=}O(OC(O)R)]^{2+}$ (RCOOH = EHA). Для перечисленных частиц были измерены константы скорости второго порядка взаимодействия с субстратом. Интересно, что в каталитических системах **4**/H_2O_2/EHA и **4**/CH_3CO_3H/EHA, обнаружены два типа оксокомплексов железа, $\mathbf{4a_1}^{\mathbf{EHA}}$ и $\mathbf{4a_2}^{\mathbf{EHA}}$, которые демонстрируют различные спектры ЭПР с низкой анизотропией *g*-фактора ($\mathbf{4a_1}^{\mathbf{EHA}}$: $g_1 = 2{,}071$, $g_2 = 2{,}004$, $g_3 = 1{,}963$; $\mathbf{4a_2}^{\mathbf{EHA}}$: $g_1 = 2{,}076$, $g_2 = 2{,}011$, $g_3 = 1{,}964$).

Каталитические системы на основе комплекса железа **2** были протестированы в реакциях гидроксилирования ароматических субстратов пероксидом водорода и надуксусной кислотой в ацетонитриле. Показано, что в данных системах осуществляется до 36,5 оборотов в расчете на один атом Fe, а селективность ароматического окисления для моно- и диалкилбензолов в случае использования H_2O_2 достигает 91%. Оценены константы скорости второго порядка k_2 для взаимодействия оксокомплексов железа(V) с ароматическим субстратом в системах **2**/CH_3CO_3H при –70 °C. При использовании в качестве субстрата бензола для интермедиата **2a** получены близкие значения рассчитанного теоретически выхода фенола и его экспериментального значения, что подтверждает ключевую роль **2a** в реакциях ароматического гидроксилирования. Для электронно-обогащенных субстратов наблюдались значительно более высокие значения k_2, которые увеличивались в ряду нитробензол<ацетофенон<хлорбензол<бензол<толуол. Эта закономерность в совокупности с обратным кинетическим изотопным эффектом ($k_H/k_D = 0.9$), хорошо согласуется с электрофильным ароматическим механизмом замещения гидроксильной группы.

Выводы

В настоящей работе проведено систематическое исследование бимиметических каталитических систем на основе аминопиридиновых комплексов железа с лигандами семейств PDP и TPA и пероксида водорода и надуксусной кислоты в качестве окислителя. Методом ЭПР спектроскопии обнаружены и исследованы железо-кислородные интермедиаты, образующиеся в рассматриваемых системах. Установлено, что данные интермедиаты являются активными частицами селективного окисления. Близкие значения g-факторов обнаруженных частиц и известных модельных комплексов $Fe^V{=}O$, а также их высокая реакционная способность даже при –85 °C по отношению к различным субстратам позволили заключить, что обнаруженные частицы являются оксокомплексами железа(V).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00462).

Список литературы

1. E. P. Talsi, K. P. Bryliakov, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 1418.

2. O. Cussó, X. Ribas, M. Costas, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 14285.

3. W. N. Oloo, L. Que, Jr., *Acc. Chem. Res.*, **2015**, *48*, 2612.

4. J. F. Hartwig, M. A. Larsen, *ACS Cent. Sci.*, **2016**, *2*, 281.

5. M. S. Chen, M. C. White, *Science*, **2007**, *318*, 783.

6. M. S. Chen, M. C. White, *Science*, **2010**, *327*, 566.

НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ НАДМОЛЕКУЛЯРНО ОРГАНИЗОВАННЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Н. М. Селиванова, М. В. Зимина, Ю. Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет
E-mail: marina-ls@list.ru

В работе предложен новый способ создания эффективных люминесцентных сред путем инкорпорирования комплекса тербия [Tb(Acac)$_4$] в структуру лиотропной мезофазы на основе сополимера Pluronic P123 посредством использования ионной жидкости: 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфата ([Bmim][PF$_6$]). Установлено, что лиотропная мезофаза P123/[[Bmim]Tb(Acac)$_4$] существует при комнатной температуре, что является большим преимуществом данных систем, по сравнению с известными термотропными жидкокристаллическими комплексами лантаноидов. Изучение кинетики люминесценции показало увеличение времени жизни в системе P123 /[Bmim][Tb(Acac)$_4$] в сравнении с индивидуальным комплексом β-дикетоната тербия [Tb(Acac)$_4$] на 79 %.

Ключевые слова: β-дикетонат тербия; ионная жидкость; лиотропные жидкие кристаллы; плюроник; люминесценция.

Введение

На сегодняшний день комплексы лантаноидов, ввиду своих уникальных оптических характеристик, являются популярными и наиболее интенсивно исследуемыми координационными соединениями редкоземельных элементов с высоким квантовым выходом при узкополосном излучении и высокой чистотой цвета. Однако комплексы β-дикетонатов лантаноидов обладают низкой устойчивостью при высоких температурах и УФ-облучении, склонны к концентрационному эффекту самогашения. Целью данной работы являлся синтез комплекса β-дикетоната тербия с ионной жидкостью и разработка подходов к его инкорпорированию в структуру лиотропной мезофазы для создания новых мягких материалов, обладающих высокими оптическими характеристиками.

Обсуждение результатов

Исследование образца системы P123/[Bmim[Tb(Acac)4] в поляризованном свете показало наличие жидкокристаллической мезофазы. На рисунке 1 приведена негеометрическая текстура лиотропной мезофазы образца системы P123/[Bmim [Tb(Acac)$_4$]. Мезофаза существует при 23 °С, температура начала фазового перехода в изотропную жидкость составила 39,8 °С, полный переход наблюдался при 47,6 °С. Данные *ПОМ* указывают на формирование гомогенной системы, где отсутствует кристаллическая фаза комплекса тербия.

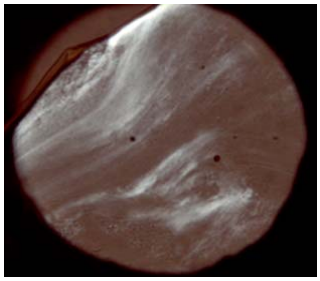


Рис. 1. Негеометрическая текстура образца системы P123/][Bmim][Tb(Acac)$_4$].

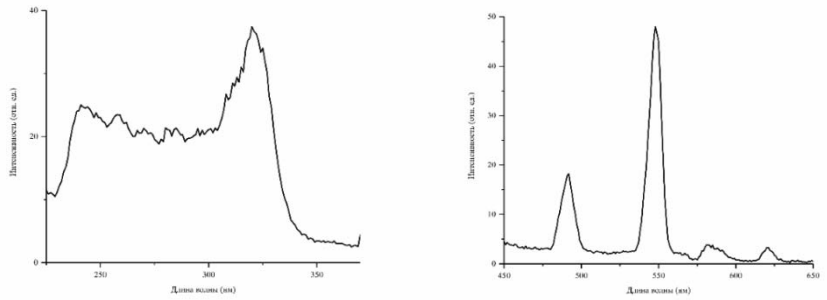


Рис. 2. Спектры возбуждения и люминесценции образца системы P123/[Bmim][Tb(Acac)$_4$].

Анализ спектра возбуждения P123/[Bmim] [Tb(Acac)$_4$] (рис. 2) показал, что для данного комплекса наблюдается два пика с максимумами при λ=245 нм и 322 нм. Спектр люминесценции синтезированного комплекса характеризуется наличием 4 пиков, соответствующих излучательны переходам иона Tb^{III} 1. $^5D_4$–$^7F_6$ (~489 нм), 2. $^5D_4$–$^7F_5$ (~545 нм), 3. $^5D_4$–$^7F_4$ (~585 нм), 4. $^5D_4$–$^7F_3$ (~622 нм) (рис. 2). Сверхчувствительному переходу соответствует полоса с максимумом при длине волны 545 нм, что обуславливает наблюдаемое излучение в зеленой области спектра. На рисунке 3 представлена кривая кинетики затухания люминесценции системы P123/[Bmim [Tb(Acac)$_4$].

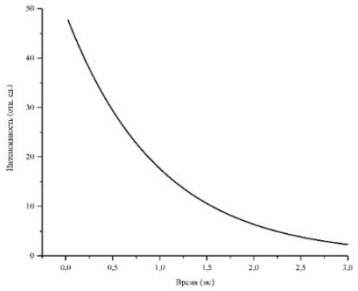


Рис. 3. Кинетика затухания люминесценции образца системы P123/[Bmim][Tb(Acac)$_4$],

С целью оценки эффективности допирования комплекса тербия в лиотропную мезофазу был проведен сравнительный анализ люминесцентных характеристик исследуемой системы P123/[Bmim] [Tb(Acac)$_4$] и индивидуального комплекса Tb(Acac)$_4$ в растворе этанола. Полученные сравнительные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Люминесцентные характеристики комплексов тербия

Система	$\lambda_{возб}$, нм	η	τ, мс
P123/[Bmim][Tb(Acac)$_4$]	322	2,6	0,968
Tb(Acac)$_3$	328	3,6	0,541

Как видно из анализа данных отношение интенсивностей основных энергетических переходов η при допировании комплекса тербия в лиотропную мезофазу уменьшается. Однако наблюдается увеличение времени жизни на 79 %. Инкорпорирование комплекса β-дикетоната тербия в лиотропную жидкокристаллическую систему Pluronic P123/[Bmim][PF6] уменьшает безызлучательную дезактивацию возбужденных состояний, тем самым способствуя более эффективному переносу энергии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00173).

РАЦИОНАЛЬНЫЙ ДИЗАЙН ИЗОЦИАНИДНЫХ И ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ И СОЗДАНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

М. А. Кинжалов

Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

Исследование посвящено направленному молекулярному дизайну новых высокоэффективных катализаторов на основе ациклических диаминокарбеновых и изоцианидных комплексов металлов платиновой группы. Произведено систематическое исследование реакции металлопромотируемого сочетания N,N- и N,O-полинуклеофилов с изоцианидами; установлены общие черты и специфические факторы, определяющие структуру образующихся диаминокарбеновых комплексов. Установлены зависимости между структурой полученного диаминокарбенового комплекса и его каталитическими свойствами.

Ключевые слова: диаминокарбены; изоцианиды; реакции кросс-сочетания; комплексы металлов платиновой группы; гидросилилирование.

Металло-катализируемые процессы образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом посредством реакций палладий-катализируемого кросс-сочетания и платина- и иридий-катализируемых реакций гидросилилирования представляют огромный интерес. Эти реакции уже надежно вошли в инструментарий химиков-синтетиков, открывая возможность получения широкого спектра органических соединений для нужд промышленности и фармацевтики [1]. Несмотря на высокую популярность, такие трансформации требуют использования дорогостоящих катализаторов на основе соединений металлов платиновой группы. Высокая загрузка катализаторов (до 10 мол%) и их ограниченная эффективность негативно отражается на рентабельности процессов. Снижение стоимости катализаторов может быть достигнуто посредством их направленного дизайна с использованием более рациональных синтетических путей.

Ациклические диаминокарбены (ADC) представляют собой ближайшие аналоги N-гетероциклических карбенов – наиболее востребованных лигандов для металлокомплексных катализаторов. ADC высоко вариабельны и характеризуются широким интервалом стерических и донорных свойств; кроме того они обладают высокой ротационной подвижностью, что позволяет им адаптироваться к различным стадиям каталитического цикла [2, 3]. Поэтому комплексы с ADCs лигандами зарекомендовали себя в последние годы как одни из наиболее перспективных катализаторов нового поколения широкого круга органических превращений [3, 4]. Они обладают ярко выраженными каталитическими свойствами, нечувствительны к присутствию кислорода воздуха и влажности. Наиболее перспективный способ синтеза ациклических диаминокарбеновых комплексов основан на металлопромотируемом сочетании изоцианидов с *N*-нуклеофилами; точная настройка электронных и стерических свойства диаминокарбенового лиганда осуществляется посредством выбора металлоцентра, нуклеофила и изоцианида [5].

Таким образом, разработка новых ациклических диаминокарбеновых катализаторов обуславливает необходимость систематического и комплексного исследования реакций металлопромотируемого нуклеофильного присоединения к изоцианидам и установления зависимости между структурой полученного диаминокарбенового комплекса и его

каталитическими свойствами. Для этого в работе последовательно решены несколько следующих взаимосвязанных задач:

1. Осуществлен поиск новых металлопромотируемых сочетаний изоцианидных субстратов с рядом *N,N*- и *N,O*-полинуклеофилов, приводящих к генерации металло-связанных ациклических диаминокарбеновых фрагментов (схема 1). Установлены общие черты и специфические факторы, определяющие структуру образующихся соединений. В частности, продемонстрированно, что (*i*) реакционная способность изомерных бензол-1,n-диаминов (n = 2–4) значительно различается в реакции с *бис*-изоцианидными комплексами палладия(II) [6, 7]. Бензол-1,3-диамин проявляет себя как монофункциональный нуклеофил и реагирует с одним изоцианидным лигандом, приводя к монодентатным аминокарбеновым комплексам, тогда как взаимодействие бензол-1,4-диамина протекает с независимым участием обеих аминогрупп, приводя к биядерным структурам. Реакция бензол-1,2-диаминов с *бис*-изоцианидными комплексами открывает путь для получения широкого спектра *C,N*- и *C,C*-хелатных аминокарбеновых производных различной структуры. (*ii*) Установлено, что сочетание *N,N'*-дифенилгуанидина и изоцианидных комплексов палладия(II) и платины(II) приводит к семейству региоизомерных ADC комплексов, демонстрирующих конфигурационную изомерию и прототропную таутомерию [8]. При этом структура образующегося диаминокарбенового фрагмента в первую очередь определяется природой заместителя R в изоцианиде RNC и практически не зависит от металлоцентра. (*iii*) Сочетание широкого круга ароматических *α*-аминоазагетероциклов с *бис*-изоцианидными комплексами палладия(II) приводит к образованию биядерных комплексов, содержащих два палладацикла [9, 10]. Реакция протекает через промежуточное образование хелатного монокарбенового комплекса, который выступает как металлонуклеофил, присоединяясь ко второй молекуле координированного изоцианида. (*iv*) Установлено, что сочетание карбо- и сульфогидразидов с изоцианидным лигандом в комплексах палладия приводит к получению амино(гидразидо)карбеновых соединений [11]. Благодаря стабилизации комплексного катиона за счет образования шестичленного *C,O*-хелатного цикла полученные соединения обладают умеренной растворимостью в воде и не подвергаются в ней гидролитическому разложению. Значительная гидролитическая стабильность позволила их дальнейшее применение в качестве катализаторов реакций в водной среде.

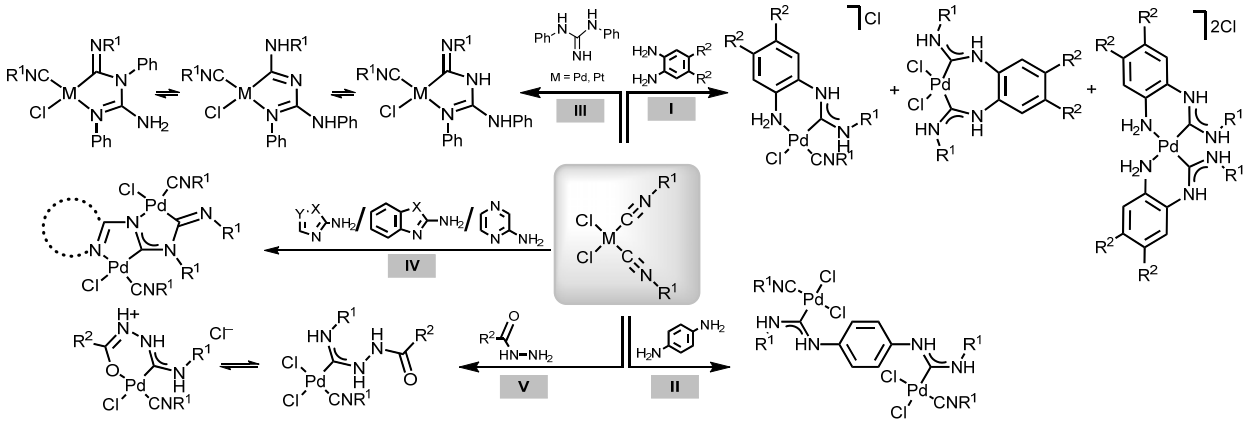


Схема 1. Сочетаний изоцианидных лигандов в *бис*-изоцианидных комплексах с рядом *N,N*- и *N,O*-полинуклеофилов, приводящее к генерации металло-связанных ациклических диаминокарбеновых фрагментов.

2. Изучены нековалентные взаимодействия (водородные, галогенные и халькогенные связи, взаимодействия с пи-системой) с участием диаминокарбеновых и изоцианиднвх комплексов – потенциальных металлокомплексных катализаторов. В частности, (*i*) описан первый пример региоизомеризации ациклических диаминокарбеновых комплексов палладия(II) с разрывом связи углерод-азот в карбеновом фрагменте, реализующийся за счет разности энергий внутримолекулярных халькогенных связей двух изомерных биядерных комплексов [10]. (*ii*) Установлено, что диаминокарбеновые комплексы могут выступать эффективными анионными рецепторами, связывая галогенид анионы за счет водородных связей с NH группами карбенового фрагмента [12-14]. (*iii*) На примере диаминокарбеновых и изоцианидных комплексов продемонстрированно, что галогенная связь играет большую роль в процессах растворения; растворимость соединений обуславливается в том числе способностью растворителя образовывать галогенные связи с растворяемым веществом [15].

3. Изучены каталитические свойства комплексов с ациклическими диаминокарбеновыми и изоцианидными лигандами в реакциях кросс-сочетания Сузуки и Соногаширы и реакции гидросилилировании винил-полисилоксанов; установлены зависимости между структурой комплекса и его каталитическими свойствами (схема 2).

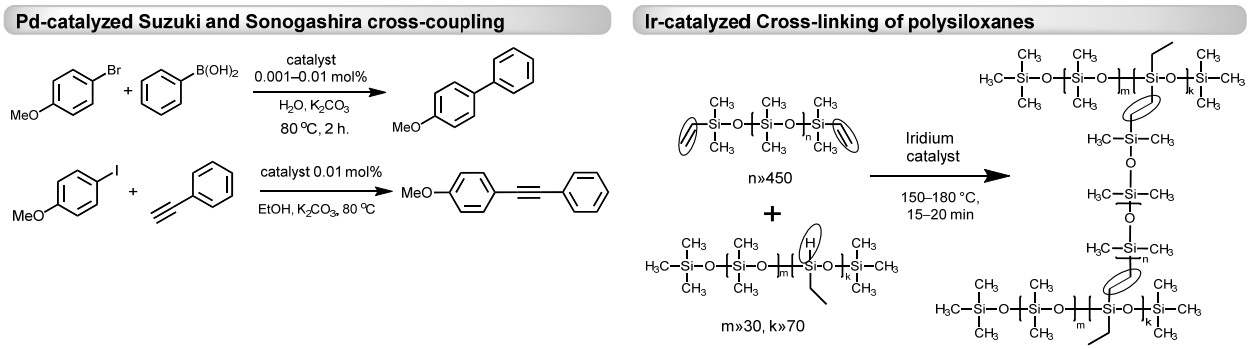


Схема 2. Катализируемые комплексами с ациклическими диаминокарбеновыми и изоцианидными лигандами реакции кросс-сочетания Сузуки и Соногаширы и реакция гидросилилировании винил-полисилоксанов.

Из наиболее важных результатов следует отметить: (*i*) не имеющую аналогов разработанную систему на основе комплексов палладия с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами для проведения кросс-сочетания Сузуки в водной среде [11]; (*ii*) предположенный впервые механизм каталитического действия ациклических диаминокарбеновых катализаторов в реакции кросс-сочетания Соногаширы; идентифицированы основные интермедиаты каталитического цикла и определена роль непрореагировавшего изоцианидного лиганда – он стабилизирует металлоцентр в низких степенях окисления в процессе каталитического цикла, предотвращая образование каталитически неактивных в этих условиях палладиевых кластеров [16, 17]; (*iii*) показано, что изоцианидные комплексы иридия(III) являются эффективными катализаторами реакции гидросилилирования винил полисилоксанов [18], и на их основе разработан композиционный состав для получения термоустойчивых силиконовых покрытий.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментльных исследований (проекты № 16-33-60123 мол_а_дк, 18-33-20073 мол_а_вед) и Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (грант МК-4457.2018.3). Исследования проведены с использованием оборудования

ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

Список литературы

1. T. W. J. Cooper, I. B. Campbell, S. J. F. Macdonald, *Angew. Chem.*, *Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8082.

2. B. Dhudshia, A. N. Thadani, *Chem. Commun.*, **2006**, 668.

3. V. P. Boyarskiy, K. V. Luzyanin, V. Y. Kukushkin, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 2029.

4. L. M. Slaughter, *ACS Catal.*, **2012**, *2*, 1802.

5. V. P. Boyarskiy, N. A. Bokach, K. V. Luzyanin, V. Y. Kukushkin, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 2698.

6. M. A. Kinzhalov, S. A. Timofeeva, K. V. Luzyanin, V. P. Boyarskiy, A. A. Yakimanskiy, M. Haukka, V. Y. Kukushkin, *Organometallics*, **2016**, *35*, 218.

7. M. A. Kinzhalov, G. L. Starova, V. P. Boyarskiy, *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, *455*, 607.

8. S. A. Katkova, M. A. Kinzhalov, P. M. Tolstoy, A. S. Novikov, V. P. Boyarskiy, A. Y. Ananyan, P. V. Gushchin, M. Haukka, A. A. Zolotarev, A. Y. Ivanov, S. S. Zlotsky, V. Y. Kukushkin, *Organometallics*, **2017**, *36*, 4145.

9. M. A. Kinzhalov, K. V. Luzyanin, V. P. Boyarskiy, M. Haukka, V. Y. Kukushkin, *Russ. Chem. Bull.*, **2013**, *62*, 758.

10. A. S. Mikherdov, M. A. Kinzhalov, A. S. Novikov, V. P. Boyarskiy, I. A. Boyarskaya, D. V. Dar'in, G. L. Starova, V. Y. Kukushkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 14129.

11. M. A. Kinzhalov, K. V. Luzyanin, V. P. Boyarskiy, M. Haukka, V. Y. Kukushkin, *Organometallics*, **2013**, *32*, 5212.

12. D. M. Ivanov, M. A. Kinzhalov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, A. A. Romanova, V. P. Boyarskiy, M. Haukka, V. Y. Kukushkin, *Cryst. Growth Des.*, **2017**, 1353.

13. M. A. Kinzhalov, A. S. Novikov, A. N. Chernyshev, V. V. Suslonov, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.*, **2017**, *232*, 299.

14. A. S. Mikherdov, A. S. Novikov, M. A. Kinzhalov, V. P. Boyarskiy, G. L. Starova, A. Y. Ivanov, V. Y. Kukushkin, *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 3420.

15. M. A. Kinzhalov, M. V. Kashina, A. S. Mikherdov, E. A. Mozheeva, A. S. Novikov, A. S. Smirnov, D. M. Ivanov, M. A. Kryukova, A. Y. Ivanov, S. N. Smirnov, V. Y. Kukushkin, K. V. Luzyanin, *Angew. Chem.*, *Int. Ed.*, **2018**, *57*, 12785.

16. E. A. Valishina, M. F. C. Guedes da Silva, M. A. Kinzhalov, S. A. Timofeeva, T. M. Buslaeva, M. Haukka, A. J. L. Pombeiro, V. P. Boyarskiy, V. Y. Kukushkin, K. V. Luzyanin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**, *395*, 162.

17. S. A. Timofeeva, M. A. Kinzhalov, E. A. Valishina, K. V. Luzyanin, V. P. Boyarskiy, T. M. Buslaeva, M. Haukka, V. Y. Kukushkin, *J. Catal.*, **2015**, *329*, 449.

18. R. M. Islamova, M. V. Dobrynin, A. V. Vlasov, A. A. Eremina, M. A. Kinzhalov, I. E. Kolesnikov, A. A. Zolotarev, E. A. Masloborodova, K. V. Luzyanin, *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, *7*, 5843.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОДНОСТЕННЫМИ НАНОТРУБКАМИ

И. Ю. Клюев, А. М. Куперман, В. И. Солодилов

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН
E-mail: kluv91990@mail.ru

Проведены исследования электрофизических свойств эпоксидных нанокомпозитов с одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ). Определено значение порога перколяции при постоянном токе, построены зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от концентрации ОУНТ в широком диапазоне частот.

Ключевые слова: нанокомпозиты; ОУНТ; порог перколяции; диэлектрическая проницаемость.

Электропроводящие нанокомпозиты имеют широкую область применения, в частности, они применяются для защиты от электростатических зарядов, в датчиках, аккумуляторах и т.д. Для создания полимерных материалов, обладающих свойством снижения степени воздействия статических электромагнитных полей на электронные компоненты, платы вычислительной техники и биологические объекты, необходимо получить материалы с заданными электрофизическими характеристиками.

Углеродные наполнители с высоким аспектным соотношением проявляют высокую степень агломерации при введении в полимерную матрицу, что не позволяет реализовать в полном объеме механические и электрические свойства композитов. Агломерация наполнителя приводит к увеличению порога перколяции, снижению электропроводности и нестабильности электрофизических и механических свойств. Для предотвращения агломерации используют функционализацию углеродных наполнителей или применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ).

В работе исследованы электрофизические характеристики нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) (производитель – компания «Оксиал»). Диаметр ОУНТ ~2 nm, длина ~5 nm. ПАВ – этоксилированный спирт.

Получены нанокомпозиты с порогом перколяции ~0.003 мас.%. Низкий порог перколяции достигнут, благодаря большому аспектному соотношению ОУНТ (l/d ~2500), который является решающим параметром образования трехмерной сетки нанонаполнителя в композите.

Результаты измерения действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне частот $10–10^9$ Гц показаны на рисунке 1.

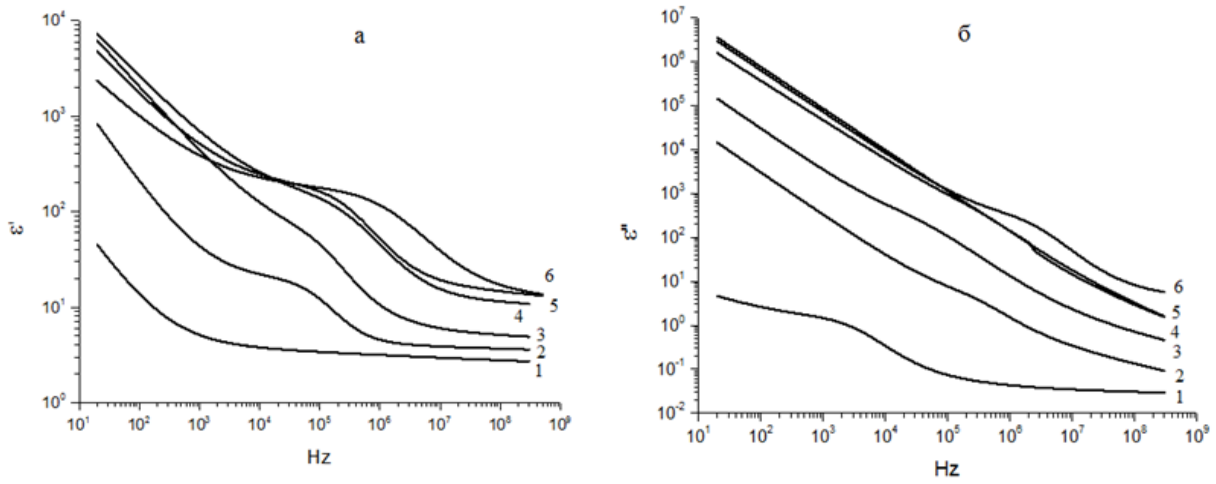


Рис. 1. Дисперсия диэлектрической проницаемости (а) и фактора диэлектрических потерь (б) эпоксидных нанокомпозитов при разных концентрациях ОУНТ:
1 – ЭД-20; 2 – 0.02%; 3 – 0.07 %; 4 – 0.2 %; 5 – 0.3 %; 6 – 0.5 %.

Увеличение действительной части диэлектрической проницаемости ε' при введении ОУНТ связано с межфазной поляризацией на границе матрица–наполнитель. Повышение концентрации ОУНТ в нанокомпозите приводит к росту концентрации граничных слоев и, следовательно, росту диэлектрической проницаемости. Интенсивное возрастание действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости происходит при концентрациях ОУНТ до 0.2 %. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя приводит к незначительному росту диэлектрических свойств.

Возрастание фактора диэлектрических потерь связано с появлением проводимости в композите и определяется выражением:

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{2\pi f} + \frac{\Delta\varepsilon\, 2\pi f \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2},$$

где σ – проводимость при постоянном токе, f – частота переменного тока, τ – время релаксации, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$.

Таким образом, были получены нанокомпозиты с заданными электрофизическими характеристиками на основе эпоксидной смолы и ОУНТ. Применение ПАВ позволило добиться равномерного распределения наполнителя в матрице, благодаря чему получен низкий порог перколяции ~0,003 мас.%. Дисперсия диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, имеющая степенную зависимость от частоты, связана со строением сетки ОУНТ, структура которой окончательно формируется при концентрациях более 0.2 %. Электропроводящие полимерные нанокомпозиты с ОУНТ в качестве наполнителя имеют широкие возможности практического использования.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ НЕТРАДИЦИОННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ

С. Н. Конченко, Н. А. Пушкаревский

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
E-mail: konch@niic.nsc.ru

Несмотря на своё бурное развитие в последние три десятилетия, координационная химия лантаноидов (Ln) на сегодняшний день на 95 % остается химией комплексов с кислород- и азот-донорными лигандами. Соединения, в которых присутствуют связи Ln-металл, Ln-тяжелый элемент главной подгруппы рассматриваются как «нетрадиционные» или «экзотические». В серии работ для синтеза таких соединений нами последовательно реализован «восстановительный подход», ключевым моментом которого является использование Ln в низких степенях окисления в качестве сильных восстановителей в отношение различных неорганических и металлоорганических соединений. Темой данного сообщения являются полипниктидные (P, As, Sb) и халькогенидные гомо- и гетерометаллические комплексы, а также другие «нетрадиционные» соединения лантаноидов.

Ключевые слова: синтез; лантаноиды; координационные соединения; переходные металлы; элементы главных подгрупп.

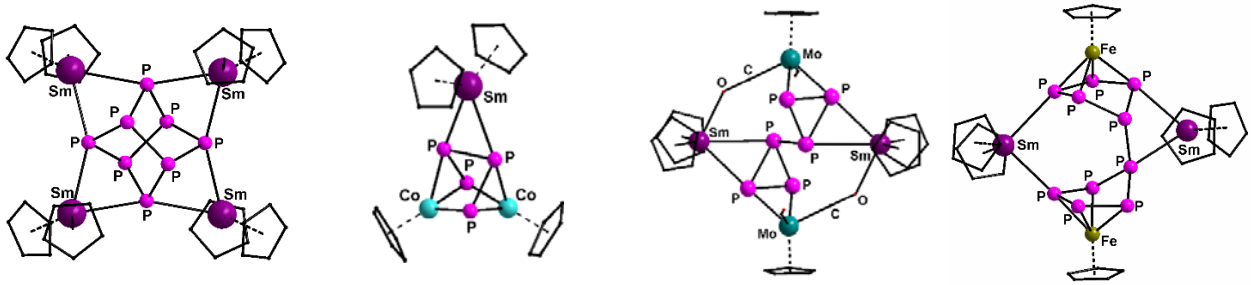
Координационные, в частности металлоорганические, соединения лантаноидов привлекают пристальное внимание научного сообщества как молекулярные магнетики, магнитные, люминесцентные, термоэлектрические материалы и/или их предшественники, а также как уникальные реагенты, позволяющие осуществлять и/или катализировать тонкий органический и неорганический синтез в необычных условиях. Наиболее интересны в этом плане гетерометаллические соединения лантаноидов и соединения с новыми типами лигандов, имеющими донорные атомы тяжелых элементов главных подгрупп и/или проявляющими редокс-активность, обеспечивающую возможность конструирования гетероспиновых и бистабильных систем [1–6]. Однако, именно такие «нетрадиционные» для химии лантаноидов объекты максимально сложны с точки зрения синтеза: высокая электроположительность, оксофильность, большой размер атома, большие координационные числа и большая подвижность координационной сферы лантаноидов накладывают настолько существенные ограничения на выбор растворителей, процедуры выделения продуктов и т.д., что многие традиционные для *d*-металлов подходы и методы синтеза становятся неэффективными или невозможными. «Нетрадиционные» соединения лантаноидов требуют специальных эффективных подходов и методов. Как один из вариантов нами предложен и апробирован на ряде объектов «восстановительный подход», в основе которого лежит окислительно-восстановительное взаимодействие между восстановителем – соединением лантаноида и окислителем – неорганическим, органическим или металлоорганическим акцептором электрона (*A*) (схема 1). В результате переноса электрона(нов) с комплекса лантаноида [L_xLn] на акцептор *A*, который может остаться неизменным по составу или превратиться в другую восстановленную форму $\{A'\}^{n-}$, образуются катионные и анионные формы. В отсутствие других продуктов реакции и при условии инертности среды их взаимодействие между собой дает выигрыш в энергии, даже если образующиеся связи Ln-элемент являются слабыми.

$$n[L_xLn] + mA \longrightarrow n\{L_xLn\}^{+} + \{A'\}^{n-} \longrightarrow [\{L_xLn\}_n\{A'\}]$$

Схема 1. Принципиальная схема, демонстрирующая идею «восстановительного подхода».

Используя «восстановительный подход» в серии работ нами были реализованы синтезы таких «нетрадиционных» соединений лантаноидов, как Ln-галлиевые кластеры, комплексы с новыми редокс-активными лигандами, полипниктидные (P, As, Sb) гомо- и гетерометаллические комплексы, новые примеры молекулярных гомо- и гетерометаллических халькогенидов. Это сообщение посвящено последним двум типам комплексов.

Молекулярные координационные полипниктиды лантаноидов не были известны вплоть до 1990-х годов, когда были описаны два экзотических соединения – $[(Cp^*_2Sm)_2(\mu\text{-}Bi_2)]$ и $[(Cp^*_2Sm)_3(\mu_3\text{-}Sb_3)(THF)]$ ($Cp^* = \eta^5\text{-}C_5(CH_3)_5$) [7, 8], содержащие фрагменты $\{Bi_2\}^{2-}$ и $\{Sb_3\}^{3-}$. Они оставались единственными примерами полипниктидных комплексов Ln до 2009 г., когда нами восстановлением белого фосфора декаметилсамароценом $[Cp^*_2Sm]$ был получен первый полифосфидный комплекс лантаноида – $[(Cp^*_2Sm)_4(\mu_4\text{-}P_8)]$ [9] $\{P_8\}^{4-}$ (**1**, рис. 1). Позже, восстановлением полифосфидных комплексов *d*-металлов был получен ряд гетеро-*d*,*f*-металлических комплексов: $[(Cp'''Co)_2(\mu_3\text{-}P_4)SmCp^*]$ (**2**) ($Cp''' = \eta^5\text{-}(^tBu)_3C_5H_2$), $[(Cp^*_2Ln)_2P_6(CpMo(CO)_2)_2]$ (**3**) (Ln = Sm, Yb), $[(Cp^*Fe)_2P_{10}\{Sm(Cp^*_2)_2]$ (**4**) и др. [10–14].



1 **2** **3** **4**

Рис. 1. Строение комплексов **1–4** (атомы водорода и алкильные заместители не показаны).

В 2016 г., используя восстановительный подход, удалось синтезировать первые железо-самариевые полиарсениды $[Cp''_2Sm(\mu\text{-}As_4)FeCp^*]$, $[(Cp''_2Sm)_2(As_7)FeCp^*]$ ($Cp'' = \eta^5\text{-}(^tBu)_2C_5H_3$) [15, 16], а позже – Co/Sm комплексы $[(Cp'''Co)_2(\mu_3\text{-}As_4)SmCp^x_2]$ (Cp^x = Cp*, $\eta^5\text{-}C_5Me_4{}^nPr$)) [17] и первый гомометаллический полиарсенид лантаноида $[\{(^{Dipp}Form)_2Sm\}_2(\mu\text{-}cyclo\text{-}As_4)]$ ($^{Dipp}Form = \{(2,6\text{-}{}^iPr_2C_6H_3)NC(H)=N(2,6\text{-}{}^iPr_2C_6H_3)\}^-$) [18]. На последнем примере была показана общность реакций P_4 и метастабильного As_4 [16, 17].

Проблема вовлечения в эту химию сурьмы состоит в том, что аллотроп Sb_4 не существует, а активация сурьмы механическим измельчением не позволяет получить ее в реакционной форме. Эта проблема была решена путем восстановления Sb(III) в органической среде, позволяющего получить реакционный наноразмерный порошок. Для этого были использованы два подхода: **A** – восстановление $SbCl_3$ амальгамированным оловом в ТГФ – этот вариант приводит к образованию мелкодисперсной амальгамы сурьмы; **B** – восстановление $SbCl_3$ реагентом Машимы (схема 2) – в этом случае порошок сурьмы состоит из частиц размером 6.6±0.8 нм. Полученная по обоим методам сурьма реагирует с $[Cp^*_2Sm]$, приводя к финальному продукту – комплексу $[(Cp^*_2Sm)_4Sb_8]$ (**5**), полностью аналогичному продукту реакции $[Cp^*_2Sm]$ с P_4 (схема 2) [19], что было предсказано в теоретической работе [20]. При этом, по пути к финальному продукту обе реакции проходят через образование ряда промежуточных комплексов, которые удалось выделить и установить

их строение. Промежуточные продукты оказались принципиально разными в случае амальгамы и нанопорошка [19].

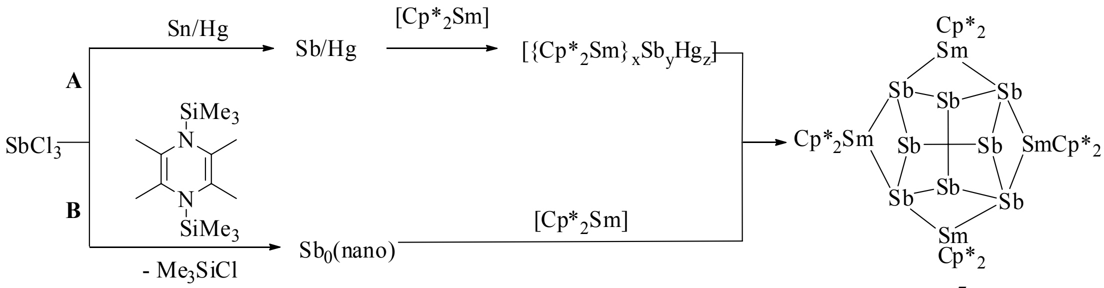


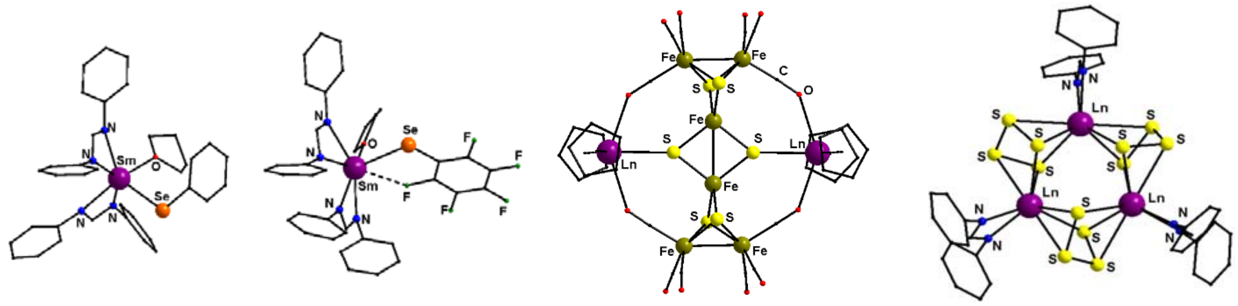
Схема 2. Два способа активации сурьмы и синтез $[(Cp^*_2Sm)_4Sb_8]$ (**5**).

Халькогенидные комплексы лантаноидов менее экзотичны, чем пниктидные, но вплоть до настоящего времени рассматриваются как «нетрадиционные», в особенности, когда речь идет о полихалькогенидах и гетерометаллических комплексах.

Наиболее простыми объектами для синтеза соединений со связью Ln-Q (Q = S, Se, Te) в рамках восстановительного подхода являются органические дихалькогениды R-Q-Q-R. Действительно, на ряде дихалькогенидов было показано, что их реакции с формамидинатными комплексами Sm(II) и Yb(II) приводят к разрыву связи Q-Q и образованию халькогенолатных комплексов (примеры (**6** и **7**) приведены на рис. 2) [21].

Подобный результат, разрыв связи S-S, ожидался в реакциях лантаноценов $[Cp^*_2Ln(THF)_2]$ (Ln = Sm, Yb) с $[Fe_2(\mu\text{-}S_2)(CO)_6]$, но оказалось, что в результате этого взаимодействия остов железного комплекса претерпевает тримеризацию. Кластеры $[(Cp^*_2Ln)_2(Fe_6S_6(CO)_{12})]$ (**8**) имеют строение «колеса», обод которого состоит из атомов металлов и CO-групп, координированных по изокарбонильному типу (рис. 2) [22].

Полисульфидные «координационные кластеры» с рекордно длинными цепочками из атомов серы $[(^{Dipp}Form)_3Ln_3(S_4)_3]$ (**9**) (Ln=Sm, Yb) были получены восстановлением S_8 комплексами $[(^{Dipp}Form)_2Ln(THF)_2]$. Выделенный набор сопутствующих продуктов в данном случае позволил предположить маршрут образования именно этих комплексов [23].



6 7 8 9

Рис. 2. Строение комплексов **6–9** (атомы водорода и алкильные заместители не показаны).

Главным выводом этой работы является то, что «восстановительный подход» действительно позволяет реализовать синтез необычных соединений лантаноидов, существование которых в недавнем прошлом не предполагалось или вызывало сомнение.

Существенным ограничением подхода выглядит малое число Ln, имеющих стабильную степень окисления 2+. В основном, описанные реакции возможны только для Sm и в

некоторых случаях для Yb. Однако в последние несколько соединения Ln(II) были получены для всех лантаноидов [24], более того, было показано, что восстановителями могут также быть комплексы Ln(III), имеющие лиганды-восстановители [25, 26]. Поэтому мы считаем, что восстановительный подход ждёт большое будущее.

Список литературы

1. *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*, D. A. Atwood, Ed., Wiley, **2012**.

2. R. A. Layfield, *Organometallics*, **2014**, *33*, 1084.

3. A. Kumar, R. E. Riman, J. G. Brennan, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, *273–274*, 111.

4. T. Pugh, V. Vieru, L. F. Chibotaru, R. A. Layfield, *Chem. Sci*., **2016**, *7*, 2128.

5. A. J. Kenyon, *Prog. Quantum Electron.*, **2002**, *26*, 225.

6. W. Kim, J. Zide, A. Gossard, D. Klenov, S. Stemmer, A. Shakouri, A. Majumdar, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, *96*, 045901.

7. W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 9880.

8. W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *Chem. Commun.*, **1992**, 1138.

9. S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Koppe, H. Schnockel, P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131,* 5740.

10. T. Li, J. Wiecko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Koeppe, M. Scheer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Angew. Chem.*, *Int. Ed.*, **2011**, *50*, 9491.

11. T. Li, M. T. Gamer, M. Scheer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 2183.

12. T. Li, N. Arleth, M. T. Gamer, R. Koeppe, T. Augenstein, F. Dielmann, M. Scheer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 14231.

13. N. Arleth, M. T. Gamer, R. Köppe, S. N. Konchenko, M. Fleischmann, M. Bodensteiner, M. Scheer, P. W. Roesky, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 7179.

14. N. A. Pushkarevsky, I. Yu. Ilyin, P.A. Petrov, D. G. Samsonenko, M. R. Ryzhikov, P. W. Roesky, S. N. Konchenko, *Organometallics*, **2017**, *36*, 1287.

15. N. Arleth, M. T. Gamer, R. Köppe, S. N. Konchenko, M. Fleischmann, M. Scheer, P. W. Roesky, *Angew. Chem.*, *Int. Ed.*, **2016**, *55*, 1557.

16. C. Schoo, S. Bestgen, M. Schmidt, S. N. Konchenko, M. Scheer, P. W. Roesky, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 13217.

17. C. Schoo, S. Bestgen, R. Köppe, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Chem. Commun*, **2018**, *54*, 4770.

18. C. Schoo, R. Köppe, M. Piesch, M. T. Gamer, S. N. Konchenko, M. Scheer, P. W. Roesky., *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 7890.

19. C. Schoo, S. Bestgen, A. Egeberg, S. Klementyeva, C. Feldmann, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Angew. Chem.*, *Int. Ed.*, **2018**, *57*, 5912.

20. A. S. Nizovtsev, A. S. Ivanov, A. I. Boldyrev, S. N. Konchenko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 5801.

21. Y.-Zh. Ma, N. A. Pushkarevsky, T. S. Sukhikh, A. E. Galashov, A. G. Makarov, P. W. Roesky, S. N. Konchenko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 3388.

22. S. N. Konchenko, T. Sanden, N. A. Pushkarevsky, R. Köppe, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 14278.

23. Y.-Zh. Ma, S. Bestgen, M. T. Gamer, S. N. Konchenko, P. W. Roesky, *Angew. Chem.*, *Int. Ed.*, **2017**, *56*, 13249.

24. W. J. Evans, *Organometallics*, **2016**, *35*, 3088.

25. W. Huang, P. L. Diaconescu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 4090.

26. A. N. Selikhov, T. V. Mahrova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, E. Kirillov, C. A. Lamsfus, L. Maron, A. A. Trifonov, *Organometallics*, **2016**, *35*, 2401.

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СИНТЕЗА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ (Re – Ru) И ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ (Re – Ni – Ru) ОКСОАЛКОКСОПРОИЗВОДНЫХ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Е. С. Куликова[1], Д. В. Дробот[1], А. В. Чистяков[2], Е. Г. Ильин[3], В. Г. Яжремский[3]

[1] *Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова*
[2] *Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН*
[3] *Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН*
E-mail: lizchkakul@mail.ru

Работа посвящена созданию фундаментальных основ и методов контролируемого синтеза гетерометаллических алкоксидов Re – Ru и Re – Ni – Ru, изучению их свойств, применению в качестве активных компонентов биметаллических катализаторов в реакциях кросс-конденсации и восстановительной дегидратации спиртов, методов получения ультра- и нанодисперсных порошков сплавов и (или) лигатур Re – Ru, Re – Ni – Ru. В ходе работы впервые получены оксометилатный комплекс рения – рутения $Re_{4-y}Ru_yO_6(OCH_3)_{12}$, изопропилатного комплекса рения – рутения $Re_{4-y}Ru_yO_6(OPr^i)_{10}$, триметаллический оксометилатный комплекс рения – никеля – рутения $Re_{4-(x+y)}Ni_xRu_yO_6(OCH_3)_{12}$ и триметаллический изопропилатный комплекс рения – никеля – рутения $Re_{4-(x+y)}Ni_xRu_yO_6(OPr^i)_{10}$. Проведены реакции кросс–конденсации и восстановительной дегидратации спиртов, где в качестве активных компонентов катализатора использовались метилат и изопропилат Re – Ru на матрице γ–Al_2O_3, а так же получены сплав и (или) лигатуры Re – Ru, Re – Ni – Ru.

Ключевые слова: квантово-химических расчеты; моно- и гетерометаллические алкоксопроизводные рения; катализаторы в реакциях кросс-конденсации и восстановительной дегидратации спиртов; сплавы на основе рения.

Интерес к материалам на основе рения, его соединений и сплавов, получению функциональных материалов на их основе служит побудительным мотивом причиной к постановке исследований, цели которых состоят в формировании управляемых, воспроизводимых, оправданных с экономической точки зрения, и экологически приемлемых процессов получения материалов с необходимым набором свойств. Состав и свойства получаемых материалов напрямую зависят от выбора исходных соединений (предшественников), стратегий синтеза, технических возможностей оборудования и других параметров.

Одним из перспективных подходов к созданию новых процессов и улучшению качества уже известных и перспективных материалов является применение в качестве исходных веществ (прекурсоров) моно- и гетерометаллических алкоголятов металлов.

Алкоксо– и оксоалкоксопроизводных рения являются прекурсорами для получения наноразмерных ренийсодержащих оксидных материалов, которые находят широкое применение в различных областях, от получения металлических сплавов и лигатур, до катализаторов различных органических реакций и процессов получения моторных топлив [1–4].

Цель работы состояла в разработке фундаментальных основ и методов контролируемого синтеза гетерометаллических алкоксидов Re – Ru и Re – Ni – Ru, изучению их свойств, применению в качестве прекурсоров при создании биметаллических катализаторов в реакциях кросс-конденсации и восстановительной дегидратации спиртов, а так же методов

получения ультра- и нанодисперсных порошков сплавов и (или) лигатур Re – Ru, Re – Ni – Ru.

В химии алкоксопроизводных рения существуют две проблемы: синтез разнолигандных комплексов и получение гетерометаллических производных. В этом случае выбор металлов играет определяющую роль.

Ранее выполнены квантово-химические расчеты для оценки влияния лигандного окружения на кластер Re_4 (программа «Computer Aided Composition of Atomic Orbitals»). Показано, что в соответствии с расчетамиполученво разнолигандные комплексы этилового и 2,2,2-трифторэтилового спиртов, а так же этилового и изопропилового спиртов [5].

Развитием этого направления явилось выполнение расчетов, оценивающих возможность замещения атомов Re на атомы Ru в кластере Re_4. В качестве исходной модели был выбран изопропилат рения $Re_4O_6(OPr^i)_{10}$, синтез и строение которого подробно описаны в [6]. Структура центросимметричных молекул $Re_4O_6(OPr^i)_{10}$ подобна $Ti_4(OMe)_{16}$ [7]. Октаэдры ReO_6 имеют общие ребра, атомы металла находятся в одной плоскости и связаны двумя μ_3- и четырьмя μ_2- кислородными мостиками, все изопропоксо- группы являются концевыми, а атомы Re образуют практически правильный ромб.

Выбор Ru обусловлен близостью нахождения в периодической системе, что определяет схожесть электронных конфигураций ^{75}Re [Xe $4f^{14}5d^5 6s^2$] и ^{44}Ru [Kr $4d^7 5s^1$], атомных радиусов 1,37 Å для рения и 1,34 Å и т.д. Дополнительным обстоятельством, определившим выбор рутения, являлась перспектива получения сплавов в системе Ni-Re-Ru для прикладных задач.

Расчеты проводили по программе "Природа 06" с использованием функционала PBE, учитывающего релятивистские поправки [8,9]. Для уменьшения числа атомов концевые группы OPr^i были заменены на OMe, поскольку замена не оказывала существенного влияния на строение металлического остова. Исследовали влияние числа добавленных электронов на межатомные расстояния. Для оценки относительной термодинамической стабильности кластеров по этой же программе были рассчитаны разности полных энергий атомов и полных энергий стабильных кластеров (ΔE).

С помощью квантово – химических расчетов показана принципиальная возможность замещения атомов рения в тетраядерных кластерах при сохранении циклического строения. Установлено, что с увеличением числа атомов Ru в гетерометаллическом кластере относительная термодинамическая стабильность кластеров уменьшается. В тетраядерном нейтральном кластере рутения сохранение замкнутой циклической структуры достигается за счет мостиковых атомов кислорода.

На основании проведенных расчетов проведен синтез гетерометаллических производных, который состоял из следующих стадий:

1. Электрохимический синтез метилата рения $Re_4O_6(OMe)_{12}$, изопропилата рения $Re_4O_6(OPri)_{10}$ (анодное растворением рения в соответствующем спирте) и исследование физико-химических свойств;

2. Электрохимический синтез метилата рения – никеля $Re_{4-x}Ni_xO_6(OMe)_{12}$, изопропилата рения – никеля $Re_{4-x}Ni_xO_6(OPr^i)_{10}$ (анодное растворением никеля в соответствующем алкоксиде рения) и исследование физико-химических свойств;

3. Получение ацетилацетоната рутения ($Ru(AcAc)_3$) из $Ru(OH)Cl_3$;

4. Синтез оксометилатного комплекса рения – рутения $Re_{4-y}Ru_yO_6(OCH_3)_{12}$, изопропилатного комплекса рения – рутения $Re_{4-y}Ru_yO_6(OPr^i)_{10}$, и изучение их физико-химических свойств;

5. Синтез оксометилатного комплекса рения – никеля – рутения $Re_{4-(x+y)}Ni_xRu_yO_6(OCH_3)_{12}$, изопропилатного комплекса рения – никеля – рутения $Re_{4-(x+y)}Ni_xRu_yO_6(OPr^i)_{10}$, и изучение их физико-химических свойств;

6. Получение сплавов и (или) лигатур лигатур Re – Ru, Re – Ni – Ru.

7. Получение катализаторов на основе γ-Al_2O_3 с оксометилатным комплексами рения – рутения, изопропилатного комплекса рения – рутения и применение их в реакциях кросс-конденсации и восстановительной дегидратации спиртов.

Проведён синтез ацетилацетоната рутения, с последующим рентгенофазовым анализом. РФА анализ показал, что продукт является однофазным $Ru(AcAc)_3$ с параметрами решетки a=14,040; b=7,552; c=16,364; β=98.930

Впервые предложен вариант получения оксометилатного комплекса рения – рутения $Re_{4-y}Ru_yO_6(OCH_3)_{12}$, изопропилатного комплекса рения – рутения $Re_{4-y}Ru_yO_6(OPr^i)_{10}$ включающий: взаимодействие $Ru(AcAc)_3$ и метилата или изопропилата рения, полученных анодным растворением рения в соответствующем спирте в присутствии LiCl или $[Bu_4N]Br$ в качестве электропроводящей добавки. Полученные комплексы охарактеризованы с помощью ИК, РФА, элементного анализа и установлено, что рутений замещает рений, подтверждая квантово-химические расчеты;

Впервые синтезированы триметаллический оксометилатный комплекс рения – никеля – рутения $Re_{4-(x+y)}Ni_xRu_yO_6(OCH_3)_{12}$ и триметаллический изопропилатный комплекс рения – никеля – рутения $Re_{4-(x+y)}Ni_xRu_yO_6(OPr^i)_{10}$.Соединения охарактеризованы методами ИК – спетроскопии, РФА анализа;

Впервые получены катализаторы Re – Ru/Al_2O_3, полученные из изопропилата и метилата и проведены реакции превращения этанола в бутанол – 1 и гексанол – 1 с использованием катализаторов Re – Ru/Al_2O_3, полученных из изопропилата и метилата;

Впервые проведены реакции превращения этанола и совместного превращения 80 об.% этанола и 20 об.% глицерина в углеводороды с использованием катализаторов Re – Ru/Al_2O_3, полученных из изопропилата и метилата. Показано, что катализатор Re – Ru/Al_2O_3, позволяет превращать этанол и смеси этанола с глицерином в алифатические углеводороды C_3–C_{11} с выходом достигающим 62,55 мас.%. и 61,76 мас.% соответственно. Установлено, что катализатор Re – Ru/Al_2O_3, полученный из изопропилата превосходит катализатор Re – Ru/Al_2O_3, полученный из метилата;

Установлено, что катализаторы Re – Ru/Al_2O_3, полученных из изопропилата и метилата дают выход углеводородов на 11,21 масс% больше по сравнению с Ta – Re/Al_2O_3 и на 13,17 масс% больше по сравнению с Re – W/Al_2O_3 катализаторами;

Впервые низкотемпературным восстановлением в атмосфере водорода получены сплавы рений – рутений с использованием биметаллических алкоксосоединений в качестве

прекурсора. Продукты термического восстановления охарактеризованы с помощью РФА, и показано, что продуктами восстановления являются сплавы рений – рутений;

Восстановление би и триметаллических производных при температуре 650°С из алкоксопроизводных полученных в присутствии $[Bu_4N]Br$ в качестве электропроводящей добавки позволяет получать металлические фазы.

Список литературы

1. N. Ya. Turova, *Russ. Chem. Rev.*, **2004**, *73*, 1041.

2. Ю. М. Родионов, Е. М. Слюсаренко, В. В. Лунин, *Успехи химии.*, **1996**, *65*, 865.

3. Е. Н. Каблов, *Военный парад*, **2010**, *2*, 1029.

4. Е. С. Куликова, Д. В. Дробот, А. В. Чистяков, М. В. Цодиков, *Тонкие химические технологии*, **2016**, 11, 42.

5. D. V. Drobot, O. V. Chernyshova, O. S.Kriyzhovets, K. A. Smirnova, I. V. Masilin, O. V. Petrakova, A. V. Shevelkov, M. V. Tsodikov, A. V. Chistyakov, E. G. Il'in, , Book of Abstracts of 7-th International symposium on technetium and rhenium – science and utilization, **2011**, 44.

6. P. A. Shcheglov, D. V. Drobot, G. A. Seisenbaeva, V. G.Kessler, *Inorg. Chem. Commun*., **2001**, *4*, 227.

7. D. A. Wright, D. A. Williams, *Acta Cryst. B.*, **1968**, *24*, 1107.

8. Д. Н. Лайков, Ю. А. Устынюк*., Изв. АН. Сер. хим.*, **2005**, *5*, 804.

9. D. N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *281*, 151.

КОНСТРУИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ПИВАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(III)–M^{s,d,f}

И. А. Луценко, М. А. Кискин

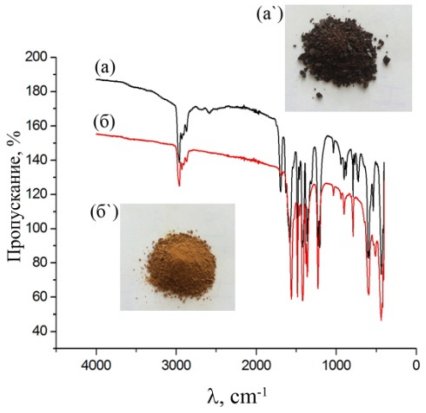
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
E-mail: irinalu05@rambler.ru

Одной из наиболее стабильных полиядерных структур, содержащих мостиковые пивалатные группы, связывающие ионы Fe^{III}, является трехъядерный (базовый) катионный комплекс с общей формулой $[Fe_3O(Piv)_6L_3]^+$ (где L = H_2O, HPiv), который используется в качестве исходного синтетического материала для получения гетероядерных молекул, включая координационные полимеры различного строения. Экспериментальным путем установлено, что используя твердофазный термолиз Fe_3- или Fe_2M-комплекса (M = Ni, Mn, Co и др.) в различных средах (воздух, аргон) можно варьировать как внутренней перестройкой металлооксидного фрагмента, так и наращиванием металлоостова до циклических планарых систем «ferric wheel».

Ключевые слова: пивалатные комплексы железа(III); литий; европий; d-металлы; кристаллическая структура; магнитные свойства.

Сочетание ионов железа(III) с карбоксилатными и оксо-лигандами в реакционной смеси уже дало множество полиядерных комплексов, в состав которых входят разнообразные фрагменты (линейные Fe_2O, треугольные Fe_3O, тетраэдрические Fe_4O), являющиеся основой для полиядерных молекул и координационных полимеров. Несомненный интерес представляют гетерометаллические комплексы, поскольку присутствие двух типов ионов металлов различной природы подразумевает получение новых типов соединений, отличных от гомометаллических не только структурно, но и физико-химическими свойствами. Кроме того, варьирование в подобных молекулах природой гетероатомов и их соотношением можно рассчитывать на использование в качестве прекурсоров в технологических процессах получения различных функциональных материалов (например, сложных оксидов).

Основная идея синтеза гетероядерных комплексов заключалась в сочетании методов растворной и твердотельной химии. На начальной стадии проводилась ионообменная реакция солей металлов, пивалиновой кислоты и щелочи с образованием маслообразного органического продукта, который отделялся от раствора декантацией и экстрагировался эфиром или хлористым метиленом [1]. Получался порошкообразный продукт («Реагент») состава $[Fe_2M(O)(Piv)_6(HPiv)_3]^-$ (M = Fe, Ni, Mn, Zn, Cd; Piv = $(CH_3)_3CCOO^-$). Известно, что одним из способов модификации металлоостова в полиядерных структурах является частичное или полное удаление нейтральных молекул из состава комплекса, что, в свою очередь, приводит к образованию координационно-ненасыщенных металлоцентров. Исходя из этого постулата, «Реагент» был подвергнут твердофазному термолизу с целью удаления нейтральных молекул органического лиганда (HPiv) (рис. 1).



Complex	-(HPiv), % Calc.	Found.	T_{max}, °C
$[Fe_2Mn(O)(Piv)_6(HPiv)_3]$	28	30	90
$[Fe/Zn(O)(Piv)_x(HPiv)_y]$	28	27	130
$[Fe_2Co(O)(Piv)_6(HPiv)_3]$	28	29	140
$[Fe_2Ni(O)(Piv)_6(HPiv)_3]$	28	33	180

(а) *(б)*

Рис. 1. *(а)* ИК спектры исходного комплекса $[Fe_2Ni(O)(Piv)_6(HPiv)_3]$ (а) и образующегося продукта после термической обработки (б); фотографии образцов до- (а`) и после термолиза (б`). *(б)* Результаты термолиза комплексов.

Данный процесс контролировался как с помощью ИК-спектроскопии (детектирование характерных сигналов, отвечающих различным видам колебаний –C=O и OH-групп) (рис. 1), так и гравиметрически [2]. Как видно из рисунка 1*(б)*, для каждой гетероядерной системы были подобраны оптимальные температурные параметры десорбции пивалиновой кислоты.

Данный методический подход позволил выявить основные направления конструирования металлоостовов, образованных атомами Fe(III)–$M^{d,s,f}$. Так для {Fe-Ni} систем возможно формирование трех- или тетраядерных металлооксидных фрагментов (рис. 2). При этом изменяется и сила обменных взаимодействий между атомами металлов (OH-мостики в тетраядерных фрагментах являются менее эффективными каналами обмена магнитных взаимодействий).

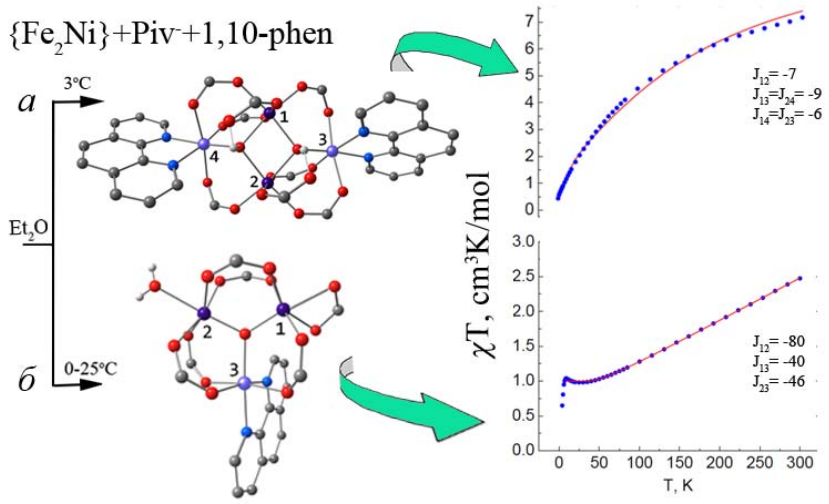


Рис. 2. Молекулярные структуры комплексов $[Fe_2Ni_2(OH)_2(Piv)_8(phen)_2]$ (*а*) и $[Fe_2Ni(O)(Piv)_6(phen)H_2O]\cdot$(*б*) и их антиферромагнитные характеристики.

Разнообразные вариации гексаядерных комплексов образуются между атомами железа(III) и цинка, марганца, кадмия, лития.

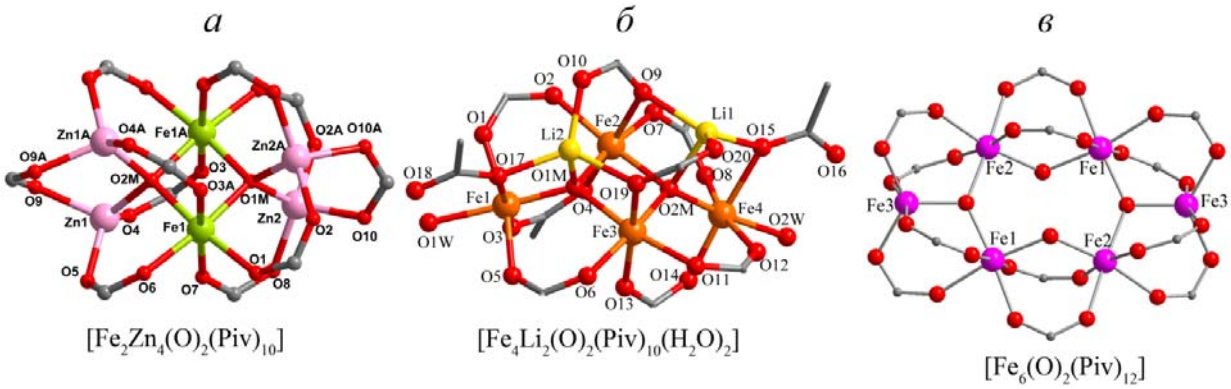


Рис. 3. Примеры гексаядерных молекулярных структур (^{t}Bu-фрагменты удалены).

Металлоостов комплекса $[Fe_2Zn_4(O)_2(Piv)_{10}]$ (рис. 3*а*) представляет собой фрагмент $\{Fe_2Zn_4O_2\}$ (два тетраэдра с общей стороной Fe1Fe1A), в котором центральные атомы Fe1 и Fe1A (3.0052(9) Å) связаны между собой и четырьмя периферийными атомами Zn (μ_4-мостиковыми оксо-группами. Дополнительно атомы металлов связанны между собой десятью мостиковыми карбоксилатными группами, формируя гексаядерный комплекс. Подобная организация металлофрагмента является перспективной с точки зрения магнитных свойств, в которых атомы железа и цинка связаны карбоксилатными мостиками, что формально позволяет варьировать магнитные характеристики таких систем (изменяя количество магнитных центров в молекуле, например, Fe(III) (S = 5/2)) [2].

Другой пример модификации гексаядерного фрагмента наблюдается при замене d-металла на s – литий. Металлоостов комплекса представляет собой фрагмент $\{Fe_4Li_2O_2\}$ (рис. 3*а*), в котором можно выделить два тетраэдра Fe_3Li с общей стороной Fe(2)Fe(3). В каждом тетраэдре Fe_3Li ионы металлов связаны между собой посредством μ_4-мостиковой оксогруппы. Дополнительно атомы металлов связаны шестью O,O'-μ_2-, двумя O,O-μ_2- и двумя O,O,O'-μ_3-мостиковым карбоксилатными группами. Координационное окружение центральных атомов железа, FeO_6, соответствует октаэдрическому, как и периферийных Fe(1) и Fe(4), которые дополнительно координируют по одной молекуле воды. Окружение атомов лития, LiO_4, соответствует тетраэдрическому [3].

Известно, что марганец способен проявлять в карбоксилатных комплексах несколько устойчивых степеней окисления, что открывает возможность для получения принципиально различных соединений путем варьирования температурных и окислительно-восстановительных условий. В связи с этим (еще на этапе десорбции терминальных молекул HPiv) термолиз «Реагента» был проведен как в инертной атмосфере, так и на воздухе. О том, что образуются разные интермедиаты в ходе термических превращений свидетельствуют данные РФА (рис. 4).

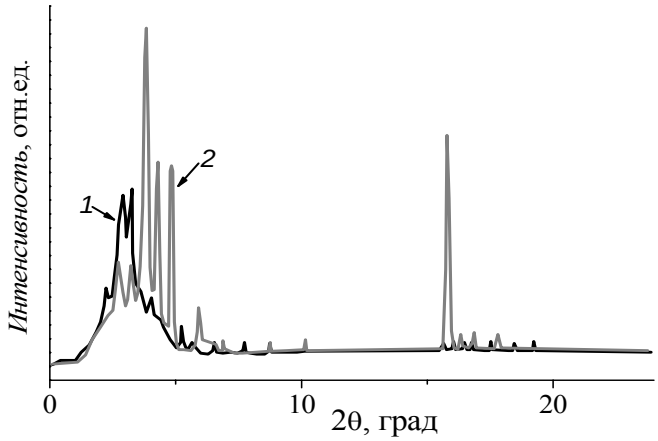


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы для продуктов термолиза $[Fe_2Mn(O)(Piv)_6(HPiv)_3]$ (*1* – в атмосфере Ar, *2* – на воздухе).

При кристаллизации продукта термолиза в инертной атмосфере образуется комплекс-аналог {Fe-Zn}-гексаядерного – $[Fe^{III}_2Mn^{II}_4(O)_2(Piv)_{10}(HPiv)_4]$ (рис. 3*а*); кристаллизация термолизованного на воздухе вещества привела к образованию также гексаядерного соединения, но иной структурной организации $[Fe^{III}_4Mn^{III}_2(O)_2(Piv)_{12}(O_2CH_2)(Hpiv)_2]\cdot Et_2O$, в котором оба атома металла оказались трехвалентными (соотношение Fe : Mn в комплексах подтверждено анализом на металлы методом ICP). Кроме того в продукте окисления наблюдается неожиданное образование дианиона $[O_2CH_2]^{2-}$, стабилизированного связыванием с четырьмя атомами металла в кластерном остове. Формирование комплекса, в котором ион Mn(II) (присутствующий в исходном веществе) окисляется до Mn(III) кислородом воздуха, связано с разностью стандартных потенциалов: $Mn^{2+} - \bar{e} = Mn^{3+}$ (E^0 = –1.51 В), $O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O$ (E^0 = 1.23 В), ΔE= 2.74 В (реакция протекает самопроизвольно) [4].

Наиболее интересными и перспективными в плане реализации свойств «молекулярных магнитов» являются циклические системы, относящиеся к семейству молекулярных колес. Разработанными методиками были синтезированы планарные железные колеса «ferric wheel» (рис. 5).

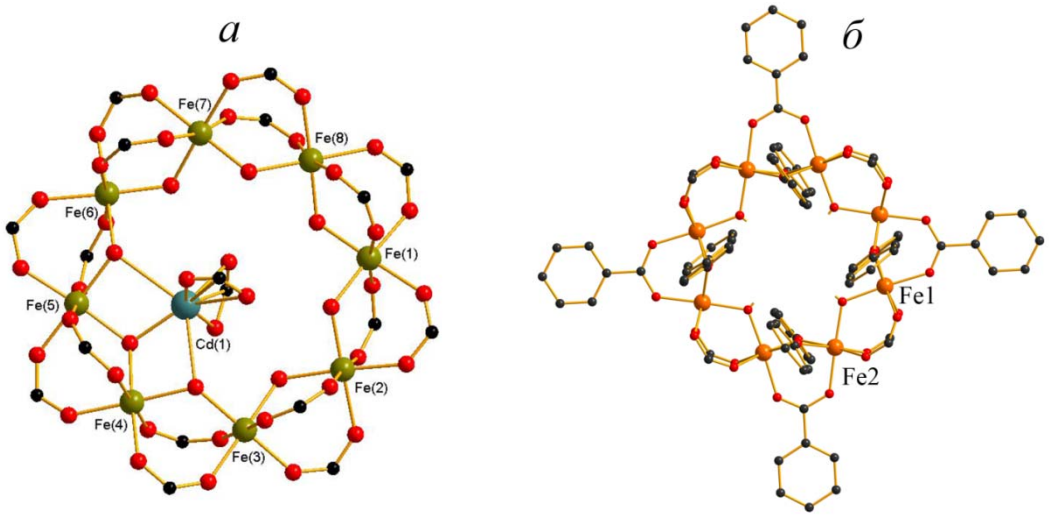


Рис. 5. Примеры молекулярных железных колес (*а*) $[Fe_8Cd(Piv)_2(OH)_8(Piv)_{16}]$; (*б*) $[Fe_8(OH)(Piv)_8(C_6H_5O)_8(C_6H_5COO)_4(H_2O)]$.

Оба цикла являются молекулярными и располагаются изолированно в кристаллической решетке. Несмотря на разные методики синтеза, оба полученных комплекса – октаядерные циклы, состоящие из 8 атомов железа(III), содержащие достаточно большую полость около 9 Å. Принципиальной отличительной особенностью комплекса *а* (рис. 5*а*) является несимметричное расположение фрагмента $Cd(Piv)_2$.

Для большинства комплексов были измерены магнитные характеристики методом статической молярной восприимчивости и спектроскопией Мессбауэра. Согласно данным значений χ_T и характеру кривых, все комплексы являются антиферромагнитными. Наиболее сильные обменные взаимодействия наблюдаются в трехъядерных фрагментах. При замене оксо-обменного канала на гидроксо-мостики интенсивность обмена значительно снижается. По данным спектроскопии Мессбауэра атомы железа во всех комплексах находятся в высокоспиновом состоянии в октаэдрическом окружении атомов кислорода.

Таким образом, твердофазный термолиз исходного реагента в совокупности с методами растворной химии позволяет получать разнообразные по составу и структуре комплексы, которые в дальнейшем можно использовать для получения сложных гетерометаллических архитектур с необычными электронными характеристиками.

Список литературы

1. K. O. Abdulwahab, M. A. Malik, P. O'Brien, G. A. Timco, F. Tuna, C. A. Muryn, R. E. P. Winpenny, R. A. D. Pattrick, V. S. Coker, E. Arenholz, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 999.

2. I. A. Lutsenko, M. A. Kiskin, N. N. Efimov, E. A. Ugolkova, Y. V. Maksimov, V. K. Imshennik, A. S. Goloveshkin, A. V. Khoroshilov, A. A. Sidorov, I. L. Eremenko, *Polyhedron*, **2017**, *137*, 165.

3. И. А. Луценко, М. А. Кискин, Г. Г. Александров, В. К. Имшенник, Ю. В. Максимов, А. В. Хорошилов, А. С. Головешкин, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко, *Изв. АН. Сер. хим.*, **2018**, *67*, 449.

4. И. А. Луценко, М. А. Кискин, В. К. Имшенник, Ю. В. Максимов, А. А. Сидоров, И. Л. Еременко, *Коорд. химия,* **2017**, *43*, 323.

БИС(АЛКИЛЬНЫЕ) КОМПЛЕКСЫ Ln(II) И Ca – УНИВЕРСАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕКЦИЙ ГИДРОФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АЛКЕНОВ И АЦЕТИЛЕНОВ

Д. М. Любов[1], Д. О. Христолюбов[1], А. А. Трифонов[1,2]

[1] *Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН*

[2] *Институт химии элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*

E-mail: luboffdm@rambler.ru; sold-art@mail.ru; trif@iomc.ras.ru

Синтезированы и охарактеризованы первые примеры дифенилметанидных производных редко- и щелочноземельных металлов, содержащие тридентатный бензгидрильный лиганд. Вперые продемонстрировано, что бис(алкильные) комплексы Ln(II) и Ca являются универсальными катализаторами межмолекулярного образования связей C–C, а также C–E (E = P, Si, S).

Ключевые слова: редкоземельные металлы; щелочноземельные металлы; гидробензилироание; гидроарилирование; гидрофосфинирование; гидросилилирование; гидротиолирование; алкены; алкины.

Алкильные комплексы редкоземельных металлов привлекают внимание в силу их уникальной реакционной способности. Они являются эффективными катализаторами полимеризации алкенов и диенов, способны активировать неактивные C−H связи, проявляют каталитическую активность в гидрофункционализации непредельных углеводородов. Несмотря на огромное количество известных к настоящему времени алкильных производных Ln(III), их аналоги в степени окисления +2 до сих пор остаются малоизученными. Известно, что двухвалентные Yb(II) и Sm(II) имеют аналогичные ионные радиусы с Ca и Sr и демонстрируют сходство в строении и реакционной способности их соединений. Однако, несмотря на распространенность, дешевизну и доступность щелочноземельных элементов, их алкильные комплексы также до сих пор остаются крайне редкими. Синтез новых типов алкильных комплексов редко- и щелочноземельных металлов, изучение их реакционной способности и каталитической активности является актуальной задачей.

В нашей работе в качестве σ-связанного алкильного лигандна нами было предложено использовать 2,2'-метиленбис(N,N,4-триметиланилин) $[2,2'\text{-}(4\text{-}MeC_6H_4\text{-}NMe_2)_2]CH_2$. Бис(алкильные) производные $[2,2'\text{-}(4\text{-}MeC_6H_4NMe_2)_2CH]_2Ln$ (Ln = Yb (**2**), Sm (**3**)), содержащие тридентатные дифенилметанидные лиганды были получены по обменным реакциям $LnI_2(THF)_2$ (Ln = Yb, Sm) с двумя эквивалентами калиевого производного [1] лиганда. Соединения **2** и **3** были охарактеризованы методом РСА. Несмотря на одинаковые ионные радиусы Yb(II) и Ca (Ca^{2+} 1.00 Å; Yb^{2+} 1.02 Å) [2], аналогичная реакция в случае $CaI_2(THF)_2$ приводит к образованию тетрагидрофураната $[2,2'\text{-}(4\text{-}MeC_6H_4NMe_2)_2CH]_2Ca(THF)_2$ (**4**). Комплексы **2–4** являются первыми примерами дифенилметанидных производных Ln(II) и щелочноземельных металлов.

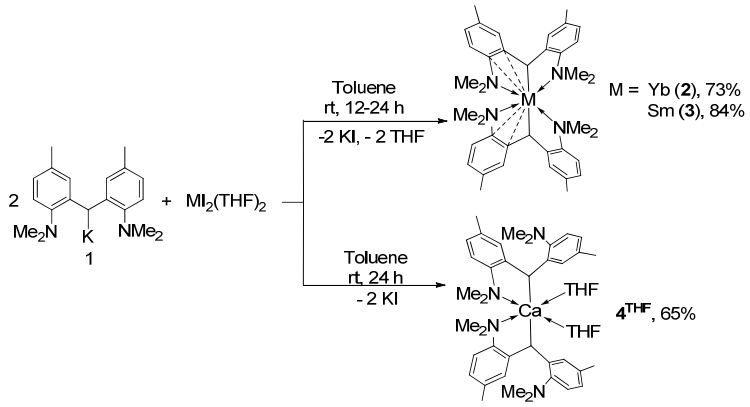


Схема 1

Согласно РСА комплексы **2** и **3** представляют собой мономеры, в которых ион лантаноида координирован двумя бис(пара-толуидинил)метильными лигандами. (рис. 1). Оба бис(пара-толуидинил)метильных лиганда связаны с ионом Ln посредством центрального бензгидрильного атома углерода и двух NMe_2-групп. Формальное координационное число равно 6. Также были обнаружены короткие контакты между ионами Ln и ипсо-, а также орто- атомами углерода одного из фенильных колец каждого из двух бис(пара-толуидинил)метильных лигандов ($Ln\cdots C_{Ar}$: 2.732(4)–2.865(4) Å для Yb **2**; 2.7785(14)–2.8828(14) Å для Sm **3**). Тип координации бис(пара-толуидинил)метильных лигандов может быть классифицирован как η^4-CCCN-κ^1-N. В случае **4** только одна из двух NMe_2-групп каждого бис(пара-толуидин)метильного лиганда принимает участие в связывании с металлом, в то время как вторая – повернута от металлоцентра (рис. 1), а освободившаяся координационная вакансия занята атомами кислорода двух молекул ТГФ. В отличие от комплексов Ln(II) **2** и **3**, не содержащих координированных оснований Льюиса, в комплексе **4** отсутствуют агостические взаимодействия между атомом кальция и *ipso*- и *ortho*-атомами углерода Ph фенильных колец ($Ca\cdots C_{Ar}$ 3.0263(14)–3.0851(14) Å.

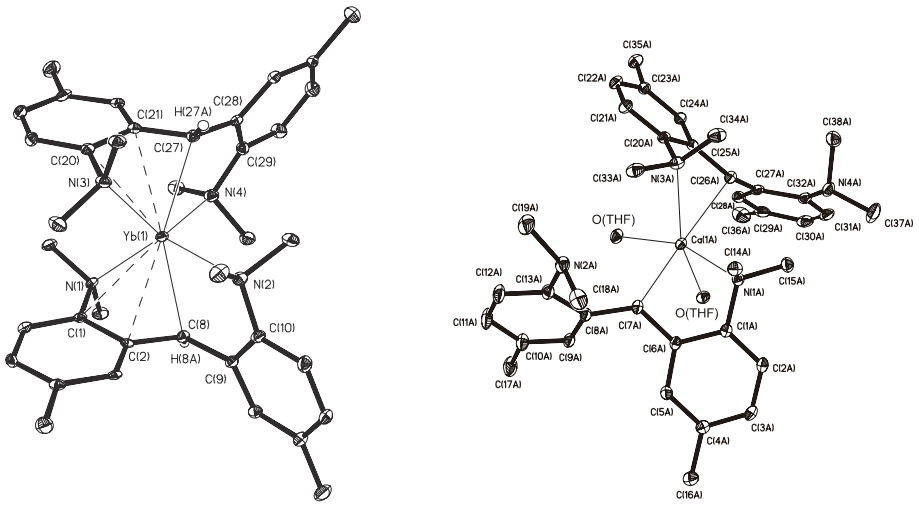


Рис. 1. Молекулярная структура кщмплексов $[2,2'\text{-}(4\text{-}MeC_6H_4NMe_2)_2CH]_2Yb$ (**2**) – слева; молекулярная структура комплекса $[2,2'\text{-}(4\text{-}MeC_6H_4NMe_2)_2CH]_2Ca(THF)_2$ (**4**) – справа.

Комплексы **2–4** продемонстрировали экстраординарную стабильность для производных данного класса. По данным ЯМР-спектроскопии в растворе бензола-d_6 не было обнаружено признаков их распада даже после нагревания до 80 °C в течение 10 дней.

Несмотря на высокую стабильность комплексы **2** и **4** сохраняют высокую реакционную способность. Установлено, что **2** и **4** способны активировать sp^2- и sp^3-гибридные связи CH метилпиридинов и проявляют каталитическую активность в межмолекулярных реакциях гидроарилирования и гидробензилирования стирола 2-метилпиридином и 2,6-диметилпиридином. Комплексы **2** и **4** продемонстрировали высокую активность, а также исключительную хемоселективность, позволяя проводить селективную функционализацию орто-sp^2-гибридной связи CH 2-метилпиридина, либо sp^3-гибридной связи 2,6-диметилпиридина. **2** и **4** являются первыми примерами комплексов Ln(II) и Ca, катализирующих межмолекулярное образование связей C−C.

Установлено, что комплексы **2–4** являются универсальными прекатализаторами межмолекулярного образования связей C–Si, C–P и C–S.

Комплексы **2–4** демонстрируют высокую каталитическую активность в межмолекулярном гидрофосфинировании стирола вторичными R_2PH (R = Ph, Cy) и первичным $PhPH_2$ фосфинами с образованием исключительно продуктов присоединения против правила Марковникова. Арил-замещенные фосфины Ph_2PH и $PhPH_2$ вступают в реакцию легче по сравнению с дициклогексилфосфином. Комплексы **2–4** показали высокую хемоселективность в межмолекулярном гидрофосфинировании стирола превичным фенилфосфином – они позволяют получать продукт однократного алкилирования фенилфосфина стиролом с селективность до 96% (для **3**). Использование избытка стирола (2.5 эквивалетнов) в гидрофосфинировании с $PhPH_2$ позволяет получить третичный фосфин $PhP(CH_2CH_2Ph)_2$ с высокими выходами. Комплексы **2–4** показали высокую активность в гидрофосфинировании α,α-дизамещенного алкена – α-метилстирола вторичным Ph_2PH и первичным $PhPH_2$ фосфинами. В случае $PhPH_2$ комплексы **2–4** позволяют достичь высокой хемослелективности с образованием вторичного фосфина $Ph(Me)CH_2CH_2P(H)Ph$ с выходом до 98% (для **3**) при количественной конверсии алкена. Комплексы **2–4** способны катализировать гидрофосфинирование интернальной двойной связи C=C *cis*-стильбена.

Гидрофосфинирование тройных связей фенилацетилена и дифенилацетилена в присутствии комплексов **2–4** проходит существенно легче, чем гидрофосфинирование двойных связей. Количественная конверсия достигалась за 20 часов при 70 °C. При гидрофосфинировании фенилацетилена вторичным дифенилфосфином происходило образование преимущественно Z-изомера, причем комплекс Ca продемонстрировал наилучшую селективность (до 90% Z). Использование первичного $PhPH_2$ в гидрофосфинировании фенилацетилена во всех случаях приводит сразу к образованию третичного фосфина $PhP(CH_2{=}CHPh)_2$. Гидрофосфинирование толана также легко проходит при использовании как первичного $PhPH_2$, так и вторичного Ph_2PH фосфинов. Комплекс Ca **4** продемонстрировал исключительную E/Z-селективность в гидрофосфинировании толана с Ph_2PH – происходило образование E-изомера с селективностью более 99%. E/Z-селективность самариевого аналога **35Sm** несколько ниже (до 75% E-изомера), тогда как в случае **35Yb** происходит образование E- и Z-изомеров в примерно равных количествах.

Комплексы **2–4** являются эффективными и селективными катализаторами гидросилилирования терминальных алкенов (нонена, стирола), α,α-дизамещенного алкена (α-метилстирола), интернальных алкенов (цис-стильбена) и интернального ацетилена (толана). Комплексы Ln(II) **2** и **3** продемонстрировали высокую хемо- и региоселективность в гидросилилровании терминальных алкенов и позволяют получать продукты присоединения

против правила Марковникова в случае нонена, либо по правилу Марковникова в случае стирола. Комплекс **4** продемонстрировал меньшую активность и селективность в гидросилилировании терминальных алкенов, и оказался неактивным в случае интернальных двойных и тройных связей CC.

Комплексы **2–4** катализируют присоединение фенилтиола к стиролу и позволяют получать продукты присоединения против правила Марковникова со 100% селективностью. Количественная конверсия достигалась за 20 ч при 70 °C при использовании 2% мольн. катализатора. Активность комплексов **2–4** в гидротиолировании стирола алкил-замещенным сульфидом ниже – для достижения высоких конверсий необходимо увеличение времени реакций до 40 часов. α,α-Дизамещенный алкен $Ph(Me)C=CH_2$ легко может быть протиолирован фенилтиолом в присутствии комплексов **2–4** с образованием анти-Марковниковских продуктов со 100% селективностью, тогда как осуществить тиолирование метилстирола CySH в присутствии **2–4** не удалось.

Комплексы **2–4** продемонстрировали высокую активность в гидротиолировании тройной связи PhC≡CH как арильным фенил-, так и алкильным циклогексил- тиолами, однако оказались неактивны в гидротиолировании интернальной тройной связи толана. Тиолирование фенилацетилена в присутствии комплексов **2–4** проходит с количественной конверсией при 70 °C за 20 часов при использовании 2% катализатора. Было установлено, что в случае комплекса Sm **3** селективность гидротиолирования определяется порядком добавления субстратов. Так при добавлении к комплексу **3** сначала CySH, а затем PhC≡CH происходило образование исключительно продуктов тиолирования против правила Марковникова (Z/E соотношение 3/1). Однако, при добавлении к комплексу **3** сначала PhC≡CH, а затем CySH, гидротиолирование шло с преимущественным образованием продукта присоединения по правилу Марковникова $Ph(CyS)C=CH_2$ с выходом до 82%. Изменение порядка добавления субстратов в случае фенилтиола не приводит к переключению селективности и во всех случаях образуются продукты гидротиолирования против правила Марковникова (Z/E соотношение 3/1). **2** и **4** продемонстрировали близкую активность в образовании анти-Марковниковских продуктов (Z/E соотношение 5-3/1).

Таким образом было показано, что бис(алкильные) комплексы **2–4** являются универсальными катализаторами межмолекулярного образования связей углерод-гетероэлемент. Они продемонстрировали высокую эффективность в широком ряде межмолекулярных реакций гидрофосфинирования, гидротиолирования и гитросилилирования алкенов и ацетиленов, позволяя получать продукты присоединения связей E−H (E = Si, P, S) по кратным связям углерод-углерод с высокой хемо- и региоселективностью. Более того, с использованием **2** и **4** впервые на комплексах Ln(II) и Ca осуществлено каталитическое селективное образование связей C−C – комплексы **2** и **4** показали себя эффективными катализаторами межмолекулярных реакций гидроарилирования и гидробензилирования метил- и 2,6-диметилпиридинов соответственно.

Работа выполнена при поддержке Российского научого фонда (проект № 17-73-20262).

Список литературы

1. D. O. Khristolyubov, D. M. Lyubov, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. S. Shavyrin, A. A. Trifonov, *Organometallics*, **2018**, *37*, 1627.

2. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1976**, *32*, 751.

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЗАРЯДА ДЛЯ ОЧИСТКИ И ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

А. В. Марясевская[1,2], Д. В. Анохин[1,2], Е. Берсенев[2], Д. А. Иванов[1,2], A. Benlahoues[3], J. Penelle[3]

[1] *МГУ им. М. В.Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии*
[2] *МФТИ, Лаборатория функциональных органических и гибридных материалов*
[3] *East Paris Institute of Chemistry & Materials Science*
E-mail: alina.maryasevskaya@yandex.ru

В данной работе представлены результаты исследований структуры нового класса полиэлектролитов, обладающих селективной способностью связывать ионы щелочных металлов, с использованием синхротронного излучения и нанокалориметрии.

Ключевые слова: полиэлектролит; деионизация; селективное связывание ионов; опреснение воды; нанокалориметрия.

Полиэлектролит – это полимер, в состав которого входят функциональные группы, способные к электролитической диссоциации. Заряженные макромолекулы могут являться важными строительными блоками для образования супрамолекулярных агрегатов. Самоорганизация происходит за счет нековалентных сил, электростатического и гидрофобного/гидрофильного взаимодействия. Основное практическое применение полиэлектролитов состоит в использовании их в качестве ионообменных мембран, которые применяются для деионизации воды, разделения и выделения ионов редких металлов и очистки неионогенных веществ от ионных примесей. В таких процессах они в первую очередь связывают ионы металлов. Затем они либо обменивают захваченный ион металла на протон (как в ионообменных мембранах), либо образуют нерастворимую в воде фазу, которая может быть легко удалена. Однако существующие полиэлектролиты недостаточно эффективны для связывания катионов щелочных металлов, а именно лития, натрия и калия. В то же время, связывание, например, катиона натрия является чрезвычайно важным для многих потенциальных практических применений полиэлектролитов, как, например, опреснение воды.

В данной работе были исследованы полиэлектролиты нового класса на основе поли(триметилен-дикарбоксилатов) $(CH_2CH_2C(COO^-)_2)_n$, представляющие собой углеродную цепь, плотно декорированную карбоксильными группами, которые расположены на каждом третьем атоме углерода главной углеродной цепи. Известно [1], что данные полиэлектролиты легко осаждаются ионами натрия и калия в воде, причем растворимость меняется по характеру щелочного катиона в следующем порядке: $Li^+ > K^+ > Na^+$. Благодаря такой селективности данный класс полиэлектролитов имеет высокий потенциал для применения в высокотехнологичных процессах очистки и выделения металлов. Важной задачей является исследование термической стабильности данных соединений, поскольку при температуре 80–100 °C происходит разложение полимера, что может стать серьезной проблемой для их практического применения.

Были проведены рентгеноструктурные исследования для изучения структуры и взаимосвязи между архитектурой и термической историей полимеров, а также влияния на нее противоионов щелочных металлов (рис. 1, 2). На основании полученных результатов

были сделаны выводы о структуре исследуемых полиэлектролитов и ее возможном влиянии на селективность. Также проведены нанокалориметрические исследования и получены данные о термодинамических характеристиках образцов.

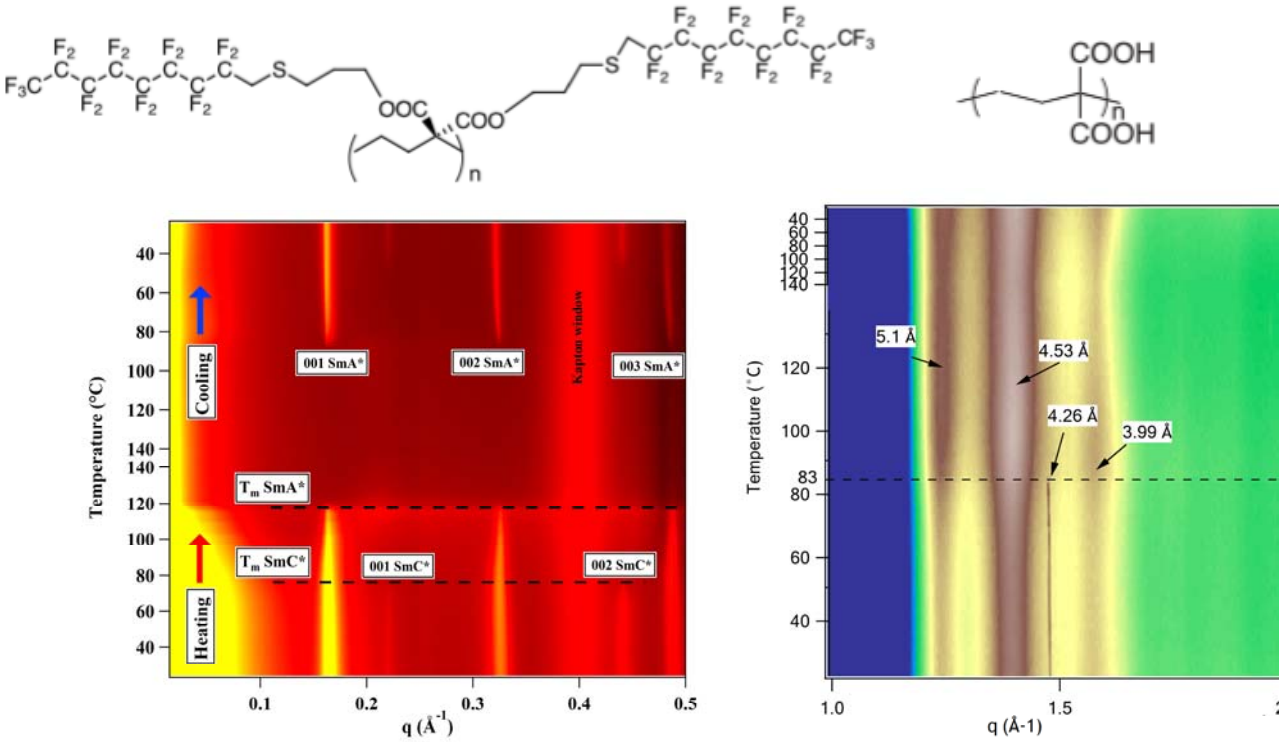


Рис. 1. Химическое строение поли(ди-(3-(1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-гептадекафторнонилтио)пропил) триметилен-1,1-дикарбоксилат) и температурная зависимость профилей рентгеновского рассеяния образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (соглашение № 14.587.21.0052, уникальный идентификатор RFMEFI58718X0052).

Список литературы

1. N. Elhalawany, N. Illy, J. Penelle, *Polymer*, **2017**, *116*, 515.

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ УНИКАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА IN SITU МЕТОДОВ, ОСНОВАННЫХ НА НАНОКАЛОРИМЕТРИИ И НАНО- И МИКРОФОКУСНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

А. П. Мельников[1,2], А. И. Родыгин[1,2], А. А. Рычков[1,2], Д. А. Иванов[1,2,3]

[1] *МГУ им. М. В. Ломоносова*
[2] *Московский физико-технический институт*
[3] *Institut de Sciences des Materriaux de Mulhouse, CNRS*
E-mail: melnikov.al.pe@gmail.com

Поставленные в работе задачи направлены на разработку и использование новых уникальных in-situ методов характеризации наноструктурированных материалов широкого спектра: полимеры, используемые в качестве тонких активных донорно-акцепторных слоев в органической фотовольтаике, фармацевтические препараты, композитные полимерные взрывчатые вещества, жидкокристаллические системы и т.д. Отдельное внимание уделено фундаментальным аспектам теории плавления и кристаллизации полимеров; в частности, с использованием новейшего разработанного комплекса оборудования, совмещающего нанокалориметроию и нано- и микрофокусную рентгеновскую дифракцию, оптическую и атомно-силовую микроскопию, удалось объяснить феномен множественного плавления полужесткоцепных полимеров.

Ключевые слова: нанокалориметрия; интеграция методов анализа; *in situ* измерения; структура и теплофизические свойства функциональных материалов.

Введение

С точки зрения фундаментальной науки, изучение процессов структурообразования в системах с геометрическими ограничениями, такими, как волокна, тонкие пленки, микроразмерные гранулы и т.д., необходимо для понимания специфических свойств наноструктурированных материалов, используемых в новейших прикладных разработках (органическая фотовольтаика, топливные элементы, композитные материалы и т.д.). В настоящее время благодаря научно-техническому прогрессу мировому ученому сообществу доступен широкий спектр всевозможных методик для проведения научных исследований, однако зачастую их недостаточно при работе со сложными функциональными наноструктурированными материалами. При создании и внедрении новых экспериментальных методик и научного оборудования огромный интерес вызывает возможность обеспечения некоторых дополнительных преимуществ, таких как возможность совмещения с другими методами физико-химического анализа для проведения in situ измерений нескольких параметров исследуемых систем. Стоит отметить, что зачастую именно комбинирование нескольких методик и проведение in situ измерений дает не только выигрыш во времени эксперимента, но и предоставляет принципиально новые аналитические возможности, что позволяет понять механизмы сложных происходящих в системе процессов. В особенности возможность проведения таких экспериментов является ключевой при работе с системами со сложной многофазной структурой, характерной для полимерных материалов. В данной работе описано развитие метода нанокалориметрии и его совмещение с нано- и микрофокусной рентгеновской дифракцией для исследования сложного фазового поведения наноструктурированных образцов частично-кристаллических

полимеров ,используемых в различных областях прикладной науки. Теоретическая значимость данной работы состоит в объяснении феномена множественного плавления и процессов плавления-рекристаллизации полужесткоцепных полимеров. Данный вопрос обсуждается мировым научным сообществом уже на протяжении 50 лет и не находит однозначного ответа при использовании стандартных методик физико-химического анализа. Показано, что предложенный метод дает возможность проведения экспериментов, недоступных ученому сообществу ранее, при этом его использование оправдано с точки зрения уникальности и учета экономической выгоды при функционировании в лабораторных условиях.

Результаты работы и их обсуждение

К основным результатам работы можно отнести:

1) Разработка уникального комплекса оборудования, совмещающего методы нанокалориметрии, оптической и атомно-силовой микроскопии, микро- и нанофокусную рентгеновскую дифракцию. Данный комплекс оборудования позволяет проводить ряд уникальных экспериментов: использование сверхбыстрых контролируемых скоростей нагрева и охлаждения образцов (до 1 000 000 К/сек) с регистрацией калориметрических данных и одновременным изучением эволюции структуры образца [1–3]. В данном случае для реализации нанокалориметрических измерений (сверхбыстрая сканирующая калориметрия) используется прибор собственной разработки Нанокалориметр, работа которого основана на MEMS-сенсорах нового поколения [4–6]. Данный прибор имеет возможность работать с образцами различной геометрии (тонкие пленки, волокна, гранулы и т.д.) и имеет чувствительность, достаточную для работы с нанограммами исследуемого вещества. Стоит отметить, что помимо измерений в режиме быстрых нагревов/охлаждений, реализована возможность использования модуляционной калориметрии (скорости нагрева – 0.1–100 К/мин). Отдельное внимание в данной работе было уделено созданию различных ячеек, расширяющих спектр возможностей комплекса: ячейка для контроля влажности окружающей среды образца, криоячейка для измерений в области отрицательных температур и увеличению скорости контролируемого охлаждения, ячейка для увеличения максимальной температуры нагрева нанокалориметрических сенсоров, различные держатели для совмещения экспериментальных методик. В целом, проведенные разработки позволяют внедрить нанокалориметрию практически в любой лабораторный комплекс. В качестве примера на рисунке 1 представлено реализованное на линии ID13 (ESRF, Гренобль, Франция) совмещение нанокалориметрии и микрофокусной синхротронной рентгеновской дифракции [1–3, 7].

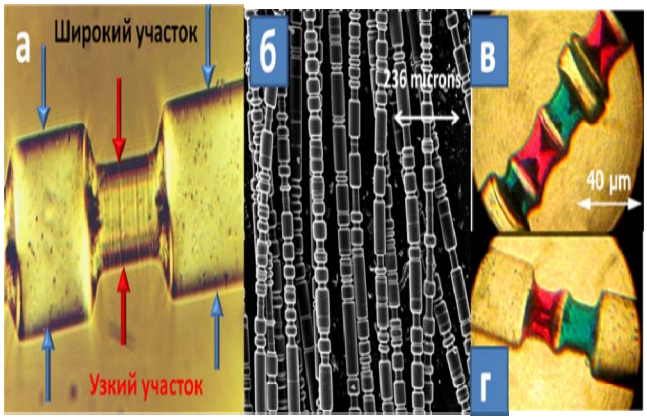


Рис. 1. Фотография экспериментальной установки, использованной для in-situ совмещения нанокалориметрии с микрофокусной синхротронной рентгеновской дифракией.

2) Разработанный метод был применен для исследования процессов структурообразования и плавления полужесткоцепных полимеров на примере типичного ароматического полиэфира, поли(триметилен терефталата). Так, при помощи ex-situ совмещения нанокалориметрии и нанофокусной рентгеновской дифракции было показано, что в ходе быстрых нагревов образцов некоторые кристаллы в ламеллярной пачке плавятся раньше других, нарушая дальний порядок в пачке без изменения средней толщины кристаллов [1, 3, 7–9]. На основе проведенных экспериментов была предложена модель, объясняющая феномен множественного плавления полужесткоцепных полимеров. Предполагается, что разница в термодинамических стабильностях кристаллов возможно обусловлена не только толщиной кристаллов, как это считалось ранее, а также и другими факторами, к примеру, механическими напряжениями, которые испытывают кристаллы со стороны соседних аморфных областей (отрицательное давление). В ходе in-situ экспериментов по совмещению нанокалориметрии и микрофокусной рентгеновской дифракции при нагревах с различными скоростями (от 1 °C/мин до 180 000 °C/мин) была исследована эволюция микроструктуры образцов ПТМТФ, закристаллизованных в различных условиях. Показано, что для образца полимера, полученного при одних и тех же условиях можно наблюдать на разных скоростях нагрева как процессы рекристаллизации-плавления, так и множественное плавление изначально сформированных кристаллов. Проведенные исследования показывают, что даже при наличии одной популяции кристаллов, сформированных в процессе изотермической кристаллизации, в ходе нагревов можно получить два пика плавления, что подтверждает предложенную модель плавления кристаллической структуры полимера [1, 9–11].

3) Были исследованы механизмы формирования микроструктуры и кинетики кристаллизации образцов поли(3-(2'-этил)гексилтиофена) (P3EHT), изотермически кристаллизованных из расплава в широком интервале температур и поставлены эксперименты по in-situ нанокалориметрии и рентгеновской дифракции с высоким температурным и временным разрешением (нагревы со скоростью до 2000 °C/с, съемка рентгеновских дифрактограмм каждую 1 мс) для исследования фазового поведения закристаллизованных образцов. Полимеры типа P3HT и P3EHT интересны сточки зрения их применения в органической фотовольтаике. По сравнению с P3HT (поли(3-гексилтиофен)), температура плавления которого выше 200 °C, темпеатура плавления P3EHT (поли(3-(2'-этил)гексилтиофен) значительно ниже (< 100 °C), что делает данный материал более

удобным с точки зрения деградации при термической обработке [12]. Полученные результаты важны для понимания связи морфологии функциональных полимеров и их термодинамических и транспортных свойств.

4) Разработанная температурная криоячейка позволила также изучить процессы формирования мезофазы изотактического полипропилена, важного с точки зрения его применения в промышленности. Было показано влияние скорости охлаждения образцов на формирование аморфной фазы и мезофазы полимера, исследована кинетика образования мезофазы при различных температурах и скоростях охлаждения, изучено формирование различной микроструктуры в зависимости от термической истории образца.

5) В настоящий момент к публикации готовятся данные, полученные при изучении функциональных протонпроводящих мембран в ходе изучения эволюции структуры и проводящих свойств в условиях различной термообработки и влажности. Кроме того, разработанный комплекс был успешно применен для изучения фазового поведения новых лекарственных препаратов и композитных взрывчатых веществ.

С одной стороны, данная работа носит прикладной характер, так как был предложен совершенно новый метод исследования, позволяющий проводить эксперименты, ранее недоступные научному сообществу; с другой стороны, были также затронуты фундаментальные научные вопросы структурообразрования и фазовых переходов в полимерных материалах. Применение предлагаемого метода позволило ответить на ряд вопросов, обсуждающихся в научном сообществе на протяжении нескольких десятилетий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (ФЦП, соглашение № 14.604.21.0072 от 28.07.2016 г. (RFMEFI61616X0072)).

Список литературы

1. M. Rosenthal, A. P. Melnikov, A. A. Rychkov, D. Doblas, D. V. Anokhin, M. Burghammer, D. A. Ivanov, in: *Fast Scanning Calorimetry*, C. Schick, V. Mathot, Eds., Springer, **2016**, Ch. 9, 299.

2. A. Melnikov, A. Rodygin, K. Grafskaya, D. Anokhin, D. Ivanov, *Nanoindustry*, **2016**, *70,* 60.

3. M. Rosenthal, A. P. Melnikov, A. A. Rychkov, D. Doblas, D. V. Anokhin, M. Burghammer, D. A. Ivanov, *Appl. Mech. Mater.*, **2015**, *788*, 136.

4. L. Allen et al. *Phys. Rev. B*, **2000**, *62*, 10548.

5. M. Zhang, M. Yu. Efremov, F. Schiettekatte, E. A. Olson, A. T. Kwan, S. L. Lai, T. Wisleder, J. E. Greene, L. H. Allen, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *81,* 3801.

6. A. T. Kwan, M. Yu. Efremov, E. A. Olson, F. Schiettekatte, M. Zhang, P. H. Geil, L. H. Allen, *J. Polym. Sci.*, *Part B: Polym. Phys.*, **2001,** *39*, 1237.

7. A. P. Melnikov, M. Rosenthal, M. Burghammer, D. V. Anokhin, D. A. Ivanov, *Nanotechnol. Russ.* **2016**, *11*, 305.

8. A. P. Melnikov, M. Rosenthal, cA. I. Rodygin, D. Doblas, D. V. Anokhin, M. Burghammer, D. A. Ivanov, *Eur. Polym. J.*, **2016,** *81*, 598.

9. А. П. Мельников, *дисс. канд. физ.-мат. наук*, **2017**.

10. M. Rosenthal, A. P. Melnikov, M. Burghammer, D. A. Ivanov, *Eur. Polym. J.*, **2017**, *94*, 517.

11. A. P. Melnikov *et al.*, *ACS Macro Lett.*, *in press*.

12. B. W. Boudouris, V. Ho, L. H. Jimison, M. F. Toney, A. Salleo, R. A. Sefalman, *Macromolecules*, **2011**, *44,* 6653.

ДИНАМИЧЕСКАЯ КОВАЛЕНТНАЯ ХИМИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОМЕТИЛФОСФИНОВ

Э. И. Мусина, Ю. А. Николаева, А. С. Балуева, А. А. Карасик

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН
E-mail: elli@iopc.ru

В данной работе представлена динамическая ковалентная химия макроциклических аминометилфосфинов, включающая ковалентную самосборку макроциклов как результат реакции конденсации типа Манниха в системе «P-H-фосфин-формальдегид-N-H-амин». Рассмотрены факторы, влияющие на синтез макроциклических соединений и их комплексов с переходными металлами, а также их поведение в растворах.

Ключевые слова: макроциклы; аминометилфосфины; самосборка; стереоизомерия; комплексы.

Динамическая ковалентная химия (DCvC) интегрирована в различные области исследований и обеспечивает достаточно легкий доступ к макроциклическим, ковалентным каркасным соединениям, полимерам и т.д., которые находят применение в различных областях, таких как медицина, биотехнология, катализ и т.д. [1, 2]. Основным принципом DCvC является обратимый разрыв и образование ковалентных связей, при котором равновесная система достигает термодинамического минимума. DCvC сочетает в себе возможности «коррекции ошибок», справедливой для супрамолекулярной химии, и прочность ковалентного связывания. Динамические ковалентные реакции обычно имеют более медленную кинетику и требуют катализаторов для достижения быстрого равновесия. Динамическая система чувствительна даже к небольшим изменениям внешней среды (растворитель, температура, свет и т.д.), а также к присутствию стабилизирующих систему компонентов (метал-ионов, протонов, темплатов). В настоящее время уделяется значительно внимание органической динамической ковалентной химии, однако химия фосфорорганических соединений, несмотря на свое многообразие и большое количество динамических реакций, с этой точки зрения, освещена достаточно слабо.

Одним из основных типов реакций классической органической химии являются реакции, сопровождающиеся образованием или обменом C–N-связи. Настоящая работа рассматривает реакцию конденсации типа Манниха в системе «P-H-фосфин-формальдегид-N-H-амин», включающую образование P–C и C–N-связей, которая полностью соответствует принципам динамической ковалентной химии, как эффективный инструмент для синтеза нескольких классов аминометилфосфинов макроциклического строения. Подход, основанный на ковалентной самосборке макроциклов, в реакции конденсации типа Манниха в системе: «первичный фосфин-формальдегид – диамин с пространственно разделенными аминогруппами» впервые был использован в синтезе 28-членных циклофанов в 2004 году [3]. Развитие данной методологии позволило получить репрезентативный набор макроциклов различного размера: 28-членных циклофанов, содержащих два 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановых и четыре п-фениленовых фрагмента, а также 36- и 38-членных с шестью фениленовыми фрагментами [4]. Другим примером ковалентной самосборки в реакции конденсации типа Манниха стало образование конформационно гибкого 16-членного P_4N_2-коранда при взаимодействии 1,3-бис(мезитилфосфино)пропана, формальдегида и бензиламина вместо ожидаемого восьмичленного 1-аза-3,7-дифосфациклооктана [5]. Особенно неожиданной оказалась не только региоселективность

этой реакции (образование продукта «2+2» циклоконденсации), но и ее стереоселективность и выделение с высоким выходом одного стереоизомера, несмотря на наличие четырех хиральных атомов фосфора.

Очевидно, что ковалентная самосборка является ключевым фактором образования макроциклов аминометилфосфинов в реакции конденсации типа Манниха. Однако следовало выяснить, как влияют на этот процесс и его результат условия проведения реакции (растворители, температура, катализаторы) и природа основных реагентов (основность, нуклеофильность), какие существуют ограничения, связанные с длиной линкера между амино- или фосфиногруппами, а следовательно с размером образующихся циклов, какие внешние факторы могут стабилизировать систему и/или служить «ловушкой» для желаемого продукта (кристаллизация, метал-ион и т.д.).

В рамках данной работы был существенно расширен ряд циклофанов (схема 1): введены пиридильные и пиридилэтильные заместители к атомам фосфора 28- и 36-членных циклофанов и синтезированы 46-членные макроциклы; при этом было показано, что переход к диаминам, содержащим дополнительную мостиковую группу между центральными фениленовыми кольцами приводит к потере селективности макроциклизации вследствие слишком высокой гибкости спейсера диамина, что служит препятствием для получения макроциклов большего размера.

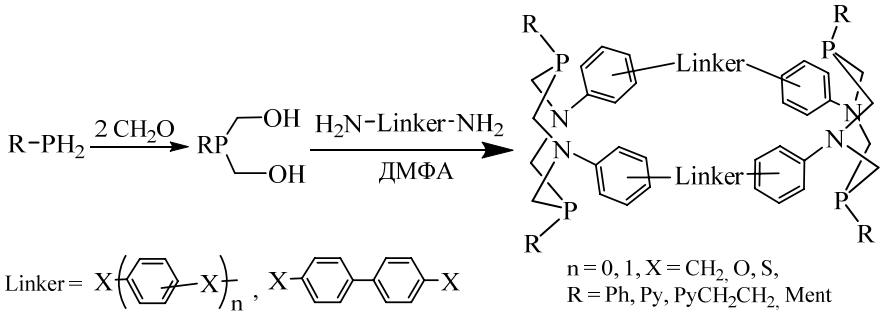


Схема 1. Синтез макроциклических P_4N_4 циклофанов.

Конденсация типа Манниха между вторичными дифосфинами – 1,n-бис(арилфосфино)-алканами (n = 2–6), формальдегидом и различными первичными аминами привела к получению большого ряда 14-, 16-, 18-, 20- и 22-членных P_4N_2 корандов (схема 2).

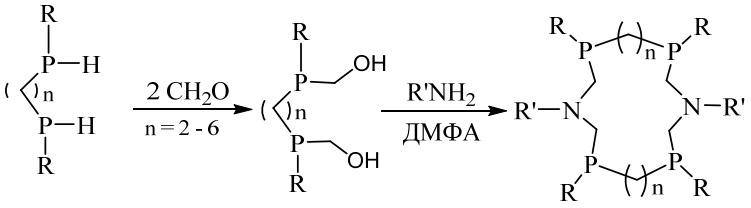


Схема 2. Синтез макроциклических P_4N_2 корандов.

Реакции проводились как в трехкомпонентной системе при нагревании реакционной смеси до 80–100 °C, так и последовательно с образованием сначала гидроксиметильного производного фосфина и последующей его конденсацией с амином. При этом использовались протонные (этанол), апротонные (бензол) и полярные апротонные (ДМФА) растворители. Было обнаружено, что природа амина и исходного фосфина существенно влияют на результат этой реакции. Использование арил- или гетероариламинов в реакциях с дифосфинами, где n = 1–3, приводит к образованию средних 6-, 7- или 8-членных циклов. В случае дифосфинов с n = 4–6 сместить равновесие в сторону одного продукта не удавалось.

Повышение основности исходного амина приводило к образованию макроциклических продуктов для всех дифосфинов кроме бис(фенилфосфино)метана, когда шестичленные 1-аза-3,5-дифосфаринаны были основными продуктами. Так, при взаимодействии бис(гидроксиметилфосфино)алканов с алкилзамещенными аминами практически всегда образуются макроциклические продукты. Граничное положение занимают бензилзамещенные амины, которые в случае n = 2 дают лишь семичленные циклы, тогда как в случае n = 3–6 – макроциклические продукты. Во всех случаях, где из реакционных смесей были выделены макроциклические продукты, они представляли собой исключительно один стереоизомер, несмотря на наличие четырех хиральных атомов фосфора. Анализ рентгеноструктурных данных 25 образцов макроциклических P_4N_2 корандов показал, что изомеры с *RSSR*-конфигурацией атомов фосфора образуются с большей долей вероятности, чем другие стереоизомеры, и, как правило преобладают в реакционной смеси. Исключение составляют 14-членные макроциклы, которые в большинстве случаев кристаллизуются в виде *RRRR/SSSS*-изомеров, при этом в реакционных смесях сигналы этих продуктов являются минорными.

Исследование поведения макроциклов в растворах методом ЯМР спектроскопии показало принципиальное отличие между 14-членными циклами и их старшими гомологами. Так, 14-P_4N_2 коранды претерпевают в растворах полное и достаточно быстрое превращение в 7-членные циклы, с преобладанием в равновесной смеси *RR/SS*-изомера (аналогичная картина наблюдается и в спектрах реакционных смесей 1,2-(гидроксиметилфенил)фосфина и алкиламина). Этот факт свидетельствует о том, что 14-членные циклы являются продуктами кинетического контроля реакции конденсации, а кристаллизация – «ловушкой» *RRRR/SSSS* изомера. Об этом же свидетельствует кристаллизация другого, *RSSR*-изомера, при изменении условий кристаллизации. Следует отметить, что процесс реорганизации в средние циклы катализируется протонодонорами, тогда как в присутствии оснований значительно затормаживается, что свидетельствует о протон-индуцированном превращении. В равновесной смеси после растворения 16-членных циклов наблюдаются как другие стереоизомеры, так и продукты реорганизации цикла в средние восьмичленные циклы. Для старших макроциклов в равновесных смесях практически не фиксируется образование средних циклов и регистрируется лишь медленная стереоизомеризация. Причем, в равновесных смесях 16-, 18-, 20- и 22-членных циклов всегда значительно преобладает исходный *RSSR*-стереоизомер, что свидетельствует о том, что эти макроциклы являются продуктами термодинамического контроля. Детальное изучение превращений 16-членных циклов, содержащих хиральные экзоциклические заместители при эндоциклических атомах азота показало обмен заместителями при атомах азота в растворах, что свидетельствует о разрыве C–N-связи.

Накопленный массив данных позволил предложить механизм, объясняющий образование средне- или макроциклических продуктов, а также их реорганизацию, сопровождающуюся изменением как конфигурации атомов фосфора, так и размера цикла (схема 2). Образование метиленфосфониевого интермедиата [5], определяет дальнейшую нуклеофильную атаку углеродного центра аминогруппой, при этом возможно два направления этого взаимодействия – внутримолекулярная атака, которая приводит к замыканию среднего цикла, либо межмолекулярная с замыканием макроцикла. Увеличение длины алкиленового фрагмента между атомами фосфора повышает вероятность межмолекулярного взаимодействия, тогда как близкое расположение нуклеофильного центра и атакуемого углеродного атома в случае n = 1–2 способствует внутримолекулярной

циклизации. Присутствие протонодонора способствует ускорению реакции, что также подтверждено экспериментально. Образование плоского метиленфосфониевого интермедиата в равновесной системе обеспечивает легкую инверсию атома фосфора, а, следовательно, появление стереоизомеров как макроциклов, так и средних циклов.

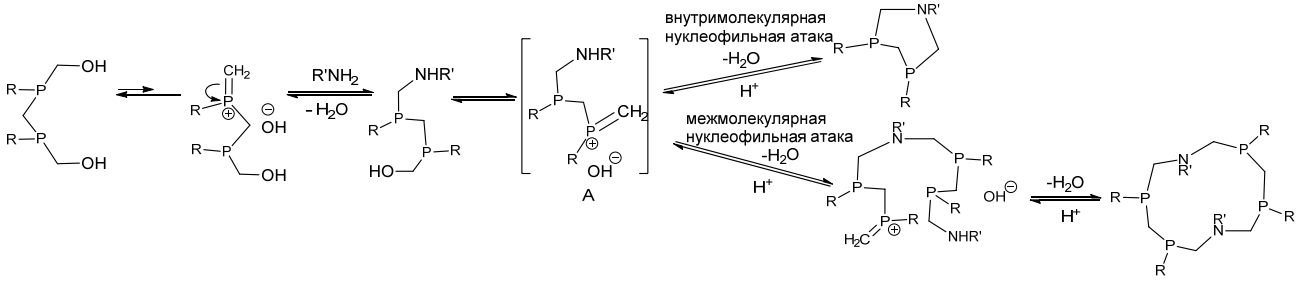


Схема 2. Предполагаемый механизм образования циклических и макроциклических аминометилфосфинов.

В данной работе исследовалось влияние различных метал-ионов на поведение макроциклических лигандов в комплексообразовании. На структуру образующегося комплекса значительно влияет как природа метал-иона (координационный полиэдр, координационное число), так и размер, геометрия и лабильность макроциклического лиганда. Так, с ионами Cu(I), предпочитающими тетраэдрическую геометрию только 14-членные циклы с *RRRR/SSSS* конфигурацией дают устойчивые моноядерные P_4-хелатные комплексы, тогда как 16-, 18- и 20-членные циклы образуют бис-хелатные биядерные комплексы. С ионами Ni(II) и Pt (II), предпочитающими в хелатных фосфиновых комплексах плоско-квадратную геометрию, наоборот, старшие циклы дают устойчивые моноядерные P_4-хелатные комплексы, тогда как 14-членные членные циклы образуют крайне неустойчивые тетраэдрические комплексы, быстро претерпевающие распад на комплексы семичленных 1-аза-3,6-дифосфациклогептанов. В то же время ионы Au(I), для которых характерны линейная геометрия, практически не оказывают влияния на лиганд, стабилизируя его исходную форму. Металлы, для которых характерна хелатная координация (Pt(II), Pd(II), W(0), Mo(0)), образуют с циклофанами большого размера (начиная с 36-членных) биядерные бис-P,P-хелатные комплексы с конформациями диазадифосфациклооктановых и фановых фрагментов лигандов соответственно «кресло-ванна» и U-образной, в результате чего ионы металла располагаются вне полости макроциклов. Более жесткие 28-членные макроциклы образуют с Cu (I) нейтральные либо катионные бис-P,P-хелатные комплексы с ионами металла, расположенными внутри полости малоискаженного лиганда, а с Au (I) – тетраядерные комплексы, в которых дифосфиновые фрагменты лигандов принимают конформацию твист-кресло.

Список литературы

1. Y. Jin, C. Yu, R. J. Denman, W. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 6634.

2. W. Zhang, Y. Jin, *Dynamic Covalent Chemistry: Principles, Reactions, and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., **2018**, 441.

3. A. S. Balueva, R. M. Kuznetsov, S. N. Ignat'eva, A. A. Karasik, A. T. Gubaidullin, I. A. Litvinov, O. G. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.*, **2004,** 442.

4. A. A. Karasik, A. S. Balueva, O. G. Sinyashin, *C. R. Chim.,* **2010**, *13*, 1151.

5. Ch. D. Swor, K. R. Hanson, L. N. Zakharov, D. R. Tyler, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 8604.

РАЗРАБОТКА ИННОВАЦИОННЫХ ПОДХОДОВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ГАЛЛИЯ В ХИМИИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ И АЛКЕНОВ

Р. А. Новиков, Ю. В. Томилов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
E-mail: novikovfff@bk.ru

В работе продемонстрированы новые уникальные координационные комплексы галлия из донорно-акцепторных циклопропанов и замещенных метилиденмалонатов с ярко выраженным 1,2-цвиттер-ионным характером, и их дальнейшее синтетическое применение в органической химии. Конструирование подобных комплексов, основанное на уникальной реакционной способности галлия, открывает дверь в новую интересную область химии различных донорно-акцепторных систем.

Ключевые слова: комплексы галлия; 1,2-цвиттер-ионы; донорно-акцепторные циклопропаны и алкены; галлиевая химия.

Представляемый цикл работ носит междисциплинарный характер и посвящен разработке новой синтетической концепции в химии донорно-акцепторных циклопропанов, замещенных метилиденмалонатов, а также других донорно-акцепторных алкенов и систем, в комбинации с уникальной химией галлия. Предлагаемая стратегия позволяет использовать их в качестве источников 1,2-цвиттер-ионных синтонов в органическом синтезе, и полностью менять направления уже известных реакций и открывает доступ к новым обширным классам неизвестных синтетических превращений.

Стратегия основана на генерации координационных комплексов галлия из $GaHal_3$ и донорно-акцепторных органических систем [1]. Образующиеся комплексы проявляют ярко выраженный цвиттер-ионный характер, а органический мотив в них сильно активирован за счет высоко акцепторных свойств катиона галлия. Образуется два различных типа координационных комплексов галлия. Комплексы состава 1/1 имеют ковалентную структуру и предпочтительны для донорно-акцепторных циклопропанов в качестве исходных субстратов [2–5]. Другой, более общий тип комплексов, генерируется из метилиденмалонатов и родственных соединений, и представляет собой ионную структуру с тремя $GaHal_4^-$ анионами со строгим составом галлий/лиганд 4/3 [1, 6]. Кроме того, данные комплексы являются жидкими в индивидуальном состоянии и проявляют свойства ионных жидкостей. Органическая часть в них сильно поляризована вплоть до структуры 1,2-цвиттер-иона, что позволяет использовать их в качестве уникальных реагентов в дальнейших синтезах.

Галлий проявляет уникальные свойства среди всех других металлов, как при формировании комплексов, так и при их дальнейших трансформациях. Что было отчасти объяснено и подтверждено экспериментально [1]. В частности, были подробно изучены комплексы донорно-акцепторных алкенов и циклопропанов с галогенидами других металлов. Следует отметить, что вся представленная химия реализуется исключительно для галлия, в то время как при использовании других металлов осуществить ее пока не удается. При этом, все секреты галлия только еще предстоит узнать в дальнейшем.

Разработанные новые типы галлиевых комплексов открывают исключительно широкие возможности в реализации новых синтетических процессов в органической химии. Одной из основных черт реализуемых процессов является комбинация несколько простых

органических субстратов с образованием сложных карбо- и гетероциклических структур различных классов в одну стадию со значительным увеличением молекулярной сложности.

Основная часть дальнейшей химии генерируемых галлиевых комплексов была выполнена на примере донорно-акцепторных (Д–А) циклопропанов [7] в качестве исходных соединений. Концептуально, использование соединений галлия позволяет полностью менять тип реакционной способности Д–А циклопропанов для реакций со всеми субстратами, и использовать их в качестве источников 1,2-цвиттер-ионных синтонов [4]. На основе данного подхода разработаны новые классы процессов изомеризации, димеризации Д–А циклопропанов [4, 8], их циклоприсоединения и аннелирования с алкенами [9, 10], ацетиленами [2, 11], диенами, альдегидами [3], кетонами, диазосоединениями, пиразолинами [12], и другими циклопропанами, а также более сложных каскадных реакций [3], включая процессы С–Н и С–С активации. Полученные данные по новому типу реакционной способности Д–А циклопропанов значительно расширяют их синтетические возможности, на их основе разработаны новые эффективные подходы к синтезу полифункциональных карбо- и гетероциклических структур с высокой регио- и диастереоселективностью.

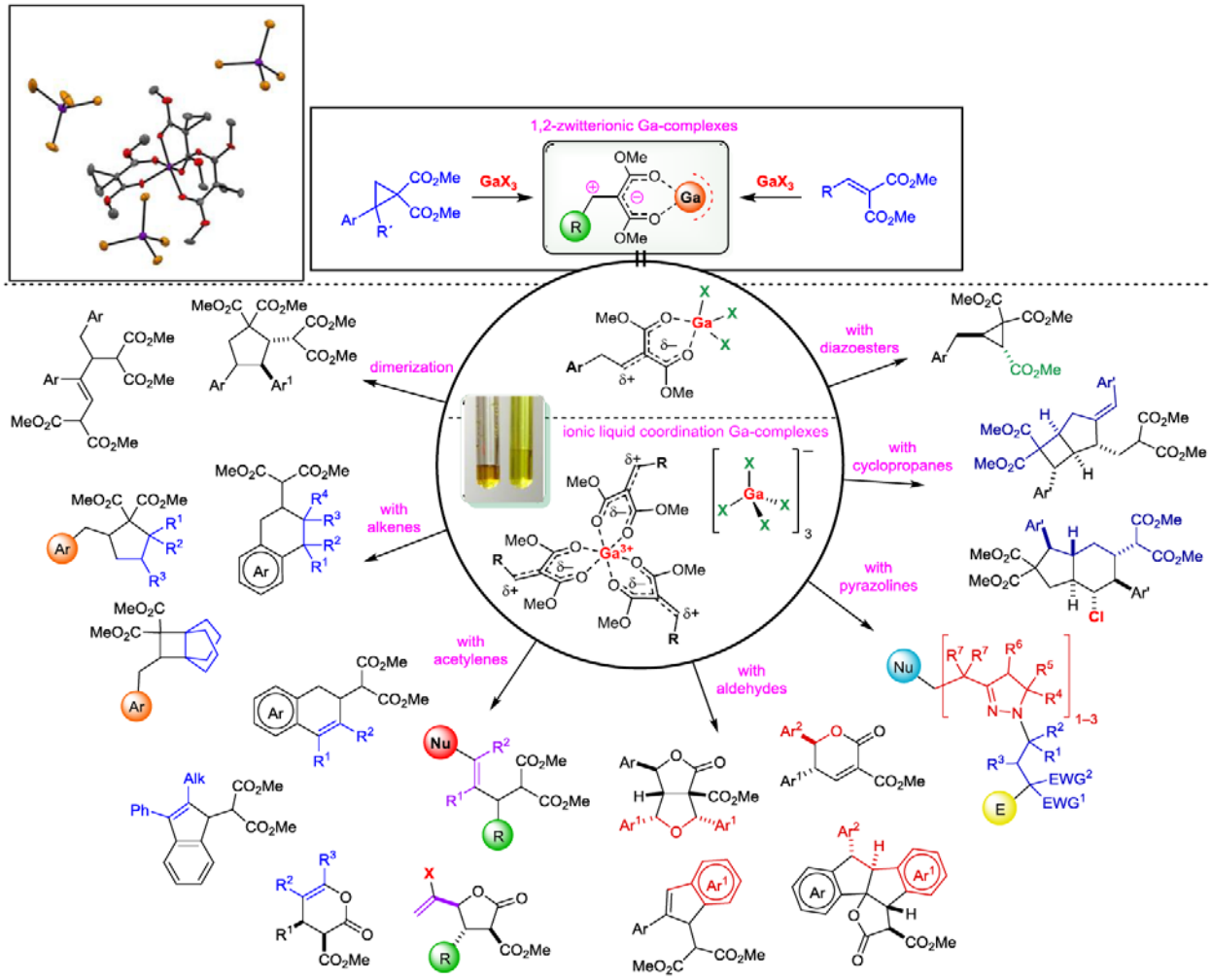


Схема 1. 1,2-Цвиттер-ионные координационные комплексы галлия из Д–А циклопропанов и замещенных метилиденмалонатов и их использование в органическом синтезе.

Для замещенных метилиденмалонатов (продуктов конденсации Кневенагеля), основываясь на новом открытом классе их ионных галлиевых комплексов, было детально изучено и обнаружено целое семейство реакций с ацетиленами [1], которые ранее не были

известны в классической химии метилиденмалонатов. Основной демонстрируемый процесс — трех-компонентное присоединение к тройной связи, включающее участие галогенид-анионов или других нуклеофилов, и приводящее к образованию полифункциональных винилгалогенидов с высокой *E*-селективностью (было получено более 60 примеров).

Особое внимание в данном цикле работ уделено детальному экспериментальному изучению механизмов происходящих превращений. Применение специально адаптированной для этих целей ^{71}Ga ЯМР спектроскопии (в комбинации с другими методами исследований) позволяет в мельчайших подробностях взглянуть внутрь происходящей галлиевой химии в новом свете [1, 5, 6]. В частности, было показано ключевое участие в процессах $GaHal_4^-$ анионов и очень важное влияние на процессы ионных пар. Полученные механистические данные имеют огромное фундаментальное значение для органической и координационной химии в целом.

Получаемые карбо- и гетероциклы представляют значительный интерес в качестве синтонов и строительных блоков в органическом синтезе, соединений, обладающих широким спектром биологической активности, в том числе противораковой, в качестве лигандов для катализа стереоселективной полимеризации алкенов, гидроаминирования и др. процессов, а также в качестве прекурсоров для получения функциональных материалов и соединений, проявляющих люминисцентные свойства.

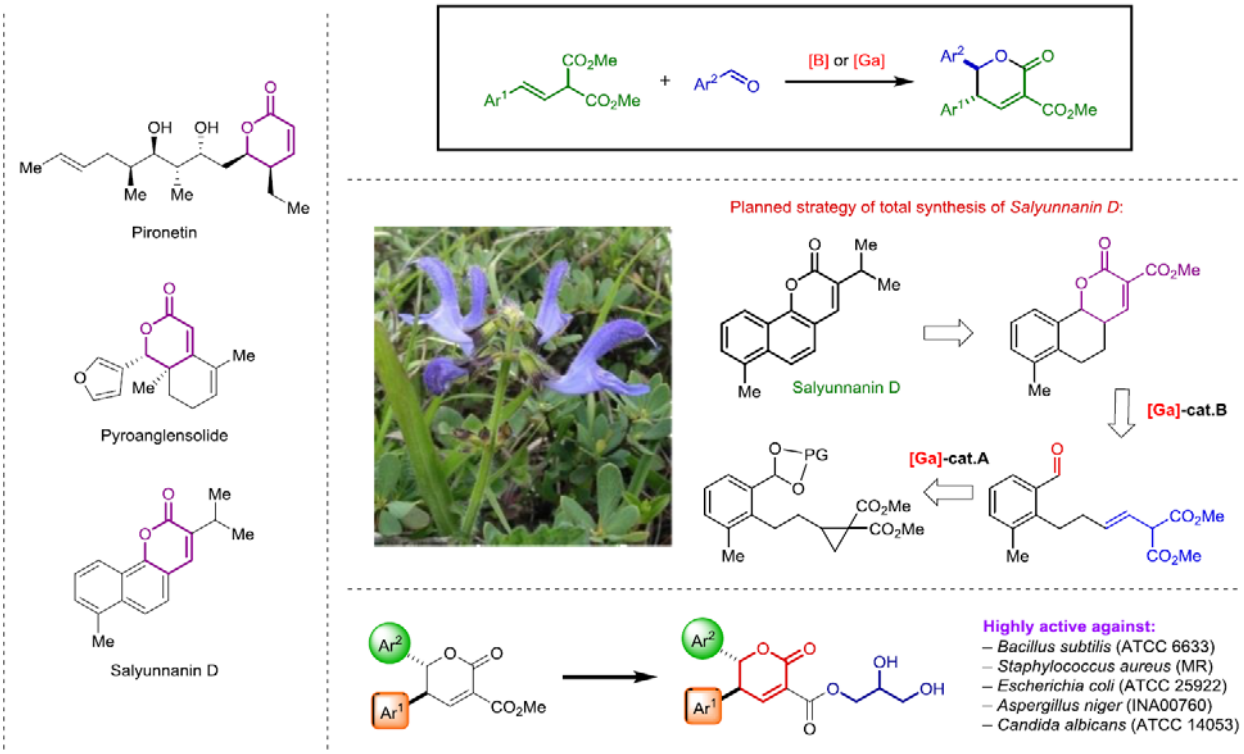


Схема 2. [B]- и [Ga]-промотируемое взаимодействие стирилмалонатов с альдегидами, и проект полного синтеза *Salyunnanin D* на его основе. Разработка нового класса потенциальных высокоактивных противомикробных препаратов.

В качестве примера возможного практического применения разработанной синтетической концепции можно привести планируемый проект полного синтеза *Salyunnanin D* на основе одной из обнаруженных новых реакций (схема 2). Дигидропирановые производные, образующиеся в результате данной реакции [13], показали замечательные

предварительные результаты тестирования биологической активности на твердых и жидких средах на противомикробную активность против различных штаммов бактерий и грибов, включая резистентные к антибиотикам штаммы золотистого стафилококка (схема 2).

Результаты работы представлены на крупных международных конференциях в Италии, Венгрии, Германии, Японии, Сингапуре, Шанхае, и различных городах России. Высокая практическая и научная ценность и значимость нового подхода в химии галлия и донорно-акцепторных циклопропанов и алкенов отмечена публикациями в журналах "*Journal of American Chemical Society*" и "*Angewandte Chemie*". Всего по теме данного цикла работ и предшествующих исследований опубликовано 30 оригинальных статей, 3 обзора и 1 монография.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проекты № 14-13-01054 и 14-13-01054-Р).

Список литературы

1. R. A. Novikov, D. A. Denisov, K. V. Potapov, Y. V. Tkachev, E. V. Shulishov, Y. V. Tomilov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, DOI: 10.1021/jacs.8b08913.

2. R. A. Novikov, D. D. Borisov, A. V. Tarasova, Y. V. Tkachev, Y. V. Tomilov, *Angew. Chem.*, *Int. Ed.*, **2018**, *57*, 10293.

3. D. D. Borisov, R. A. Novikov, Y. V. Tomilov, *Angew. Chem.*, *Int. Ed.*, **2016**, *55*, 12233.

4. R. A. Novikov, A. V. Tarasova, V. A. Korolev, V. P. Timofeev, Y. V. Tomilov, *Angew. Chem.*, *Int. Ed.*, **2014**, *53*, 3187.

5. R. A. Novikov, D. O. Balakirev, V. P. Timofeev, Y. V. Tomilov, *Organometallics*, **2012**, *31*, 8627.

6. R. A. Novikov, K. V. Potapov, D. N. Chistikov, A. V. Tarasova, M. S. Grigoriev, V. P. Timofeev, Y. V. Tomilov, *Organometallics*, **2015**, *34*, 4238.

7. Y. V. Tomilov, L. G. Menchikov, R. A. Novikov, O. A. Ivanova, I. V. Trushkov, *Russ. Chem. Rev.*, **2018**, *87*, 201.

8. R. A. Novikov, Y. V. Tomilov, *Mendeleev Commun.*, **2015**, *25*, 1.

9. M. A. Zotova, R. A. Novikov, E. V. Shulishov, Y. V. Tomilov, *J. Org. Chem.*, **2018**, *83*, 8193.

10. R. A. Novikov, A. V. Tarasova, V. A. Korolev, E. V . Shulishov, V. P. Timofeev, Y. V. Tomilov, *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 8225.

11. R. A. Novikov, A. V. Tarasova, D. A. Denisov, D. D. Borisov, V. A. Korolev, V. P. Timofeev, Y. V. Tomilov, *J. Org. Chem.*, **2017**, *82*, 2724.

12. R. A. Novikov, D. D. Borisov, M. A. Zotova, D. A. Denisov, Y. V. Tkachev, V. A. Korolev, E. V. Shulishov, Y. V. Tomilov, *J. Org. Chem.*, **2018**, *83*, 7836.

13. D. D. Borisov, R. A. Novikov, A. S. Eltysheva, Y. V. Tkachev, Y. V. Tomilov, *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 3731.

ПОЛИМЕРНЫЕ АНАЛОГИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ – ИОНПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ПСЕВДОКОНДЕНСАТОРОВ

Д. О. Понкратов[1], А. С. Шаплов[1,2], Е. И. Лозинская[1], F. Vidal[3], P.-H. Aubert[3], C. Plesse[3], Я. С. Выгодский[1]

[1] *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*
[2] *Luxembourg Institute of Science and Technology*
[3] *Université de Cergy-Pontoise*
E-mail: Mattur@mail.ru

Синтезированные новые ионпроводящие полимеры использованы в качестве электролита в псевдоконденсаторах с электродами на основе поли-3-метилтиофена, полипиррола и поли-3,4-этилендиокситиофена. Собраны гибкие полностью твердотельные полимерные псевдоконденсаторы.

Ключевые слова: полимерные электролиты; полимерные ионные жидкости; полимерные аналоги ионных жидкостей; суперконденсаторы; псевдоконденсаторы.

Суперконденсаторы (ионисторы) применяют в качестве как основных, так и резервных источников питания в электроприборах и транспортных средствах благодаря высоким скоростям заряда/разряда, большой удельной мощности и длительному сроку службы. В последние годы были проведены многочисленные исследования, посвящённые гибким источникам электроэнергии, в том числе, суперконденсаторам для нового поколения портативной электроники: дисплеев, мобильных телефонов и т.д. [1]. Помимо углеродных ионисторов с двойным электрическим слоем к суперконденсаторам также относятся псевдоконденсаторы [2], в которых используются обратимые электрохимические процессы на поверхности электродов. Например, такие как конденсаторы на основе полианилина, поли-3,4-этилендиокситиофена и поли-3-метилтиофена, имеющих высокие электропроводимость и удельную ёмкость, а также низкую стоимость [3].

Синтез полимерного электролита

Одна из проблем, связанных с гибкостью и безопасностью электрохимических устройств – это жидкий электролит, который может вытекать или испаряться из устройства при механических нагрузках и разгерметизации. Переход от жидкого электролита к твёрдому на основе полимерных аналогов ионных жидкостей (**ПИЖ**) позволяет получить гибкие полностью твердотельные суперконденсаторы, защищённые от вытекания и испарения токсичных, огне- и взрывоопасных растворителей.

Важной характеристикой электролитов является ионная проводимость. Таким образом, *первой целью* работы было получение полимерного электролита с высокой ионной проводимостью. Для этого был осуществлён трёхстадийный синтез мономера-ионной жидкости 1-[2-(2-(метакрилоилокси)-этокси)этокси)-этил]-3-метилимидазолия бис-(трифторметансульфонил)имида (**М**) и его сополимеризация с метакрилатом полиэтиленгликоля (**МПЭГ**) (схема 1):

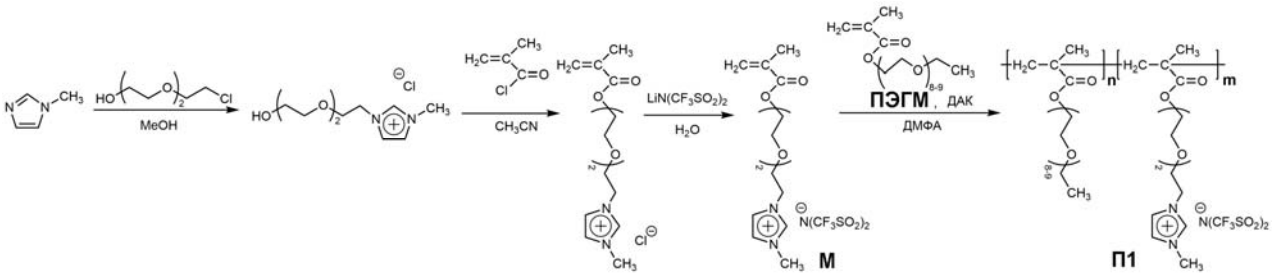


Схема 1

Было установлено, что ПИЖ с максимально проводимостью (1.5×10^{-5} См/см при 25 °С) образуется, когда соотношение сомономеров **М:МПЭГ** = 1:2, мол. Этот сополимер **П1** был исследован в качестве электролита в трех экспериментальных суперконденсаторах с электродами на основе поли-3-метилтиофена, полипиррола или поли-3,4-этилендиокситиофена.

Формирование электродов с полимерным связующим

При формировании электродов суперконденсаторов с жидким электролитом часто применяются такие полимеры, как поливинилиденфторид (ПВДФ) и полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Однако, в случае твёрдого электролита возможны затруднения проникновения полимера в поры электрода. Для обеспечения переноса зарядов внутри электрода полимерное связующее также должно содержать ионные группы. Идеальное связующее должно одновременно обладать достаточной ионной проводимостью и одновременно образовывать прочные гибкие плёнки. Таким образом, *второй целью* работы был синтез полимера, удовлетворяющего этим требованиям.

Для решения поставленной задачи был осуществлён двустадийный синтез **ПИЖ** путём химической модификации нейтрального полимера поли(эпихлоргидрин-со-этиленоксида) (схема 2):

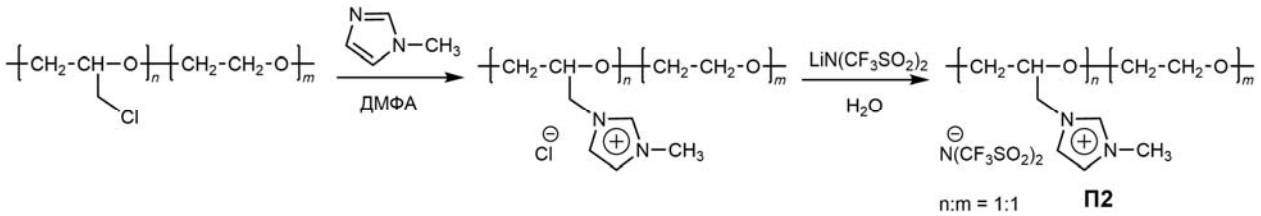


Схема 2

Полученный полимер **П2** характеризовался ионной проводимостью 8.4×10^{-7} См/см и хорошими деформационно-прочностными свойствами.

Сборка псевдоконденсатора

Были собраны экспериментальные полностью твердотельные гибкие ионисторы с **П1** в качестве электролита и электродами с ионпроводящим связующим **П2**. Сборку осуществляли в пять этапов: на электропроводящую подложку из ITO-ПЭТФ наносили окислитель тозилат железа (III) и П2-связующее, полимеризовали на окислителе пары пиррола, 3-метилтиофена или 3,4-этилендиокситиофена, после чего отмывали в метаноле, наносили полимерный электролит на два электрода и склеивали их между собой.

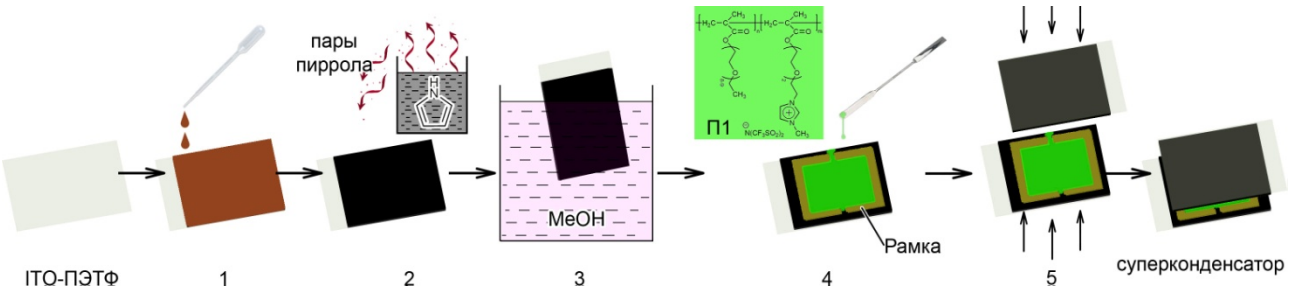


Рис. 1. Сборка псевдоконденсатора.

Электрохимические испытания ионисторов показали, что наилучшими удельными характеристиками (ёмкость до 2.8 Ф/г, энергия до 1.39 Вт·ч/кг, мощность до 286 Вт/кг при 25 °C) имеют устройства с электродами на основе полипиррола (рис. 2). Обнаружено, что за 1000 циклов заряда/разряда псевдоконденсатор сохраняет 96% емкости. Следует отметить, что благодаря отсутствию растворителей, такие устройства сохраняют работоспособность в вакууме и могут использоваться в условиях космоса.

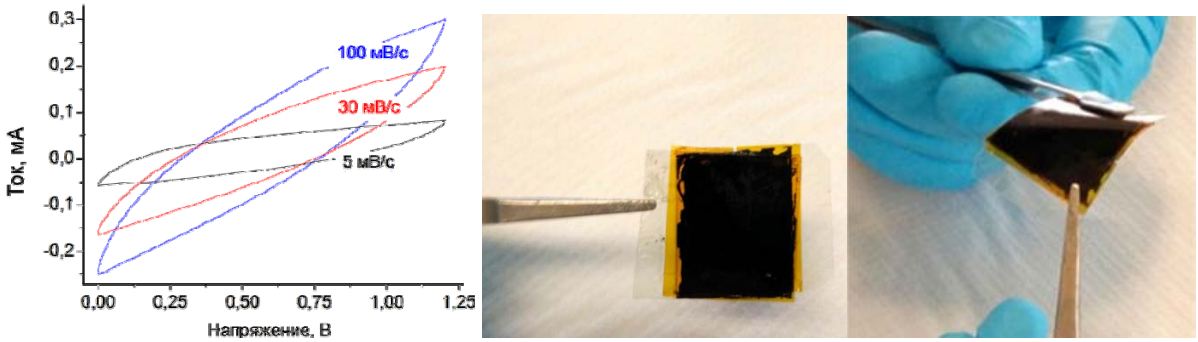


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика и внешний вид ионистора на основе полипиррола.

Заключение

В ходе работы получен ионный мономер – 1-[2-(2-(метакрилоилокси)-этокси)этокси)-этил]-3-метилимидазолий бис-(трифторметансульфонил)-имид **М1**. Были получены два ионпроводящих полимера: **П1** – радикальной сополимеризацией **М1** с метакрилатом полиэтиленгликоля и **П2** – кватернизацией N-метилимидазола поли(эпихлоргидрин-со-этиленоксидом) и последующим ионным обменом с $Li(CF_3SO_2)_2N$. Впервые созданы гибкие полимерные псевдоконденсаторы, в которых **П1** использован как твердый электролит, а **П2** добавлен в материал электродов, состоящих из электропроводящих полимеров. При тестировании ионисторов получены следующие удельные характеристики: ёмкость – 2.8 Ф/г, энергия – 1.39 Вт·ч/кг, мощность – 286 Вт/кг (25 °C).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № MD-2371.2017.3.

Список литературы

1. W. K. Chee, H. N. Lim, Z. Zainal, N. M. Huang, I. Harrison, Y. Andou, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 4153.

2. K. Lota, V. Khomenko, E. Frackowiak, *Phys. Chem. Solids*, **2016**, *65*, 295.

3. P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.*, **2008**, *7*, 845.

МЕТАЛЛЫ ЖИЗНИ ИДУТ НА РЫНОК: СИНТЕЗ НОВЫХ МАГНИТНО- И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(II)

А. Н. Проценко, О. Г. Шакирова

Комсомольский-на-Амуре государственный университет
E-mail: Protsenko.chem@gmail.com

Получены комплексы меди(II) и кобальта(II) с 2,3,5-трифенилтетразолием состава $L_2[CuCl_4]$ (I), $L_2[CoCl_4]$ (II) и $L_2[CuBr_4]$ (III). Соединения исследованы методами ИК-спектроскопии, термического анализа (ДСК), статической магнитной воспримчивости. Установлено, что хлорокомплексы меди(II) и кобальта(II) проявляют свойства активатора роста растений.

Ключевые слова: комплекс; синтез; ИК спектроскопия; термический анализ; статическая магнитная восприимчивость; биологическая активность.

Введение

Азотсодержащие гетероциклические соединения азолов составляют большую группу биологически активных соединений. Так, например, соединения паклобутразол, униказол, диниконазол и баронет [1], [2] используются в сельском хозяйстве в качестве регуляторов роста растений, проявляя при этом фунгицидные свойства. Производители препаратов для борьбы с болезнями сельскохозяйственных культур, как правило, не учитывают тот факт, что азотсодержащие соединения способны взаимодействовать с ионами металлов, находящихся в почве, с образованием достаточно прочных соединений. Процессы взаимодействия ионов металлов с азотсодержащими соединениями могут привести либо к увеличению их биологической активности, либо полностью подавить данный процесс.

Координационные соединения меди(II) и кобальта(II) в зависимости от температуры способны проявлять специфические магнитные свойства, такие как антиферромагнитные или ферромагнитные обменные взаимодействия. Данные о магнитных свойствах комплексов могут быть использованы в магнитобиологии и в новой технологии транскраниальной магнитной стимуляции когнитивных процессов.

Синтез новых координационных соединений меди(II) и кобальта(II) с азотсодержащими гетероциклами, а также изучение их магнитных и биологических свойств является актуальной задачей.

Результаты и их обсуждения

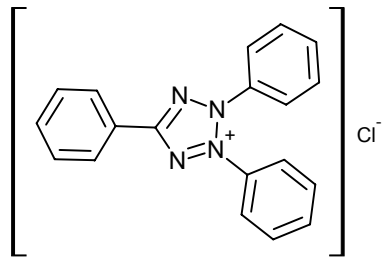


Рис. 1. 2,3,5-Трифенилтетразолий хлористый (LCl).

Комплексы I–III образуются в результате взаимодействия подкисленных водных растворов солей меди(II) и кобальта(II) с этанольными растворами 2,3,5-трифенилтетразолия хлористого (LCl) в мольном соотношении (1:2) по схеме:

$$2L^+ + [MX_4]^{2-} \rightarrow L_2[MX_4] \downarrow$$

при этом анионы $[MCl_4]^{2-}$ и $[MBr_4]^{2-}$ образуются в растворе по реакциям:

$$M^{2+} + 4Cl^- \rightarrow [MCl_4]^{2-}$$
$$CuO + 4Br^- + 2H^+ \rightarrow [CuBr_4]^{2-} + H_2O$$

Полученные комплексы нерастворимы в CH_2Cl_2, бензоле, толуоле, гексане; хорошо растворяются в воде, этаноле, ацетоне, кислотах, ДМСО. При хранении на воздухе при комнатной температуре комплексы II, III гигроскопичны, в отличие от комплекса I. В высушенном состоянии все соединения устойчивы на воздухе длительное время.

Образцы I–III представляют собой комплексы анионного типа. Координационные соединения имеют изотипное строение (рис. 2, 3), кристаллизуются в моноклинной сингонии. Структурной единицей кристаллов являются $[MHal_4]^{2-}$ анион и два L^+ катиона. В комплексном анионе координационный узел представляет собой искаженный тетраэдр с координационными углами Hal–M–Hal в пределах от 99.7° до 132.4°; в комплексе II координационный узел близок к идеальному тетраэдру (угол Cl–Co–Cl равен 109.5°). Длина связи Cu–Hal в комплексах I и III составляет 2.26–2.40 Å, длина связи Co–Cl в комплексе III – 2.36–2.41 Å. Каждый анион образует сеть водородных связей с четырьмя соседними органическими катионами L^+, аналогичное строение наблюдалось в работе [3].

В комплексе $L_2[CuBr_4]$ неорганические анионы располагаются в шахматном порядке ребрами друг к другу, а органические катионы расположены между ними.

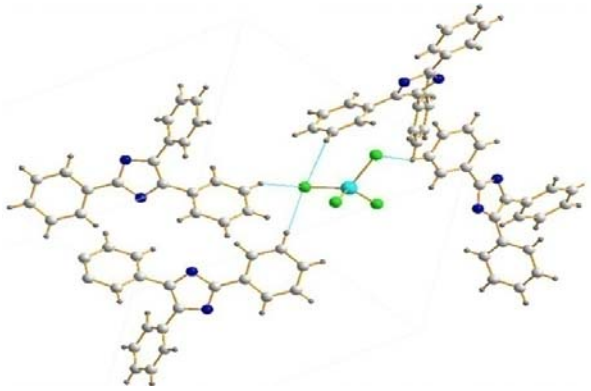


Рис. 2. Строение комплекса $L_2[CuCl_4]$.

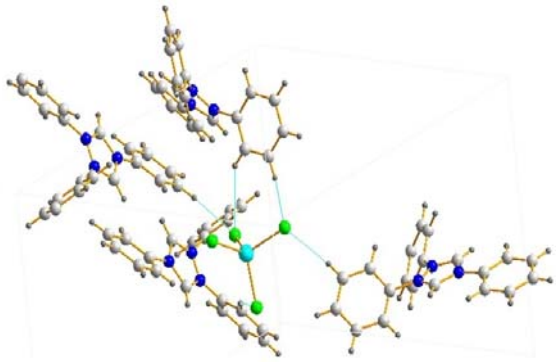


Рис. 3. Строение комплекса $L_2[CoCl_4]$.

В высокочастотной области ИК-спектров лиганда LCl и комплексов I–III наблюдаются полосы деформационных колебаний тетразольного кольца при 1527–1528 и 999 $см^{-1}$. В области 1600 $см^{-1}$ присутствуют полосы валентных колебаний бензольных колец. В спектрах лиганда и полученных комплексов эти полосы не смещены в область более высоких частот. Это свидетельствует о том, что структура исходного катиона L^+ остаётся неизменной и в полученных координационных соединениях меди(II) и кобальта(II) (табл. 1).

Таблица 1. Данные ИК-спектроскопии для комплексов I–III в сравнении с LCl

Отнесение	LCl	$L_2[CuCl_4]$ I	$L_2[CoCl_4]$ II	$L_2[CuBr_4]$ III
R(кольца)	1527	1527	1528	1527
	1495	1495	1484	1484
	1454	1455	1546	1456
	999	999	997	997
ν(бенз.кольцо)	1608	1608	1604	1606

Методом ДСК установлено наличие обратимых фазовых переходов в I–III, отвечающих процессу плавления соединений: для $L_2[CuCl_4]$ $t_{пл}$ = 247 °C, $\Delta H_{пл}$ = 9.0 кДж/моль; для $L_2[CoCl_4]$ $t_{пл}$ = 278 °C; для $L_2[CuBr_4]$ $t_{пл}$ = 186 °C. Кроме того, для комплексов I и III наблюдается по одному монотропному фазовому переходу. В соединении I фазовый переход

при t = 216 °C ($\Delta H_{ф.п.}$ = 35.0 кДж/моль) относится к типу «беспорядок-порядок» и происходит вследствие ориентационного упорядочения деформированных тетраэдров $[CuCl_4]^{-2}$ и орбитального упорядочения в них (рис. 4). Переход сопровождается термохромизмом – изменением цвета с желтого на оранжево-красный. Изучение кинетики (рис. 5) данного фазового превращения методом Киссенджера [4] позволило рассчитать его энергию активации: E_a = 769 Дж/моль. Рассчитанная величина хорошо согласуется с литературными данными [5] (65 $см^{-1}$) для хлорокупратов(II). В соединении III фазовый переход при t = 184 °C сопровождается термохромизмом – изменение цвета коричнево-бардовый → синий, что позволяет предполагать изменение типа координации иона меди(II). Как правило, синий цвет характерен для аминных комплексов меди(II), возникает связь Cu–N.

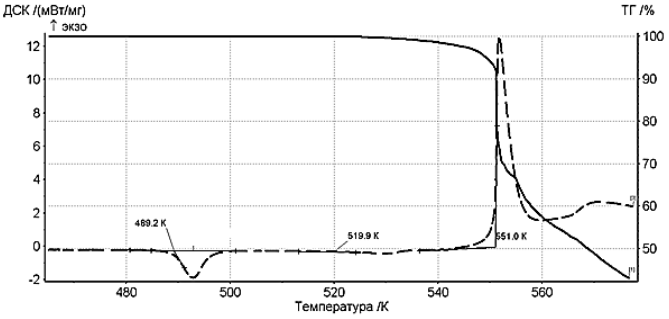


Рис. 4. Термограмма комплекса $L_2[CuCl_4]$.

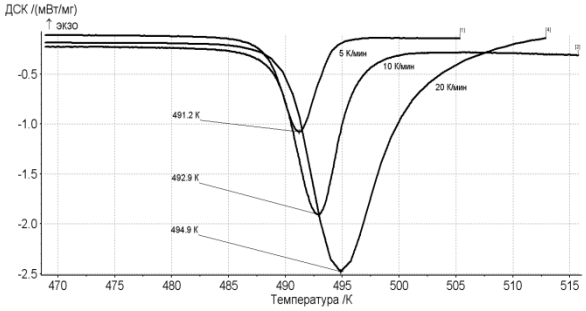


Рис. 5. Зависимость температуры фазового перехода от скорости нагрева для комплекса $L_2[CuCl_4]$.

По данным статической магнитной восприимчивости образцы I–III являются парамагнитными. На примере рисунка 6 представлена зависимость $\mu_{эфф}(T)$ для соединения $L_2[CoCl_4]$. Высокотемпературное значение $\mu_{эфф}$ составляет 4.6 М.Б., что соответствует высокоспиновому состоянию Co(II) и превышает теоретическое чисто спиновое значение (3.88 М.Б.) для двух невзаимодействующих парамагнитных центров со спином S = 3/2. Это типичное завышение для комплексов кобальта(II), указывающее на орбитальный вклад. Резкое понижение магнитного момента при температуре ниже 20 К обусловлено орбитальным вкладом.

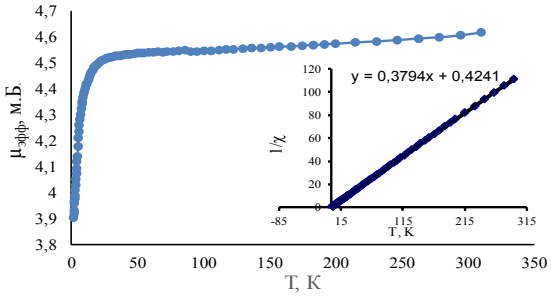


Рис. 6. Кривая зависимости $\mu_{эфф}(T)$ комплекса $L_2[CoCl_4]$.

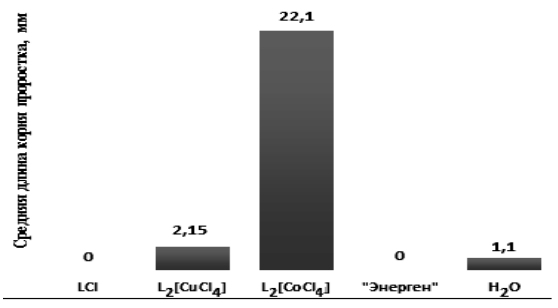


Рис. 7. Средняя длина корня проростков семян томатов сорта «Дебарао».

Для определения биологической активности исходного соединения LCl и его комплексов были проведены эксперименты по проращиванию семян томатов сорта «Дебарао». Семена томатов проращивали в 0.025%-ых растворах LCl, комплексов меди(II) и кобальта(II), а также в растворе известного активатора роста растений «Энерген» (ЗАО «ТПК Техноэкспорт», Россия) по методикам [6], [7]. В качестве контроля использовали семена томатов, замоченные в дистиллированной воде. На 5-е сутки подсчитывали число проросших семян и измеряли длину корня у каждого проростка. Эксперимент показал (рис. 7), что процент проросших семян комплекса II составил 100%, комплекса I – 60%, контрольного образца – 35%, образцы, замоченные в растворах исходного вещества LCl и известного активатора роста «Энерген» составили 0%. Прирост длины корня проростков в растворе комплекса I относительно контрольного опыта в два раза больше. Для комплекса II этот показатель увеличился в 22 раза. Прирост длины корня проростков в образцах с растворами LCl и «Энергена» относительно контрольного образца отсутствует.

Выводы

Таким образом синтезированы три новых комплексных соединения меди(II) и кобальта(II) состава $L_2[CuCl_4]$ (I), $L_2[CoCl_4]$ (II) и $L_2[CuBr_4]$ (III). По данным термического анализа в комплексах меди(II) наблюдается наличие по одному монотропному фазовому переходу, сопровождающихся термохромизмом – изменением цвета с желтого на оранжево-красный для I (происходит вследствие ориентационного упорядочения деформированных тетраэдров $[CuCl_4]^{-2}$ и орбитального упорядочения в них) и изменение цвета коричнево-бардовый → синий для III, что позволяет предполагать изменение типа координации иона меди(II). По данным статической магнитной восприимчивости при охлаждении образцы I–III проявляют магнитную активность. Для исходного азотсодержащего соединения и хлорокомплексов были проведены биологические испытания. Полученные данные указывают на то, что синтезированные комплексные соединения I и II проявляют ярко выраженные свойства активатора роста растений.

Список литературы

1. А. Т. Солдатенков, Н. М. Колядина, А. Ле Туан, *Пестициды и регуляторы роста*, Бином, Москва, **2013**, 220.

2. Y. Shichong, C. Xiaoyun, W. Yanwei, C. Yongbing, *Drug Des.*, *Dev. Ther.*, **2014**, 383.

3. M. Tuikka, U. Kersen, M. Haukka, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 6177.

4. K. Slopiecka, P. Bartocci, F. Fantozzi, *Appl. Energy*, **2012**, *97*, 491.

5. M. J. Riley, M. A. Hitchman, *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 3205.

6. Т. С. Колмыкова, А. С. Лукаткин, П. Духовскис, Н. Н. Куликова, *Сельскохозяйственная биология*, **2012**, *1*, 86.

7. Е. М. Иванова, *дисс. канд. биол. наук*, **2011**, 129 с.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА TiO_2/Cr_2O_3

А. О. Рогачева[1], Т. В. Ларина[2], А. С. Бричков[1], Е. А. Паукштис[1,2], В. В. Козик[1]

[1] *Национальный исследовательский Томский государственный университет*
[2] *Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН*
E-mail: roga4eva1015@yandex.ru

Предложен способ получения композитного каталитического материала TiO_2/Cr_2O_3 в виде слоистых полых сфер, включающий нанесение пленкообразующего раствора на органический полимерный носитель с последующей термической обработкой. Методом микротомографии на цифровом рентгеновском 3D микротомографе изучена пространственная структура композитного материала сферической формы. Полученные гранулы протестированы в модельной реакции окисления п-ксилола.

Ключевые слова: оксид титана; оксид хрома; ионообменные смолы; гетерогенные катализаторы сферической формы.

Введение

Развитие современной промышленности требует создание новых поколений функциональных материалов и технологических принципов их получения. За последние десятилетия заметно повысился интерес к катализаторам новых форм. Это позволило повысить качество и оптимизировать, например, технологию переработки углеводородного сырья. Пути получения полых сферических катализаторов находят интерес у ученых всего мира.

Одним из наиболее распространенных способов получения сферических оксидов, например, оксида алюминия, является формование суспензий в гранулы [1–4]. Данный способ позволяет получать гранулы заданной формы и размера. Однако, возникает одна из важных проблем грануляции, заключающаяся в получении частиц с заданными свойствами [4]. Известны оксидные катализаторы в виде полых сфер, применяемые для парциального окисления олефинов [5]. Способ синтеза таких катализаторов заключается в получении высокодисперсного порошка, который наносят на инертный органический носитель. Носитель служит матрицей придающей каталитически активной массе требуемую форму и может быть удален растворителем или воздействием высокой температуры в окислительной среде. Получение же сферических катализаторов, в полости которого находится активная фаза, например, оксид хрома, на наш взгляд, является следующим этапом развития каталитически активных материалов, в том числе, содержащих оксиды металлов переменной валентности [6]. Диоксид титана и оксидные композиты на его основе вызывают повышенный интерес к исследованию их каталитической активности. Оксидные композиты, состоящие из TiO_2 и Cr_2O_3 обладают повышенной фотокаталитической активностью [7, 8], а также являются перспективными катализаторами в реакциях глубокого, парциального окисления [9] и дегидрирования углеводородов [10]. Известно, что в качестве темплата для получения металлооксидных композитов сферической формы, например, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, могут быть использованы ионообменные смолы [11, 12]. Нанесения пленкообразующего раствора на органический полимерный носитель позволит задать форму материалам и сформировать каркас гранулы, в виде тонкого слоя диоксида титана, для закрепления в ней активного оксидного компонента. В связи с этим мы видим перспективу в создании и исследовании

слоистых сферических катализаторов, представляющих собой гранулу, полость которой содержит оксид хрома, а поверхность, которой представлена оксидным каркасом титана.

Результаты и обсуждение

В данной работе в соответствии с [13–14] были получены материалы TiO_2/Cr_2O_3 сферической формы, следующим образом: органический полимерный носитель различной структуры (Токем-100, Токем-200, Токем-840) насыщали ионами Cr^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$, из растворов соответствующих солей. Затем готовили агрегативно устойчивый пленкообразующий раствор на основе н-бутанола, тетрабутоксититана, дистиллированной воды и азотной кислоты. Далее органический полимерный носитель, содержащий ионы Cr^{3+} и $Cr_2O_7^{2-}$, помещали в три емкости с золем на 12 ч, после чего сферические материалы сушили при 60 C в течение 60 мин и ступенчато прокаливали до температуры разложения полимерных матриц. После температурной обработки материалов образцы обозначили: TiO_2/Cr_2O_3(100), TiO_2/Cr_2O_3(200), TiO_2/Cr_2O_3(840).

Процессы формирования оксидных систем в ходе температурной обработки полимерных матриц с прекурсором синтеза оксида хрома(III) и обработанные пленкообразующим раствором на основе тетрабутоксититана изучали методом термического анализа. По результатам термического анализа установлены стадии температурной обработки образцов в зависимости от выбранных полимерных носителей. Так образцы TiO_2/Cr_2O_3(100) и TiO_2/Cr_2O_3(200) отжигали при температурах 100, 200, 250, 300 и 350 C в течение 30 минут при каждой температуре и далее при 400 °C в течение часа. Температурную обработку образцов TiO_2/Cr_2O_3(840) осуществляли при 100, 200, 300 и 450 C в течение 30 минут при каждой температуре, и далее при 550 C в течение 2 часов до выгорания полимерной матрицы и затем при 600 C в течение 1 часа.

После температурной обработки часть сферических материалов представляет собой полые сферы слоистой структуры, слои которых представлены в виде двух оксидов TiO_2 и Cr_2O_3 (рис. 1).

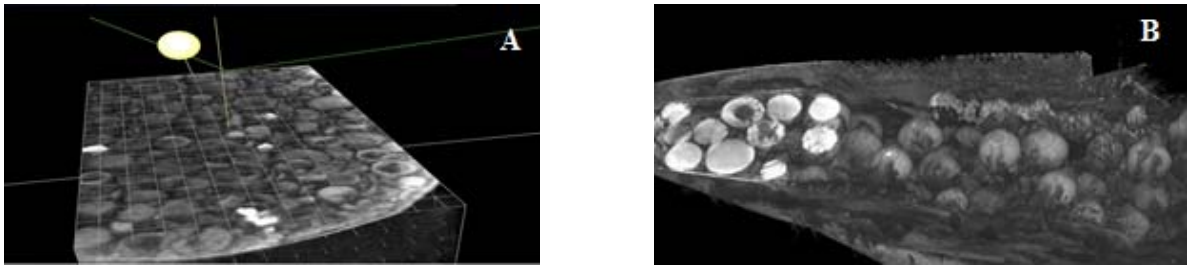


Рис. 1. Сечения сферических образцов: А-сверху; В-сбоку, полученные методом компьютерной 3D-микротомографии.

На рисунке 1 визуально различается две структуры: темный цвет относится к заполненной воздухом полости сферы, более светлый – к оксидному слою. Результаты 3D-микротомографии демонстрируют, что внутренняя часть сферических гранул заполнена, хотя и встречаются отдельные полые частицы.

Морфология поверхности сферических гранул не зависит от выбранной полимерной матрицы. Поверхность сферических композитов представляет собой рельеф с хребтовидными выпуклостями и впадинами. Все образцы повторяют форму зерна полимерного носителя и имеют размер гранул 300–720 мкм.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что полученные сферические гранулы соответствуют фазе оксида хрома(III) со структурой корунда. Из данных EDX (количественного микрорентгеноспектрального) анализа следует, что содержание фазы диоксида титана в образцах составляет менее 4 мас. %.

Электронное состояние хрома и титана, входящего в состав сферических композитов, исследовали методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). В спектрах ЭСДО для всех образцов в области выше 27 000 $см^{-1}$ наблюдается интенсивное поглощение, соответствующее краю фундаментального поглощения TiO_2, или ширине запрещенной зоны, характерной для всех диэлектриков и полупроводников. Для образцов TiO_2/Cr_2O_3 в видимой области спектра ЭСДО наблюдается полоса поглощения около 16500 $см^{-1}$, обусловленная проявлением *d-d*-перехода катионов Cr^{3+} в октаэдрической кислородной координации, стабилизированных в виде фазы Cr_2O_3.

Каталитическую активность образцов TiO_2/Cr_2O_3(100,200,840) определяли в модельной реакции дожига углеводородов (окисление п-ксилола). Для проведения реакции использовали каталитическую установку проточного типа с кварцевым трубчатым реактором с внутренним диаметром 8 мм, скорость подачи сырья составила 6,5 л/час, навеска катализатора составляла 0,4 г. Качественный и количественный анализ исходной смеси и продуктов окисления п-ксилола проводили на ИК-фурье-спектрометре фирмы «Simex» FT-801.

Было установлено, что образцы TiO_2/Cr_2O_3(100,200,840) проявляют 100% селективность к продуктам глубокого окисления с достижением 100% конверсии п-ксилола при различных температурах. Так на образце TiO_2/Cr_2O_3(100) окисление п-ксилола начинается при температуре 200 C и 100% конверсия наблюдается при температуре 400 C, в то время как начало реакции окисления п-ксилола на образце TiO_2/Cr_2O_3(200) наступает уже при 150 C и заканчивается при 325 C. Для образца TiO_2/Cr_2O_3(840) зафиксировано начало реакции превращения п-ксилола при 200 C и ее завершение при 375 C.

Выводы

В ходе работы был предложен способ синтеза сферических композитов TiO_2/Cr_2O_3 в виде слоистых полых сфер, включающий нанесение пленкообразующего раствора на полимерные носители различной структуры. По данным термического анализа установлены стадии отжига сферических материалов. Установлено, что образование сферических гранул TiO_2/Cr_2O_3(100) и TiO_2/Cr_2O_3(200) при разложении катионитов Токем-100 и Токем-200 заканчивается при 400 C. При этом, разложение анионита Токем-840 при образовании гранул сферической формы TiO_2/Cr_2O_3(840) смещено в высокотемпературную область и заканчивается при температуре 600 C. Все образцы повторяют форму зерна полимерного носителя и конечным продуктом являются гранулы сферической формы, состоящие из двух оксидов Cr_2O_3 и TiO_2. Морфология поверхности сферических гранул не зависит от выбранной полимерной матрицы. Результаты компьютерной 3D-томографии доказывают наличие в образцах полых и частично или полностью заполненных сферических гранул. Полученные гетерогенные катализаторы сферической формы охарактеризованы физико-химическими методами исследования и испытаны в реакции окисления п-ксилола. Установлено, что для всех образцов наблюдается 100% превращение п-ксилола в диапазоне температур 325–400 C.

Список литературы

1. Н. А. Одинцова Т. А. Вишневская, Н. В. Мальцева, Е. А. Власов, *Изв. СПбГТИ(ТУ)*, **2017**, 11.

2. Ж.-А. Алари, С. Захзе, Патент РФ 2378198, **2010**.

3. В. А. Полубояров, З. А. Коротаева, О. А. Эунап, В. В Карпан, С. Ю. Бурылин, Патент РФ 2002103817, **2004**.

4. З. Р. Исмагилов, Р. А. Шкрабина, Н. А. Корябкина, Новосибирск**, 1998**, 79 с.

5. А. Фишер, В. Буркардт, Ш. Шредер, К. Хутмахер, Патент РФ 2491122, **2013**.

6. Р. М. Ахмадуллин, Б. Д. Ньи, А. Г. Ахмадуллина, Я. Д. Самуилов, *Вестн. Казанского технологического университета*, **2012**, *15*, 50.

7. S. Wahyuningsih, W. N. Hidayatika, P. L. Sari, P. P. Sari, R. Hidayat, H. Munawaroh, A. H. Ramelan, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **2018**, *333*, 012023.

8. K. A. Rahman, T. Bak, A. Atanacio, M. Ionescu, R. Lue, J. Nowotny, *Ionics*, **2018**, *24*, 327.

9. A. Rogacheva, A. Shamsutdinova, A. Brichkov, T. Larina, E. Paukshtis, V. Kozik, *AIP Conf. Proc.*, **2017**, *1899*, 020007.

10. M. Cherian, R. Gupta, M. S. Rao, G. Deo, *Catal. Lett.*, **2003**, *86*, 179.

11. Л. А. Пимнева, Е. Л. Нестерова, *Фундаментальные исследования*, **2011**, *4*, 150.

12. Л. А. Пимнева Е. Л. Нестерова, *Современные наукоемкие технологии*, **2010**, *1*, 21.

13. Е. А. Паукштис, В. В. Козик, А. С. Бричков, А. Н. Шамсутдинова, Т. В. Ларина, В. В. Жаркова, Л. А. Бобкова, Патент РФ 2608125, **2017**.

14. В. Н. Пармон, В. В. Козик, Е. А. Паукштис, А. С. Бричков, Т. В. Ларина, С. А. Черепанова, А. Н. Шамсутдинова, Патент РФ 2610762, **2017**.

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫМ РЕЖИМОМ СМАЧИВАНИЯ

Е. В. Саломатина, О. А. Рябкова, А. Ю. Шарова, Л. А. Смирнова

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
E-mail: salomatina_ev@mail.ru

Поликонденсационно-полимеризационным методом синтезированы оптически прозрачные органо-неорганические терполимеры на основе полититаноксида ($(\equiv TiO)_n$) анатазной структуры, гидроксиэтилметакрилата и органических мономеров винилового ряда, в которых в том числе сформированы наночастицы золота или серебра. При УФ-облучении терполимеров происходит обратимый фотохромный одноэлектронный переход $Ti^{4+} + e^- \leftrightarrows Ti^{3+}$, скорость которого зависит от состава образца. Материалы и нанокомпозиты на их основе проявляют высокую фотокаталитическую активность в реакциях разложения органических загрязнителей воды (метиленового оранжевого, нитрофенола) и эффект фотоиндуцированной супергидрофильности поверхности – угол ее смачивания водой изменяется с ~ 80° до ~ 10°.

Ключевые слова: органо-неорганические терполимеры; полититаноксид; оптическая прозрачность; анатаз; фотокаталитические свойства; фотоиндуцированная супергидрофильность.

Самоочищающиеся материалы с грязе- и маслоотталкивающими, гидрофобными, бактерицидными свойствами активно разрабатываются в течение последних 20 лет в связи со стремлением современного общества к снижению вредного влияния цивилизации на экологию планеты [1–2]. В настоящее время эффекты самоочистки исследователи относят к двум различным механизмам. Первый механизм реализуется в материалах с высокой степенью шероховатости поверхности и связан с ее высокой гидрофобностью, в результате чего предотвращается адсорбция полярных молекул – «эффект лотоса» [3]. Второй механизм реализуется в фотоактивных материалах, которые, поглощая излучение с определенной длиной волны, генерируют окислительные радикалы, способные разлагать органические молекулы [4]. Новый уровень в решении проблемы создания покрытий с высокой степенью самоочистки может быть достигнут при одновременной реализации в материалах указанный принципов. Особое внимание в этом отношении уделяется материалам на основе порошкообразного TiO_2 анатазной аллотропной модификации, который является самым распространённым и активно исследуемым полупроводниковым фотокатализатором [5]. При УФ-воздействии ($\lambda \sim 355$ нм) TiO_2 проявляет выраженную способность к одноэлектронному переходу $Ti^{4+} + e^- \leftrightarrows Ti^{3+}$ [6], в результате которого на поверхности его образуются супероксид-гидроксильные радикалы, разлагающие загрязнители воды и воздуха и разрушающие бактерии на безвредные CO_2 и H_2O [7]. «Эффект лотоса» поверхности, в свою очередь, можно придать при использовании различных полимеров. Однако с точки зрения диспергирования в них порошкообразного TiO_2 следует решать ряд проблем – создавать оптически прозрачные материалы, контролировать кристаллическую структуру диоксида, использовать наноразмерные частицы и равномерно распределять их по всему объему полимерной матриц. В свете вышесказанного актуальной является разработка оптически прозрачных полимерных материалов, содержащих титаноксидный компонент в наноструктурированной форме, равномерно распределенный по всему объему композитов, обладающих фотохромными свойствами благодаря УФ-индуцированному одноэлектронному переходу $Ti^{4+} + e^- \leftrightarrows Ti^{3+}$, за счет которого происходит самоочищение их поверхности при

фотокаталитическом разложении загрязнителей и(или) их удаление с поверхности в результате изменения характера ее смачиваемости.

Целью работы явились синтез и исследование фотокаталитических и поверхностных свойств органо-неорганических сополимеров и нанокомпозитов на основе полититаноксида (ПТО), в том числе легированного наночастицами (НЧ) золота или серебра, в органических матрицах сополимеров гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) с различными виниловыми мономерами.

В работе на основе изопропоксида титана и сополимеров ГЭМА с виниловыми мономерами поликонденсационно-полимеризационным методом были синтезированы новые оптически прозрачные (T ≥ 90 %) органо-неорганические терполимеры при однократной загрузке всех компонентов. Полимерные нанокомпозиты с металлическими НЧ получали при УФ-облучении (лампа ДРТ-400) полимерной матрицы, содержащей $AgNO_3$ или $HAuCl_4$. Методами вторично-ионной масс-спектрометрии, рассеяния рентгеновских лучей на малых углах и рентгенофазового анализа доказано, что цепи полититаноксида формируют кластеры анатазного строения размером ~ 6 нм, равномерно распределенные в органической полимерной матрице и химически связанные с ней. Средний размер НЧ Au и Ag в материалах составляет 9 и 12 нм, соответственно (рис. 1 (а)). Материалы проявляют уникальные оптические свойства полититаноксида при УФ-облучении (рис. 1 (б)). Квантовый выход реакции $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$ в образцах близок к 1.

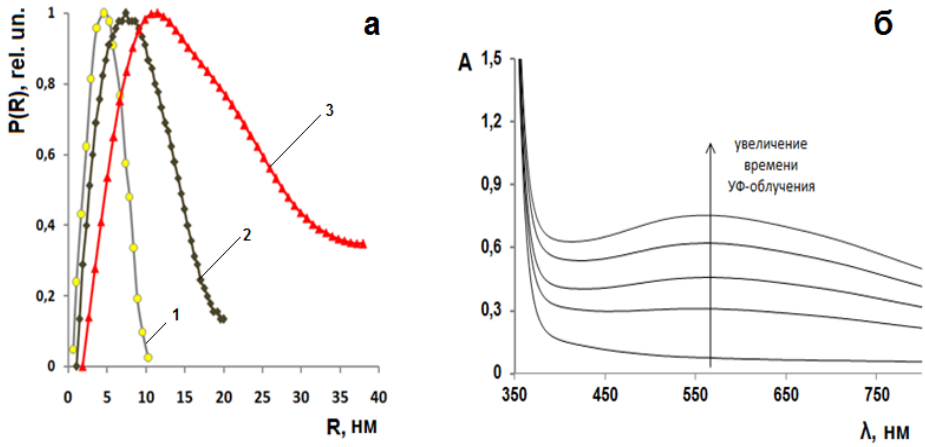


Рис. 1. (а) Распределение по размерам кластеров ПТО (1), НЧ Au (2) и НЧ Ag (3) в материалах; (б) типичное изменение спектров поглощения материалов при их УФ-облучении вследствие одноэлектронного перехода $Ti^{4+} + e^- \leftrightarrows Ti^{3+}$.

Обнаружено, что скорости одноэлектронных переходов $Ti^{4+} + e^- \leftrightarrows Ti^{3+}$ существенно зависят, как от природы звеньев вводимого третьего мономера, а также от содержания различных звеньев в составе терполимера. Во всех случаях при увеличении доли третьего мономера скорости фотохромного перехода $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$ заметно снижаются, в то время как скорость обратного процесса $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^-$ возрастает. Наилучшие показатели скоростей фотохромного превращения $Ti^{4+} + e^- \leftrightarrows Ti^{3+}$ и глубины данного перехода (максимальное увеличение оптической плотности), имеют композиции на основе терполимеров ПТО-ГЭМА-бутилметакрилат, ПТО-ГЭМА-акрилонитрил и ПТО-ГЭМА-стирол с мольным соотношением звеньев $[(\equiv TiO)_n]$/[ГЭМА]/[мономер] =1:5:1. При этом прочность при разрыве указанных материалов достигает ~ 16 МПа.

Совокупность результатов по оптическим свойствам, структуре терполимеров, и их прочностным характеристикам, даёт основание предположить, что образцы с наилучшими показателями скоростей фотохромного превращения $Ti^{4+} + e^- \leftrightarrows Ti^{3+}$ могут проявлять «переключаемый» режим смачивания поверхности. Так, для подтверждения этой гипотезы была исследована способность к смачиванию терполимеров различного состава (рис. 2 (а)). Оказалось, что поверхность образцов при УФ-облучении может изменяет краевой угол смачивания от 86 ° до 11° в зависимости от состава, что говорит о наличии у неё эффекта фотоиндуцированной супергидрофильности. Во время процесса релаксации $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^-$ образца после окончания УФ-воздействия, краевой угол восстанавливает исходное значение (рис. 2(б)).

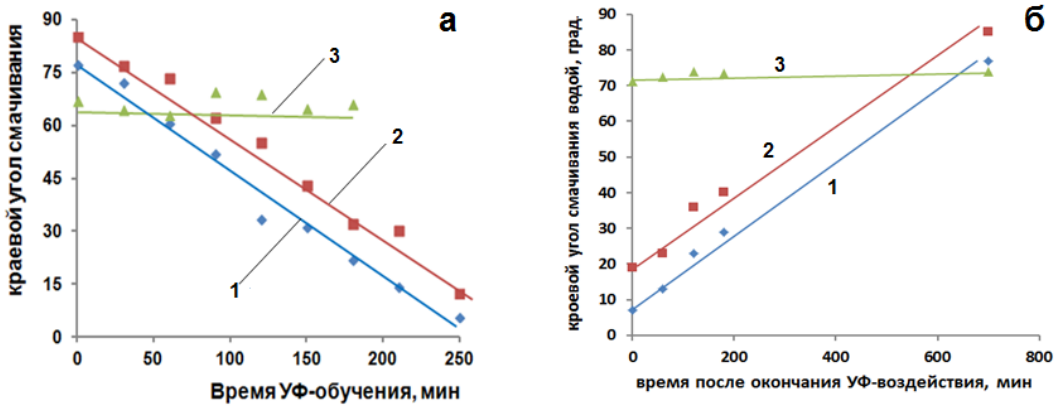


Рис. 2. Изменение краевого угла смачивания материалов при мольном соотношении звеньев $[(\equiv TiO)_n]$/[ГЭМА]/[мономер] =1:5:1 в процессе УФ-облучения (а) и после его окончания (б): 1 – $[(\equiv TiO)_n]$/[ГЭМА]/[акрилонитил] =1:5:1; 2 – $[(\equiv TiO)_n]$/[ГЭМА]/[бутилметакрилат] =1:5:1; $[(\equiv TiO)_n]$/[ГЭМА]/[винилбутиловый эфир] =1:5:1.

Таким образом, было доказано, что материалы способны к УФ-индуцированному переключению режимов смачивания поверхности, что актуально в свете создания самоочищающихся покрытий. С другой стороны, как уже отмечалось выше важным свойством самоочищающихся материалов является их способность разлагать органические загрязнители. В связи с этим пленки на основе терполимеров и нанокомпозитов были исследованы в качестве гетерогенных фотокатализаторов при разложении метиленового оранжевого (МО) и пара-нитрофенола (НФ) в водных. Разложение МО и НФ контролировали методом оптической спектроскопии («SHIMADZU»-UV-1650 PC) по изменению интенсивности поглощения на длине волны 470 нм и 318 нм, соответственно. На первом этапе, была доказана эффективность применения полученных полимерных материалов и нанокомпозитов в качестве фотокатализаторов при фотодеградации МО (рис. 3 (а)). Данная реакция была выбрана в качестве модельной, поскольку является достаточно полно изученной в связи с использованием TiO_2 при очистке сточных вод производства красителей. Наибольшую фотокаталитическую активность проявляет нанокомпозит, содержащий НЧ золота, который вызывает превращение МО на 90% за 400 мин УФ-облучения. В случае использования материалов с НЧ серебра метиленовый оранжевый разлагается на 70–75% за то же самое время.

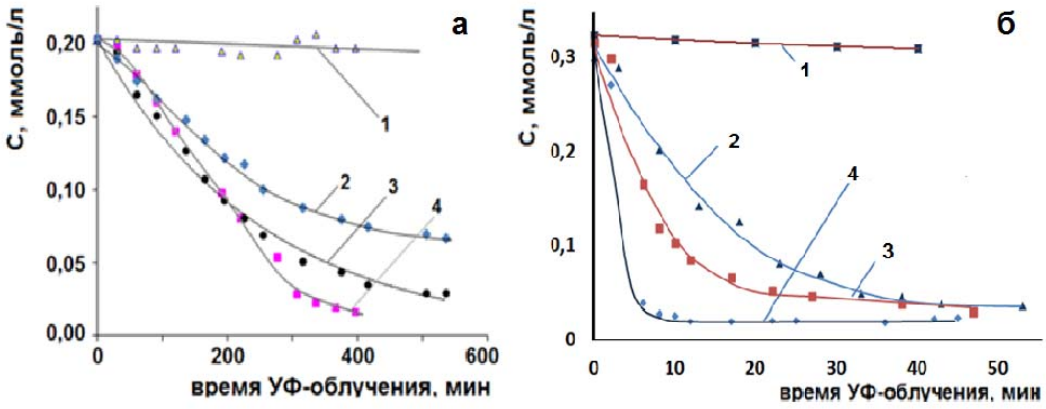


Рис. 1. (а) Изменение концентрации МО по мере увеличения времени УФ-облучения: 1 – глухой опыт, 2 – пленка сополимера с НЧ полититаноксида, 3 – пленка нанокомпозита с НЧ полититаноксида и Ag, 4 – пленка нанокомпозита с НЧ полититаноксида и Au; (б) изменение концентрации НФ при облучении растворов видимым светом: 1 – «глухой опыт», 2 – пленка сополимера с НЧ полититаноксида, 3 – пленка нанокомпозита с НЧ полититаноксида и Au, 4 – пленка нанокомпозита с НЧ полититаноксида и Ag.

При использовании образцов, содержащих только полититаноксид, метиленовый оранжевый превращается на 60%. Аналогичные результаты были получены при УФ-индуцированном окислении НФ в водном растворе. Легирование полититаноксида в сополимерах НЧ Au или Ag позволило провести фоторазложение НФ и при действии видимого света (диапазон длин волн 410- 800 нм, светофильтр ЖС-11) (рис. 3 (б)). В присутствии сополимера с НЧ полититаноксида превращение НФ за 50 минут происходит на 80%; в присутствии катализаторов, легированных НЧ Ag и Au – на 94% и 88% за 12 и 22 минуты, соответственно. При повторном применении полимерных пленок в качестве фотокатализаторов оказалось, что незначительно снижается скорость фоторазложения красителей при сохранении глубины протекания реакции.

Таким образом, синтезированные органо-неорганические сополимер и нанокомпозиты перспективны для разработки новых ресурсосберегающих материалов и покрытий с фотоиндуцированным переключением режимов смачивания как высокоэффективных самоочищающихся покрытий, способных обезвреживать загрязнители окружающей среды.

Список литературы

1. H. Kong, J. Song, J. Jang, *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, *44*, 5672.

2. T. Aoyama, T. Sonoda, Y. Nakanishia, J. Tanabe, H. Takebayashi, *Energy Build.*, **2017**, *157*, 92.

3. M. Zhang, Sh. Feng, L. Wang, Y. Zheng, *Biotribology*, **2016**, *5*, 31.

4. S. Banerjee, D. D. Dionysiou, S. C. Pillai, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**, *176*, 396.

5. B. Srikanth, R. Goutham, R. B. Narayan, A. Ramprasath, K. P. Gopinath, A. R. Sankaranarayanan, *J. Environ. Manag.*, **2017**, *200*, 60.

6. A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **1972**, *238*, 37.

7. C. Zhou, Y. Li, H. Li, X. Zeng, P. Pi, X. Wen, Sh. Xu, J. Cheng, *Surf. Coat. Technol.*, **2017**, *313*, 55.

ПРИВИТЫЕ И БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ХИТОЗАНА С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ – ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ФЛОКУЛЯНТЫ И СОРБЕНТЫ

Д. С. Скотникова, А. Е. Мочалова, Л. А. Смирнова

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
E-mail: d.skotnikova@mail.ru

В работе были синтезированы сополимеры хитозана с виниловыми мономерами – 4-винилпиридином, акриламидом и акриловой кислотой. Исследованы их сорбционные свойства и флокулирующая активность. Показана высокая эффективность полученных сополимеров к связыванию ионов металлов, содержащихся в отходах одного из гальванических производств г. Нижнего Новгорода, а также при очистке речной воды Сормовской водозаборной станции г. Нижнего Новгорода (р. Волга).

Ключевые слова: хитозан; виниловые мономеры; ионы тяжелых металлов; флокуляция; сорбция.

Проблема очистки оборотных и сточных вод промышленных предприятий различных отраслей, а также подготовки питьевой воды остается чрезвычайно актуальной. Учитывая, что большинство промышленных и бытовых сточных вод содержат частицы с отрицательными зарядами, расширение ассортимента и повышение эффективности флокулянтов, коагулянтов и сорбентов катионного типа остается важной задачей. Комплекс полезных свойств, присущих хитозану: отсутствие токсичности и биологическая активность [1-3], высокие реакционная, сорбционная и хелатообразующие способности в сочетании с широким распространением и возобновляемостью источников сырья в природе определяют перспективу его использования в качестве высокоэффективных реагентов для очистки сточных вод различной природы. К настоящему времени разработано большое количество способов модификации хитозана путем полимераналогичных превращений [4], привитой и блок-сополимеризации с виниловыми мономерами [5–8], приводящих к повышению сорбционной емкости и флокулирующей активности хитозансодержащих материалов.

Сорбционные свойства хитозана и полученных сополимеров были апробированы при очистке сточных вод гальванического производства ПАО «Завода им. Г. И. Петровского». В предварительных экспериментах было показано, что при использовании немодифицированного ХТЗ содержание ионов $Cr^{(3+,6+)}$ снижается на 89%, Cu^{2+} на 92%, $Fe^{(3+,2+)}$ на 70%, Ni^{2+} на 66%, Zn^{2+}~ на 38%.

Результаты сорбции ионов хрома из сточных вод с высоким содержанием ионов металлов сополимерами хитозана представлены в таблице 1.

При обработке сточных вод сополимером ХТЗ-АА степень очистки от ионов хрома составляет 19%, в случае сополимера ХТЗ-4ВП – 39.3%. Для увеличения сорбционной активности в структуру сополимера ХТЗ-АА вводились звенья акриловой кислоты. При этом степень очистки составляет 82%. Концентрация сорбента в каждом случае – 1.3 мас%. Введение в структуру сополимера ХТЗ-АА мономерных звеньев АК в 4 раза повышает эффективность сорбента, что по-видимому обусловлено участием кислотных групп в связывании ионов хрома за счет электростатического взаимодействия.

Таблица 1. Результаты сорбции ионов хрома сополимерами хитозана с виниловыми мономерами из сточных вод гальванического производства

Сорбент	Количество сорбента, мас.%	Cr общ., мг/дм^3	Cr^{3+}, мг/дм^3	Cr^{6+}, мг/дм^3
Исходные стоки	—	47.5	18.1	29.4
ХТЗ-4-ВП	1.3	28.8	17.3	11.5
ХТЗ-АА	1.3	38.9	16.2	22.7
ХТЗ-АА-АК	0.6	14.5	<0.01	14.5
ХТЗ-АА-АК	1.3	8.8	4.25	4.55
ХТЗ-АА-АК	2	5.7	3.7	2.6

Таким образом, использование на основе терсополимера ХТЗ-АА-АК сорбентов в гранулированной форме перспективно при очистке сточных вод, содержащих ионы металлов, т.к. позволит существенно упростить технологию и отказаться от стадии восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} с использованием экологически не безопасных реагентов.

Совместно с сотрудниками Сормовской водозаборной станции г. Нижнего Новгорода проводились испытания флокулянтов при очистке образцов речной воды. Образцы обрабатывались реагентами на основе хитозана и его производными.

Было обработано 5 образцов речной воды, отличающейся, в основном, показателем мутности (табл. 2).

Из таблицы 2 видно, что обработка речной воды хитозаном вызывает осаждение взвешенных в ней частиц – наиболее эффективны концентрации ХТЗ – 5×10^{-4} % и полианионного флокулянта (сополимер акриламида с Na-солью метакриловой кислоты) – 6×10^{-5} %, при этом образуются крупные хлопья, которые за 20 мин оседают на стенках и дне сосуда. В результате достигается значительное (< 0.58, существенно ниже ГОСТа) снижение мутности, а такие показатели, как цветность и окисляемость, находятся на уровне ~30 град и ~10 мг O_2/дм^3, соответственно. Применение привитого сополимера хитозана с акриламидом ХТЗ-АА позволяет снизить и эти показатели до ~20 град, ~7 мг O_2/дм^3, соответственно. Следует отметить, что возможна замена коагулянтов на основе солей Al^{3+} на олигомерные производные ХТЗ с повышением эффективности в 100 раз.

Таким образом, реагенты на основе хитозана и его производных характеризуются чрезвычайно широким спектром действия, высокой эффективностью и могут быть использованы для очистки сточных вод и в процессах водоподготовки.

Таблица 2. Показатели качества обработанной речной воды

Количество введенного ХТЗ, %	Количество введенного ПАФ, %	Мутность	Цветность	Окисляемость	$Al_2(SO_4)_3$
Речная вода		2.9	35	10.4	
5×10^{-5}	5×10^{-6}	2.6	30	12.6	
10^{-5}	10^{-5}	1.2	30	10.6	
5×10^{-5}		3.3	30	12.8	
	2.5×10^{-5}	0.89	30	10.4	
5×10^{-4}	6×10^{-5}	<0.58	24	10.6	
5×10^{-4}		<0.58	25	12.5	
	6×10^{-4}	1.23	32	12.3	
Речная вода		1.9	35	10.2	
10^{-5}	10^{-5}	0.89	32	9.9	
5×10^{-6}	5×10^{-6}	0.89	32	10.09	
10^{-6}	10^{-6}	0.55	32	10.2	
10^{-5}	10^{-5}	0.55	30	10.7	5×10^{-4}
Речная вода		1.6	35	9.9	
5×10^{-4}	6×10^{-5}	<0.58	23	8.96	
10^{-4}	6×10^{-5}	0.7	27	9.44	10^{-3}
Речная вода		1.5	35	10	
10^{-4}	6×10^{-5}	<0.58	30	10.88	10^{-6}
4×10^{-5} N-ДМХ	6×10^{-5}	0	30	10.88	
10^{-5} N-ДМХ	6×10^{-5}	<0.58	30	10.88	10^{-6}
Речная вода		1.6	35	10	
5×10^{-4} ХТЗ-АА	6×10^{-5}	0.35	20	7.36	4×10^{-3}
10^{-4} ХТЗ-АА	6×10^{-5}	0.35	20	5.6	7×10^{-3}
5×10^{-5} ХТЗ-АА	6×10^{-5}	0.6	25	5.92	7×10^{-3}
10^{-6} ХТЗ-АА	6×10^{-5}	0.6	25	7.04	8×10^{-3}

Список литературы

1. *Хитозан*, К. Г. Скрябина, С. Н. Михайлова, В. П. Варламова, М.: Центр «Биоинженерия» РАН, **2013**.

2. V. K.Thakur, M. K. Thakur, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2014**, *2*, 2637.

3. V. Balan, L. Verestiuc, *Eur. Polym. J.*, **2014**, *53*, 171.

4. С. Ю. Батская, Д. В. Червонецкий, В. А. Авраменко, А. А. Юдаков, А. А. Юхкам, В. И. Сергиенко, *Вестн. ДО РАН*, **2006**, 47.

5. M. W. Sabaa, N. A. Mohamed, R. R. Mohamed, S. M. Abd El Latif, *Polym. Bull.*, **2011**, *67*, 693.

6. J. Zhang, L. Wang, A. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, *46*, 2497.

7. Sh. R. Khairkar, A. R. Raut, *Sci. J. Analyt. Chem.*, **2014**, *2*, 67.

8. G. He, W. Ke, X. Chen, Y. Kong, H. Zheng, Y. Yin, W. Cai, *React. Funct. Polym.*, **2017,** *111*, 14.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ АНИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ МАГНИТОАКТИВНОГО КАТИОНА Fe(III) SALTRIEN-ТИПА С ДИТИОЛЕНОВЫМИ АНИОНАМИ Au(III)

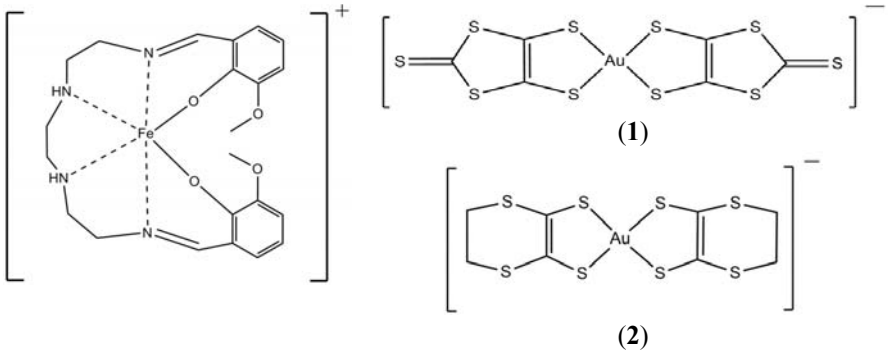
Н. Г. Спицына[1], Ю. Н. Швачко[2], Д. В. Стариченко[2], Л. В. Зорина[3], С. В. Симонов[3], М. А. Благов[1], Э. Б. Ягубский[1]

[1] *Институт проблем химической физики РАН*
[2] *Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН*
[3] *Институт физики твердого тела РАН*

*Синтезированы соединения [Fe(3-OMesal$_2$-trien)][Au(dmit)$_2$] (**1**) и [Fe(3-OMe-Sal$_2$-trien)][Au(dddt)$_2$]· CH$_3$CN (**2**) и исследованы их свойства различными физико-химическими методами: РСА, P-XRD, SQUID магнетометрия. Проведены квантово-химические расчеты в теории функционала плотности для спин-кроссовер комплекса [Fe^{III}(Sal$_2$-trien)$_2$]$^+$. Исследование показало, что различная ориентация этиленовых групп приводит к стабилизации определенного спинового состояния комплекса.*

Ключевые слова: спин-кроссовер комплекс; saltrien-тип; дитиоленовые комплексы золота; структура; магнетометрия.

Комплексы переходных металлов с $3d^4$–$3d^7$ электронной конфигурацией способны проявлять спин-кроссовер переход (СКП) под воздействием внешних факторов: температура (термоиндуцируемый), свет (LIESST-эффект), давление и т.д. Переход электронов с t_{2g} на e_g орбиталь или наоборот оказывает большое воздействие на свойства данного комплекса, при этом изменяется магнитный момент, цвет образца, длины координационных связей. Такие соединения привлекают интерес исследователей, поскольку возможность управления спиновым состоянием иона металла открывает широкий горизонт их практического применения в качестве материала для современной электронной техники, стремящейся к миниатюризации и быстродействию [1]. Комплексы Fe(III) с основаниями Шиффа saltrien-типа (продукт конденсации триэтилентетрамина и соответствующего R-салицилальдегида) с координацией N_4O_2 хорошо зарекомендовали себя в качестве спин-переходных соединений. В ряде научных работ катионы [Fe^{III}(Sal$_2$-trien)$_2$]$^+$ использованы в качестве магнитоактивных единиц для получения гибридных материалов [2]. В нашей работе, с целью получения бифункциональных солей, нитрат анион в [Fe^{III}(3-OMe-Sal$_2$-trien)](NO$_3$)·H$_2$O замещали на электроактивные анионы [M(dmit^{2-})$_2$]$^-$, [M(dddt^{2-})$_2$]$^-$ (M=Au; dmit = 4,5-дитиолато-1,3-дитиол-2-тион, dddt = 5,6-дигидро-1,4-дитиин-2,3-дитиолат) (рис. 1), которые являются структурными аналогами бис(этилендитио)тетратиафульвалена и способны образовывать 2D проводящие соли [1].



(**1**)

(**2**)

Рис. 1. Схема катиона [Fe(3-OMesal$_2$-trien)]$^+$ и анионов [Au(dmit)$_2$]$^-$ (**1**), [Au(dddt)$_2$]$^-$ (**2**).

В ходе выполнения работы впервые синтезированы соединения [Fe(3-OMesal_2-trien)][Au$(dmit)_2$] (**1**) и [Fe^{III}(3-OMe-Sal_2-trien)][Au$(dddt)_2$]· CH_3CN (**2**). Исследована кристаллическая структура, проведен рентгенофазовый анализ в интервале углов рассеяния 2θ: 1,95□ – 30□, изучены магнитные (сквид-магнетометрия в температурном диапазоне 2,5 – 298К) и проводящие свойства. На монокристаллах получен экспериментальный ИК-спектр при комнатной температуре по методу нарушенного полного внутреннего отражения. Установлено, что комплекс **1** не проявляет СКО перехода, в то время как **2** демонстрирует обратимый переход, что мы связываем с различиями кристаллической упаковки.

Квантово-химические расчеты на примере катиона $[Fe^{III}(Sal_2\text{-trien})_2]^+$ были выполнены в программном пакете Gaussian 09 [3]. Вычисления проводились в теории функционала плотности с использованием гибридного трехпараметрического функционала B3LYP [4]. Геометрии молекул, электронные энергии E_{el} и гармонические частоты рассчитывались в базисе 6-311++G(d,p) [5]. Полная энергия вычислялась как $E_0 = E_{el} + E_{ZPVE}$, где E_{ZPVE} – энергия валентных нулевых колебаний, полученная с использованием поправочного множителя 0.9877, рекомендованного для данных базисных настроек.

В катионе $[Fe(Sal_2\text{-trien})]^+$ мы предлагаем рассматривать три пятичленных цикла: два $Fe(N_{im})_2(CH_2)_2$ и один $Fe(N_{am}H)_2(CH_2)_2$. Число возможных вариантов различных конформаций – CH_2– CH_2– в $[Fe(Sal_2\text{-trien})]^+$ с учетом повторений равно $2^3 = 8$.

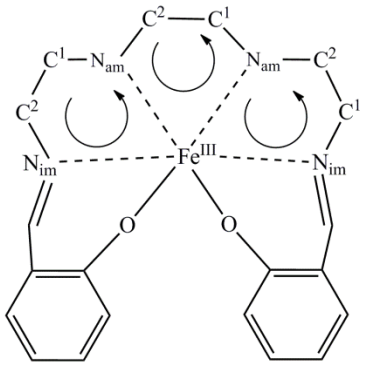


Рис. 2. Схема катиона $[Fe^{III}(Sal_2\text{-trien})]^+$. Стрелками обозначены направления обхода в каждом из цикла: против часовой стрелки, начиная с железа.

В ходе расчетов было выделено 6 энергетических состояний $[Fe(Sal_2\text{-trien})_2]^+$ с различной ориентацией этиленовых групп (– CH_2– CH_2–), каждая из которых может находиться в двух положениях относительно плоскости N–Fe–N: + (первая – CH_2– группа над плосктью) или – (первая – CH_2– группа под плоскостью). Данные конформации были разделены по ориентации этиленовых мостиков на три класса: **I** (все три цикла имеют одинаковый знак), **II** (знак среднего цикла $Fe(N_{am}H)_2(CH_2)_2$ отличается от знака крайних циклов), **III** «смешанная» (один крайний цикл отличается по знаку от двух оставшихся) (рис. 1). На основании относительных энергий конформаций построена энергетическая диаграмма для ВС и НС состояний (рис. 2).

Полученное из CCDC распределение по конформациям для структур, содержащих $[Fe(Sal_2\text{-trien})]^+$, находится в хорошем соответствии с энергетической диаграммой для ВС и НС состояний (рис. 2).

Так низкоспиновое (НС, S=1/2) состояние катиона $[Fe(Sal_2\text{-trien})]^+$ в рассмотренных структурах реализуется только в конформации II(− + −), которая, согласно квантово-химическим расчетам, является энергетическим минимумом.

Высокоспиновое (ВС, S=5/2) состояние в рассмотренных структурах присутствует в трёх конформациях I(+ + +), I(− − −) и III(+ + −), являющихся наиболее энергетически выгодными (ΔE < 4 кДж/моль). Реализация той или иной конформации определяется особенностями кристаллической упаковки. На основе конформационного анализа мы предлагаем новый индикатор спинового состояния для катионных комплексов Fe(III) saltrien-типа.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 0089-2014-0026. При выполнении работы использовались ресурсы вычислительного центра ИПХФ РАН.

Список литературы

1. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, A. Malcom, A. Halcrow, Eds., John Wiley & Sons, Chichester, *1*, **2013**.

2. R. Pritchard, S. A. Barrett, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.*, **2008**, 3159.

3. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone *et al.*, *Gaussian 09*, Revision A. 01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009.**

4. (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648; (b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.

5. J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, **1987**, *87*, 5968.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *НИДО*-КАРБОРАНА И БИС(ДИКАРБОЛЛИДОВ) КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА

М. Ю. Стогний, С. А. Ерохина, И. Б. Сиваев, В. И. Брегадзе

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
E-mail: stogniymarina@rambler.ru

Разработаны методы синтеза новых нитрилиевых, оксониевых, кислород и серасодержащих производных нидо-карборана. Исследованы реакции присоединения O-, S, и N-нуклеофилов по тройной связи нитрилиевых производных нидо-карборана. Получен ряд новых производных бис(дикарболлидов) кобальта и железа с алкильными заместителями в разных положениях борного остова. Изучены структурные свойства полученных соединений и некоторые возможности их применения.

Ключевые слова: карбораны; металлокарбораны; реакции нуклеофильного присоединения; структура; свойства.

Карбораны и их производные, благодаря своей необычной трехмерной структуре, термической стабильности и псевдоароматичности являются перспективными соединениями для применения в медицине, дизайне новых материалов, фотохимии, катализе и проч. [1]. Каждое из этих направлений предъявляет свои требования к используемым соединениям, в связи с чем, возникает необходимость разработки различных методов функционализации карборанов, позволяющих вводить нужную группу в то или иное положение борного остова.

В целом, способы получения производных *нидо*-карборана можно разделить на две группы: введение заместителя непосредственно в остов *нидо*-карборана и деборирование замещенного *клозо*-карборана. Мы использовали оба этих подхода для синтеза новых производных *нидо*-карборана.

Так, ранее было показано, что хлорид ртути(II) может быть использован для селективного синтеза оксониевых производных *нидо*-карборана в реакциях электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения [2]. Разработанный подход был нами использован для синтеза нитрилиевых производных *нидо*-карборана. Оказалось, что калиевая соль $[7,8\text{-}C_2B_9H_{12}]^-$ селективно реагирует с различными органическими нитрилами в присутствие $HgCl_2$ в среде бензола с образованием зарядкомпенсированных симметричных нитрилиевых производных *нидо*-карборана (схема 1).

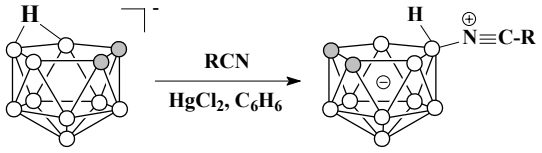


Схема 1

Исследованы реакции нуклеофильного присоединения по тройной связи полученных этилнитрилиевого и 2-цианоэтоксиэтилнитрилиевого производных *нидо*-карборана с различными *O*, *S*, *N*-нуклеофилами. В случае $(10\text{-}CH_3CH_2CN)\text{-}7,8\text{-}C_2B_9H_{11}$ реакции со спиртами и меркаптанами привели к получению *E* и *Z* изомеров, которые были разделены методом колоночной хроматографии (схема 2). Образование изомеров было подтверждено рентгеноструктурными исследованиями [3].

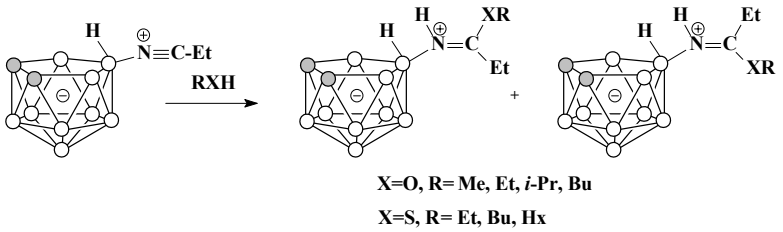


Схема 2

Для (10-$NCCH_2CH_2OCH_2CH_2CN$)-7,8-$C_2B_9H_{11}$ обнаружено, что при реакциях присоединения по тройной связи в зависимости от нуклеофила либо образуются разделяемые *E* и *Z*-изомеры с сохранением боковой цепи (*S*-нуклеофилы), либо происходит ее обрыв с отщепление акрилонитрила (*N*-нуклеофилы), либо с отщеплением акрилонитрила и воды (*O*-нуклеофилы) (схема 3).

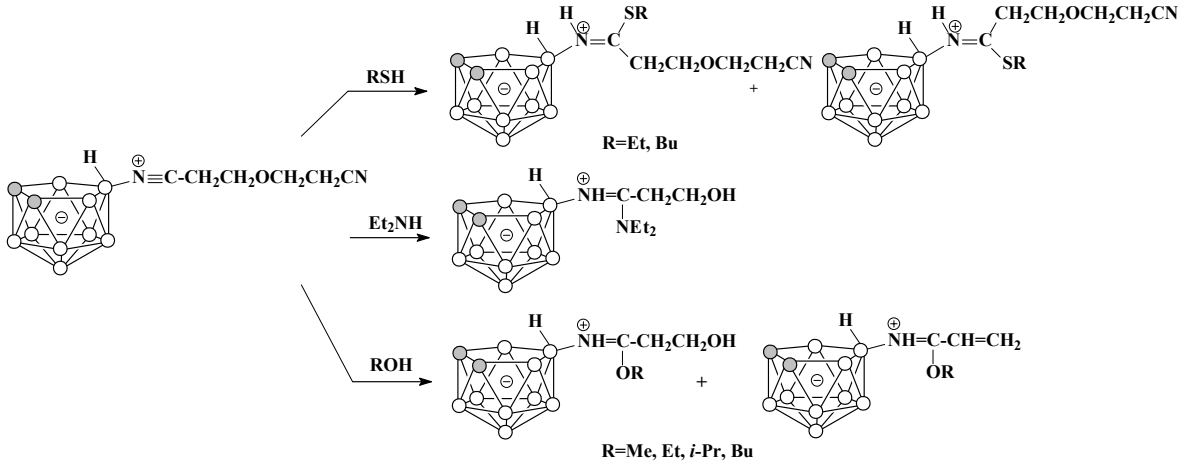


Схема 3

Другой подход к синтезу производных *нидо*-карборана заключается в алкилировании 10-метилтио-7,8-дикарба-*нидо*-карборана. Серия *нидо*-карборановых кислот 10-$HOOC(CH_2)_n(Me)S$-7,8-$C_2B_9H_{11}$ (n = 1–4) и аминов 10-$H_2N(CH_2)_n(Me)S$-7,8-$C_2B_9H_{11}$ (n = 2, 3) получена алкилированием (NBu_4)[10-MeS-7,8-$C_2B_9H_{11}$] эфирами и нитрилами ω-галогеналкановых кислот и ω-бромалкилфталимидами соответсвенно (схема 4) [4].

Синтезированные новые соединения *нидо*-карборана могут быть использованы в медицине, в том числе, в бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ). Так, было показано, что конъюгат полученного нами ранее аминопроизводного *нидо*-карборана $(NH_2NH_3)^+$[7-$H_2N(CH_2)_3S$-7,8-$C_2B_9H_{11}]^-$ с наночастицами золота способен селективно накапливаться в раковой опухоли, хорошо визуализуется благодаря флуоресценции, и обладает хорошими перспективами для использования в качестве терраностического средства лечения рака [5].

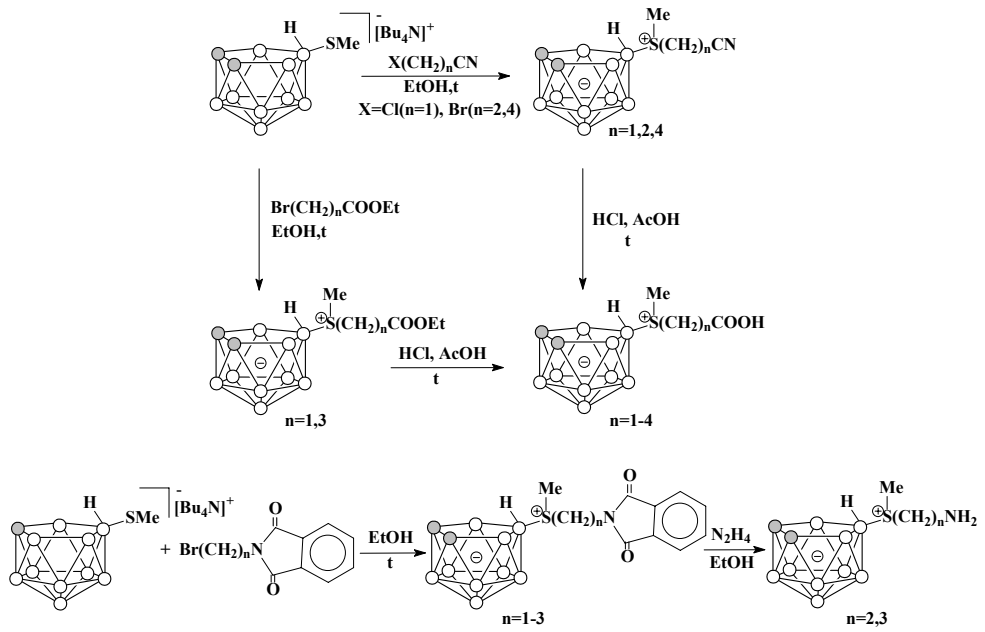


Схема 4

Впервые были получены диметилоксониевые производные *нидо*-карборана рекцией K[7,8-$C_2B_9H_{12}$] с диметоксиметаном в присутствии $HgCl_2$ в среде бензола (схема 5). Одновременно в этой реакции выделены 9-метокси и 10-метокси производные *нидо*-карборана.

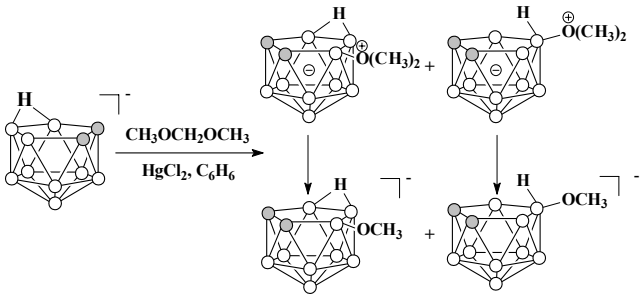


Схема 5

На примере взаимодействия диметилоксониевых производных *нидо*-карборана с триэтиламином и пиридином показано, что диметилоксониевые производные *нидо*-карборана являются хорошими метилирующими агентами. В случае реакции симметричного [10-Me_2O-7,8-$C_2B_9H_{12}$] с 3-метил-6-нитро-1H-индазолом, обнаружено селективное метилирование по одному атому азота с образование 1,3-диметил-6-нитро-1H-индазола, который является прекурсором для получения противоопухолевого фармпрепарата пазопаниба.

На основе метоксипроизводных *нидо*-карборана (9-MeO-7,8-$C_2B_9H_{11}^-$ и 10-MeO-7,8-$C_2B_9H_{11}^-$) синтезированы комплексы бис(дикарболлидов) кобальта и железа, с метоксизаместителями по 4(7),4’(7’)- и 8,8’-положениям борного остова, соответственно (схема 6). Для получения 8,8’-метокси производного бис(дикарболлида) кобальта также проведено алкилирование 8,8’-дигидрокси производного бис(дикарболлида) кобальта. Кроме того, алкилирование моно- и дигидрокси производных бис(дикарболлида) кобальта позволило нам получить ряд новых 8,8’-алкокси, 8-алкокси-8’-гидрокси и 8,8’-диалкокси производных бис(дикарболлида) кобальта [6].

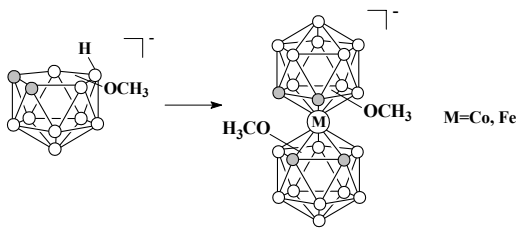


Схема 6

С использованием другого подхода к синтезу производных *нидо*-карборана были синтезированы С-замещенные бис(дикарболлиды) кобальта и железа. Для этого реакцией деборирования С-замещенного монометилсульфида *клозо*-карборана получено соответствующее производное *нидо*-карборана, на основе которого далее синтезированы замещённые изомерные металлакарбораны (схема 7).

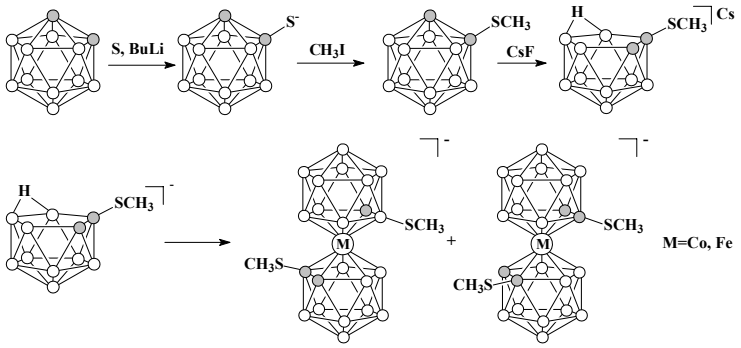


Схема 7

Синтезированные бис(дикарболлиды) кобальта и железа были использованы в качестве анионов для получения электропроводящих катион-радикальных солей на основе производных тетратиафульвалена [7].

Таким образом, нами разработаны новые методы синтеза производных *нидо*-карборана и бис(дикарболлидов) кобальта и железа с заместителями в различных положениях борного остова, что позволяет расширить библиотеку новых соединений для потенциального использования в медицине и для создания новых материалов.

Список литературы

1. R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, London, **2016**, 711.

2. M. Yu. Stogniy, E. N. Abramova, I. A. Lobanova, I. B. Sivaev, V. I. Bragin, P. V. Petrovskii, V. N. Tsupreva, O. V. Sorokina, V. I. Bregadze, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2007**, *72*, 1676.

3. M. Yu. Stogniy, S. A. Erokhina, K. Yu. Suponitsky, A. A. Anisimov, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *New J. Chem.*, **2018**, DOI: 10.1039/C8NJ04192J.

4. S. A. Erokhina, M. Yu. Stogniy, K. Yu. Suponitsky, I. D. Kosenko, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Polyhedron*, **2018**, *153*, 145.

5. J. Wang, L. Chen, Y. Jing, L. Zhiyong, H. Jiang, H. Yan, M. Yu. Stogniy, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, X. Wang, *Biomacromolecules*, **2017**, *18*, 1466.

6. M. Yu. Stogniy, K. Yu. Suponitsky, A. O. Chizhov, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze. *J. Organomet. Chem*., **2018**, *865*, 138.

7. V. I. Bregadze, O. A. Dyachenko, O. N. Kazheva, A. V. Kravchenko, I. B. Sivaev, V. A. Starodub, *CrystEngComm.*, **2015**, *17*, 4754.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ СПИН-КРОССОВЕР НА ОСНОВЕ КАТИОННОГО КОМПЛЕКСА Mn(III) С ОСНОВАНИЕМ ШИФФА

А. В.Тиунова[1], А. В Казакова[3], Э. Б. Ягубский[2]

[1] *МГУ им. М. В. Ломоносова*
[2] *Институт проблем химической физики РАН*
kazakova@icp.ac.ru

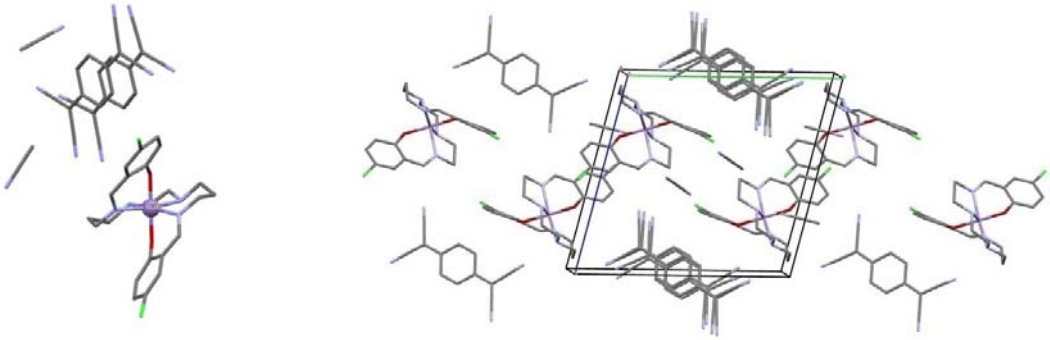
В ходе работы был синтезирован и идентифицирован комплекс типа СКО-электропроводник на основе марганца (III) с основаниями Шиффа (N_2O_4) и 7,7,8,8-тетрациано-1,4-хинодиметаном. Изучена кристаллическая структура, проводящие и магнитные свойства полученного соединения. Доказано наличие спинового перехода и определена его температура.

Ключевые слова: спин-кроссовер; полифункциональные соединения; электропроводность.

Одним из наиболее привлекательных направлений в химической науке является многофункциональность. Такие классы соединений привлекают внимание исследователей ввиду их потенциального применения в качестве химических переключателей, датчиков и устройств молекулярной памяти. В этой связи, бифункциональные системы, сформированные магнитной подрешеткой и переключаемой молекулярной компонентной, являются перспективными. Одним из лучших примеров молекулярной бистабильности являются спин-кроссоверы (СКО), которые особенно подходят как переключатели – в состоянии молекулярных компонентов.

Подавляющее большинство представленных на сегодняшний день комплексов СКО приходится в основном на долю координационных соединений (комплексов) железа (II), реже железа (III) [1], в меньшей степени, кобальта (II), и лишь в единичных случаях хрома (II) или марганца (III) [2]. В данной работе будут представлены синтез, исследование кристаллической структуры, магнитных и проводящие свойства соединения, содержащего проводящий и магнитный блоки. В качестве магнитной компоненты использовался комплекс на основе Mn^{+3} с основаниями Шиффа: [Mn(5-Cl-sal-N-1,5,8,12)]ClO_4 [3], а в качестве проводящей – π- акцептор электронов 7,7,8,8-тетрацианхинодиметан (TCNQ).

Бифункциональный комплексы [Mn(5-Cl-sal-N-1,5,8,12)]$TCNQ_{1.5}\cdot 2CH_3CN$ получен реакцией обмена горячих растворов 0,231 ммоль [Mn(5-Cl-sal-N-1,5,8,12)]ClO_4 соответственно и 0,481 ммоль LiTCNQ (0,0996 г.) и 0,489 ммоль TCNQ (0,0999 г.) в ацетонитриле. Изучена кристаллическая структура, магнитные и проводящие свойства полученной соли. Согласно данным рентгеноструктурного анализа комплекс кристаллизуется в виде сольвата с молекулами растворителя ацетонитрила в триклинной ячейке a =10.5194(6), b=14.8700(8), c=15.0226(9)Å, α=102.641(5)°, β=109.938(5)°, γ=95.581(5)°, пр. гр. P-1, Z=2. Ион Mn(III) имеет искаженно октаэдрическое окружение.



(**а**) (**б**)

Рис. 1. Общий вид комплекса (**а**) и проекция фрагмента кристаллической структуры на кристаллографическую плоскость *bc* (**б**).

Проводимость кристаллов в плоскости проводящих слоев при комнатной температуре составляет $1 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1}см^{-1}$. Комплекс демонстрируют полупроводниковый характер сопротивления.

Измерены температурные зависимости магнитного момента *M* поликристаллических образцов комплекса в интервале температур 2.0–300.0 К в постоянном магнитном поле напряженностью *H* = 0.1 Тл. Комплекс показывает спин-кроссовер переход с гистерезисом примерно при 120 К.

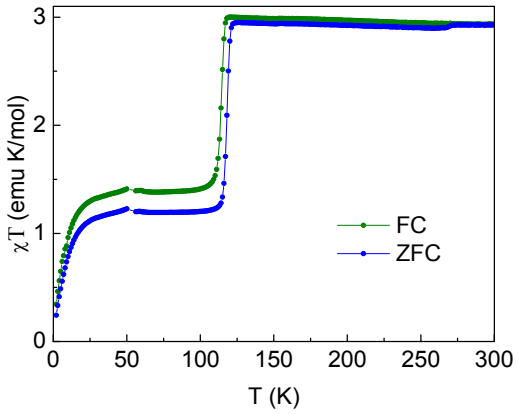


Рис. 2. Температурная зависимость χT для $[Mn(5\text{-Cl-sal-N-1,5,8,12})]TCNQ_{1.5} \cdot 2CH_3CN$.

Список литературы

1. C. Faulmann, K. Jacob, S. Dorbes, S. Lampert, I. Malfant, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 548-8559.

2. S. Wang, M. Ferbinteanu, C. Marinescu, A. Dobrinescu, Q. Ling, W. Huang, *Inorg. Chem.,* **2010**, *49*, 9839-9851.

3. A. Panja, N. Shaikh, S. Gupta, R. Butcher, P. Banerjee, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1540-1547.

ФЕРРОЦЕНИЛГИДРАЗОН 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-ФОРМИЛ-5-ГИДРОКСИПИРАЗОЛА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

Ю. О. Ткачева[1], Е. А. Распопова[1], С. И. Левченков[1,2], Я. С. Ширяева[1], А. Н. Морозов[1]

[1] *Южный федеральный университет*
[2] *Южный научный центр РАН*
E-mail: Ulianna-t@mail.ru

Синтезирован и исследован методами ИК и ЯМР спектроскопии продукт конденсации 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола с гидразидом ферроценкарбоновой кислоты. Данные спектроскопии и квантово-химических расчетов (DFT/B3LYP/6-311G(d)) позволяют предположить, что соединение существует в пиразолоново-гидразонной форме. С ацетатами Cu(II), Ni(II) и Zn(II) гидразон (H_2L) образует моноядерные комплексы состава $CuL{\cdot}H_2O$ (тетрагонально-планарное строение), $Ni(HL)_2$(октаэдрическое строение) и $Zn(HL)_2$(октаэдрическое строение).

Ключевые слова: гидразид ферроценмонокарбоновой кислоты; пиразолон; комплексообразование; таутомерия.

Открытие ферроцена – нового класса металлоорганических соединений привело к интенсивному развитию химии металлоценов и их производных, что стимулировало поиск практически важных свойств этих веществ, в том числе изучение их биологической активности [1]. Сегодня сложные ферроценсодержащие соединения находят разнообразное применение в биохимических, гистологических и многих других исследованиях. В особенности перспективны в этом отношении комплексы, содержащие помимо ферроценового фрагмента другие группировки. Биологическая активность присуща так же и гидразоновым производным ферроцена, что обусловлено их хелатирующей способностью, при этом, следует отметить, что введение ферроценового фрагмента зачастую способствует усилению биологической активности. В свою очередь, пиразолоны представляют собой группу органических соединений, широко изученных благодаря своим свойствам и применению, например, производные пиразолона обладают обезболивающими, жаропонижающими и противовоспалительными свойствами. В настоящее некоторые производные пиразолона применяются в ветеринарной области, в частности, бутадион является препаратом для лечения ревматоидного артрита. Пиразолоны также используются в качестве экстрагентов для выделения и разделения ионов металлов, в производстве азокрасителей, в координационной химии в качестве лигандов [2]. Обобщая все вышеизложеное, представляется интересным получение гидразонов, содержащих ферроценовый и пиразолоновый фрагменты, а также изучение их комплексообразующей способности.

Целью настоящего исследования является синтез и исследование новой потенциально двухосновной тридентатной лигандной системы – продукта конденсации 1-фенил-3-метил-4-формил-5-гидроксипиразола с гидразидом ферроценкарбоновой кислоты **1**.

Гидразон **1** изучен методами ИК и ЯМР спектроскопии. Соединение может существовать в виде трех основных таутомерных форм: пиразолоново-гидразонной **1а**, гидроксипиразольно-гидразонной **1б** и пиразолоново-α-оксиазинной **1в** (рис. 1). Данные ИК и ЯМР спектроскопии и результаты расчета полной энергии и геометрии в газовой фазе и в

этанольном растворе (DFT/B3LYP/6-311G(*d*)) позволяют предположить, что соединение **1** существует практически исключительно в форме **1а**.

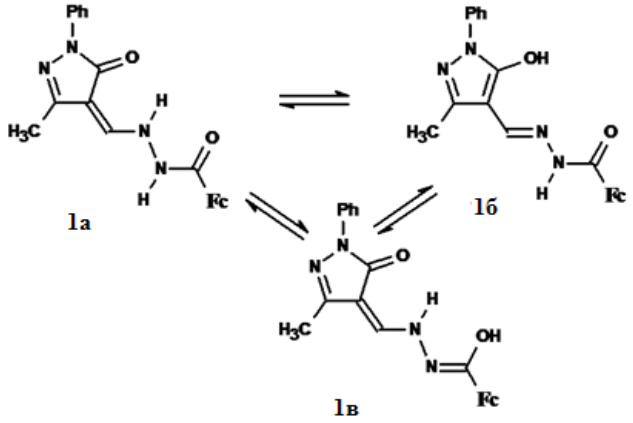


Рис. 1. Строение таутомерных форм гидразона **1**.

Соединение **1** было изучено методом электронной спектроскопии поглощения в этанольном растворе; изучена зависимость формы спектров от pH раствора. Наиболее выраженные изменения наблюдаются в щелочной среде (pH=10), что, вероятнее всего, связано с депротонированием атома азота гидразонового фрагмента.

Гидразон **1** вступает в реакции комплексообразования с ацетатами Cu(II), Ni(II) и Zn(II), **1**образуя моноядерные комплексы состава $CuL \cdot H_2O$ (**2**), $Ni(HL)_2$ (**3**) и $Zn(HL)_2$ (**4**) (рис. 2).

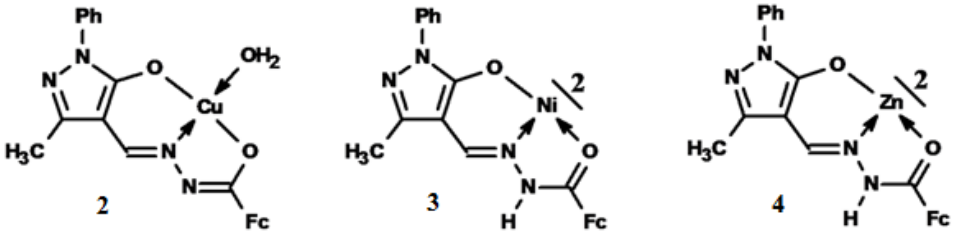


Рис. 2. Строение комплексов **2**, **3** и **4**.

Результаты ИК спектроскопии комплексов указывают на тридентатную координацию лиганда в дважды депротонированной форме с ионами Cu(II) и в монодепротонированной – с ионами Ni(II) и Zn(II). Особенностью спектра ^{1}H ЯМР цинкового комплекса **4** является то обстоятельство, что *орто*-протоны замещенного циклопентадиенильного кольца оказались неэквивалентны: в спектре имеются два синглета одинаковой интенсивности. При этом *мета*-протоны дают в спектре один синглетный сигнал. Нетривиальное расщепление сигналов протонов замещённого кольца наблюдалось ранее на примере кадмиевого комплекса ферроценоилгидразона 2-N-тозиламинобензальдегида, но там оказались неэквивалентны все четыре протона. Причина подобного расщепления неясна; исследования в этом направлении будут продолжены.

На основании спектральных и магнетохимических данных комплексу меди(II) приписано тетрагонально-планарное строение, а комплексам никеля(II) и цинка(II) – октаэдрическое.

Список литературы

1. E. O. Fischer, W. Z. Pfab, *Z. Naturforsch. B.*, **1952**, *7*, 377.

2. J. S. Casas, M. S. García-Tasende, A. Sánchez, J. Sordo, A. Touceda, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 1562.

РОДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕГИО- И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЙ РЕАКЦИИ СН-АКТИВАЦИИ

Е. А. Трифонова[1], Н. М. Анкудинов[1], А. А. Михайлов[1], Д. С. Перекалин[1]

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
trievgenia@gmail.com

Нами были разработаны новые легкодоступные родиевые комплексы с необычным циклопентадиенильным лигандом, собранным из трех молекул трет-бутилацетилена. Полученные комплексы катализируют сочетание ароматических гидроксамовых кислот с алкенами с высокой регио- и стереоселективностью, которую обеспечивают объемные заместители в лиганде.

Ключевые слова: СН-активация; родий; циклопентадиенильные лиганды; гомогенный катализ.

Реакции СН-активации ароматических соединений под действием комплексов родия являются удобным общим методом построения разнообразных гетероциклов в одну стадию из легкодоступных исходных веществ [1]. Однако, контроль регио- и стереоселективности образования продукта в подобных превращениях зачастую является сложной задачей, для решения которой требуется разработка новых катализаторов [2, 3].

Нами был разработан удобный метод получения циклопентадиенильных комплексов родия на основе [2+2+1]-циклотримеризации трет-бутил ацетилена в координационной сфере металла [4]. Полученные пространственно-затрудненные циклопентадиенил-галогенидные комплексы $[(C_5H_2{}^tBu_2CH_2{}^tBu)RhHal_2]_2$ с высокой региоселективностью катализируют образование 4-замещенных дигидроизохинолонов из производных арилгидроксамовых кислот и алкенов [5] (схема 1). Для сравнения, при использовании классического катализатора $[Cp^*RhCl_2]_2$ в данной реакции, как правило, получаются смеси 3- и 4-замещенных изомеров продуктов [6].

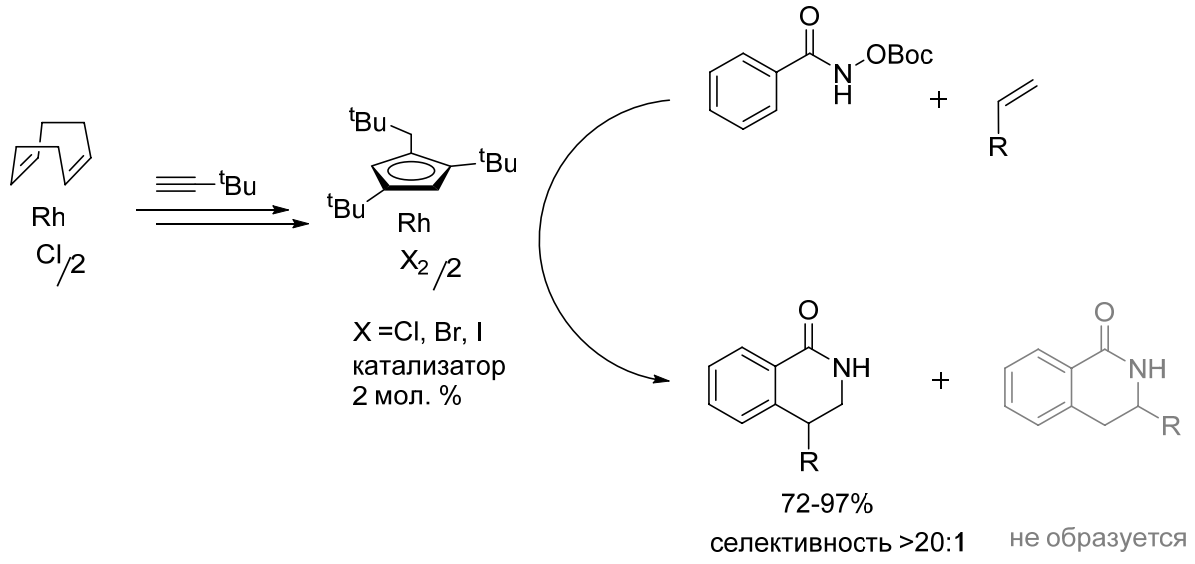


Схема 1

Нам удалось разделить рацемический катализатор на чистые энантиомеры $[(C_5H_2{}^tBu_2CH_2{}^tBu)RhI_2]_2$ с помощью кристаллизации его аддуктов с природным L-пролином (схема 2).

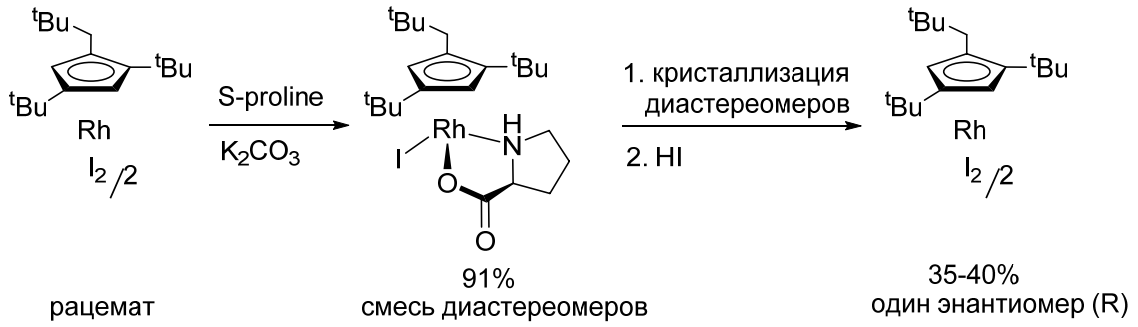


Схема 2

До нашей работы каталитические свойства планарно-хиральных комплексов не исследовались в реакциях CH-активации [7]. Мы показали, что полученный нами хиральный комплекс $[(C_5H_2{}^tBu_2CH_2{}^tBu)RhI_2]_2$ катализирует сочетание ароматических гидроксамовых кислот с интернальными алкенами с высокой энантиоселективностью, которую обеспечивают объемные заместители в лиганде.

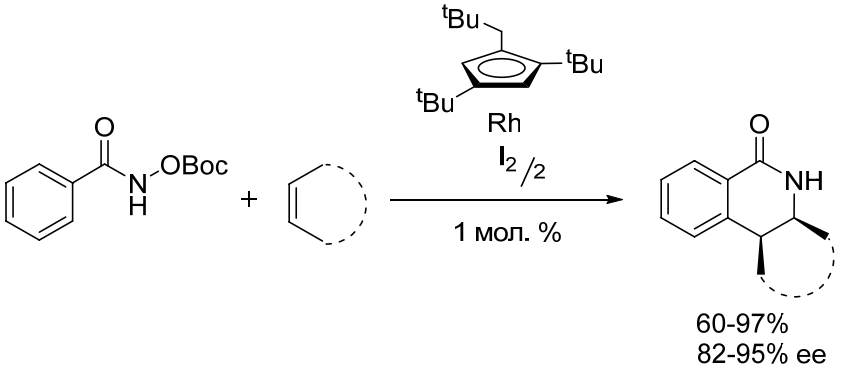


Схема 3

Выводы

Родий-катализируемая CH-активация ароматических соединений является общим методом синтеза разнообразных гетероциклов. Мы разработали новые катализаторы для этой реакции, позволяющие проводить ее с высокой регио- и стереоселективностью.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-20144).

Список литературы

1. G. Song, F. Wang, X. Li, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 3651.

2. T. Piou, T. Rovis, *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*, 170.

3. C. G. Newton, S.-G. Wang, C. C. Oliveira, N. Cramer, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 8908.

4. E. A. Trifonova, N. M. Ankudinov, A. A. Mikhaylov, D. A. Chusov, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin, *Angew. Chem.*, *Int. Ed.*, **2018**, *57*, 7714.

5. E. A. Trifonova, N. M. Ankudinov, M. V. Kozlov, M. Yu. Sharipov, Y. V. Nelyubina, D. S. Perekalin, *Chem. Eur. J.,* **2018**, 10.1002/chem.201804050.

6. N. Guimond, S. I. Gorelsky, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 6449.

7. C. G. Newton, S.-G.Wang, C. C. Oliveira, N. Cramer, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 8908.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТОРАЛКАНСУЛЬФОНИЛБРОМИДОВ

А. А. Тютюнов[1,2]

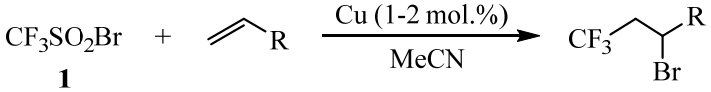
[1] *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*
[2] *ЗАО НПО ПиМ-Инвест*
E-mail: tuytuynov@rambler.ru

Разработаны методы синтеза различных фторалифатических сульфонилбромидов, в том числе содержащих функциональные группы. Показано, что они являются удобными фторалкилирующими агентами, гладко присоединяясь к ненасыщенным соединениям углеводородного ряда в условиях фотохимического и ион-радикального инициирования, а также могут использоваться в синтезе диперфторалкилдисульфидов, содержащих функциональные группы.

Ключевые слова: трифторметансульфонилбромид; трифторметилирование; фторалкансульфонилбромиды; диперфторалкилдисульфиды.

Ранее показано, что перфторалкансульфонилбромиды R_FSO_2Br могут использоваться для радикального перфторалкилирования ряда непредельных соединений [1–5]. Однако имеющиеся в литературе примеры применения их в синтезе фторсодержащих соединений носят фрагментарный характер [6–9]. Отсутствие в литературе достаточной информации о химических свойствах фторалкансульфонилбромидов побудило нас предпринять их систематическое изучение с целью выяснения синтетического потенциала соединений этого класса.

Изучено взаимодействие трифторметансульфонилбромида (**1**) с непредельными соединениями углеводородного ряда в условиях фотохимического, термического и ион-радикального инициирования [10].



R = OAc (70%), CH_2OAc (80%), CH_2CH_2OAc (80%), $CH_2NHC(O)CF_3$ (75%), CO_2Me (60%), CN (40%)
R = Ph, CHO образуются соответствующие сульфоны с выходами ~75%.

Схема 1

Показано, что данная реакция легко масштабируется и является удобным методом получения различных органических соединений содержащих CF_3-группу [10]:

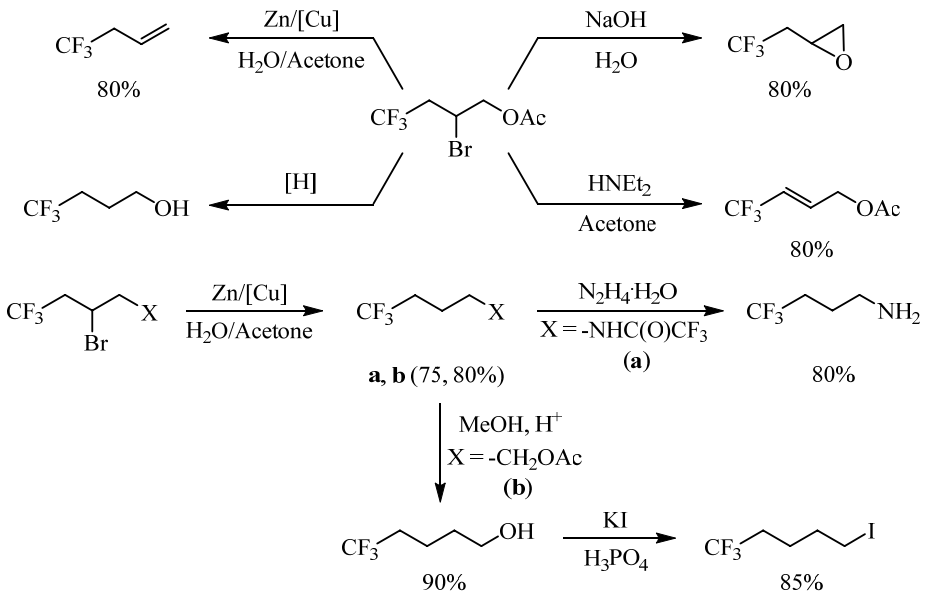


Схема 2

Установлено, что дифторметансульфонилбромид (**2a**) в реакциях с олефинами не образует продуктов присоединения с удовлетворительными выходами:

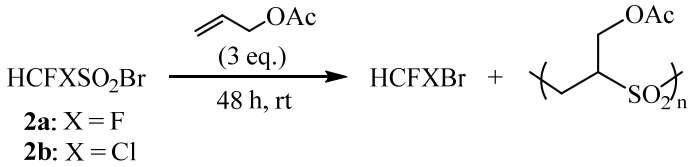
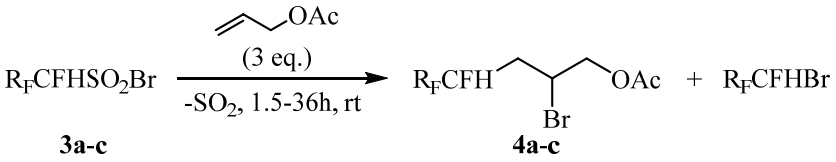


Схема 3

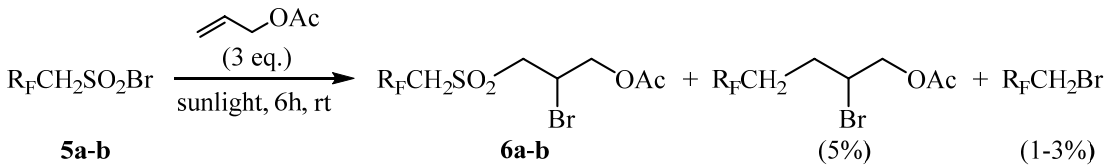
Высшие α-гидрофторалкансульфонилбромиды **3a-c** реагируют с донорными олефинами подобно их перфторированных аналогов:



4a: $R_F = CF_3$ (80%); **4b**: $R_F = C_2F_5$ (70%); **4c**: $R_F = H(CF_2)_4$ (60%)

Схема 4

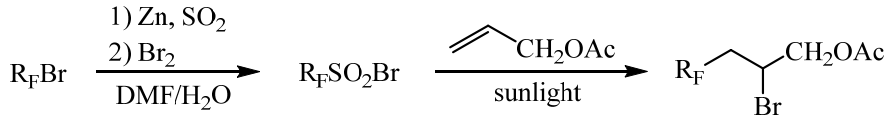
В тоже время присоединение α,α-дигидрофторалкансульфонилбромидов к олефинам осуществляется подобно нефторированным сульфонилбромидам с образованием сульфонов, что продемонстрировано на примере реакций сульфонилбромидов **5a-b** с аллилацетатом:



6a: $R_F = CF_3$ (84%); **6b**: $R_F = C_2F_5$ (82%)

Схема 5

Близкой к сульфонилбромиду **1** реакционной способностью обладают также функционализированные сульфонилбромиды **7a**–**g**, полученные реакцией первичных фторалифатических бромидов **8a**–**g** с Zn/SO_2 и последующим бромированием образующихся сульфинатов цинка. Сульфонилбромиды **7a**–**g** присоединяются к аллилацетату на солнечном свету, образуя аддукты **8a**–**g** с выходами 60–70% [11]:

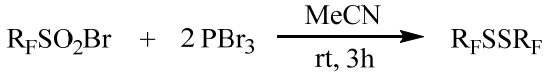


8a-g **7a-g** (40-60%) **9a-g** (60-70%)

R_F = -CF_2CO_2Et (**a**); -$CF_2CF_2OCH_3$ (**b**); -$CF_2CF_2OCF{=}CF_2$ (**c**);
-$CF_2CF_2OCF(CF_3)CO_2Me$ (**d**); -$CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CO_2Me$ (**e**);
-$CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_3$ (**f**); -$CF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$ (**g**)

Схема 6

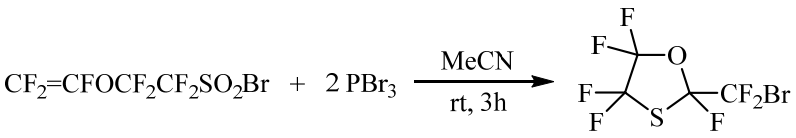
Показано, что фторалифатические сульфонилгалогениды под действием PBr_3 восстанавливаются с образованием соответствующих дисульфидов, в том числе содержащих различные функциональные группы [12]:



R_F = -CF_3 (87%); -$(CF_2)_4H$ (75%); -$CF_2CF_2OCH_3$ (65%);
-$CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF{=}CF_2$ (77%); -$CF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$ (70%);
-$CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CO_2Me$ (70%)

Схема 7

Винилоксисульфонилбромид **10** в ходе реакции с PBr_3 образует циклический оксатиолан **11**, который, вероятно, получается в результате внутримолекулярного присоединения промежуточно образующегося сульфенбромида к трифторвинилокси-группе:



10 **11** (70%)

Схема 8

В результате проделанных исследований установлено, что фторалифатические сульфонилбромиды являются стабильными соединениями и могут широко применятся в синтезе фторорганических соединений.

Список литературы

1. W.-Y. Huang, *J. Fluor. Chem.*, **1992**, *58*, 1.
2. W.-Y. Huang, J.-L. Chen, *Acta Chim. Sinica*, *Engl. Ed.*, **1986**, *4*, 381.
3. W.-Y. Huang, J.-L. Chen, *Acta Chim. Sinica*, *Engl. Ed.*, **1988**, *6*, 150.
4. Y.-F. Zhang, L. Lu, W.-Y. Huang, *Acta Chim. Sinica*, *Engl. Ed.*, **1989**, *7*, 376.
5. W.-Y. Huang, H.-Z. Zhang, *Chin. J. Chem.*, **1991**, *9*, 76.
6. C. Ni, M. Hu, J. Hu, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 765.
7. W.-Y. Huang, L. Lu, *Chin. J. Chem.*, **1992**, *10*, 268.

8. CN Patent № 1730127 B, **2010**.

9. X.-K. Jiang, G.-Z. Ji, J.R.-Y. Xie, *J. Fluor. Chem.*, **1996**, *79*, 133.

10. A. A. Tyutyunov, L. F. Ibragimova, N. D. Kagramanov, S. R. Sterlin, S. M. Igumnov, *Fluorine notes*, **2016**, *109*, 1.

11. A. A. Tyutyunov, L. F. Ibragimova, N. D. Kagramanov, N. I. Delyagina, V. F. Cherstkov, S. R. Sterlin, S. M. Igumnov, *Fluorine notes*, **2015**, *102*, 1.

12. A. A. Tyutyunov, L. F. Ibragimova, N. D. Kagramanov, S. R. Sterlin, S. M. Igumnov, *Fluorine notes*, **2018**, *117*, 1.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОЛИГОМЕРНЫХ БЕНЗОКСАЗИНОВ

В. В. Хмельницкий[1], А. А. Шимкин[2]

[1] *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*
[2] *Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов*
E-mail: vl_khm@mail.ru

Синтезированы различные олигомерные бензоксазины на основе бисфенола А и смеси аминов с различной функциональностью. Их строение подтверждено с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии и ГПХ. Определены такие характеристики как температура стеклования (ДМА), температура полимеризации (ДСК), время гелеобразования. Показана возможность регулирования молекулярной массы олигомерных бензоксазинов путем изменения соотношения аминов в смеси. Изучено влияние строения олигомерных бензоксазинов на их свойства.

Ключевые слова: бензоксазины; бензоксазиновые смолы; олигомерные бензоксазины; полимерные бензоксазины.

Бензоксазины представляют собой класс термореактивных смол, свойства которых выгодно сочетают характеристики эпоксидных и фенольных смол [1]. Их применение в качестве матриц ПКМ обеспечивает высокую прочность и жесткость, высокую термостойкость, пониженную горючесть, низкую диэлектрическую проницаемость, химическую и коррозионную стойкость, низкое влагопоглощение, пониженную объемную усадку. Широкие возможности молекулярного дизайна бензоксазинов позволяют проектировать будущую структуру на стадии выбора исходных соединений [2, 3]. Таким образом, бензоказины могут быть адаптированы ко многим приложениям за счет внушительного выбора исходных компонентов, при этом они могут быть синтезированы из доступного сырья. Процесс отверждения бензоксазинов происходит за счет реакции полимеризации с раскрытием цикла, которая инициируется температурой [4] в отсутствие отвердителей без выделения низкомолекулярных веществ [5].

Данная работа посвящена изучению олигомеров с бензоксазиновыми циклами в основной цепи. Целью работы является определение возможности направленного синтеза продуктов с заданными свойствами (молекулярной массой, вязкостью, температурой отверждения, теплостойкостью отвержденной матрицы). Схема синтеза показана на рисунке°1. Использование смесей моно- и дифункционального амина в различных соотношениях позволило получить серию олигомерных бензоксазинов с молекулярной массой M_w до 45000.

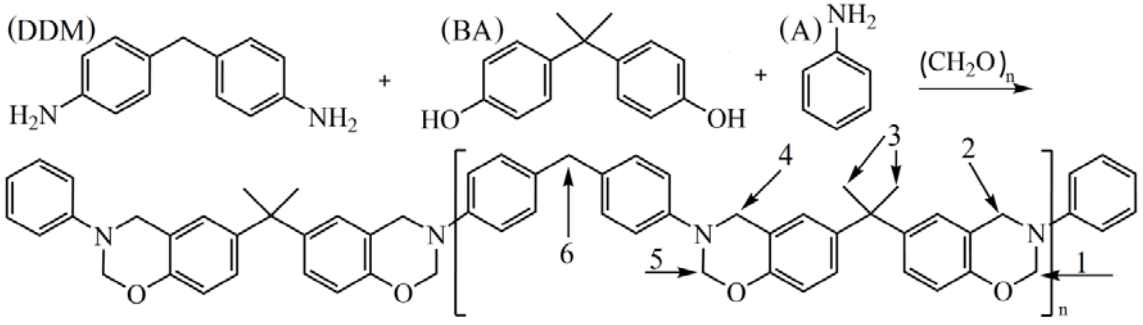


Рис. 1. Схема реакции получения олигомерных бензоксазинов.

Структура олигомеров с бензоксазиновыми фрагментами в основной цепи была исследована с помощью ^{1}H ЯМР-спектроскопии (рис. 2). Следует отметить, что анализу подвергались продукты реакции без дополнительной очистки, что позволило оценить селективность протекания реакции в целом. Анализ спектров ^{1}H ЯМР показал, что соотношение интенсивностей сигналов близко к теоретически рассчитанному. Это подтверждает возможность направленного регулирования химического строения конечного продукта. Кроме того, на спектрах отсутствуют сигналы при 4.10 м.д., соответствующие раскрытому оксазиновому кольцу, а также пики при 4.88 м.д., которые относятся к триазинам – полупродуктам, образующимся при взаимодействии аминов с параформальдегидом. Это позволяет говорить о высокой селективности реакции и верном выборе условий синтеза.

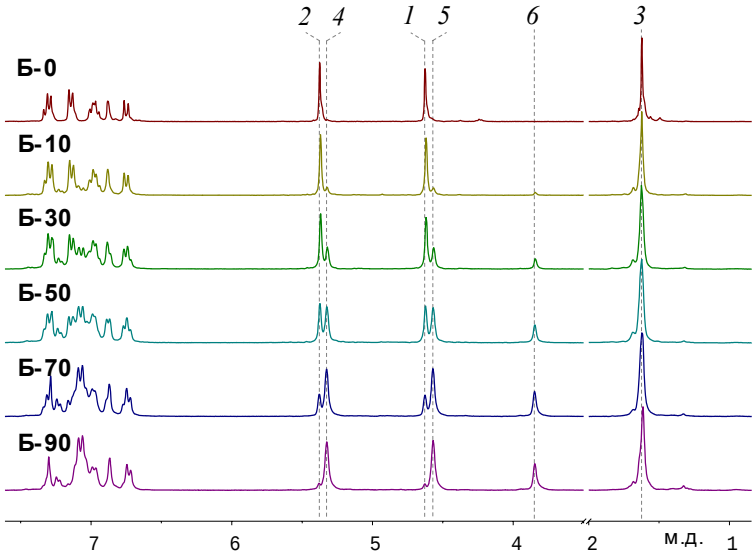


Рис. 2. Спектры ^{1}H ЯМР олигомерных бензоксазинов.

В докладе приводятся данные по зависимости свойств полученных олигомеров (температура стеклования, температура полимеризации, время гелеобразования) от их состава. Значения температуры стеклования для отвержденных олигомерных образцов достигала 215 °C данные ДМА. На температуру полимеризации введение диамина существенного влияния не оказывает, она составляет около 250 °C данные ДСК. При этом время гелеобразования, с увеличением количества диамина сокращалось до двух раз.

Список литературы

1. N. N.Ghosh, B. Kiskan, Y. Yagci, *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*, 1344.

2. H. Ishida, T. Agag, *Handbook of Benzoxazine Resins*, Amsterdam, Elsevier, **2011**, 669.

3. H. Ishida, P. Froimowicz, *Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology*, 1st ed., Amsterdam, Elsevier, **2017**, 1126.

4. C. Liu, D. Shen, R. M. Sebastián, J. Marquet, R. Schönfeld, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4616.

5. T. Takeichi, T. Kano, T. Agag, *Polymer*, **2005**, *46*, 12172.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ЛИГАНДОВ

С. С. Шаповалов

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
schss@yandex.ru

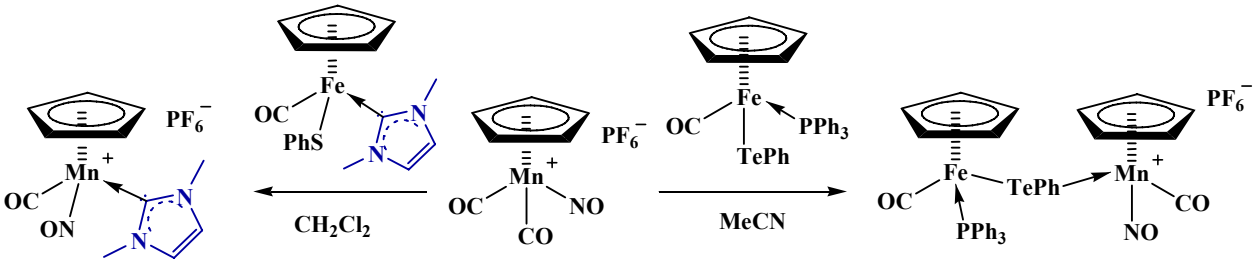
Для получения гетерометаллических соединений, содержащих в своем составе железо, никель и рутений в сочетании с другими переходными металлами наиболее перспективным подходом является использование комплексов переходных металлов и кластеров с тиолатными или трихлорстаннильными группами как лигандов по отношению к различным металлофрагментам. Для варьирования координационного окружения металла используется принцип изолобальности. Так фрагменты (η^5-C_5H_5)Fe(CO)(L) (L = CO, PPh_3, NHC-карбен), (η^5-C_5H_5)Ni(NHC) и (η^5-C_5H_5)Mn(CO)(NO) изолобальны друг другу и могут быть взаимозаменяемы. Однако реакционная способность металлофрагментов, содержащих координированный карбен, отличается от изолобальных фосфиновых аналогов.

Ключевые слова: N-гетероциклические карбены; гетерометаллические комплексы; халькогенидные комплексы; халькогенидные комплексы; карбонилы.

N-гетероциклические карбены (NHC) являются уникальными лигандами, которые стабилизируют комплексы переходных металлов в широком диапазоне степеней окисления. Так, для рения известны карбеновые комплексы от Re(0) [1] до Re(V) [2] и Re(VII) [3]. Для синтеза комплексов с NHC существует несколько подходов: 1) переметаллирование карбенсодержащих солей серебра или меди (I) 2) депротонирование солей диалкилимидазолия сильными основаниями (KO^tBu или $LiN(SiMe_3)_2$) и дальнейшее взаимодействие с комплексами переходных металлов.

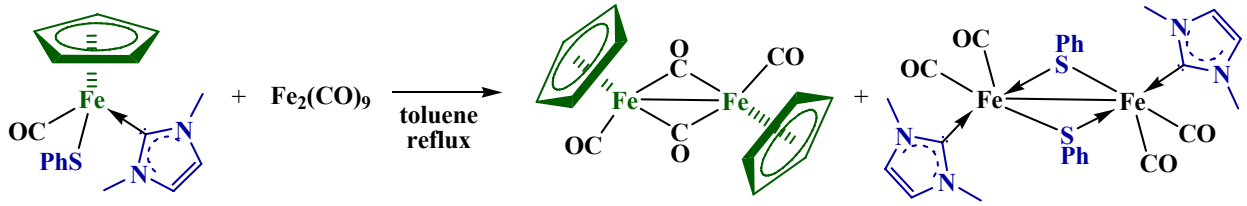
Эти методы проигрывают в простоте и удобстве реакциям координационных соединений с мезоионным соединением карбоксиимидазолом $C_2H_2(NCH_3)_2CCO_2$, который декарбоксилируется при нагревании с образованием карбенового комплекса. Таким способом можно замещать CO группы в карбонильных соединениях, превращать димерные комплексы с халькогенидными или галогенидными мостиками в мономеры с координированным карбеном, которые могут координироваться к другим металлофрагментам с образованием гетерометаллических соединений. Этот подход является новым в синтезе кластеров и полиядерных координационных веществ.

Впервые нами был обнаружен перенос карбенового лиганда от одного атома металла к другому в реакции карбенового комплекса железа (η^5-C_5H_5)Fe(CO)(NHC)SPh, полученного действием диметилимидазолийкарбоксилата на сульфидный димер [(η^5-C_5H_5)Fe(CO)SPh]$_2$, с нитрозильным комплексом марганца (η^5-C_5H_5)Mn(CO)$_2$(NO)$^+$PF$_6^-$. В результате этой реакции был выделен катионный комплекс марганца с координированным к нему карбеном:



В то время как в случае комплекса железа с трифенилфосфином образуется гетерометаллический комплекс, в котором атомы железа и марганца связаны через теллурофенильный мостик. Аналогичный перенос лигандов с образованием того же моноядерного продукта происходит в реакции с карбеновым комплексом никеля (II) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ni(NHC)S^nPr$, который был получен из сульфидного димера $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ni(NHC)S^nPr]_2$ действием диметилимидазолийкарбоксилата.

Переноса лигандов не происходит в реакциях $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Ni(NHC)S^nPr$ и его фосфинового аналога с аддуктом $W(CO)_5(THF)$. Карбеновый комплекс никеля образует биядерный продукт, так же как и фосфиновые комплексы железа и никеля, реакции которых были изучены ранее в нашей лаборатории. При этом и фосфин, и карбен остаются у того же атома металла. При взаимодействии карбенового комплекса железа с карбонилом железа наблюдается перенос как карбенового, так и сульфидного лигандов. Карбен и тиолатная группа от циклопентадиенильного атома железа переносятся к карбонильному. Продукт реакции представляет собой сокристаллизат двух симметричных димерных комплексов железа.



• Установлены закономерности образования и переноса лигандов (N-гетероциклических карбенов, тиолатных и $SnCl_3$-групп) в гетерометаллических комплексах.

• Использование различных вариантов данного подхода открывает возможности для полученияновых гетерометаллических комплексов переходных и платиновых металлов.

Список литературы

1. T.-C. Su, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem*., **2013**, 2362.

2. H. Braband, T. I. Zahn, U. Abram, *Inorg. Chem*., **2003**, *42*, 6160.

3. W. A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, F. E. Kühn, P. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *480*, C7.

МЕТОД РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В ИССЛЕДОВАНИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К. И. Шефер[1,2], Э. М. Мороз[1]

[1] *Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН*

[2] *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет*

E-mail: shefer@catalysis.ru

Описаны возможности применения рентгенографического метода радиального распределения электронной плотности, основанного на интегральном анализе кривой рассеяния рентгеновских лучей в широком интервале углов. В качестве примера использования приведены результаты изучения структурных особенностей наноразмерных гидроксооксидных соединений алюминия, широко применяемых в катализе.

Ключевые слова: локальная структура; фазовый состав; рентгенографические методы; катализаторы.

При исследовании различных материалов важным моментом является установление их фазового состава, особенностей структуры, поскольку эти характеристики определяют физико-химические свойства веществ. Традиционно для этого используются рентгеновские дифракционные методы. Эти методы позволяют получать информацию об усредненной атомной и реальной структуре веществ, анализируя положения, интенсивности, профили дифракционных пиков. При изучении рентгеноаморфных или наноразмырных объектов применение таких методов затруднено, поскольку на дифракционной картине фиксируются уширенные дифракционные пики, зачастую неотличимые от фона. В этом случае структурную информацию можно получить из полного профиля дифракционной картины. Существует два метода, которые используются для изучения локальной структуры таких систем: EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) и рентгеновский метод радиального распределения электронной плотности (РРЭП). В методе EXAFS исследуется дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения атомов. Метод РРЭП основан на зависимости между интенсивностью когерентного рентгеновского рассеяния при дифракции и функцией радиального распределения атомной (электронной) плотности. В обоих методах не требуется предположения о структуре, поэтому их можно применять не только для кристаллических, но и для наноразмерных и аморфных систем. Физические основы этих методов разные, но с примерно одинаковой погрешностью они дают одну и ту же информацию о структуре: величину межатомных расстояний и значения координационных чисел атомов.

В работе [1] проведена сравнительная характеристика обоих методов. К преимуществам метода РРЭП относятся: 1) в отличие от метода EXAFS, информацию о межатомных расстояниях и координационных числах получают в абсолютных значениях; 2) используют данные нескольких координационных сфер; 3) имеется возможность оценивать размер кристаллитов и определять фазовый состав при размере областей когерентного рассеяния менее 3 нм; 4) с использованием модельных кривых определяют дефекты в структуре и ее фрагментах; 5) на основе данных РРЭП можно рассматривать структурные аспекты формирования наночастиц на носителе.

Недостатком метода РРЭП, по сравнению с методом EXAFS, является отсутствие селективности и меньшая чувствительность, что ограничивает его применения. Повысить

селективность и чувствительность метода РРЭП можно, применив синхротронное излучение с использованием эффекта аномального рассеяния рентгеновских лучей (метод Diffraction Anomalous Fine Structure, DAFS) [2]. Для обоих методов возможно проведение эксперимента in situ. Для получения полной информации целесообразно применять одновременно оба метода. Так, в работе [3] продемонстрировано успешное применение этих методов.

Метод РРЭП известен в англоязычной литературе как метод PDF (pair distribution function). Он широко используется для исследования наноразмерных материалов разного химического состава, твердых аморфных материалов, жидкостей, стекол, нанесенных катализаторов и т.п. [4, 5]. В России метод не получил особого развития, чаще для исследования высокодисперсных материалов используется метод EXAFS.

На протяжении многих лет структурный метод РРЭП успешно используется и развивается в лаборатории структурных методов исследования Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Создано оригинальное программное обеспечение для расчета, моделирования и обработки кривых РРЭП. Дифракционные картины для построения экспериментальных кривых РРЭП получают на дифрактометре высокого разрешения в Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового Излучения (Институт ядерной физики СО РАН) в широком интервале углов с использованием короткой длины волны.

При исследовании применяют сравнение экспериментальных кривых РРЭП с модельными, построенными с использованием известных структурных данных из картотек, рассчитав для каждой предполагаемой модельной структуры межатомные расстояния и координационные числа. Кроме общей кривой РРЭП, можно рассчитать ее «парциальные» компоненты, соответствующие расстояниям между атомами определенного типа, или же между определенными фрагментами структуры.

Так, в работе [6] показан пример исследования современными рентгенографическими методами, включая метод РРЭП, образцов углеродных материалов, синтезированных разными способами. Использование комплекса рентгенографических методов дает исчерпывающую информацию о фазовом составе, структурных и субструктурных характеристиках материалов. Для активных углей и нового углеродного материала сибунита были определены: степень кристалличности, содержание ароматического углерода, степень трехмерного упорядочения, размеры областей когерентного рассеяния ароматических слоев, толщина стопки графитоподобных слоев. Там же рассмотрены структурные и субструктурные характеристики наноразмерного алмаза: размеры областей когерентного рассеяния, наиболее вероятный размер, распределение частиц по размерам, микронапряжения, межатомные расстояния и координационные числа.

В качестве приложения метода в данной работе приведено исследование структуры алюмооксидных систем, имеющих широкое применение в катализе и использующихся преимущественно в наноразмерном виде. Гидроксиды алюмния существуют в виде разных фаз (псевдобемит, бемит, байерит, гиббсит, аморфный), различаются химическим составом, количеством молекул воды и кристаллической структурой, поэтому термическое разложение каждого в оксид, как и сам оксид, имеет свои особенности. Для всех известных форм оксидов алюминия и основных фаз гидроксидов, прежде всего, были получены общие и парциальные модельные кривые РРЭП. Они могут быть использованы при исследовании любых систем, содержащих эти соединения.

Метод РРЭП был использован для исследования гидроксооксида ЦТА-продукта, получаемого импульсным термическим разложением гиббсита $Al(OH)_3$ при его центробежной термоактивации (ЦТА). Этот метод синтеза разработан в Институте катализа им. Г.К. Борескова. Дифракционная картина ЦТА-продукта соответствует рентгеноаморфному материалу, на ней присутствует один пик, относящийся к гидроксооксидной форме χ-Al_2O_3. На кривых РРЭП обнаружены не только координационные пики, принадлежащие χ-Al_2O_3, но и пики высокодисперсной фазы байерита. Такой состав исходного продукта ЦТА объясняет тот факт, что при регидратации ЦТА-продукта в мягких условиях формируется окристаллизованная фаза байерита.

Бемит (AlOOH) является предшественником одного из наиболее используемых оксидов алюминия гамма-оксида алюминия. Разные бемиты отличаются методами их синтеза и физико-химическими свойствами. Это, в свою очередь, определяет характеристики полученных из них оксидов, такие, как площадь поверхности, пористая структура, структура поверхности. Псевдобемит может содержать до двух молекул воды в структуре. Его дифракционная картина имеет большое число особенностей: уширенные пики, перераспределение их интенсивности и сдвиг первого максимума в сторону меньших углов. Сдвиг первого дифракционного пика в сторону меньших углов часто объясняется увеличением межслоевого расстояния вследствие встраивания дополнительных молекул воды между слоями бемита. Мы показали ошибочность этого утверждения, исследовав структуры различных псевдобемитов. Изучена структура нескольких образцов псевдобемита с различным содержанием воды и различной площадью поверхности, полученных разными способами. Было предложено две модели для описания структуры псевдобемита в сравнении со структурой бемита. При размещении дополнительных молекул воды в первой модели предполагалось, что элементарная ячейка растягивается равномерно. Во второй модели предполагалось увеличение только межслоевых расстояний, а внутрислоевые расстояния оставались неизменными. Сравнение экспериментальных и рассчитанных для разных моделей кривых РРЭП показало, что обе предложенные модели не описывают структуру псевдобемита. При увеличении количества молекут воды происходят изменения в самой структуре бемитного слоя, обусловленные образованием новых связей между молекулами воды и ионами слоя. Установлено, что полученный золь-гель методом наноразмерный псевдобемит состоит из частиц в виде пластинок толщиной в одну элементарную ячейку в кристаллографическом направлении b, характеризующем высоту ячейки. Такая структура псевдобемита проявляется в исчезновении первого максимума на дифракционной картине. Совпадение информации о структуре этого гидроксида, полученной из анализа кривой РРЭП (рис. 1), дифракционной картины и электронной микроскопии, подтверждает корректность расчета модельных дифракционных картин, модельных кривых и проведения эксперимента в методе РРЭП.

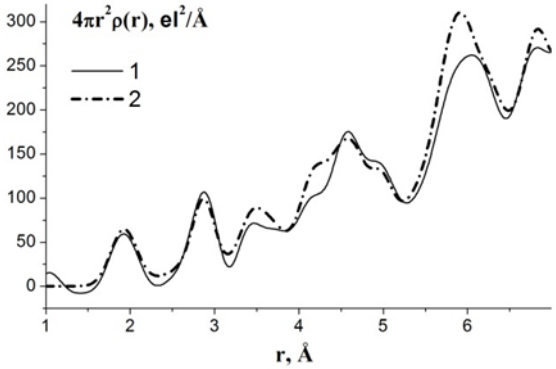


Рис. 1. Экспериментальная кривая PDF псевдобемита, полученного золь-гель методом (1) и модельная кривая для одного слоя кристаллического бемита (2).

Метод РРЭП использовался при рассмотрении ближнего порядка различных гамма-оксидов алюминия. Как правило, структура переходных форм оксида алюминия описывается структурным типом шпинели, имеющим дефекты – некоторое количество ОН-групп и вакансии в катионной подрешетке. Нами показано, что оксиды алюминия, полученные из гидроксидов с размером частиц менее 5 нм, синтезированных золь-гель методом и методом осаждения, характеризуются наличием вакансий преимущественно в октаэдрических позициях катионной подрешетки шпинельной структуры. В оксидах алюминия, полученных из гидроксидов с размерами частиц 5–10 нм (промышленного и из продукта ЦТА) преобладают вакансии в тетраэдрических позициях. Эти данные могут быть использованы для изучения низкотемпературных оксидов алюминия, модифицированных путем введения ионов в катионную и анионную подрешетки.

Таким образом, использование метода РРЭП даёт исчерпывающую информацию, как при изучении фазового состава, так и при изучении локальной структуры наноматериалов. Применение комплекса взаимодополняющих дифракционных методов, включая метод РРЭП, для исследования структуры наноматериалов позволяет обнаружить важные структурные особенности этих материалов, которые определяют их функциональные свойства.

Список литературы

1. Э. М. Мороз, *Химия в интересах устойчивого развития,* **2015**, *24*, 1.

2. H. Stragier, J. O. Cross, J. J. Rehr, L. B. Sorensen, C. E. Bouldin, J. C. Woicik, *Phys. Rev. Lett.*, **1992,** *69*, 3064.

3. Э. М. Мороз, В. В. Кривенцов, Д. И. Кочубей, *Журн. структ. химии*, **2010**, *50*, 1082.

4. T. Egami, *Local Structure from Diffraction*, New York, Plenum, **1998**.

5. T. Egami, S. J. L. Billinge, *Structural Analysis of Complex Materials*, Oxford, Pergamon, **2003**.

6. Э. М. Мороз, *Журн. структ. химии*, **2017**, *58,* 1560.

О МЕХАНИЗМЕ ФОТООКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВТОРИЧНУЮ N-H-СВЯЗЬ: ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ С ОБРАЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ОКСИМОВ

Е. М. Чайникова, С. Л. Хурсан, А. Р. Юсупова, А. Н. Лобов,
М. Ф. Абдуллин, Р. Л. Сафиуллин

Уфимский институт химии РАН
E-mail: alfia_yusupova@mail.ru

Внутримолекулярные превращения ароматических нитрозооксидов, содержащих вторичную N-H-связь в пара-положении, приводят к образованию гетероциклических оксимов, наряду с соответствующими нитрозо и нитросоединениями.

Ключевые слова: фотоокисление ароматических азидов; ароматические нитрозооксиды; механизм реакции; нитрилоксиды; гетероциклические оксимы.

Введение

Триплетные нитрены, образующиеся при распаде ароматических азидов, в присутствии молекулярного кислорода дают нитрозооксиды, лабильные частицы, способные трансформироваться с раскрытием ароматического кольца и образованием нитрилоксидов [1]. Эту нетривиальную реакцию претерпевает *цис*-форма нитрозооксидов. *Транс*-форма либо изомеризуется в *цис*-форму, либо расходуется в бимолекулярных реакциях, продуктами которых являются соответствующие нитрозо- и нитросоединения (схема 1). Если строение исходного азида таково, что образовавшийся нитрилоксид содержит реакционный центр, подходящий для дальнейших внутримолекулярных реакций CNO группы, то конечным продуктом цепочки превращений является гетероциклическое соединение или циклопентадиен с оксимным заместителем [2]. На соотношение выходов продуктов моно- и бимолекулярной реакции влияют экспериментальные условия (полярность среды, температура, концентрация исходного азида и/или интенсивность облучения) [2].

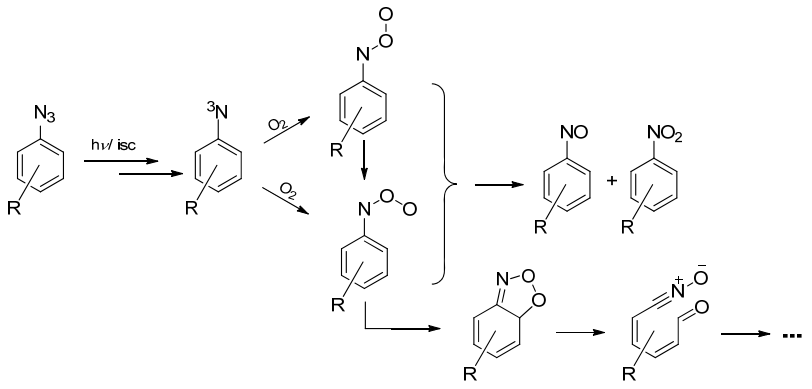


Схема 1

Характерной реакцией нитрилоксидов является присоединение к различным N-нуклеофилам, таким как первичные или вторичные амины, амиды, N-гетероциклы и т.д., содержащим N-H связь. В результате образуются амидоксимы [3, 4] (схема 2).

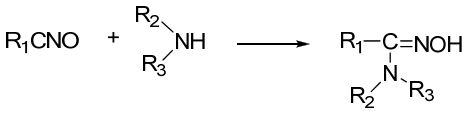


Схема 2

Примеры протекания подобной реакции при внутримолекулярном присоединении нитрилоксидной группы к нуклеофильному центру в литературе отсутствуют. В настоящей работе изучен механизм фотолиза ароматических азидов, содержащих в *пара*-положении заместитель с N-H связью (4-азидоацетанилид (**1a**), 5-азидо-1*H*-индазол (**2a**) и 5-азидо-2-метил-1*H*-индол (**3a**)), в насыщенном кислородом ацетонитриле (рис. 1).

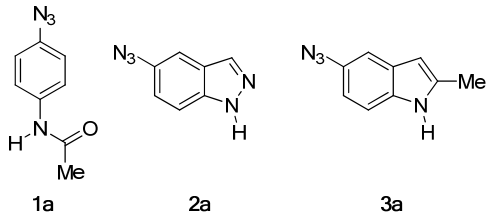


Рис.1. Исследуемые азиды.

Результаты работы и их обсуждение

Показано, что при фотоокислении азида **1a** образуются оксим **1c** в виде двух изомеров, а также 4-нитрозо- (**1d**) и 4-нитроацетанилид (**1e**) (схема 3).

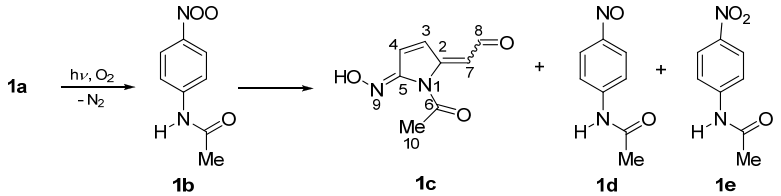


Схема 3

Для выяснения механизма образования оксима **1c** проведено теоретическое моделирование возможных трансформаций нитрозооксида **1b** в приближении M06L/6-311+G(d,p) + IEFPCM (растворитель – MeCN) [5] (схема 4). *Транс*-изомер **1b** либо изомеризуется в *cis*-форму, либо вовлекается в рекомбинационный процесс, давая **1d** и **1e**. *Цис*-изомер **1b** претерпевает внутримолекулярную циклизацию с образованием нитрилоксида **1f_1**, переходящего далее в предреакционное плоское состояние **1f_3**. При этом в нитрилоксиде формируется внутримолекулярный ONC···H-N контакт, препятствующий образованию ONC···N связи (схема 4).

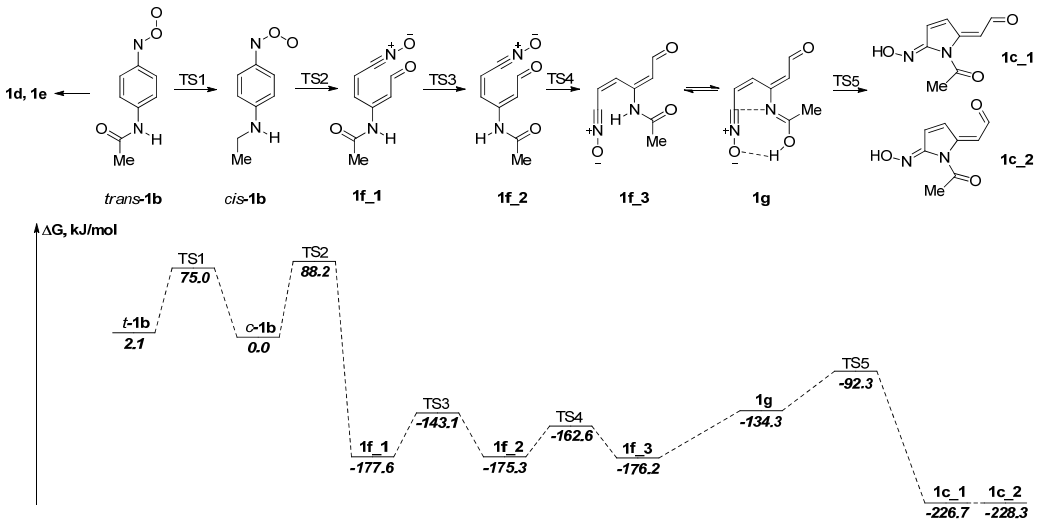


Схема 4

Показано, что наиболее вероятным механизмом внутримолекулярного присоединения нитрилоксидной группы к атому азота является амид-оксииминная таутомеризация в структуру **1g** и последующая циклизация, в переходном состоянии которой синхронное образование C-N и O-H связей завершает процесс образования оксима **1c** (схема 4).

При фотоокислении азида **2a** образуются оксим **2c** в виде *цис*- и *транс*-изомера, а также 5-нитрозо- (**2d**) и 5-нитроиндазол (2**e**) (схема 5).

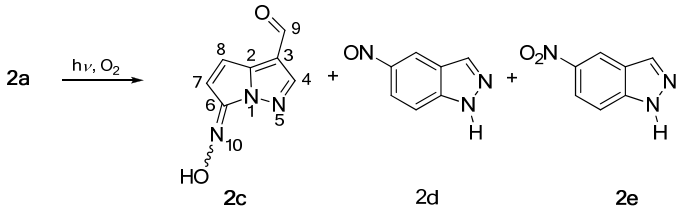


Схема 5

Более сложная картина наблюдается при фотоокислении азида **3a**. Были выделены и идентифицированы методами ЯМР, APCI, MALDI оксим **3c** в виде *цис*- и *транс*-изомера и оксадиазол **3h** также в виде *цис*- и *транс*-изомера (схема 6). Эти продукты образуются из нитрилоксида (**3f**). Внутримолекулярное присоединение нитрилоксидной группы к атому азота приводит к образованию оксима **3c**. Оксадиазол **3h** образуется в результате [3+2]-циклоприсоединения нитрилоксида **3f** к молекуле ацетонитрила. В небольшом количестве, был выделен еще один продукт с молекулярной массой 160, что равно молекулярной массе нитрилоксида **3f** за вычетом массы атома кислорода: 176–16 = 160. Мы предположили, что этим продуктом является соединение со структурой **3i**, который может образоваться из нитрилоксида **3c** при фотохимическом воздействии (схема 6).

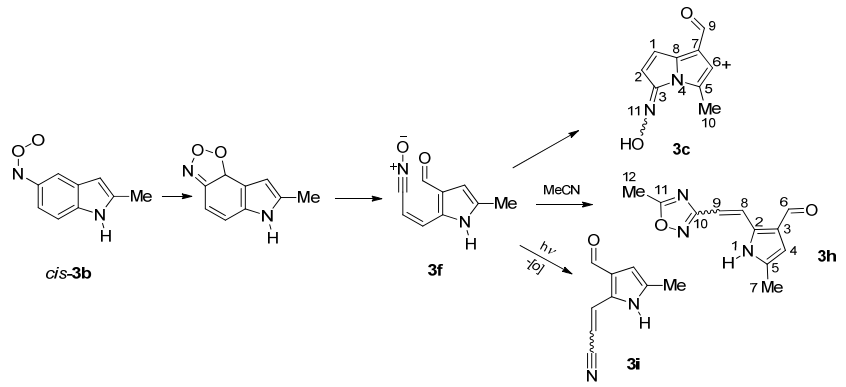


Схема 6

Для выяснения причин существенного различия продуктов фотооксиления азидов **2a** и **3a** при их близком строении было использовано DFT-моделирование химических реакций с участием соответствующих нитрозооксидов **2b** и **3b** (схема 7). Образовавшиеся нитрилоксиды **2f_1** (**3f_1**) с близкими относительными энергиями претерпевают конформационный поворот в плоское состояние **2f_3** (**3f_3**). Рассчитано, что [3+2]-циклоприсоединение обоих нитрилоксидов к растворителю (MeCN) протекает с достаточно низкой активационной энергией ($\Delta G^{\neq}$(TS3) ~90 кДж/моль), что дает теоретическое обоснование возможности протекания данной реакции (схема 7). На эксперименте при фотоокислении азида **3a** мы наблюдаем образование нитрилоксида **3f**, его медленное превращение в оксим **3c** при комнатной температуре, а также образование аддукта с ацетонитрилом **3h** при повышенной температуре. При фотоокислении азида **2a** промежуточное образование нитрилоксида **2f** не наблюдается, сразу образуется оксим **2c** как при комнатной, так и при повышенной температуре, реакция нитрилоксида с растворителем не протекает. В чем состоит причина этих различий?

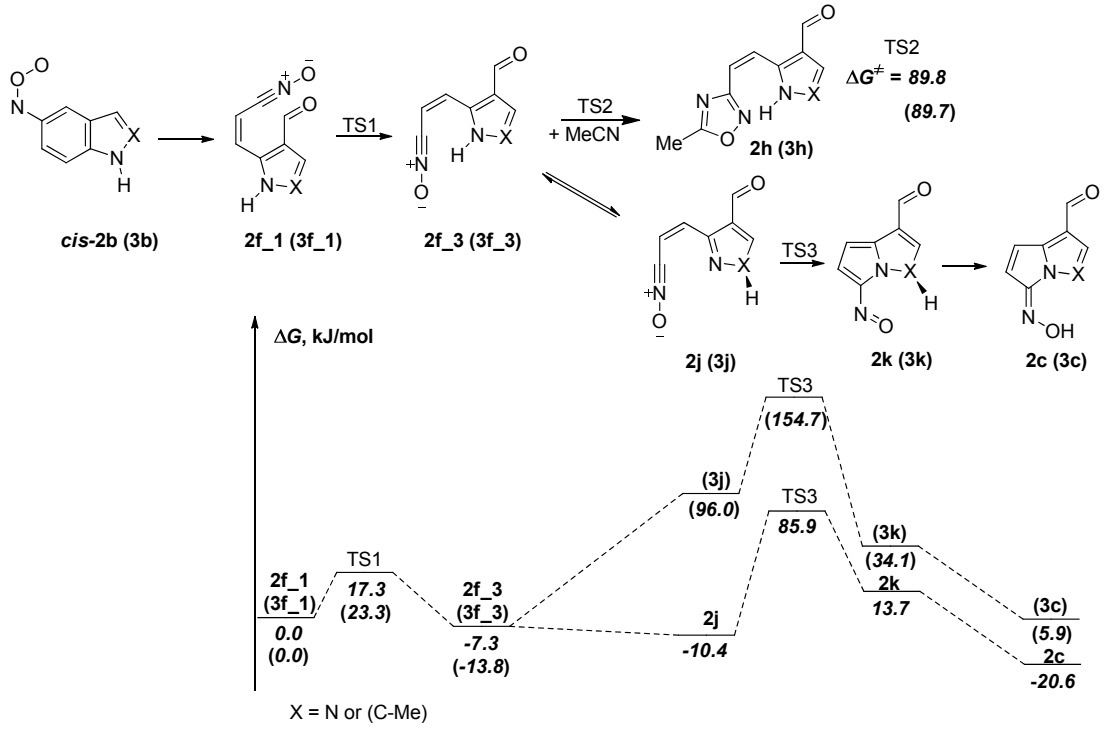


Схема 7

Ответ заключается в кардинальном различии в скорости таутомерных превращений индазольного и индольного циклов. Как показано на схеме 7, исключительная легкость **2f_3** $\rightarrow$ **2j** таутомеризации индазола создает предпосылки для эффективной трансформации **2j** в оксим **2c**. При сравнимых величинах активационной энергии Гиббса для превращений **2j** $\rightarrow$ **2c** и **3j** $\rightarrow$ **3c** доля реакционноспособного таутомера **3j** низка по сравнению с **2j**, что объясняет наблюдаемое экспериментально снижение реакционной способности индольного нитрилоксида **3f** во внутримолекулярной циклизации и вовлечение его в реакцию с растворителем, особенно, при повышенных температурах. Наоборот, при пониженных температурах нитрилоксид **3j** должен преимущественно изомеризоваться в оксим **3c**, что и наблюдается в эксперименте. В случае индазольного нитрилоксида **2f** образование [3+2]-циклоаддукта теоретически возможно, но этот процесс проигрывает конкуренцию внутримолекулярной трансформации **2f** $\rightarrow$ **2j** $\rightarrow$ **2c** ввиду легкости таутомерного превращения. Следует также отметить, что отсутствие продукта [3+2]-циклоприсоединения нитрилоксида **1f** (схема 4) к растворителю объясняется большой величиной активационной энергии, $\Delta G^{\neq}$ = 93.0 кДж/моль.

Выводы

Таким образом, было показано, что продуктами фотоокисления ароматических азидов, содержащих в *пара*-положении вторичную N–H связь, наряду с соответствующими нитрозо- и нитросоединениями, являются гетероциклические оксимы. Их образование обусловлено цепочкой внутримолекулярных трансформаций промежуточных частиц данной реакции – нитрозооксидов. *цис*-Форма этих частиц превращается в нитрилоксид, внутримолекулярная циклизация которого по атому азота дает конечный продукт реакции.

Список литературы

1. E. M. Chainikova, S. L. Khursan, R. L. Safiullin, in: *The Chemistry of Peroxides*, J. F. Liebman, A. Greer, Eds., John Wiley & Sons, Chichester, UK, **2014**, *3*, 357.

2. E. Chainikova, S. L. Khursan, A. Lobov, A. Erastov, L. Khalilov, E. Mescheryakova, R. Safiullin, *Tetrahedron Lett*., **2015**, *56*, 4661.

3. T. Bandiera, F. M. Albini, E. Albini, *J. Heterocycl. Chem.*, **1987**, *24*, 1597.

4. K. W. J. Baker, K.S. Horner, S. A. Moggach, R. M. Paton, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 8913.

5. A. R. Yusupova, R. L. Safiullin, S. L. Khursan, *J. Phys. Chem. A*, **2016**, *120*, 5693.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕМЕНТНОГО (БЕЛОГО) ФОСФОРА И КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ – ПУТЬ К НОВЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ, МАТЕРИАЛАМ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

Д. Г. Яхваров[1,2], О. Г. Синяшин[1]

[1] *Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН*
[2] *Казанский федеральный университет*
E-mail: yakhvar@iopc.ru

На основе элементного (белого) фосфора и комплексов переходных металлов VIII группы разработаны новые методы селективного генерирования и стабилизации высокореакционноспособных фосфорсодержащих и металлоорганических интермедиатов, которые были использованы для получения новых катализаторов, магнитоактивных материалов и фосфорорганических лигандов. Установлены основные интермедиаты процесса трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере переходных металлов и разработаны методы активации и функционализации образующихся инертных полифосфорных лигандов. Экспериментально доказано существование нового соединения фосфора – фосфиноксида H_3PO, который был селективно сгенерирован в растворе при использовании электрохимических методов, стабилизирован в координационной сфере водорастворимых комплексов рутения и использован для получения новых фосфорорганических лигандов и соединений, обладающих биологической активностью.

Ключевые слова: элементный (белый) фосфор; комплексы переходных металлов; фосфиноксид H_3PO; электрохимия; катализ.

Развитие современной химической науки протекает в нескольких приоритетных направлениях, одним из которых является создание новых типов функциональных материалов, включая наноматериалы с заранее заданными свойствами, металлоорганические координационные полимеры, катализаторы, биологически активные препараты и другие. В этом контексте, в последние годы большой интерес ученых вызывают исследования, направленные на разработку экологически безопасных процессов получения новых типов фосфорорганических соединений (ФОС), обладающих практически полезными свойствами.

Белый фосфор P_4 – один из основных исходных реагентов для синтеза ФОС. К известным методам синтеза ФОС из P_4, протекающим в условиях «бесхлорного» синтеза, относятся процессы превращения элементного (белого) фосфора в P–H производные, а именно в фосфорноватистую кислоту H_3PO_2 и фосфин PH_3, с их последующим взаимодействием с органическими субстратами, а также процессы металлокомплексной активации и трансформации молекулы P_4. Однако фосфорноватистая кислота и фосфин обладают рядом недостатков при использовании в промышленных процессах. Так, реакционная способность фосфорноватистой кислоты H_3PO_2 по отношению к органическим субстратам ограничена, а фосфин PH_3 представляет собой высокотоксичное газообразное вещество, требующее достаточно жёстких условий для проведения реакций с органическими субстратами.

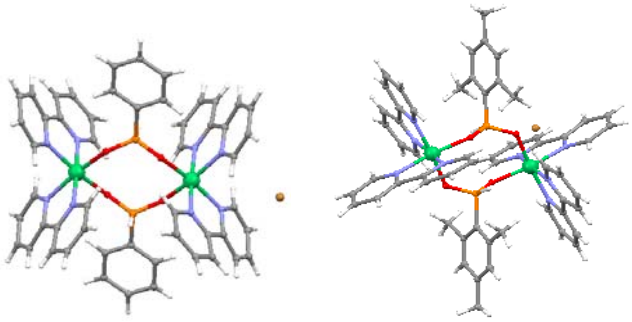
Целью настоящей работы явилась разработка новых методов получения металлоорганических и фосфорорганических соединений, обладающих практически полезными свойствами, при использовании методов металлокомплексного катализа и электрохимии. Для этого были детально исследованы процессы образования и разрыва

химических связей при атомах фосфора и углерода, протекающих в электрохимических условиях в присутствии металлокомплексных катализаторов. Была установлена природа и свойства интермедиатов данных процессов, а именно металлоорганических сигма-комплексов, высокореакционноспособных фосфорсодержащих соединений и комплексов переходных металлов, содержащих трансформированную молекулу белого фосфора в координационной сфере [1–3].

В ходе проведенных исследований разработан новый способ электрохимического синтеза стабильных никельорганических σ-комплексов типа [NiBr(Ar)(bpy)], где Ar = *орто*-замещённый ароматический бромид (2,4,6-триметилфенил, 2,4,6-триизопропилфенил, 2,6-диметилфенил); bpy = 2,2'-бипиридил, – ключевых интермедиатов процесса дегалогенирования органических галогенидов под действием комплексов никеля с 2,2'-бипиридилом в электрохимических условиях [4–6]. Разработанный электрохимический способ получения никельорганических σ-комплексов полностью соответствует принципам «зеленой» химии. Основными расходными реагентами электрохимического синтеза, протекающего в неразделенной электрохимической ячейке, снабженной растворимым никелевым анодом, являются 2,2'-бипиридил и ароматический бромид, а образование никельорганических σ-комплексов в реакционной среде осуществляется по реакции окислительного присоединения высокореакционноспособных комплексов никеля(0) к ароматическим бромидам. Растворимый никелевый анод является ресурсом ионов никеля в растворе.

Исследование реакционной способности никельорганических сигма-комплексов по отношению к молекуле белого фосфора позволило заключить, что сами никельорганические сигма-комплексы являются инертными по отношению к молекуле P_4. Было найдено, что взаимодействие протекает только при электрохимической активации молекулы никельорганического σ-комплекса, реализуемой в результате одноэлектронного электрохимического восстановления [1–3]. В результате такого взаимодействия происходит образование активной формы комплекса за счет реакции элиминирования бромид-аниона, инициируя координацию молекулы P_4 по никелевому центру, и последующее восстановительное элиминирование с образованием связи P–C. Таким образом были получены арилфосфонистые и арилфосфиновые кислоты, что подтверждает схему образования соединений с P–C связями в электрохимических условиях по реакции никельорганических σ-комплексов с белым фосфором. Установлено, что образующиеся соединения способны дезактивировать активную форму никельорганического катализатора за счет образования нерастворимых в органических растворителях биметаллических комплексов никеля **1** и **2** (рис. 1) [2].

Интересно отметить, что в синтезированных биядерных никельорганических комплексах реализуется антиферромагнитное взаимодействие между двумя никелевыми центрами одной молекулы при низкой температуре, которое превосходит силу антиферромагнитного связывания в молекулах известных аналогов с $\{\mu\text{-}O_2PR_2\}$- мостиковыми фрагментами. Более того, электрохимическое восстановление/окисление биядерных никельорганических комплексов является ступенчатым химически обратимым процессом и приводит к образованию новых комплексов, содержащих никель(II), никель(I) и никель(0) координационные центры, что позволяет рассматривать данные соединения в качестве удобных объектов для создания новых типов магнитоактивных материалов с электрохимически переключаемыми магнитными свойствами [7].



1 **2**

Рис. 1. Структура полученных биядерных комплексов $[Ni_2(\mu\text{-}O_2P(H)Ph)_2(bpy)_4]Br_2$ (**1**) и $[Ni_2(\mu\text{-}O_2P(H)Mes)_2(bpy)_4]Br_2$ (**2**) (Mes = 2,4,6-триметилфенил) в кристалле.

На примере комплексов металлов подгруппы кобальта (Co, Rh, Ir) показано, что ключевым интермедиатом процесса активации и трансформации молекулы белого фосфора в координационной сфере переходных металлов является биметаллический комплекс $[\{M(dppm)_2\}_2(\mu,\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}P_4)]^{2+}$, где M = Rh, Ir; dppm = бис(дифенилфосфино)метан, образующийся в результате одновременного окислительного присоединения двух молекул $[M(dppm)_2]^+$ к тетраэдру белого фосфора, и содержащий молекулу P_4, связывающую два катионных фрагмента $\{M(dppm)_2\}$ [8]. Также установлено, что полифосфорные лиганды, образующиеся в результате раскрытия тетраэдра белого фосфора могут быть легко активированы при использовании электрохимических методов [9], а также при их взаимодействии с комплексами переходных металлов в низких степенях окисления [10].

Для разработки методов прямого образования ФОС с P–C связями в условиях «бесхлорного» синтеза, был разработан способ электрохимического генерирования высокореакционноспособных фосфорных интермедиатов, содержащих P-H связи путём введения атома кислорода в молекулу фосфина PH_3 для повышения реакционной способности связи P-H путём её поляризации. Так впервые экспериментально доказано существование малой фосфорной молекулы – фосфиноксида H_3PO. Разработан метод его селективного электрохимического генерирования в растворе и стабилизации в таутомерной форме $H_2P(OH)$ в координационной сфере водорастворимых комплексов рутения [11].

Впервые на основе высокореакционноспособного фосфиноксида H_3PO получены практически значимых ФОС. Показано, что взаимодействие фосфиноксида H_3PO с кетонами RR'CO, где R = CH_3; R' = CH_3, Et, n-Pr, i-Pr, t-Bu; R = R' = Et; -(R–R')- = -$(CH_2)_4$-, -$(CH_2)_5$-, -$(CH_2)_6$-, приводит к образованию новых, ранее не описанных в литературе, первичных и вторичных моно- и бис(α-гидроксиалкил)фосфиноксидов – $(RR'COH)P(O)H_2$ $(RR'COH)_2P(O)H$, которые были выделены и охарактеризованы различными физико-химическими методами, включая метод рентгеноструктурного анализа (рис. 2) [12].

3 **4**

Рис. 2. Молекулярная структура фосфиноксидов $[(CH_2)_4COH]_2P(O)H$ (**3**) и $[(CH_2)_5COH]_2P(O)H$ (**4**) в кристалле.

Установлено, что таутомерные формы фосфиноксидов **3** и **4**, содержащие атом трехвалентного фосфора, способны реагировать с комплексом палладия $[Pd(COD)Cl_2]$, где COD = циклооктадиен-1,5, с образованием комплексов состава $[PdL_2Cl_2]$, где L = $[(CH_2)_4COH]_2POH$ (**5**), $[(CH_2)_5COH]_2POH$ (**6**). При этом кристаллическая структура образующихся комплексов (рис. 3) кардинально отличается от известных аналогов в силу присутствия α-гидроксильных групп в органических фрагментах, что приводит к реализации внутри- и межмолекулярных взаимодействий O–H···O и O–H···Cl типов.

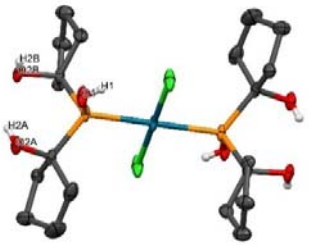


Рис. 3. Строение комплекса **5** в кристалле.

Проведенное исследование биологической активности полученных на основе фосфиноксида H_3PO соединений показало, что бис(α-гидроксициклопентил)фосфиноксид и бис(α-гидроксициклогексил)фосфиноксид способны проявлять высокую антираковую активность по отношению к опухолевым клеткам A-549 и M-Hela, сохраняя низкую токсичность по отношению к здоровым клеткам.

Таким образом, на основе проведенных исследований и полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что использование электрохимических методов в процессах с участием элементного (белого) фосфора и комплексов переходных металлов может послужить основой создания новых высокоэффективных и экологически безопасных технологий получения практически значимых соединений, новых материалов и биологически активных препаратов.

Список литературы

1. D. G. Yakhvarov, A. F. Khusnuriyalova, O. G. Sinyashin, *Organometallics,* **2014**, *33*, 4574.

2. D. G. Yakhvarov, E. V. Gorbachuk, O. G. Sinyashin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 4709.

3. Z. N. Gafurov, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov, *Pure Appl. Chem.*, **2017**, *89*, 1089.

4. Д. Г. Яхваров, Ю. С. Ганушевич, Е. А. Трофимова, О. Г. Синяшин, Патент РФ № 2396375.

5. Д. Г. Яхваров, Е. А. Трофимова, О. Г. Синяшин, Патент РФ № 85903.

6. Д. Г. Яхваров, Е. А. Трофимова, И. Х. Ризванов, О. С. Фомина, О. Г. Синяшин, *Электрохимия*, **2011**, *47*, 1180.

7. D. Yakhvarov, E. Trofimova, O. Sinyashin, O. Kataeva, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, A. Petr, Yu. Krupskaya, V. Kataev, R. Klingeler, B. Büchner, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 4553.

8. D. Yakhvarov, P. Barbaro, L. Gonsalvi, S. Manas Carpio, S. Midollini, A. Orlandini, M. Peruzzini, O. Sinyashin, F. Zanobini, *Angew. Chem.*, *Int. Ed.*, **2006,** *45*, 4182.

9. D. Yakhvarov, M. Peruzzini, M. Caporali, L. Gonsalvi, S. Midollini, A. Orlandini, Yu. Ganushevich, O. Sinyashin, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2008**, *183*, 487.

10. M. Caporali, P. Barbaro, L. Gonsalvi, A. Ienco, D. Yakhvarov, M. Peruzzini, *Angew. Chem.*, *Int. Ed.*, **2008,** *47*, 3766.

11. D. Yakhvarov, M. Caporali, L. Gonsalvi, Sh. Latypov, V. Mirabello, I. Rizvanov, O. Sinyashin, P. Stoppioni, M. Peruzzini, W. Schipper, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 5370.

12. Е. В. Горбачук, Е. К. Бадеева, В. М. Бабаев, И. Х. Ризванов, Р. Г. Зиннатуллин, П. О. Павлов, Х. Р. Хаяров, Д. Г. Яхваров, *Изв. АН. Сер. хим.*, **2016**, *5*, 1289.

ИНЭОС
OPEN
APPLIED

КОНКУРСНЫЕ РАБОТЫ

СИНТЕЗ И АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БИС(3-(3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПРОПИЛ)ФОСФИТА – ПЕРСПЕКТИВНОГО АНТИОКСИДАНТА ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ И ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

М. Ф. Галиев[1], Р. М. Ахмадуллин[2], Г. Н. Нугуманова[1], Е. Н. Черезова[1]

[1] *Казанский национальный исследовательский технологический университет*
[2] *Научно-технический центр «AhmadullinS – Наука и технологии»*
E-mail: galievmf@gmail.com

Синтезирован новый полифункциональный антиоксидант для полимерных и горюче-смазочных материалов бис(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфит. Структура антиоксиданта подтверждена методами ИК, ЯМР спектроскопии, состав - данными элементного анализа. Показана высокая антиокислительная активность синтезированного фосфита в условиях ускоренного термоокисления вазелинового и минерального масел.

Ключевые слова: бис(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроскифенил)пропил)фосфит; антиоксидант; вазелиновое масло; минеральное масло.

Стабилизация свойств полимеров, полимерных материалов является важной частью полимерного материаловедения, поскольку позволяет продлить срок надежной эксплуатации изделий из них. Все полимеры выпускаются промышленными предприятиями с содержанием, как минимум, стабилизаторов-антиоксидантов. Современным подходом к созданию эффективных структур антиоксидантов является синтез соединений, молекулы которых содержат комбинации нескольких реакционных центров, которые способны ингибировать свободно-радикальные цепные процессы окисления, представленные на схеме 1, одновременно как по реакции с пероксидными радикалами (к этому классу стабилизаторов относятся замещенные фенолы), так и гидропероксидами (к этому классу стабилизаторов относятся ароматические фосфиты) [1, 2].

$$RH \xrightarrow{\Delta} R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet} \xrightarrow{RH} ROOH + R^{\bullet}$$

Схема 1

Вышесказанное в полной мере относится и к стабилизаторам для горюче-смазочных материалов.

В ходе данной работы с использованием отечественного сырья были разработаны методики синтеза бис(3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфита − нового полифункционального антиоксиданта для полимеров и жидких углеводородных сред, потенциально способного обрывать цепи окисления одновременно по реакции с пероксидными радикалами и гидропероксидами. Предлагаемый стабилизатор получали с высоким выходом взаимодействием 2,6-ди-*трет*-бутил-4-(3-гидроксипропил)фенола с треххлористым фосфором, а также переэтерификацией диалкилфосфита 2,6-ди-*трет*-бутил-4-(3-гидроксипропил)фенолом [3]. Структура синтезированного фосфита подтверждена методами спектроскопии ИК- и ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P.

Антиокислительные свойства синтезированного соединения исследованы в условиях ускоренного термоокисления вазелинового масла и минерального масла марки И-40А (табл. 1) в соответствии с ГОСТ 981-75. В качестве стабилизаторов сравнении использовали

широко применяемые эффективные промышленные фенольные антиоксидантами 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (Ионол), 4,4'-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенол) (Агидол-5) и пентаэритритол тетракис(3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропионат) (Ирганокс 1010).

Таблица 1. Результаты окисления минерального масла И-40А в присутствии испытываемых антиоксидантов (ГОСТ 981-75)

Антиоксидант	Содержание летучих низкомолекулярных кислот, мг	Кислотное число, мг	Масса осадка, г
Бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил) пропил)фосфит	1.0×10^{-3}	0.5	0.0180
Ионол	19.0×10^{-3}	3.8	0.9275
Агидол 5	2.9×10^{-3}	1.1	0.0487
Ирганокс 1010	1.6×10^{-3}	0.7	0.1945
Без антиоксиданта	46.6×10^{-3}	6.9	4.2227

Полученные результаты показывают, что синтезированный бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфит обладает высокой антиокислительной активностью. Он в значительной мере ингибирует термоокисление вазелинового и минерального масел, снижая количество образовавшихся карбонильных соединений, легколетучих кислот и нерастворимого осадка в маслах. По антиокислительному действию бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфит превосходит промышленные антиоксиданты сравнения.

В Российской Федерации на данный момент стабилизаторы-антиоксиданты, по большей части, импортируются. В связи с этим синтезированный бис(3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфит возможно интегрировать в технологический процесс Российский компаний, производящих полимерные, горюче-смазочные материалы и т.д.

Список литературы

1. N. A. Mukmeneva, S. V. Bukharov, G. N. Nugumanova, *Polyfunctional Stabilizers for Polymers*, New York, Nova Sci. Publ. Inc., **2009**, 280 p.

2. Н. М. Эмануэль, А. Л. Бучаченко, *Химическая физика молекулярного разрушения в стабилизации полимеров*, М.: Наука, **1988**, 368 с.

3. Р. М. Ахмадуллин, А. Г. Ахмадуллина, Л. В. Вережников, Патент РФ 2665039, **2018**.

МОДЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ТОЧНОГО ЛИТЬЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ОТВЕТСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Е. И. Гапанькова, И. А. Латышевич

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси
E-mail: elenagapankova@gmail.com

Метод литья по выплавляемым моделям – один из лучших способов для получения сложных по форме изделий из различных металлов. Метод точного литья по выплавляемым моделям позволяет максимально приблизить отливки к готовой детали, а в ряде случаев получить литую деталь, дополнительная обработка которой перед сборкой не требуется. Важнейшим этапом рассматриваемого метода литья является создание оригинальной рецептуры и оптимизация свойств ингредиентов, направленных на улучшение эксплуатационных характеристик модельного состава.

Ключевые слова: модельный состав; канифоль; воск; амин; точное литье.

Литье по выплавляемым моделям – процесс получения отливок из расплавленного металла в формах, рабочая полость которых образуется благодаря удалению (вытеканию) легкоплавкого материала модели при ее предварительном нагревании. Данным методом изготовляют отливки массой от нескольких граммов до нескольких десятков килограммов. Отливки, полученные этим способом, имеют высокую точность и хорошую чистоту поверхности, позволяющие использовать их без механической обработки. Способ литья по выплавляемым моделям дает возможность изготовлять разнообразные, отливки из углеродистых и легированных сталей, чугуна, цветных сплавов, а также сплавов, не поддающихся механической обработке.

При разработке модельных составов для выплавляемых моделей точных и геометрически сложных отливок деталей наиболее важным является сохранение преемственности модельным составом величины линейной усадки и теплостойкости. Анализ патентной и научной литературы [1] показал, что наиболее востребованными являются модельные составы, содержащие парафин, стеарин, буроугольный и полиэтиленовые воска, канифоль и целевые добавки (этилцеллюлоза, борная кислота, карбамид и др.). Применение канифоли обусловлено тем, что она придает составам повышенную прочность, термостойкость и теплоустойчивость. При увеличении ее содержания в модельном составе, последний приобретает хрупкость, прилипает к оснастке и утрачивает технологические свойства при повторном использовании.

Для модифицирования была использована сосновая живичная канифоль (СЖК) (ОАО «Лесохимик», партия № 53, $T_р$ = 73 °С, КЧ = 172 мг КОН/г) и диспропорционированная канифоль (ДЖК) ($T_р$ = 62 °С, КЧ = 162 мг КОН/г). Химический состав СЖК и ДЖК установили методом ЯМР-спектроскопии. Запись спектров ^{1}Н и ^{13}С ЯМР проводилась на спектрометре AVANCE–500 (Германия) (500 МГц для ядер ^{1}Н и 126 МГц – для ^{13}С) [2].

Канифоль, используемая в качестве компонента модельных составов, выполняет роль пластификатора. Увеличить пластифицирующую способность канифоли можно химическим модифицированием алканоламинами. В качестве модификаторов были использованы: этаноламин (ЭА), диэтаноламин (ДЭА) и триэтаноламин (ТЭА).

Таблица 1. Состав сосновой живичной и диспропорционированной канифолей

Состав смоляных кислот	СЖК	ДЖК
абиетиновая	33.7	2.6
левопимаровая, палюстровая	26.7	0.3
неоабиетиновая	16.7	0.2
пимаровая	9.3	6.0
изопимаровая	5.7	5.3
дегидроабиетиновая	3.0	75.5
дигидроабиетиновая	–	3.0
смоляные кислоты неустановленного состава	4.9	7.1

Условия получения модифицированных канифолей приведены в таблице 2.

Таблица 2. Условия получения модифицированных канифолей

№ образца	Условия получения			
	сырье	модификатор, мас. %	*T*, °C	τ, ч
1	СЖК	20 ЭА	110–120	1
2	СЖК	33 ДЭА	110–120	1
3	СЖК	50 ТЭА	110–120	1
4	ДЖК	20 ЭА	110–120	1
5	ДЖК	33 ДЭА	110–120	1
6	ДЖК	50 ТЭА	110–120	1

Для наработки лабораторных образцов модельных составов наряду с канифолью нами были использованы следующие материалы: парафин нефтяной твердый марки Т-1; церезин нефтяной марки 80Н; воск полиэтиленовый ПВ-200; воск буроугольный «Romonta».

Модифицированные канифоли были использованы для изготовления серии лабораторных образцов модельных составов для точного литья по выплавляемым моделям, аналогом для которых служит состав марки ЗГВ-101, содержащий сосновую живичную канифоль, модифицированную ТЭА. Рецептуры полученных МС для точного литья приведены в таблице 3.

Таблица 3. Рецептуры экспериментальных модельных составов

№ п/п	Образец	Парафин Т-1, мас. %	ПВ-200, мас. %	«Romonta», мас. %	Канифоль, мас. %
1	2	3	4	5	6
1	ЗГВ-К	45	10	30	15 СЖК
2	ЗГВ-МК1	45	10	30	15 (образец 1)
3	ЗГВ-МК2	45	10	30	15 (образец 2)
4	ЗГВ-МК3*	45	10	30	15 (образец 3)
1	2	3	4	5	6
5	ЗГВ-ДК	45	10	30	15 ДЖК
6	ЗГВ-ДК1	45	10	30	15 (образец 4)
7	ЗГВ-ДК2	45	10	30	15 (образец 5)
8	ЗГВ-ДК3	45	10	30	15 (образец 6)

Наработанные экспериментальные образцы модельных составов прошли лабораторные испытания по расширенной номенклатуре показателей в УО «Белорусский государственный технологический университет». Были проведены стендовые испытания образцов модельных составов в исследовательской лаборатории ОАО «Завод горного воска». Результаты приведены в таблице 4.

Таблице 4. Комплекс эксплуатационных свойств модельных составов типа ЗГВ-101

п/п	Образца	Показатель текучести расплава ПТР, г/10 мин	Удельная ударная вязкость, a, кг·см/см^2	Усадка, У, %	Температура каплепадения, $T_к$, °С	Предел текучести, $\sigma_т$, МПа	Предел прочности, $\sigma_р$, МПа	Напряжение при изгибе, $\sigma_и$, МПа
	ЗГВ-К	4.64	990	0.87–1.05	93	3.92	3.92	8.39
	ЗГВ-К1	0.39	1188	1.05–1.17	92	4.79	4.79	8.98
	ЗГВ-К2	0.34	1180	1.11–1.36	88–88.5	4.49	4.29	6.72
	ЗГВ-101	3.12	1063	0.86–1.24	88–89	3.46	3.46	5.47
	ЗГВ-ДК	2.84	1041	1.3–1.79	88,5	4.86	4.86	8.46
	ЗГВ-ДК1	1.7	1061	1.11–1.55	87.5	3.50	3.87	7.09
	ЗГВ-ДК2	2.24	1256	1.3–1.92	91	3.70	3.67	5.67
	ЗГВ-ДК3	2.92	1007	0.93–1.67	87.5–88	3.57	2.89	4.87

Использование ДЖК взамен СЖК увеличивает ПТР модельной композиции, при этом предел прочности при разрыве модельного состава незначительно возрастает. По значениям удельной ударной вязкости и напряжению при изгибе образцы модельных составов коррелируют между собой.

Испытания модельных составов показали, что модификация СЖК ЭА и ДЭА существенно изменяет вязкостные свойства композиции: более чем в 10 раз уменьшается ПТР. При этом удельная ударная вязкость, предел прочности и напряжение при изгибе изменяются незначительно. Модификация СЖК ТЭА уменьшает ПТР на 25%, при этом удельная ударная вязкость и прочность на разрыв практически не изменяются, а напряжение при изгибе уменьшается на 35%.

Как показал эксперимент, модификация ДЖК алканоламинами существенно не изменяет ПТР и температуру каплепадения. Смена модификатора от ЭА до ТЭА способствует снижению предела текучести, предела прочности и напряжения при изгибе у образцов.

Работа выполнена в рамках задания ГНТП «Химические технологии и производства», подпрограмма «Малотоннажная химия»: 2–20 «Разработать и внедрить новый отечественный модельный состав с повышенной теплоустойчивостью для литья металлических изделий» 2012–2015 гг. ГР № 20090062.

Исходными данными для выполнения работы послужили результаты собственных научно-исследовательских работ, проработка публикаций в отечественной и зарубежной литературе.

Выполнение задания завершилось разработкой новых экспортоориентированных улучшенных модельных составов для точного литья на основе модифицированных сосновой живичной и диспропорционированной канифоли и нефтеполимерного сырья: усовершенствованный ЗГВ-101 (предел прочности при статическом изгибе – 5.5 МПа, теплоустойчивость не менее 38 °С) и ЗГВ-101М (предел прочности при статическом изгибе –

6.5 МПа, теплоустойчивость не менее 42 °С). В 2016 году внедрена технология и осуществляется промышленный выпуск данных модельных составов на ОАО «Завод горного воска» (г.п. Свислочь, Республика Беларусь). Научная и практическая значимость разработки подтверждена патентом на изобретение № 21222 РБ, техническими условиями, опытно-промышленным технологическим регламентом, актом выпуска опытной партии, протоколом исследования свойств и справками о промышленном выпуске модельного состава.

Список литературы

1. N. R. Prokopchuk, N. D. Gorscharik, A. Yu. Klyuyev, N. G. Kozlov, E. I. Rozhkova, I. A. Latyshevich, N. A. Bakovich, *Proc. Nat. Acad. Sci. Belarus. Ser. Chem. Sci.*, **2015**, *4*, 122.

2. I. A. Latyshevich, A. Yu. Klyuyev, N. G. Kozlov, N. R. Prokopchuk, M. M. Ogorodnikova, *News St. Petersburg State Forest Tech. Acad.*, **2017**, *221*, 294.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ СКАФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С ЖЕЛАТИНОМ, ИММОБИЛИЗОВАННЫМ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ

Р. О. Гуляев, С. И. Горенинский, К. С. Станкевич, Н. В. Даниленко,
В. Д. Филимонов, С. И. Твердохлебов

Томский политехнический университет
E-mail: guliaev.g2016@yandex.ru

Желатин был иммобилизован на поверхности волокон из полимолочной кислоты с применением стратегии «растворитель/нерастворитель». Иммобилизация желатина привела к увеличению гидрофильности и прочности. Также, увеличивается количество адгезированных мезенхимальных стволовых клеток (МСК) и их средняя площадь. Максимальное количество желатина (0,07 ± 0,01 мг на см^3 скаффолда) было иммобилизовано в течение первых пяти минут модифицирования.

***Ключевые слова*:** полимолочная кислота; желатин; электроспиннинг; скаффолд.

Благодаря таким свойствам, как биоразлагаемость и биосовместимость материалы из полимолочной кислоты (ПМК) широко используются в производстве биомедицинских изделий [1]. Большой интерес для тканевой инженерии представляют волокнистые биодеградируемые скаффолды на основе ПМК, получаемые методом электроспиннинга. Их волокнистая пористая структура создает подходящие условия для пролиферации и дифференцировки клеток, имитируя структуры внеклеточного матрикса. Однако широкое использование материалов из ПМК ограничивают ряд недостатков, таких как, отсутствие биологической активности и достаточно высокая гидрофобность [2]. Одним из возможных вариантов повышения эффективности такого материала является внедрение в его структуру биополимеров, способствующих росту и дифференцировке клеток [3]. Так комбинирование ПМК с желатином позволяет достичь высокой гидрофильности, биосовместимости, увеличивает прочность и количество реакционно способных групп [4].

Целью работы было формование и исследование свойств биодеградируемых скаффолдов из ПМК с поверхностью, модифицированной желатином.

Модифицирование скаффолдов проводили с использованием ранее предложенной стратегии «растворитель/нерастворитель» (рис. 1) [5, 6]. Скаффолд из ПМК обрабатывали в смеси толуол/этанол в течение 10 мин. Затем обработанный скаффолд выдерживали в течении 5, 10, 30 и 60 мин в растворе желатина в фосфатном буфере.

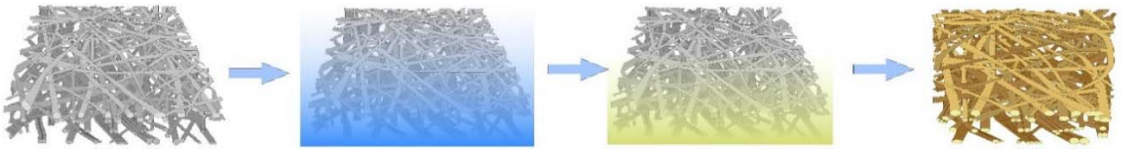


Рис. 1. Модифицирование скаффолда с использованием стратегии «растворитель/нерастворитель».

Иммобилизация желатина на поверхность волокон скаффолдов из ПМК приводила к образованию гидрофильного слоя на поверхности волокон (краевой угол смачивания водой 0º). Морфологию модифицированных скаффолдов изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Было установлено, что нанесение желатина не приводит к

изменению структуры волокон скаффолда, склейка и резка не наблюдается. При этом обнаружено увеличение среднего диаметра волокон на ≈15%. Согласно результатам гравиметрии модифицирование скаффолдов с использованием разработанного метода позволяет наносить порядка 0,07 ± 0,01 мг на $см^3$ скаффолда уже за 5 мин модифицирования раствором желатина. При нанесении желатина на поверхность волокон скаффолда наблюдалась тенденция к увеличению предела прочности на разрыв. Подобные изменения наблюдаются при межструктурной пластификации. При пластификации такого типа, свойственной для полимеров и пластификаторов, обладающих низкой степенью сродства, подвижность надмолекулярных структур увеличивается, что ведет к существенному упрочнению полимера. Кроме того, нанесение желатина приводит к существенному увеличению среднего диаметра волокон и, следовательно, росту прочности на разрыв [7]. Клетки МСК, адгезированные на волокнах, покрытых желатином, пролиферировали вдоль волокон. По сравнению с немодифицированными скаффолдами количество и площадь клеток, культивированных на поверхности модифицированных материалов, увеличивалась в два раза. Данные наблюдения можно объяснить рядом факторов: наличием в структуре желатина пептидных доменов, распознаваемых интегриновыми рецепторами, увеличением гидрофильности, а также повышением биосовместимости за счет карбоксильных групп желатина [4]. На основании полученных данных установлено оптимальное время модифицирования скаффолдов, которое составило 5 мин.

Таким образом, в данной работе для нанесения желатина на поверхность скаффолдов из ПМК, сформованных методом электроспиннинга, впервые применен метод, основанный на предварительной обработке смесью «растворитель/нерастворитель». Установлено, что изготовленный материал обладает супергидрофильными свойствами, что, в свою очередь, положительно сказывается на адгезии МСК, а также на их рост и пролиферацию. Кроме того, учитывая механические характеристики изготовленных материалов, можно считать их перспективными для стимуляции регенерации поврежденных тканей, а также для контролируемой доставки лекарственных средств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке: программы повышения конкурентоспособности ТПУ, проект ВИУ-НОЦ Б. П. Вейнберга-210/2018.

Список литературы

1. K. E. Uhrich, D. Abdelhamid, *Biosynt. Polym. Med. App.*, **2016***, 63*, 306.

2. X. Wang, J. Yu, G. Sun, B. Ding, *Mater. Today*, **2016**, *19*, 403.

3. A.Ye, Papuga, L. L. Lukash, *Biopolym. Cell*, **2015**, *31*, 83.

4. A. I. Sokolova, M. M. Bobrova, L. A. Safonova, O. I. Agapova, M. M. Moisenovich, I. I. Agapov, *Sovrem. Technol. Med.*, **2016**, *8*, 6.

5. K. S. Stankevich, N. V. Danilenko, R. M. Gadirov, S. I. Goreninskii, S. I. Tverdokhlebov, V. D. Filimonov, *Mater. Sci. Eng*., **2017**, *71*, 862.

6. K. S. Stankevich, A. Gudima, V. D. Filimonov, H. Klüter, E. M. Mamontova, S. I. Tverdokhlebov, J. Kzhyshkowska, *Mater. Sci. Eng. C*, **2015**, *51*, 117.

7. G.-Y. Liao, X.-P. Zhou, X.-L. Xie, Y.-W. Mai, *Biomater. Sci. Polym.*, **2017**, *15*, 237.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И ФОРМЫ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА

Н. М. Кузнецов[1], Д. Ю. Столярова[1,2], А. В. Бакиров[1,2], С. И. Белоусов[1], С. Н. Чвалун[1,2]

[1] *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»*
[2] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН*
E-mail: kyz993@yandex.ru

В работе комплексно рассматривается влияние электрофизических и структурных характеристик наполнителя, а также химической природы, концентрации дисперсной фазы и напряженности электрического поля на электрореологическое поведение суспензий на основе полидиметилсилоксана. В качестве наполнителей рассматриваются частицы различной формы – природные слоистые алюмосиликаты монтмориллонит (пластины) и галлуазит (трубки), а также наноалмазы детонационного синтеза (усеченный октаэдр) с различным химическим составом поверхностных групп.

Ключевые слова: электрореологические жидкости; умные материалы; слоистые алюмосиликаты; высокое характеристическое отношение; наноалмазы детонационного синтеза.

Введение

«Умные» материалы – современный класс материалов, способных обратимо изменять свои свойства при каком- либо внешнем воздействии, например температурном, изменении pH среды, приложении магнитного или электрического поля и т.п. [1] Одним из ярких примеров «умных» материалов являются электрореологические жидкости (ЭРЖ), изменяющие свое реологическое поведение под действием электрического поля, что выражается в росте значений вязкости, модулей накопления и потерь, а также появлению и возрастанию значений предела текучести [2]. ЭРЖ – коллоидные системы, обычно состоящие из диэлектрической жидкой среды и легко поляризуемых микро- или наночастиц наполнителя. Механизм работы таких материалов заключается в поляризации частиц дисперсной фазы и их ориентации вдоль силовых линий электрического поля с образованием протяженных колончатых структур и сеток [3]. На величину электрореологического эффекта влияют различные факторы, такие как химическая природа дисперсионной среды и наполнителя, разница в значениях их диэлектрической проницаемости и проводимости, размеры и характеристическое отношение частиц наполнителя, а также концентрация частиц и напряженность электрического поля [4-7]. ЭРЖ демонстрируют свою эффективность в науке и технике, например, системах виброконтроля, демпферах, датчиках, микрофлюидике и робототехнике [8–11]. Целью представленного исследования являлось изучение влияния природы, формы и концентрации дисперсной фазы на электрореологическое поведение полидиметилсилоксана, а также исследование процессов структурирования частиц под действием электрического поля методом рассеяния рентгеновских лучей.

Результаты работы и их обсуждение

Полидиметилсилоксан низкой молекулярной массы хорошо зарекомендовал себя в качестве дисперсионной среды. Он обладает низким значением диэлектрической проницаемости (порядка 2,5), термической устойчивостью в широком диапазоне температур и коммерчески доступен в широком диапазоне вязкости. В качестве наполнителей в представленной работе рассмотрены частицы различной формы и природы – слоистые

алюмосиликаты – монтмориллонит (ММТ), галлуазит, а также детонационные наноалмазы (ДНА), обладающие различным химическим составом поверхностных групп, что приводит к разному знаку ζ-потенциала в водной среде. Наноразмерность частиц и высокое характеристическое отношение (в случае алюмосиликатов) позволяют образовать в суспензии перколяционную сетку частиц при низких концентрациях наполнителя менее 10 масс.%, и такие низко-концентрационные системы демонстрируют существенный электрореологический отклик.

ММТ обладает слоевой, тактоидной структурой. Отдельные слои глины состоят из трех сеток – алюмогидроксильных октаэдров помещенных между двумя сетками кремнекислородных тетраэдров. Размеры индивидуальных частиц могут достигать нескольких сотен нанометров при толщине пластины в несколько единиц нанометров. Между слоями в тактоиде существует, так называемая ионообменная полость, в которой находятся катионы, компенсирующие отрицательный заряд пластин, возникающий из-за дефектов изоморфного замещения. Эти катионы могут быть заменены на различные соединения, часто четвертичные аммонийные соли с различными заместителями, что в свою очередь приводит к увеличению размеров ионообменных полостей, изменению гидрофильных и электрофизических характеристик глины. В работе рассмотрены три типа модифицированного ММТ промышленных марок Cloisite Na^+, Cloisite 30B и Nanofil SE3010. Полидиметилсилоксан является ньютоновской жидкостью. При наполнении различными ММТ до 8 масс.% в суспензиях появляется слабая упругая составляющая, о чем свидетельствует возрастание значений вязкости при малых скоростях сдвига и детектирование модуля накоплений на частотных зависимостях. Однако предела текучести на кривых течения не наблюдается – перколяционная сетка при наполнении не образуется, что связано с тенденцией ММТ образовывать тактоиды. Степень эксфолиации при этом можно оценить по данным рентгеновского рассеяния. При приложении электрического поля на кривых течения появляются пределы текучести (рис. 1) и их значения возрастают с напряженностью поля. Суспензии Cloisite Na^+ показали высокую эффективность при низких напряженностях поля, однако совершенно не эффективны выше 2.5 кВ/мм из-за электрического пробоя.

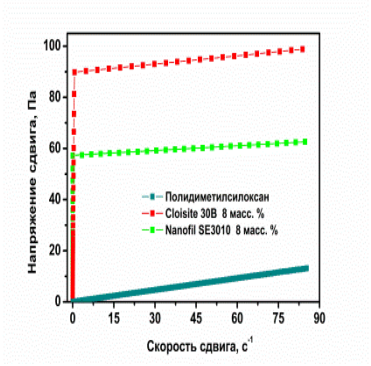


Рис. 1. Кривые течения 8 масс.% суспензий различных модифицированных ММТ по сравнению с чистым полидиметилсилоксаном при напряженности поля 7 кВ/мм.

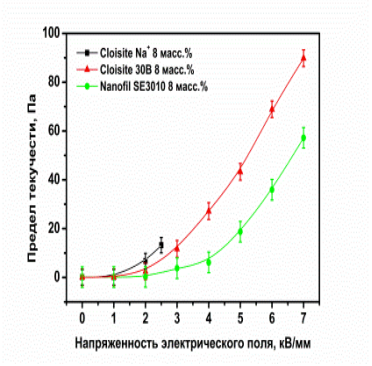


Рис. 2. Изменение значений предела текучести для 8 масс.% суспензий различных модифицированных ММТ от напряженности электрического поля.

Органомодифицированные формы демонстрируют устойчивую работу в широком диапазоне напряженностей поля (до 7 кВ/мм), при этом значения предела текучести выше для Cloisite 30B по сравнению с Nanofil SE3010 (рис. 2). Причины такого поведения заключаются в природе модификатора и электрофизических характеристиках наполнителей. По данным оптической микроскопии в электрическом поле все образцы образуют однородную структуру (рис. 3),

что позволяет достигнуть предела текучести порядка 90 Па для 8 масс.% суспензии Cloisite 30B при напряженности поля 7 кВ/мм. Однако ориентация отдельных пластин и стопок в электрическом поле отличается для различных марок ММТ, что было показано методом рассеяния рентгеновских лучей. Для изучения процессов структурообразования электрореологических жидкостей под действием электрического поля была разработана специальная ячейка. В зависимости от напряженности электрического поля и природы модификатора частицы демонстрируют разную степень ориентации, что напрямую отражается на реологическом поведении образцов.

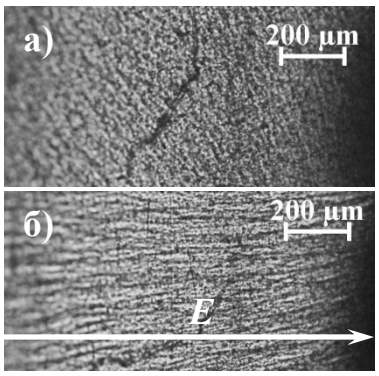


Рис. 3. Снимки оптической микроскопии частиц Cloisite 30B в полидиметилсилоксане вне (а) и под (б) действием электрического поля.

Галлуазит также обладает слоевой структурой, при этом отдельный слой состоит из двух сеток – одной алюмогидроксильной и одной кремнекислородной, и свернут в трубку. Ключевым отличием галлуазита от ММТ в рамках данной работы является его форма – цилиндр по сравнению с пластиной. Размеры частиц галлуазита при этом бывают различны – от сотен нанометров до нескольких микрометров в длину при диаметрах в несколько десятков и сотен нанометров соответственно. При наполнении полидиметилсилоксана галлуазитом до 4 масс.% на кривых течения появляется предел текучести, в отличие от суспензий ММТ, что говорит об образовании слабой перколяционной сетки. При приложении электрического поля значения предела текучести возрастают пропорционально напряженности поля. Значения предела текучести несколько ниже соответствующих значений для суспензий Cloisite 30B, что, по-видимому, связано с меньшей площадью перекрывания частиц в процессе формирования структуры и также с неоднородностью образуемых колончатых структур под действием электрического поля (рис. 4). При этом по данным рентгеновского рассеяния в электрическом поле не наблюдается строгой ориентации частиц наполнителя. То есть, образуемая структура является менее прочной и проще разрушается при сдвиге.

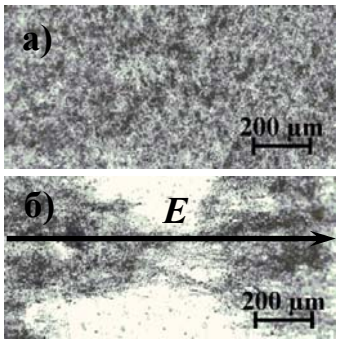


Рис. 4. Снимки оптической микроскопии частиц галлуазита в полидиметилсилоксане вне (а) и под (б) действием электрического

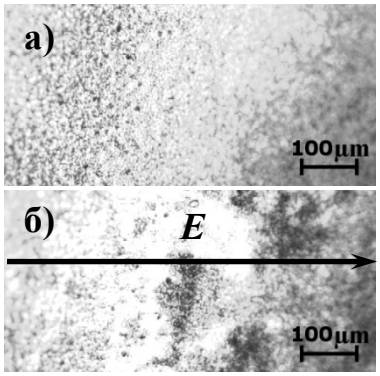


Рис. 5. Снимки оптической микроскопии частиц ДНА с отрицательным ζ-потенциалом в полидиметилсилоксане вне (а) и под (б) действием электрического поля.

Используемые в исследовании частицы ДНА со средним размером 4-5 нм были изготовлены в ФТИ им.А.Ф.Иоффе по разработанной технологии, описанной в [12]. Использовали два типа частиц, отличающихся знаком потенциала поверхности. На поверхности частиц с отрицательным потенциалом в основном присутствуют карбоксильные группы, на частицах с положительным потенциалом – С-Н группы. При этом и в том, и в другом случае отельные частицы имеют правильную огранку и представляют собой усеченный октаэдр. В среде полидиметилсилоксана частицы образуют фрактальные структуры, о чем свидетельствует двухуровневый характер рассеяния по данным МУРР. Даже при концентрации частиц 1 масс.% на кривой течения появляется предел текучести, что, как и в случае суспензий с галлуазитом, говорит об образовании слабой сетки. ДНА с положительным ζ-потенциалом демонстрируют существенный рост значений предела текучести от напряженности поля и для 3 масс.% образца находятся на том же уровне, что и для 8 масс.% суспензии Cloisite 30B. То есть в случае частиц ДНА достигается тот же эффект, что и для органомодифицированного ММТ при существенно меньшей концентрации дисперсной фазы. Хотя относительная эффективность ЭРЖ на основе ДНА оказывается ниже из-за наличия предела текучести в суспензиях вне электрического поля. Таким образом, эффект наноразмерности оказывается существенным фактором, влияющим на величину ЭР отклика. При переходе к частицам с отрицательным ζ-потенциалом при небольших напряженностях поля (≤ 3 кВ/мм) изменений в значении предела текучести не наблюдается, а в полях большей напряженности происходит снижение значений, при этом после эксперимента происходит расслоение образца на дисперсионную среду и наполнитель – наблюдается явление электрофореза, что также подтверждается данными оптической микроскопии (рис. 5).

Выводы

Разработана методика получения низкоконцентрационных электрореологических жидкостей с высокими эксплуатационными характеристиками. Показана эффективность использования наноразмерных наполнителей с анизометрией формы в качестве наполнителей.

Изучены реологические характеристики суспензий различных модифицированных ММТ, галлуазита и ДНА с разной природой поверхностных групп в полидиметилсилоксане. Обнаружены концентрационные пороги перколяции, выявлены зависимости интенсивности электрореологического эффекта от напряженности электрического поля и концентрации частиц наполнителя.

На примере различных ММТ и ДНА показана эффективность модификации поверхности наполнителя для электрореологических жидкостей, что позволяет создавать материалы с заранее заданными, контролируемыми свойствами.

Показана взаимосвязь между электрофизическими характеристиками, структурной организацией частиц наполнителя и реологическим поведением электрореологических жидкостей с наполнителями различной формы.

Список литературы

1. Z. G. Wei, R. Sandstrom, S. Miyazaki, *J. Mater. Sci.*, **1998**, *33*, 3743.

2. T. Hao, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1847.

3. M. F. Geist, K. Boussois, A. Smith, C. S. Peyratout, D. G. Kurth, *Langmuir*, **2013**, *29*, 1743.

4. M. Parthasarathy, D.J. Klingenberg. *Mater. Sci. Eng., R*, **1996**, *17*, 57.

5. A. V. Agafonov, O. I. Davydova, A. S. Krayev, O. S. Ivanova, O. L. Evdokimova, T. V. Gerasimova, A. E. Baranchikov, V. V. Kozik, V. K. Ivanov, *J. Phys. Chem. B*, **2017**, *121*, 6732.

6. J. Yin, X. Zhao, *Nanotechnology*, **2006**, *17*, 192.

7. Y. Z. Dong, S. H. Kwon, H. J. Choi, P. Puthiaraj, W.-S. Ahn, *Colloid Polym. Sci.*, **2018**, *296*, 907.

8. R. Stanway, J. L. Sproston, A. K. El-Wahed, *Smart Mater. Struct.*, **1996**, *5*, 464.

9. Y. H. Hwang, S. R. Kang, S. W. Cha, S. B. Choi, *Sens. Actuators, A*, **2016**, *249*, 163.

10. A. Chiolerio, M. B . Quadrelli, *Adv. Sci.*, **2017**, *4 (7)*, 1700036.

11. L. Hines, K. Petersen, G. Z. Lum, M. Sitti. *Adv. Mater.*, **2017**, *29 (13)*, 1603483.

12. A. T. Dideikin, A. E. Aleksenskii, M. V. Baidakova, P. N. Brunkov, M. Brzhazinskaya, V. Yu. Davydov, V. S. Levitskii, S. V. Kidalov, Yu. A. Kukushkina, D. A. Kirilenko, V. V. Shnitov, A. V. Shvidchenko, B. N. Senkovskiy, M. S. Shestakov, A. Ya. Vul', *Carbon*, **2017**, *122*, 737.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТЕРПЕНОИДНОМАЛЕИНОВЫЕ АДДУКТЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОТВЕРДИТЕЛИ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

И. А. Латышевич, Е. И. Гапанькова

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси
E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com

Создание электротехнических изделий с повышенными технико-экономическими показателями требует совершенствования электроизоляционных материалов. В связи с широким внедрением автоматических методов намотки большое значение имеет разработка лаковых покрытий, обеспечивающих надежность изоляции при значительных механических воздействиях. Данное исследование было посвящено повышению эксплуатационных свойств электроизоляционных лаков, путем разработки технологий высокоэффективных вторичных продуктов терпеномалеиновых смол и термоотверждаемых композиций на их основе.

Ключевые слова: терпеноидномалеиновые аддукты; ацетат цинка; эпоксидная смола; термоотверждаемая композиция.

Растущая потребность многих отраслей народного хозяйства в продукции лесохимической промышленности требует разработки новых высокоэффективных и практически важных продуктов на основе экстрактивных веществ сосны обыкновенной (*Pinus Silvestris* L). Особое место среди продуктов лесохимического производства занимают скипидар и канифоль, содержащие терпеновые углеводороды и смоляные кислоты. Модификация данного сырья позволит получить продукты, обладающие улучшенными физико-химическими свойствами по сравнению с исходным сырьем.

Наличие в Республике Беларусь достаточной сырьевой базы (отечественного возобновляемого терпеноидного сырья) для производства канифоли и скипидара, а также возможности их переработки во вторичные продукты на предприятиях химического профиля делают актуальными исследования по созданию новых эффективных терпеноидных продуктов и практически важных композиционных составов целевого назначения на их основе [1, 2].

Согласно литературным данным вторичные терпеноидные продукты – терпеноидномалеиновые аддукты (ТДМА) [3] являются перспективными отвердителями эпоксидных смол и могут быть использованы в электротехнической промышленности для защиты изделий из меди, используемой в производстве.

Однако полученные нами лаковые покрытия с использованием в качестве отвердителя ТДМА имели низкие физико-механические показатели: адгезию, механическую прочность, твердость и эластичность.

Поэтому целью исследования являлась разработка термоотверждаемых композиций с использованием в качестве отвердителя модифицированных ТДМА для повышения эксплуатационных свойств.

Модификация ТДМА проводилась ацетатом цинка. Данный модификатор был выбран на основании научного и патентного поиска. В результате взаимодействия ТДМА с ацетатом цинка образуется резинат, который используются в лакокрасочной промышленности в качестве сиккативов, т.е. модифицированные ТДМА выступают не только в качестве

отвердителя, но и позволяют снизить время и температуру отверждения термоотверждаемых лакового покрытия.

ТДМА являются сложными техническими многокомпонентными смесями, состав которых определяется видом сырья и условиями их получения [4].

Схема реакции получения модифицированных ТДМА (на примере малеопимаровой кислоты – основного компонента) представлена на рисунке 1.

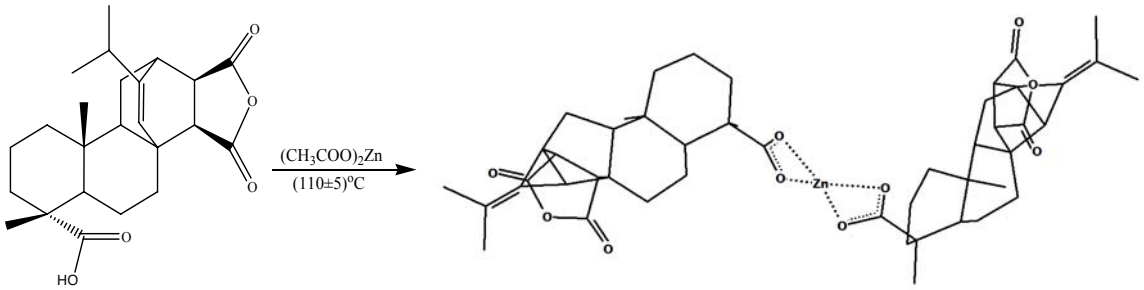


Рис. 1. Схема взаимодействия основного компонента ТДМА с ацетатом цинка.

На основании изученной научной и патентной литературы, а также уже существующих термоотверждаемых лаков ЛА-6 и ЛА-6Г были предложены три рецептуры термоотверждаемых композиций (табл. 1).

Таблица 1. Рецептуры термоотверждаемых композиций

Компонент	Количество, мас. %		
	рецептура I	рецептура II	рецептура III
МТДМА (ТДМА)	20,0	32,0	40,0
Эпоксидная смола (Э-40 или ЭД-20)	60,0	48,0	40,0
Растворитель (этилацетат)	20,0	20,0	20,0

Термоотверждаемые композиции получали путем смешивания исходных компонентов при нагревании. Композиции наносились на предварительно нагретую медную пластину 60х100х0,6 мм с помощью аппликатора (толщина слоя 100 мкм). Подготовка поверхности пластины перед нанесением обеспечивает смачиваемость композицией. Для этого механическую обработку металлических поверхностей осуществляли очисткой наждаком или металлической щеткой с последующим обезжириванием бензином или ацетоном, а затем промывали водой и сушили горячим воздухом. Медные поверхности с нанесенными на них термоотверждаемыми композициями помещали в термошкаф и при температуре 160±5 °С отверждали в течение 30 мин. Затем поверхности охлаждали до 20 °С.

Физико-механические свойства полученных термоотверждаемых лаковых покрытий приведены в таблице 2. Сравнивали с ГОСТ для лаков на основе эпоксидной смолы Э-40.

Как видно, из данных таблицы 2 лучшими являются образцы, полученные по рецептурам II и III.

Таблица 2. Физико-механические свойства лаковых покрытий

Образец	Адгезия, балл	Прочность при ударе, см	Твердость, отн.ед.
1	2	3	4
1-I	1	40	0,710
1-II	1	100	0,610
1	2	3	4
1-III	1	100	0,684
2-I	1	30	0,606
2-II	1	100	0,606
2-III	1	100	0,593
3-I	3	10	0,582
3-II	1	100	0,386
3-III	1	100	0,459
ГОСТ 10587-84	1-2	40	0,3-0,5

Таким образом, были разработаны рецептуры термоотверждаемых лаковых покрытий с использованием в качестве отвердителя модифицированных ТДМА. На основании предварительных данных по физико-механическим свойствам лучшими рецептурами являются II и III.

Список литературы

1. A. Yu. Klyuyev, N. G. Kozlov, N. R. Prokopchuk, A. I. Lamotkin, A. N. Pronevich, Ye. D. Skakovskiy, I. A. Latyshevich, *Proc. Nat. Acad. Sci. Belarus. Ser. Chem. Sci.*, **2016**, *4*, 110.

2. A. Yu. Klyuyev, N. G. Kozlov, N. R. Prokopchuk, A. I. Lamotkin, A. N. Pronevich, Ye. D. Skakovskiy, I. A. Latyshevich, *Proc. Nat. Acad. Sci. Belarus. Ser. Chem. Sci.*, **2017**, *1*, 125.

3. N. R. Prokopchuk, A. Yu. Klyuyev, N. G. Kozlov, I. A. Latyshevich, *Proc. of BSTU. Chem., Org. Subst. Techn. Biotechn.,* **2016,** *4 (186)*, 87.

4. I. A. Latyshevich, A. Yu. Klyuyev, N. G. Kozlov, N. R. Prokopchuk, M. M. Ogorodnikova, *News St. Petersburg State Forest Tech. Acad.*, **2017**, *221,* 294.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ КАТАЛИЗЕ НАНЕСЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ

Д. Н. Небыков, К. В. Щербакова, Т. М. Давыдова

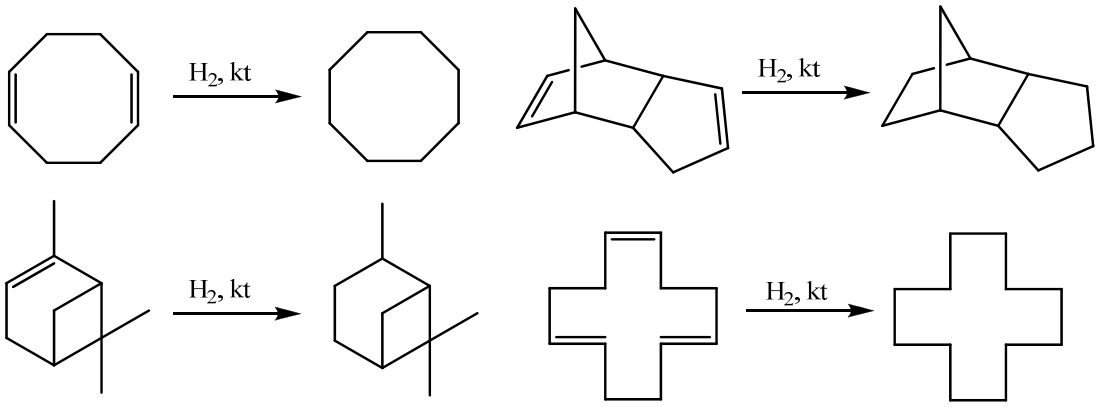
Волгоградский государственный технический университет
E-mail: nervwho@gmail.com

Изучены процессы гидрирования непредельных циклических углеводородов в ректоре проточного типа со стационарным слоем катализатора, который представляет собой наночастицы никеля, стабилизированные на поверхности различных носителей. Показана возможность проведения данных процессов в трехфазной системе при атмосферном давлении водорода с высокими значениями селективности и выхода целевых продуктов.

Ключевые слова: нанокатализ; гидрирование; наночастицы никеля; циклические непредельные углеводороды.

Продукты гидрирования непредельных циклических углеводородов находят широкое применение в химической промышленности, например, тетрагидродициклопентадиен используется в производстве высококалорийного ракетного топлива; пинан применяется для получения ускорителя вулканизации каучуков и в производстве синтетических душистых веществ; циклооктан – в производстве пробковой кислоты; а циклододекан используется для получения додеканамида и 1,10-декандикарбоновой кислоты.

Однако эти процессы гидрирования требуют либо жестких условий проведения (при температурах до 200 °С и давлении до 100 атм) при применении доступных никелевых катализаторов, либо использования высокоактивных и селективных катализаторов на основе дорогостоящих металлов: платины, палладия, иридия и родия [1–4]. При этом, преимущественно, используется периодическая организация процесса.



Нами было проведено исследование процессов гидрирования циклических непредельных углеводородов в пленке при катализе наноструктурированными никелевыми катализаторами в реакторе проточного типа при атмосферном давлении водорода. Известно, что нанокатализаторы за счет большой удельной поверхности имеют более высокую каталитическую активность по сравнению с традиционными гетерогенными катализаторами, и тем самым позволяют значительно интенсифицировать протекающие в их присутствии химические процессы, а также повысить их энергоэффективность без потери производительности.

Катализаторы готовили пропиткой носителя водным раствором гексагидрата хлорида никеля (II). Восстановление металла на поверхности подложки до активной формы осуществляли тетрагидроборатом натрия или гидразин моногидратом в воде. В качестве носителей были использованы γ-Al_2O_3, цеолит NaX, катионообменная смола марки Purolite CT-175 и активированный уголь марки БАУ-А.

Было проведено сравнение каталитической активности и стабильности полученных химическим восстановлением на поверхности носителя наночастиц никеля. Также было оценено влияние природы подложки на эффективность нанокатализатора в изучаемых процессах.

В результате проведенных исследований был предложен новый способ гидрирования непредельных циклических углеводородов, который позволяет получать соответствующие продукты гидрирования с выходами до 100% при полной конверсии сырья при температуре процесса до 160 °C (в зависимости от изучаемого субстрата и используемого носителя) при атмосферном давлении водорода. Предлагаемый способ, по предварительной оценке, позволяет, в отдельных случаях, повысить удельную производительность в несколько раз по сравнению с имеющимися аналогами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00183).

Список литературы

1.C.-H. Hsu, Y.-L. Wang, A.-N. Ko, *J. Chin. Chem. Soc.*, **2009**, *56*, 908.

2. N. V. Vereshchagina, T. N. Antonova, G. Yu. Kopushkina, I. G. Abramov, *Kinet. Catal.*, **2017**, *58*, 255.

3. W. Wang, J.-G. Chen, L.-P. Song, Z.-T. Liu, Z.-W. Liu, J. Lu, J. Xiao, Z. Hao, *Energy Fuels*, **2013**, *27*, 6339.

4. Yu. P. Bazhenov, L. Z. Kas'yanova, A. I. Bokin, B. I. Kutepov, A. N. Khazipova, E. A. Travkin, N. A. Shchadneva, R. I. Khusnutdinov, U. M. Dzhemilev, *Russ. J. Appl. Chem.*, **2003,** *76*, 234.

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕНЕНАСЫЩЕННОГО ПОЛИКЕТОНА

О. И. Сидоров[1], Н. Е. Евсеев[1], К. А. Дубков[2], Д. В. Плешаков[3]

[1] *ФГУП «ФЦДТ «Союз»*

[2] *Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН*

[4] *РХТУ им. Д. И. Менделеева*

E-mail: soyuz@fcdt.ru

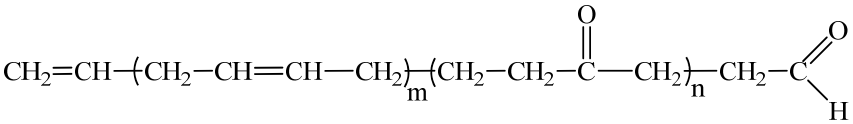
Исследованы свойства ненасыщенного поликетона как представителя нового типа реакционноспособных олигомеров. Созданы полимерные материалы на основе ненасыщенного поликетона и определены их характеристики.

Ключевые слова: ненасыщенный поликетон; отверждение; хиноловый эфир; динитрилоксид эпоксидные олигомеры.

Перспективным направлением полимерной химии является синтез нового типа реакционноспособных олигомеров, в том числе ненасыщенных поликетонов (НПК), что даёт возможность использовать их для создания различных полимерных материалов с комплексом характеристик отличных от существующих полимеров.

Целью исследований было изучение свойств НПК и создание полимерных материалов по его основе с определением их основных характеристик.

Синтез НПК, имеющего следующее химическое строение:



осуществляется разработанным в ИК СО РАН методом, основанном на селективном окислении непредельных каучуков закисью азота [1, 2]. Химическая структура НПК подтверждена исследованиями, проведенными методами инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса [3].

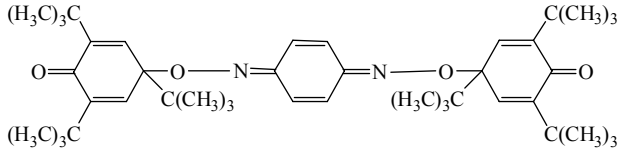
Методом интерференционной микрометрии показано, что НПК с содержанием кислорода 6% при 21,5 °С ограниченно совместим с неполярным пластификатором – трансформаторным маслом (ТМ) и совместим с полярным пластификатором дибутилфталатом (ДБФ) рис.1

а б

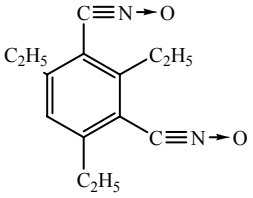
Рис. 1. а − интерферограмма системы НПК (слева) − ДБФ (справа), время диффузии − 8 мин; б – интерферограмма системы НПК (слева) − ТМ (справа), время диффузии − 22 мин.

Показано, что для НПК с содержанием кислорода 6, 8, 9.5% энергия активации вязкого течения составляет 35.3, 37.6, 44.4 кДж/моль соответственно, при этом его температура стеклования составляет соответственно –86, –80, –71 °С.

Отверждение НПК по двойным связям может осуществляться как хиноловым эфиром (ЭХ-1) [3]:



так и динитрилоксидом (ДНО):



Определены константы отверждения НПК ЭХ-1 и ДНО.

Характеристики полимерных материалов на основе НПК, отверждаемого ДНО приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики полимерных материалов на основе НПК, отверждаемого ДНО

Композиция	Механические характеристики при различных температурах				Пластификатор		Температура стеклования, t_c, °С
	Температура, t, °С	Прочность при разрыве, σ, кгс/см^2	Деформация при разрыве, ε, %	Модуль упругости, E, кгс/см^2	ТМ	ДБФ	
					Набухание в пластификаторе при 70 °С, Q, %		
НПК* + ДНО	+20	4.1	16.6	26.8	16.6	227.1	–66
	–50	11.6	77.7	24.6			
НПК** + ДНО	+50	1.6	11.3	14.1	5.9	233.8	–
	+20	2.5	17.9	15.7			
	–50	35.8	73.2	141			
НПК* + ДНО + Шунгит	+50	2.8	12.5	23.5	18.2	183.2	–67
	+20	2.8	13.1	23.3			
	–50	16.5	79.1	33.1			

* содержание кислорода в НПК 6%; ** содержание кислорода в НПК 9.5%.

Для полимерных материалов на основе НПК, отверждаемого ДНО, при снижении температуры характерно повышение деформации. Данные материалы перспективны для применения в качестве морозостойких и маслостойких клеёв и герметиков.

Установлено с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии, что НПК с содержанием кислорода 8 и 10% совмещается с эпоксидными олигомерами.

С использованием НПК и эпоксидных олигомеров (ЭО) создан крепящий состав для скрепления высоконаполненных полимерных композиций, пластифицированных ТМ, с жёсткой многослойной подложкой. В крепящем составе для отверждения эпоксидных олигомеров использован изометилтетрагидрофталиевый ангидрид. В качестве катализаторов

отверждения эпоксидных олигомеров применены ионные жидкости – 1-этил-3-метилимидазолий дицианамид и 1-этил-3-метилимидазолий тиоцианат [4–6].

С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что крепящий состав на основе НПК имеют две температуры стеклования, что можно объяснить формированием двух сеток по различным химическим механизмам. Характеристики крепящих составов на основе НПК приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики крепящего состава на основе ненасыщенного поликетона

Крепящий состав	Механические характеристики при различных температурах				Набухание в ТМ при 70 °С, Q, %	Температура стеклования, t_c, °С
	Температура, t, °С	Прочность при разрыве, σ, кгс/см^2	Деформация при разрыве, ε, %	Модуль упругости, Е, кгс/см^2		
НПК* + ЭХ-1 + ЭО	+50	1.3	30	4.,8	8.9	–78 +22
	+20	3.7	58.8	8.6		
	–50	11.1	88.5	26.7		
НПК** + ЭХ-1 + ЭО	+20	6.6	69.1	13.8	5.8	–70 +26
НПК*** + ЭХ-1 + ЭО	+50	4.2	26.2	18.9	1.7	–59 +26
	+20	12.1	37.2	34.8		
	–50	76.7	38.1	288.2		

*содержание кислорода в НПК 6%; **содержание кислорода в НПК 8%;
***содержание кислорода в НПК 9.5%.

Необходимо отметить, что с увеличением содержания кислорода в НПК уменьшается величина набухания крепящего состава в ТМ.

Изучена реокинетика крепящего состава, содержащего НПК с различным содержанием кислорода, на основе анализа кинетики изменения его вязкости при различных температурах.

Описание зависимости вязкости крепящего состава от температуры и времени осуществляли с помощью следующего выражения:

$$\eta = \eta_\infty \exp(E_\eta/RT)\exp[k_\infty \exp(-E_k/RT)\tau]$$

где η_∞, k_∞, константы; E_η, E_k, эффективные энергии активации процессов вязкого течения и отверждения; R–универсальная газовая постоянная.

Рассчитанные на основе экспериментальных данных константы процессов вязкого течения и отверждения крепящего состава на основе НПК приведены в таблице 3.

Таблица 3. Константы процессов вязкого течения и отверждения крепящего состава на основе НПК

№ п/п	Композиция	η_∞, Па·с	E_η, кДж/моль	K_∞, мин$^{-1}$	E_K, кДж/моль
1	НПК* + ЭХ-1 + ЭО	1.483×10^{-7}	43.7	3.180×10^{6}	56.2
2	НПК** + ЭХ-1 + ЭО	7.625×10^{-8}	44.6	3.300×10^{8}	69.5
3	НПК*** + ЭХ-1 + ЭО	6.828×10^{-8}	45.4	1.270×10^{6}	55.2

*содержание кислорода в НПК 6%; **содержание кислорода в НПК 8%;
***содержание кислорода в НПК 9.5%.

Константы процессов вязкого течения и отверждения крепящего состава на основе НПК позволяют построить диаграммы «вязкость-температура-время» и определить оптимальные параметры его переработки.

Крепящий состав на основе НПК рекомендован для использования для скрепления высоконаполненных полимерных композиций, на основе полибутадиенового изопренового и полидиенуретанэпоксидного каучуков, работоспособных в широком температурном диапазоне.

Таким образом, исследованы свойства ненасыщенного поликетона – представителя нового типа реакционноспособных олигомеров, и впервые созданных полимерных материалов на его основе. Показаны возможные области применения данных полимерных материалов. Создан крепящий состав на основе ненасыщенного поликетона, который рекомендован для использования для скрепления высоконаполненных полимерных композиций с жёсткой многослойной подложкой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00706).

Список литературы

1. K. A. Dubkov, S. V. Semikolenov, D. E. Babushkin, L. G. Echevskaya, M. A. Matsko, D. P. Ivanov, V. A. Zakharov, V. N. Parmon, G. I. Panov, *J. Polym. Sci.*, *Part A*, **2006**, *44*, 2510.

2. К. А. Дубков, Г. И. Панов, В. Н. Пармон, *Успехи химии*, **2017**, *86*, 510.

3. O. I. Sidorov, K. A. Dubkov, S. V. Semikolenov, N. E. Evseev, D. A. Belyakov, O. S. Fursova, V. N. Parmon, D. V. Pleshakov, *Polym. Sci.*, *Ser. D*, **2018**, *11*, 215.

4. О. И. Сидоров, Я. С. Выгодский, Ю. М. Милёхин, А. А. Матвеев, Е. И. Лозинская, О. С. Кукина, Д. А. Беляков, Д. В. Плешаков, *Клеи. Герметики. Технологии*, **2015**, 12.

5. O. I. Sidorov, E. I. Lozinskaya, Yu. M. Milekhin, T. P. Poisova, D. A. Belyakov, O. S. Kukina, Yu. S. Vygodskii, *Polycondensation*, **2016**, Moscow–St. Petersburg, Russia, p. 110.

6. O. I. Sidorov, Ya. S. Vygodsky, E. I. Lozinskaya, Yu. M. Milekhin, A. A. Matveev, T. P. Poisova, F. V. Ferapontov, V. V. Sokolov, *Polym. Sci.*, *Ser. D*, **2017**, *10*, 134.

НАНОПОРИСТЫЕ СЕТЧАТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ *N*-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА. ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ

Н. В. Фадеева, С. В. Курмаз

Институт проблем химической физики РАН
E-mail: fadeeva_nat@icp.ac.ru

Нанопористые полимерные сетки на основе биосовместимого мономера – N-винилпирролидона были получены с использованием сополимеров N-винилпирролидона разветвленной топологии в качестве темплатов с функцией порогена. Установлена зависимость пористых характеристик сетчатых сополимеров от строения, физико-химических параметров темплатного агента и его фракций, а также строения (полярности) и содержания сшивающего агента. На основании экспериментальных данных по адсорбции и десорбции низко- и высокомолекулярных объектов сделан вывод об их перспективности в качестве сорбентов, носителей биологически активных веществ пролонгированного действия и рецепторов макромолекул близких по химической природе и размерам к использованному темплату-порогену.

***Ключевые слова*:** N-винилпирролидон; разветвленные сополимеры; темплаты; сетчатые сополимеры; нанопоры.

Пористые полимерные материалы используют для решения многочисленных задач, связанных, например, с биокатализом, матричным синтезом наночастиц металлов, созданием носителей лекарственных препаратов пролонгированного действия и пр. Пористость также является важной характеристикой при синтезе молекулярно-импринтированных полимеров (МИПов), благодаря которой обеспечивается доступность специфических сайтов связывания для молекулы шаблона [1, 2].

Для получения нанопористых полимерных сеток *N*-винилпирролидона (ВП) с диметакрилатами различного строения предложен подход [3], основанный на принципах макромолекулярного импринтинга. Он заключается в проведении трехмерной радикальной сополимеризации (ТРсП) в массе ВП с диметакрилатами различного строения в присутствии растворимого и термодинамически совместимого с реакционной смесью темплатного агента (Т) с функцией порогена и последующего его удаления с помощью «хорошего» растворителя.

Макромолекулярные темплаты с функцией порогенов – разветвленные сополимеры *N*-винилпирролидона были получены радикальной сополимеризацией в толуоле в присутствии передатчика цепи – 1-декантиола при различных мольных соотношениях сомономеров. Из полученных композиционно неоднородных по составу сополимеров были выделены фракции. Сополимеры и их фракции отличались составом, молекулярной массой, топологией. Высокомолекулярные фракции существовали в мономерных смесях в виде отдельных макромолекул с гидродинамическим радиусом около 5 нм и их агрегатов, которые рассматривали как заготовки пор. Методами ДСК, термогравиметрии и ИК-спектроскопии проведены структурные исследования сополимеров ВП, содержащих адсорбированную воду; сделаны выводы об образовании прочных Н-комплексов в системе вода-сополимер. Показано, что при растворении сополимеров в полярном мономере формируется предполимеризационный комплекс ВП...$(H_2O)_x$…Т, имеющий ключевое значение при создании МИПов.

После отверждения мономер-полимерных смесей получали полимерные композиты с оптическими и термическими свойствами, существенно отличающимися от традиционных

сетчатых сополимеров. В результате микрофазового разделения, индуцированного ТРсП, макромолекулярные добавки выделялись в отдельные области, о чем свидетельствует наличие у полимерных композитов более одной температуры стеклования. Макромолекулярные темплаты экстрагировали из полимерных композитов изопропанолом и хлороформом при разных условиях и получали растворимые (золи) и нерастворимые (гели) продукты. Из данных ИК-спектроскопии, ГПХ и гравиметрии сделан вывод, что макромолекулярные добавки лишь частично экстрагируются из полимерных композитов; золь состоит из высокомолекулярных фракций исходного темплата, обогащенных полярными звеньями и олигомера ВП, образующегося на глубоких стадиях ТРсП после исчерпания активного сомономера. По данным СЭМ и низкотемпературной адсорбции азота, гели, представляющие собой механически прочные монолиты, содержат поры открытого типа. С помощью уравнения БЭТ определены значения их удельной поверхности ($S_{уд}$), общего объема пор и получены зависимости распределения пор по размерам. Показано, что в сетках, сформированных с помощью темплатного подхода, преобладают микро-, субмикро- и мезопоры. Значения $S_{уд}$ существенно превышают характерные для традиционных полимерных сеток данного типа и достигают ~35 $м^2$/г. Обсуждается зависимость пористых характеристик сетчатых сополимеров от строения, физико-химических параметров Т и его фракций, а также полярности и содержания сшивающего агента [4-6]. Для оценки удельной поверхности полярных полимерных сеток предложен метод, основанный на данных по адсорбции бенгальского розового из водных растворов [7].

Изучены процессы адсорбции и десорбции рибофлавина (витамин B_2) с использованием нанопористых полимерных сеток различного состава [7]. Медленное его высвобождение из сетчатых сополимеров свидетельствует о возможности их применения в качестве носителей препаратов пролонгированного действия. Показано, что нанопористые полимерные сетки способны избирательно адсорбировать макромолекулярные объекты, близкие к использованному темплату по размеру и полярности (линейный ПВП из смеси ПВП-ПС). С учетом представлений о ПВП как модели не только исходного Т, но и белковых молекул полученные результаты представляют интерес для создания матриксов, избирательно адсорбирующих белки из растворов. Таким образом, нанопористые полимерные сетки ВП, полученные с помощью темплатного подхода, могут быть перспективными для решения широкого круга задач биомедицины и биотехнологий.

Список литературы

1. Е. Г. Влах, В. А. Коржиков, А. В. Губина, Т. Б. Тенникова, *Успехи химии*, **2015**, *84*, 952.

2. Е. В. Дмитриенко, И. А. Пышная, О. Н. Мартьянов, Д. В. Пышный, *Успехи химии*, **2016**, *85*, 516.

3. S. V. Kurmaz, G. A. Grubenko, E. I. Knerelman, G. I. Davydova, V. I. Torbov, N. N. Dremova, *Mendeleev Commun*., **2014**, *24*, 125.

4. Н. В. Фадеева, С. В. Курмаз, Е. И. Кнерельман, Г. И. Давыдова, В. И. Торбов, Н. Н. Дремова, *Изв. АН. Сер. хим.*, **2016**, *8*, 2089.

5. Н. В. Фадеева, С. В. Курмаз, Е. И. Кнерельман, Г. И. Давыдова, В. И. Торбов, Н. Н. Дремова, *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **2017**, *59*, 214.

6. С. В. Курмаз, Н. В. Фадеева, Е. И. Кнерельман, Г. И. Давыдова, *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **2018**, *60*, 195.

7. С. В. Курмаз, Н. В. Фадеева, Е. И. Кнерельман, Г. И. Давыдова, *Журн. прикл. химии*, **2018**, *91*, 115.

НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ОМНИФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

И. В. Эльманович[1,2], М. С. Кондратенко[2], В. В. Зефиров[1,2], А. И. Стаханов[1], Н. А. Любимцев[2], М. О. Галлямов[1,2]

[1] *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*
[2] *МГУ им. М. В. Ломоносова, Физический факультет*
E-mail: elmanovich@polly.phys.msu.ru

В работе синтезированы сополимеры на основе фторированных метакрилатов, исследованы их структура и состав, а также растворимость в сверхкритическом CO_2. Показано, что покрытия на основе полученных фторированных сополимеров, нанесенных на поверхность текстильного материала из растворов в сверхкритическом CO_2, обладают однородной морфологией и высокой адгезией. Полученные в работе результаты послужили основой для разработки энергоэффективной и экологичной промышленной технологии финишной обработки текстилей.

Ключевые слова: фторированные сополимеры; сверхкритический диоксид углерода; морфология покрытий; адгезия.

Частично фторированные сополимеры широко используются при создании водо- и масло-отталкивающих покрытий на различных подложках [1, 2]. Как правило, такие сополимеры содержат (мет)акриловые звенья с перфторированными боковыми цепями, оканчивающимися CF_3-группами, способными к организации на границе раздела твердое тело/газ. В литературе показано, что поверхностная энергия – параметр, определяющий качество гидрофобных свойств покрытия – плотно упакованных CF_3-групп может достигать значений 6–7 мН/м [3].

Наиболее распространенным способом создания водо- и масло-отталкивающих покрытий на текстильных материалах является нанесение репеллентного полимера на поверхность волокон из жидких (чаще всего – водных) растворов и дисперсий. На практике это приводит к большому расходу воды, экономическим и техническим сложностям, связанным с очищением или утилизацией загрязненного растворителя, и большим энергетическим потерям на стадии сушки обработанного материала. Кроме того, капиллярные силы, неизбежно возникающие в пористой структуре ткани при использовании таких методов, приводят к неоднородности наносимых покрытий, что увеличивает их поверхностную энергию и ухудшает репеллентные свойства [4].

Описанные проблемы могут быть устранены при переходе от жидкофазных методов нанесения к нанесению омнифобных покрытий из среды сверхкритического диоксида углерода (ск CO_2). Это дешевый, негорючий и нетоксичный растворитель, характеризующийся быстрой диффузией, низкой вязкостью и отсутствием негативных эффектов, связанных с силами поверхностного натяжения. Кроме того, в практических приложениях такой растворитель может быть легко рециркулирован и использован в процессе многократно, причем при рециркуляции за счет перехода CO_2 в газообразное состояние будет также происходить очищение растворителя.

В настоящей работе проведено исследование особенностей морфологии покрытий на основе перфторированных метакриловых сополимеров, осажденных на волокна синтетических текстильных материалов из растворов в ск CO_2. Проведено сопоставление

выявленных особенностей морфологии с поверхностной энергией покрытий. Предложен процесс химического сшивания полимерного покрытия с волокнами текстильного материала, изучено влияние этого процесса на адгезию.

В работе в среде ск CO_2 были синтезированы как метакриловые гомополимеры с различной длиной фторированных боковых цепей, так и сополимеры на их основе с функциональными группами на концах боковых цепей (рис. 1). Состав и строение полученных сополимеров были подтверждены методами ГПХ, ЯМР и ИК-спектроскопии. Для каждого полученного сополимера были также получены фазовые диаграммы в системе полимер/ск CO_2 для определения параметров растворения полимера.

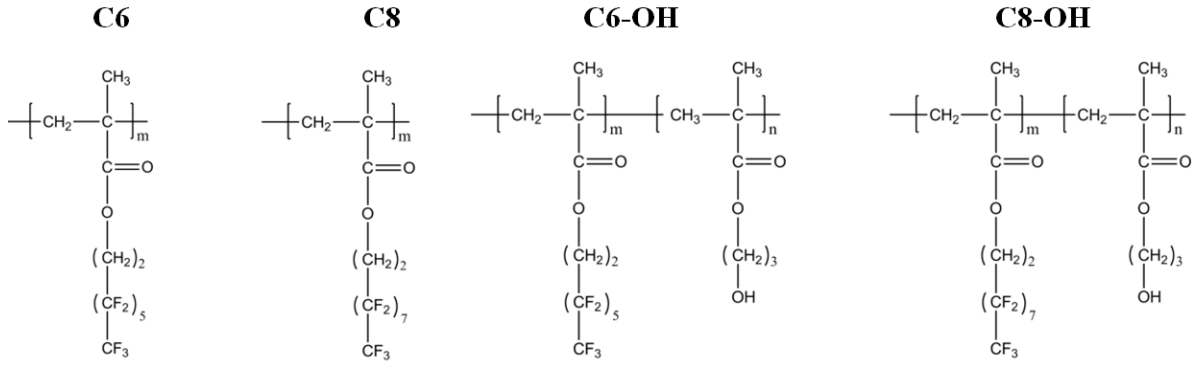


Рис. 1. Структуры сополимеров на основе перфторированных метакрилатов, полученных в работе. Цифра в названии продукта соотносится с количеством фторированных атомов углерода в боковой цепи.

В работе показано, что добавление в состав сополимеров до 20 мол. % нефторированных звеньев незначительно снижает растворимость сополимеров в ск CO_2. Для каждого полученного сополимера были нанесены покрытия на модельную гибкую пористую текстильную подложку (в качестве текстиля использовали нейлон 6.6) как из сверхкритического, так и из жидкого раствора (в качестве жидкого растворителя использовали трифтортрихлорэтан). Для сополимеров с функциональными ОН-группами в составе были также получены покрытия с одновременным осаждением на подложку из ск CO_2 сополимера и бифункционального сшивающего агента на основе диизоцианата. Процесс сшивания осуществлялся при нагревании покрытия после осаждения.

Для каждого нанесенного покрытия методом СЭМ была исследована морфология (примеры изображений покрытий для сополимеров на основе С6 см на рис. 2, закономерности для сополимеров на основе С8 аналогичны), были измерены значения краевых углов с каплей воды (на рис. 3 представлены значения краевых углов с каплей воды для сополимеров, осажденных из ск CO_2). Равномерность нанесенного покрытия на макро-уровне была оценена с использованием стандартного спрей-теста (ISO 4920); для того чтобы оценить адгезию покрытий к волокнам нейлона, использовали стандартную процедуру ресурсных испытаний для водоотталкивающих покрытий на текстильных материалах (ISO 6330 6A).

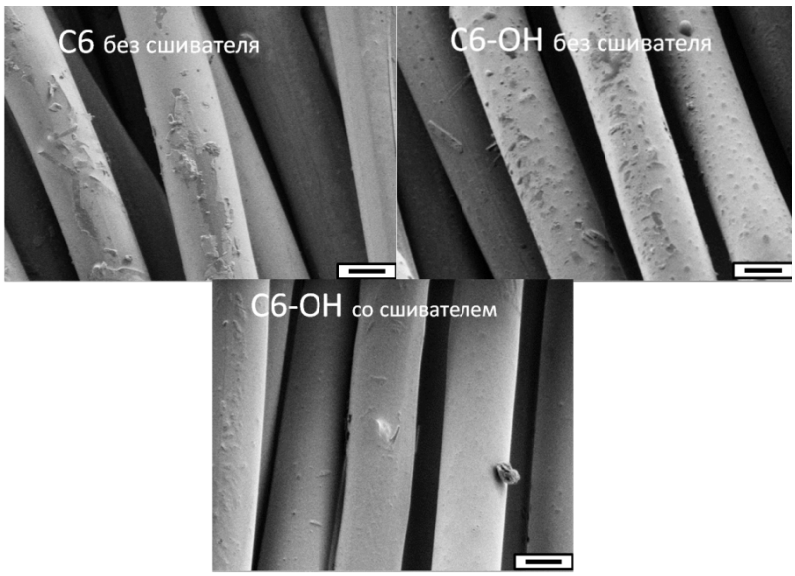


Рис. 2. Типичные АСМ изображения покрытий фторированных сополимеров, осажденных на поверхность нейлона 6,6 из растворов в ск CO_2. Масштабная планка – 10 мкм.

В работе показано, что использование ск CO_2 в качестве растворителя для нанесения покрытий позволяет получать более равномерные и бездефектные покрытия, чем при использовании жидкого растворителя. Для покрытий, осажденных из ск CO_2, как адгезия, так и однородность осаждения (см. верхний ряд изображений на рис. 2) повышается при введении в состав сополимера метакриловых звеньев с ОН-группами на концах боковых цепей. При этом адгезия покрытия и, как следствие, его устойчивость к механическим воздействиям может быть далее повышена при одновременном осаждении сополимера с ОН-группами на концах боковых цепей и дифункционального сшивающего агента с последующим термическим сшиванием (см. нижнее изображение на рис. 2). Результаты данной части работы опубликованы [5].

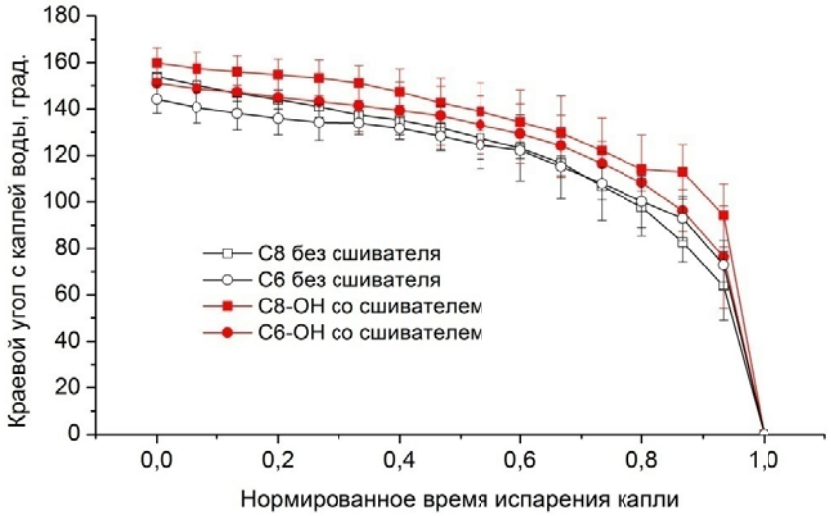


Рис. 3. Динамика усредненного краевого угла с каплей воды, помещенной на поверхность нейлона с покрытием из различных фторированных сополимеров, нанесенных из растворов в ск CO_2. В качестве сшивающего агента использовали гексаметилендиизоцианат.

Изложенные результаты научной работы можно считать успешной проверкой концепции эффективного нанесения водо- и масло-отталкивающих покрытий на текстильные материалы в среде ск CO_2. Дальнейшее развитие работы связано, с одной стороны, с исследованием

более широкого круга сополимеров, применимых для реализации предложенного подхода. Так, в работе были синтезированы сополимеры фторированных метакрилатов с метакрил-терминированным полидиметилсилоксаном и винил пивалатом, а также сополимеры на основе изомера фторированного метакрилата с гидроксиэтил метакрилатом. Структура и строение полученных сополимеров были изучены методами ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР, а также методом ГПХ. На основе исследования фазового поведения растворов полученных сополимеров в ск CO_2 определено оптимальное для растворимости соотношение звеньев различной химической природы каждого сополимера. Часть исследований опубликована [6].

С другой стороны, полученные результаты обладают очевидным прикладным значением и могут являться основой промышленной энергоэффективной и экологичной технологии нанесения омнифобных покрытий на текстильные материалы В связи с этим разработанный в работе подход был запатентован [7]. Совместно с компанией-разработчиком оборудования для сверхкритических процессов была запущена пред-пилотная установка с объемом автоклава высокого давления 50 л., на которой возможна обработка до 70 кв. м. текстильного материала за загрузку. Исследования на данной установке позволили успешно произвести масштабирование процесса и показали эффективность технологии на больших масштабах обработки. Дальнейшим развитием работы по направлению промышленного внедрения является запуск полностью автоматизированной пилотной производственной линии обработки текстильных материалов с последующим лицензированием технологии текстильным компаниям, заинтересованным в модернизации существующих процессов финишной обработки тканей.

Список литературы

1. H. Holmquist, S. Schellenberger, I. Veen, G. M. Peters, P. E. G. Leonards, I. T. Cousins, *Environ. Int.*, **2016**, *91*, 251.

2. Z. Chu, S. Seeger, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 2784.

3. T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, Y. Ueda, *Langmuir*, **1999**, *15*, 4321.

4. R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, *Nature*, **1997**, *389*, 827.

5. V. V. Zefirov, N. A. Lubimtsev, A. I. Stakhanov, I. V. Elmanovich, M. S. Kondratenko, B.V . Lokshin, M. O. Gallyamov, A. R. Khokhlov, *J. Supercrit. Fluids*, **2018**, *133*, 30.

6. А. Р. Хохлов, И. В. Эльманович, М. О. Галлямов, М. С. Кондратенко, А. И. Стаханов, С. А. Анисенко, *Высокомол. соединения. Сер. А*, **2018**, *4*, 275.

7. М. С. Кондратенко, И. В. Эльманович, Д. О. Коломыткин, М. О. Галлямов, Патент РФ 2642775 С1, **2018**.

ЕЖЕГОДНЫЙ КОНКУРС-КОНФЕРЕНЦИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

Элементоорганические соединения, полимеры, органическая химия, теоретические и физико-химические методы исследования строения вещества

Организационный комитет

Павлов Александр Александрович
Ананьев Иван Вячеславович
Алиев Теймур Мовланович
Анисимов Антон Александрович
Арзуманян Ашот Вачикович
Афанасьев Олег Ильич
Богданов Вячеслав Сергеевич
Голуб Игорь Евгеньевич
Дмитриенко Артем Олегович
Ларионов Владимир Анатольевич
Понкратов Денис Олегович
Титов Алексей Александрович

Программный комитет

Павлов Александр Александрович (ИНЭОС РАН)
Богданов Вячеслав Сергеевич (ИНЭОС РАН)
Нелюбина Юлия Владимировна (ИНЭОС РАН)
Арзуманян Ашот Вачикович (ИНЭОС РАН)
Ларионов Владимир Анатольевич (ИНЭОС РАН)
Полежаев Александр Владимирович (ИНЭОС РАН)
Николаевский Станислав Александрович (ИОНХ РАН)
Князева Екатерина Александровна (ИОХ РАН)
Крылов Вадим Борисович (ИОХ РАН)
Дроздов Федор Валерьевич (ИСПМ РАН)
Миленин Сергей Александрович (ИСПМ РАН)

ПЛЕНАРНЫЙ ДОКЛАД

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ХИМИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ К РЕАЛЬНОМУ ПРАКТИЧЕСКОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ

В. В. Виноградов

Университет ИТМО
E-mail: vinogradov@scamt-itmo.ru

Рис. 1. Использование золь-гель химии кремнезема для получения противопожарной пены.

Второе десятилетие XXI века сопровождается полноценным вхождением нанотехнологий в повседневную жизнь. Научные знания успешно транслируются в практику, появляются новые рынки и области применения объектов субмикронного размера. При этом золь-гель химия, как способ создания функциональных материалов, занимает особое место ввиду своей простоты, легкости масштабирования и универсальности. Успехи сравнительно молодых компаний, работающих в этой области (Advenira, PPG, Ionics, Surnano Aerogel и т.д.) дополнительно подчеркивают актуальность данного научного направления, как одного из наиболее практикоориентированных течений современного материаловедения.

В данном докладе будет сделан акцент на трансляцию результатов фундаментальных исследований в области золь-гель химии различных неорганических систем, особенностей их кристаллизации и взаимодействия с биоорганическими объектами в плоскость создания функциональных материалов, включая успешные примеры их реального практического использования. В частности, будут рассмотрены процессы сверхбыстрой поликонденсации наночастиц кремнезема (до 3 сек) в процессе барботирования, как уникального способа регулирования физико-химических характеристик противопожарных пен, устойчивых при высоких температурах. Особое внимание будет обращено на механизмы соконденсации наночастиц оксигидроксида алюминия в присутствии различных биоорганических объектов. Будет показано, что формирование неорганического матрикса вокруг белковых молекул не только позволяет создавать системы с повышенным интервалом рабочих температур (вплоть до 200^0C), но и возвращать частично денатурированные молекулы в нативное состояние. Фундаментальные эффекты, наблюдаемые при энтрапировании найдут свое отражение при создании золь-гель систем парентерального применения.

КОНКУРСНЫЕ РАБОТЫ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ТРИЦИКЛОНОНЕНОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ТРИАЛКОКСИСИЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Д. А. Алентьев[1], М. В. Бермешев[1,2], Л. Э. Старанникова[1], М. А. Топчий[1], А. Ф. Асаченко[1], П. С. Грибанов[1], М. С. Нечаев[1,3], Ю. П. Ямпольский[1], Е. Ш. Финкельштейн[1]

[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН*
[2] *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*
[3] *МГУ им. М. В. Ломоносова*
E-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Синтезированы новые метатезисные и аддитивные политрициклононены, содержащие триалкоксисилильные группы. Показано, что полученные полимеры обладают высокой селективностью газоразделения углеводородов, контролируемой растворимостью и не подвержены старению.

Ключевые слова: полинорборнены; мембранное газоразделение; метатезис; аддитивная полимеризация.

Полинорборнены являются перспективными материалами для газоразделительных мембран из-за ряда преимуществ. Во-первых, они обладают широкими возможностями модификации боковой цепи, обусловленными простотой введения различных заместителей в мономер. Во-вторых, замещённые норборнены способны полимеризоваться по трём различным механизмам – метатезисному, аддитивному, изомеризационному, что приводит к образованию полимеров с различной структурой основной цепи. Ранее в ряде работ было показано, что введение кремнийсодержащих заместителей в боковую цепь полинорборненов способствует улучшению их газотранспортных свойств, в частности – введение Me_3Si-группы приводит к увеличению газопроницаемости [1].

Ранее было показано, что наличие гибких и подвижных силоксановых и этоксисилильных групп в боковой цепи полинорборненов способствует высокой селективности разделения углеводородов, контролируемую растворимостью [2–4]. В настоящей работе мы расширили этот подход, выбрав в качестве объектов исследования серию метатезисных и аддитивных полимеров на основе замещённых трициклононенов, содержащих три(*н*-алкокси)силильные группы различного размера (от метокси до *н*-бутокси).

Синтез мономеров осуществляли в две стадии согласно разработанной нами ранее методике [5]. Первая стадия синтеза представляет собой реакцию [2+2+2]-циклоприсоединения винилтрихлорсилана к квардрициклану, вторая стадия – нуклеофильное замещение атомов хлора при кремнии на алкокси-группу (схема 1).

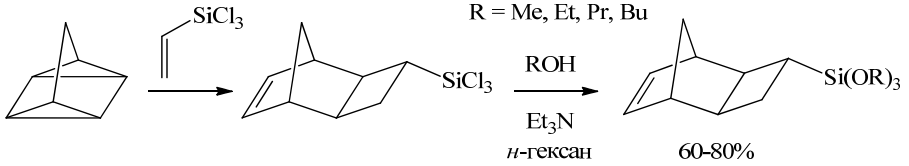


Схема 1

Полученные мономеры оказались активны в реакции метатезисной полимеризации [6]. В присутствии катализатора Граббса первого поколения с высокими выходами (70–90%) были получены метатезисные полимеры (схема 2). Полимеры оказались аморфными и, в

зависимости от длины алкокси-группы, стеклообразными (в случае метокси-группы) или высокоэластическими (в случае этокси-, *н*-пропокси- и *н*-бутокси-группы).

Аддитивная полимеризация мономеров, содержащих $(AlkO)_3Si$-группы, являлась трудной задачей, поскольку эти группы являются реакционноспособными и могут дезактивировать катализатор. Нам удалось подобрать каталитическую систему, в присутствии которой с высокими выходами образовывались высокомолекулярные растворимые аддитивные полимеры. Каталитическая система представляет собой Pd-N-гетероциклический карбеновый комплекс (SIPrPd(cinn)Cl), в сочетании с тетраарилборатом натрия и трициклогексилфосфином (схема 2) [6]. Все полученные аддитивные полимеры оказались аморфными и стеклообразными.

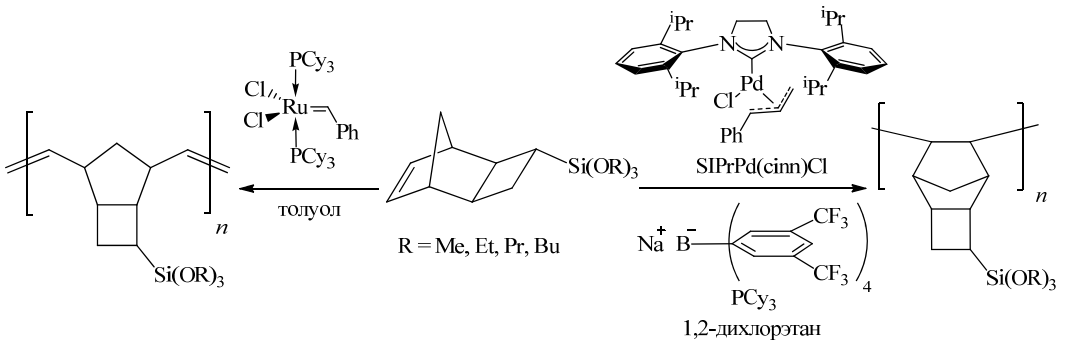


Схема 2

Исследование газопроницаемости синтезированных полимеров показало, что метатезисные и аддитивные полимеры обладают селективностью разделения углеводородов, контролируемой растворимостью. При этом значения селективности разделения *н*-бутан/метан достигали 50. Впервые был получен метатезисный полимер, являющийся более проницаемым, чем его аддитивный аналог. Показано, что газоразделительные свойства полимера являются стабильными во времени [6]. Стабильность и высокие значения селективности при разделении углеводородов делают разработанные нами материалы перспективными для применения их в мембранном газоразделении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-19-01595).

Список литературы

1. Е. Ш. Финкельштейн, М. В. Бермешев, М. Л. Грингольц, Л. Э. Старанникова, Ю. П. Ямпольский, *Успехи химии*, **2011**, *80*, 362.

2. M. V. Bermeshev, A. V. Syromolotov, L. E. Starannikova, M. L. Gringolts, V. G. Lakhtin, Y. P. Yampolskii, E. Sh. Finkelshtein, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 8973.

3. B. J. Sundell, J. A. Lawrence III, D. J. Harrigan, J. T. Vaughn, T. S. Pilyugina, D. R. Smith, *RSC Adv.*, **2016,** *6*, 51619.

4. N. Belov, R. Nikiforov, L. Starannikova, K. R. Gmernicki, C. R. Maroon, B. K. Long, V. Shantarovich, Y. Yampolskii, *Eur. Polym. J.*, **2017**, *93*, 602.

5. D. A. Alentiev, S. A. Korchagina, E. S. Finkelshtein, M. S. Nechaev, A. F. Asachenko, M. A. Topchiy, P. S. Gribanov, M. V. Bermeshev, *Russ. Chem. Bull.*, **2018**, *67*, 121.

6. D. A. Alentiev, E. S. Egorova, M. V. Bermeshev, L. E. Starannikova, M. A. Topchiy, A. F. Asachenko, P. S. Gribanov, M. S. Nechaev, Y. P. Yampolskii, E. S. Finkelshtein, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*, 19393.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ СИНТЕЗА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОЛО[3,4-С]ПИРИДИНОВ НА БАЗЕ 2-АРОИЛ-ТЕТРАЦИАНОПРОПЕНИДОВ

А. А. Григорьев, С. В. Карпов, Я.С. Каюков

ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И. Н. Ульянова»
E-mail: pirozhkoff@xakep.ru

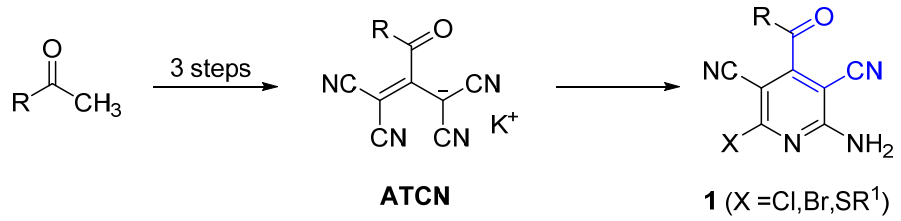
Аннотация работы: разработаны общие подходы к синтезу 4-ароил-3,5-дицианопиридинов исходя из малононитрила и ароматических кетонов, через промежуточные 2-арил-тетрацианопропениды. Осуществлено аннелирование пиррольного цикла при действии нуклеофильных реагентов аммиака, спиртов, воды с участием кетонитрильного фрагмента.

Ключевые слова: пиридин-3,5-дикарбонитрилы; орто-кетонитрил; гетероаннелирование.

В современной синтетической практике уделяется большое внимание производным пиридин-3,5-дикарбонитрила. Подтверждением повышенного интереса к данным представителям гетероциклических соединений является наличие большого количества публикаций, посвященных как синтезу, так и исследованию свойств данных производных. Среди всего спектра биологической активности наиболее ценные результаты были достигнуты при разработке селективных агонистов и антагонистов аденозиновых рецепторов человека, предназначенные для лечения сердечно – сосудистых заболеваний. Примерами являются Capadenoson [1] и Neladenoson [2], успешно прошедшие второй этап клинических испытаний. Помимо биологических свойств описаны примеры гибридных флуоресцентных красителей [3], НЛО – хромофоры [4], в которых пиридиновое ядро рассматривается в качестве акцептора электронной плотности системы.

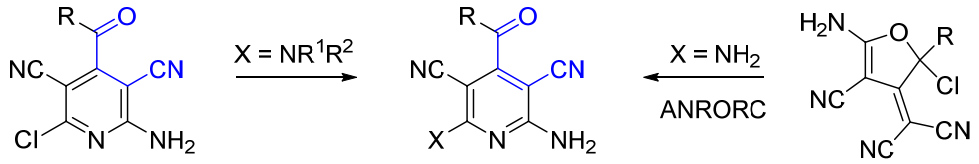
Благодаря простым многокомпонентным подходам и насыщенному функциональному окружению пиридин-3,5-дикарбонитрилы находят применение как билдинг-блоки для конденсированных производных. Реакции гетероаннелирования, как правило, реализуются с участием связи [b] или [a]. Задействовать связь [c] в полной мере не удается, имеются лишь единичные случаи, описывающие такие процессы. Расширение синтетических возможностей, позволяющие “снять” данное ограничение с сохранением имеющихся реакционных свойств является актуальной проблемой химии пиридин-3,5-дикарбонитрилов.

Ранее нашим научным коллективом были представлены подходы, позволяющие вводить в данные соединение *орто*-кетонитрильный фрагмент. Популярные однореакторные методы синтеза, основанные на использовании малонодинитрила или цианотиоацетамида не позволяют синтезировать пиридины данного строения, поэтому в качестве исходного сырья были использованы 2-ацил-1,1,3,3-тетрацианопропениды (ATCN) [5,6].



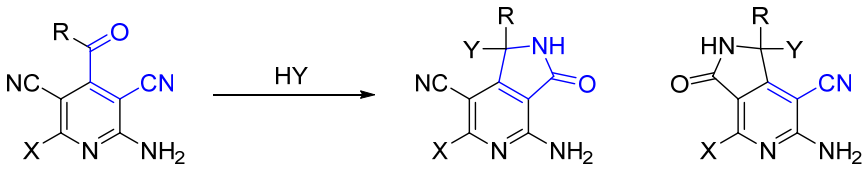
В рамках данного проекта выборка соединений **1** была расширена, были получены представители, содержащие в качестве заместителя X остаток амина и незамещенную аминогруппу. В ходе проведенных экспериментов было установлено, что напрямую

использовать ATCN для данных целей невозможно, по причине низкой нуклеофильной активности азотсодержащих реагентов по отношению к солям представленного строения и конкурирующим процессам. Поэтому для введения аминов во второе положение пиридинового кольца был применен двухстадийный подход, который основан на синтезе пиридинов **1** (X = Cl) и нуклеофильное замещение атома галогена на замещенную аминогруппу. Использование аммиака в аналогичных условиях не приводит к желаемым результатам, для ее решения ATCN был подвергнут внутримолекулярной циклизации с образованием дигидрофурана **2**, способного в присутствии аммиака раскрываться в целевые пиридины **1** ($X = NH_2$).



1 (X = Cl) **1** (X = NR^1R^2,NH_2) **2**

Полученные на первом этапе работы производные **1** (X = Cl, Br, SR^1, NH_2, NR^2R^3) были использованы для исследования реакций гетероаннелирования с участием *орто*-кетонитрильного фрагмента. В качестве атакующей частицы, к настоящему моменту, были использованы вода, спирты и аммиак.



1 **3** **3'**

Было установлено, что в случае пиридинов **1** с X = NR^2R^3 образуется смесь позиционных изомеров **3** и **3'**, замена X на галогены и тиолы увеличивает региоселективность взаимодействия и приводит к изомеру **3**. Конечной целью работы является разработка селективной методологии синтеза пирроло[3,4-*c*]пиридиновых систем, с заместителями различной природы X и Y. В докладе планируется подробно представить существующие проблемы, пути решения и полученные результаты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-01204 мол_а).

Список литературы

1. J. Louvel, D. Guo, M. Soethoudt, T. A. M. Mocking, E. B. Lenselink, T. Mulder-Krieger, L. H. Heitman, A. P. IJzerman, *Eur. J. Med. Chem.*, **2015**, *101*, 681.

2. D. Meibom, B. Albrecht-Kupper, N. Diedrichs, W. Hubsch, R. Kast, T. Kramer, U. Krenz, H.-G. Lerchen, J. Mittendorf, P. G. Nell, F. Susmeier, A. Vakalopoulos, K. Zimmermann, *ChemMedChem*, **2017**, *12*, 728.

3. T. V. Soumya, C. M. Ajmal, D. Bahulayan, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2017**, *27*, 450.

4. I. N. Bardasov, A. U. Alekseeva, S. S. Chunikhin, V. A. Tafeenko, O. V. Ershov, *Tetrahedron Lett.*, **2017**, *58*, 3919.

5. A. A. Grigor'ev, S. V. Karpov, Ya. S. Kayukov, M. Yu. Belikov, O. E. Nasakin, *Tetrahedron Lett.*, **2015**, *56*, 6279.

6. S. V. Karpov, A. A. Grigor'ev, Ya. S. Kayukov, I. V. Karpova, O. E. Nasakin, V. A. Tafeenko, *J. Org. Chem.*, **2016**, *81*, 6402.

РАЗРАБОТКА ХЕЛАТОРОВ НА ОСНОВЕ АЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЙ КАК КОМПОНЕНТОВ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ

А. Д. Зубенко[1], Б. В. Егорова[2], О. Ф. Федорова[1,2]

[1] *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*
[2] *МГУ им. М. В. Ломоносова*
E-mail: nastya.mutasova@yandex.ru

Работа посвящена синтезу и исследованию комплексообразования новых азакраун-соединений и их хелатных и бифункциональных производных. Изучение свойств полученного пиридиназакраун-соединения с тремя карбоксильными группами и его комплекса с висмутом в условиях in vitro и in vivo показало перспективность его применения в качестве компонента радиофармпрепаратов.

Ключевые слова: азакраун-соединения; бифункциональные комплексоны; хелаторы; радиофармпрепараты.

Современные радиофармпрепараты представляют собой сложную систему, состоящую из трех компонентов: радионуклид, связывающий его бифункциональный комплексон и биологический вектор. Комплексоны, применяемые в настоящее время, такие как ДОТА и ДТПА имеют ряд существенных недостатков. Макроциклический лиганд ДОТА имеет низкую скорость комплексообразования, и поэтому для связывания радионуклида требуется длительное время и повышенные температуры. ДТПА способен быстро образовывать комплексы, однако они оказываются неустойчивыми в биологических средах и быстро разрушаются. Кроме того, для обоих лигандов существует проблема создания их бифункциональных производных, заключающаяся в значительном усложнении синтеза.

Поэтому целью нашей работы является создание новых комплексонов, способных прочно связывать катионы тяжелых металлов и радионуклидов в водных растворах. Идея заключается в получении азакраун-соединений, имеющих в своем составе ароматический фрагмент. Его наличие придает жесткость макроциклической структуре, что приводит к увеличению скорости комплексообразования. В такой структуре можно варьировать размер макроцикла и вводить дополнительные хелатирующие группы, увеличивающие устойчивость комплексов. Кроме того, ароматический фрагмент удобен для введения функциональных групп для ковалентного связывания с биомолекулами.

Синтез азакраун-соединений (схема 1) проводился по реакции макроциклизации между сложными диэфирами и аминами [1]. Далее полученные соединения модифицировались путем введения дополнительных хелатирующих групп. В результате были получены комплексоны на основе пиридиназакраун-соединений, содержащие карбоксильные, пиридильные и пиколинатные хелатные группы. Также были разработаны несколько подходов к синтезу бифункциональных производных, содержащие гидроксильную, азидную, пропаргильную и карбоксильную группы, которые могут быть использованы в синтезе конъюгатов с векторными биомолекулами.

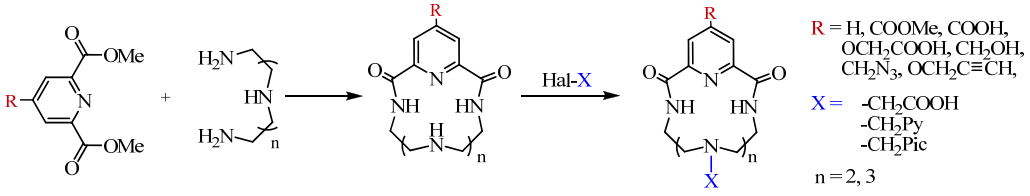
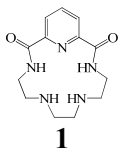
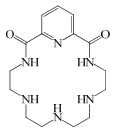
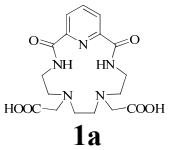
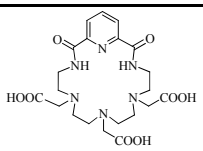
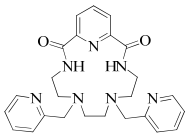


Схема 1

В результате исследования комплексообразования пиридинкраун-соединений (табл. 1) выявлена зависимость их комплексообразующих свойств от структуры, установлено, что наиболее прочные комплексы образует лиганд **2a** с катионами Cu^{2+} и Bi^{3+}, которые представляют интерес в радионуклидной медицине. Как показал рентгеноструктурный анализ полученных соединений, макроциклы имеют предорганизованнную для связывания катиона металла полость, что обеспечивает быстрое комплексообразование [2].

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов пиридинкраун-соединений (25 ºC, I = 0.1 M)

катион	log K				
	 **1**	 **2**	 **1a**	 **2a**	 **1b**
Ni^{2+}	5.5	6.0	9.5	14.3	6.5
Cu^{2+}	8.8	10.8	11.2	15.8	8.9
Zn^{2+}	3.9	4.1	11.5	12.6	-
Cd^{2+}	3.6	4.2	7.3	11.7	-
Pb^{2+}	-	4.9	8.7	14.1	4.9
Y^{3+}	-	-	7.0	6.9	-
Eu^{3+}	-	-	7.1	8.2	-
Ac^{3+}	-	-	6.6	7.4	-
Bi^{3+}	12.5	14.4	16.4	21.3	15.0

Для краун-соединения **2a** были проведены комплексные исследования для оценки возможности его применения как компонента радиофармпрепаратов с ^{213}Bi. Изучение эффективности мечения краун-соединения висмутом показало, что при концентрации $3 \cdot 10^{-4}$ связывается 97–99% катиона всего за 30 секунд, что свидетельствует о быстрой кинетике образования комплекса. Свободный лиганд оказался не цитотоксичен, поскольку его полулетальные концентрации на 6–7 порядков выше, чем достигается при синтезе РФП, и радиационно устойчив (до 330 Гр), что важно при работе с радионуклидами. Изучение комплекса *in vitro* показало отсутствие диссоциации комплекса в изотоническом растворе в течение 3 суток. Перехелатирование Bi^{3+} сывороточными белками из комплекса с **2a** происходит в 12 раз медленнее, чем из комплекса с ЭДТА. Исследование распределения комплекса *in vivo* на нормальных лабораторных мышах показало, что накопления радионуклида в критических органах не происходит, ввиду его эффективного выведения (через 6 ч) и отсутствия диссоциации комплекса [3]. Таким образом, полученные результаты исследований *in vitro* и *in vivo*, а также простота синтеза бифункциональных производных делает азакраун-соединение **2a** перспективным для применения в качестве хелатора для радиофармпрепаратов с ^{213}Bi.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10226).

Список литературы

1. Y. Fedorov, O. Fedorova, A. Peregudov, S. Kalmykov, B. Egorova, D. Arkhipov, A. Zubenko, M. Oshchepkov, *J. Phys. Org. Chem*., **2016**, *29*, 244.

2. Yu. V. Fedorov, O. A. Fedorova, S. N. Kalmykov, M. S. Oshchepkov, Yu. V. Nelubina, D. E. Arkhipov, B. V. Egorova, A. D. Zubenko, *Polyhedron*, **2017**, *124*, 229.

3. B. V. Egorova, E. V. Matazova, A. A. Mitrofanov, G. Y. Aleshin, A. L. Trigub, A. D. Zubenko, O. A. Fedorova, Y. V. Fedorov, S. N. Kalmykov, *Nucl. Med. Biol.,* **2018**, *60*, 1.

НОВЫЕ ТИПЫ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ ГАЛОГЕНМЕТАН-ГАЛОГЕНИДНЫЙ КОМПЛЕКС

Д. М. Иванов

Институт химии СПбГУ
E-mail: dan15101992@gmail.com

Ряд галогенметанов были впервые вовлечён в образование галогенных связей с галогенидными комплексами металлов. Кроме того, были обнаружены уникальные галогенные связи с металлом в качестве нуклеофила.

Ключевые слова: галогенметаны; галогенидные комплексы; галогенные связи.

Галогенные связи (ГС) – один из активно изучающихся типов нековалентных взаимодействий. Они играют важную роль не только в кристаллохимическом дизайне и супрамолекулярной химии, но и в биохимии галогенсодержащих соединений, протекании ряда каталических реакций, стабилизации взрывчатых веществ и создании материалов с регулируемыми фотофизическими свойствами. Галогенметаны – один из классов соединений, упоминающихся в качестве типичных доноров ГС в статье по определению галогенной связи по ИЮПАК. Наибольшее внимание исследователей уделялось применению в качестве доноров ГС иодоформа и тетрабромметана, а также бромоформа, тогда как другие галогенметаны в этом качестве описывались в единичных работах. В качестве акцепторов ГС могут выступать различные соединения с нуклеофильными центрами, среди которых особое место занимают галогенидные комплексы металлов. Благодаря набору уникальных химических, магнитных и фотофизических свойств этих соединений явление образования ГС может использоваться в создании материалов с практически важными свойствами.

В рамках данного исследования в качестве акцепторов ГС использовались нейтральные галогенидные плоскоквадратные комплексы платины(II) и палладия(II), поскольку они являются кинетически инертными и во многом ведут себя подобно органическим веществам. В качестве доноров ГС был выбран широкий ряд галогенметанов: CH_2X_2, CHX_3 (X = Cl, Br, I), CCl_4 и CBr_4. Изучение ГС между комплексами и галогенметанами проводилось в твёрдой фазе с помощью РСА на монокристаллах, поскольку этот метод позволяет определить взаимное расположение взаимодействующих центров и подтвердить наличие ГС согласно предложенным ИЮПАК геометрическим критериям.

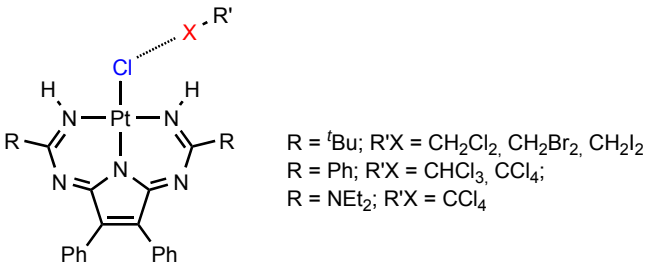


Рис. 1. Вовлечение серии галогенметанов в ГС с галогенидным лигандом.

При кристаллизации комплексов платины(II) [PtCl(L)] (рис. 1) получена серия сольватов, в которых впервые обнаружены ГС галогенметан-галогенидный лиганд [1–3]. Образование таких межмолекулярных взаимодействий может быть важно и в растворе, что было отдельно показано при изучении растворимости комплексов общего строения $[MX_2(n\text{-}X'C_6H_4NC)_2]$ (M = Pd, Pt; X = Cl, Br, I; X' = H, F, Cl, Br, I) в различных галогенорганических соединениях [4].

Растворимость для большинства таких комплексов в дииодметане оказалась значительно выше, чем в хлороформе. Для двух комплексов образование ГС дииодметан-галогенид было показано в структуре их сольватов (рис. 2).

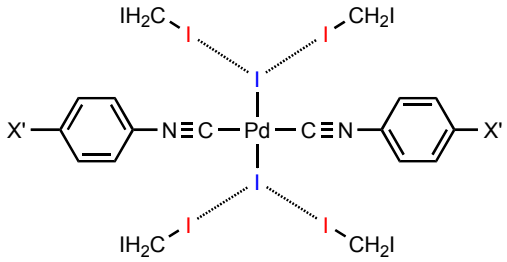


Рис. 2. Образование ГС с дииодметаном (X' = Cl, Br).

При сокристаллизации комплексов *транс*-[$MCl_2(NCNR_2)_2$] (M = Pd, Pt; R_2 = Me_2, Et_2, $(CH_2)_4$, $(CH_5)_5$)) с бромоформом, иодоформом и тетрабромметаном в большинстве случаев образуются аддукты состава комплекс-галогенметан = 1:2 [5–6]. Кроме ГС галогенметан-галогенид были также обнаружены уникальные ГС с участием металла $X_2CH–X•••M$ (X = Br, I; M = Pd, Pt; рис. 3, слева). В случае платиновых комплексов были также зафиксированы бифуркатные ГС $I_2CH–I•••(Cl–Pt)$ и $Br_3C–Br•••(Cl–Pt)$ (рис. 3, справа).

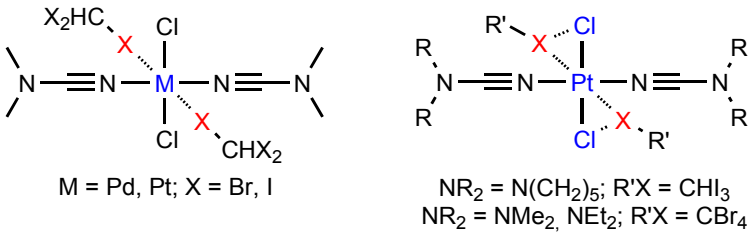


Рис. 3. Образование ГС с участием металла.

Таким образом, в данной работе было проведено исследование новых типов ГС галогенметанов с галогенидными комплексами металлов. Впервые ГС галогенметан-галогенид были зафиксированы для CH_2Cl_2, CH_2Br_2, CH_2I_2, $CHCl_3$ и CCl_4. Образование ГС с дииодметаном может играть роль в повышенной растворимости галогенидных комплексов в этом галогенметане. Для $CHBr_3$, CHI_3 и CBr_4 было зафиксировано также образование ГС с металлом в качестве акцептора ГС, причём это взаимодействие может быть частью бифуркатного контакта одновременно с металлом и галогенидным лигандом.

Список литературы

1. D. M. Ivanov, A. S. Novikov, G. L. Starova, M. Haukka, V. Y. Kukushkin, *Cryst. Eng. Comm*, **2016**, *18*, 5278.

2. A. S. Novikov, D. M. Ivanov, M. S. Avdontceva, V. Y. Kukushkin, *Cryst. Eng. Comm*, **2017**, *19*, 2517.

3. L. E. Zelenkov, D. M. Ivanov, M. S. Avdontceva, A. S. Novikov, N. A. Bokach, *Z. Kristallogr.*, **2018**, DOI: 10.1515/zkri-2018-2111.

4. M. A. Kinzhalov, M. V. Kashina, A. S. Mikherdov, E. A. Mozheeva, A. S. Novikov, A. S. Smirnov, D. M. Ivanov, M. A. Kryukova, A. Y. Ivanov, S. N. Smirnov, V. Y. Kukushkin, K. V. Luzyanin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2018**, *57*, 12785.

5. D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, Y. V. Kirina, V. Y. Kukushkin, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 5565.

6. S. V. Baykov, U. Dabranskaya, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, V. P. Boyarskiy, *Cryst. Growth Des.*, **2018**, *18*, 5973.

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ И РЕГИОИЗОМЕРИЯ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ К БИФУНКЦИОНАЛЬНОМУ О-ХИНОНУ, АННЕЛИРОВАННОМУ ДИТИЕТНЫМ ЦИКЛОМ

К. А. Мартьянов, В. А. Куропатов, В. К. Черкасов

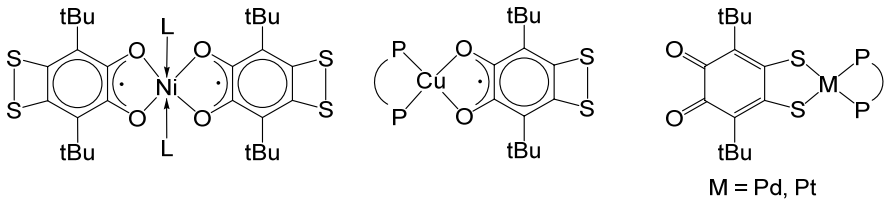
Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН
E-mail: konmart@iomc.ras.ru

В работе изучены координационные свойства бифункционального о-хинона, аннелированного дитиетным циклом. Синтезирован ряд о-семихиноновых и дитиолатных металлокомплексов, демонстрирующих региоселективную координацию меди (I) и никеля (II) по диоксоленовому, а палладия (II) – по дитиоленовому координационному центру. Синтезированные катехолат и дитиолат палладия в сочетании с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном претерпевают региоизомерные взаимопревращения.

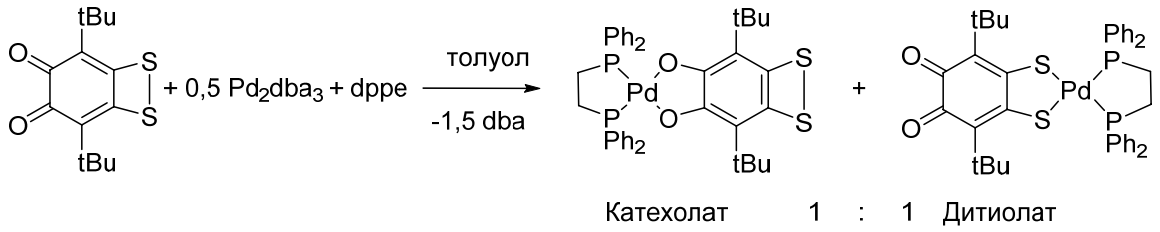
Ключевые слова: о-хиноны; 1,2-дитиолаты; переходные металлы.

Пространственно-затрудненный о-хинон, аннелированный дитиетным циклом, сочетает в своей структуре два халькогеновых редокс-активных координационных центра. [1] Первый, диоксоленовый, является классическим о-хиноном. Структура второго, дитиоленового, координационного центра представлена в виде 1,2-дитиета. Соединение предоставляет уникальную возможность сравнить активность дитиоленового и диоксоленового координационных центров, находящихся в идентичном стерическом окружении, по отношению к реакциям окислительного присоединения металлов.

Установлено, что катионы меди (I) и никеля (II) региоселективно координируются на диоксоленовый сайт, в то время как металлофрагменты на основе палладия (II) и платины (II) в большинстве случаев присоединяются по дитиоленовой структуре.

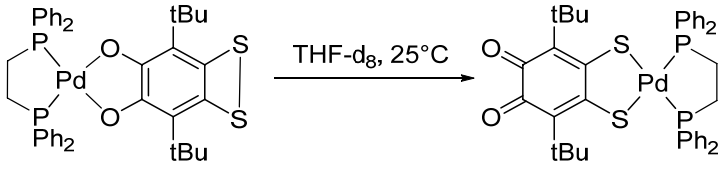


Взаимодействие бифункционального о-хинона, аннелированного дитиетным циклом, и производными Pd^0 в сочетании с 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном приводит к образованию двух региоизомерных соединений – катехолата и дитиолата – в эквимольном соотношении. Синтез проводился по методике Роусона [2]; оба изомера выделены в кристаллическом виде и охарактеризованы методом РСА.

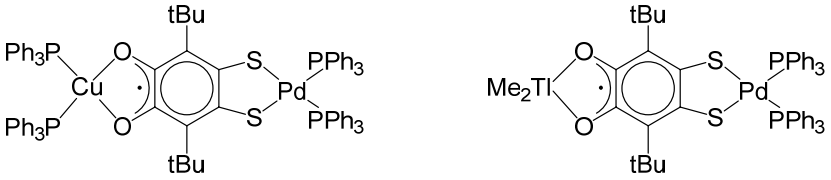


В растворе ТГФ-d^8 метастабильный катехолат претерпевает изомеризацию с образованием дитиолатного изомера. Такое поведение хорошо согласуется с результатами

квантово-химических расчетов, в соответствии с которыми катехолатный изомер является термодинамически более выгодным.



Лиганд также способен выступать в качестве прекурсора для гетеробиметаллических производных. Синтезированы и охарактеризованы методом спектроскопии ЭПР гетеробиядерные комплексы, сочетающие в своей структуре Cu/Pd и Tl/Pd.



Работа выполнена при финансовой поддержке Росийского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-43-520025 р_а).

Список литературы

1. V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, G. K. Fukin, S. V. Klementyeva, V. A. Kuropatov, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 13821.

2. J. D. Wrixon, J. J. Hayward, O. Raza, J. M. Rawson, *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 2134.

НОВЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРИСТЫХ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

И. Н. Мешков, М. С. Никольский, Е. А. Гусарова, М. Р. Соколов, А. Г. Нугманова, А. И. Звягина, Ю. Ю. Енакиева, А. А. Ширяев, М. А. Калинина

[1] Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
[2] Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН
E-mail: ivan.n.meshkov@gmail.com

Наша работа посвящена разработке новых физико-химических методов для анализа структур кристаллических пористых материалов, когда классические методы, такие как, например, монокристальная рентгеновская дифракция, невозможно применить. Описание гетерогенных каталитических процессов, проходящих в таких материалах, также достаточно проблематично. Применение аналитических методов из других областей современной химии позволяет расширить арсенал методов, доступных для анализа кристаллических пористых материалов.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция; флуоресценция; масс-спектрометрия; металл-органические каркасы; катализ.

Упорядоченные высокопористые материалы привлекают большое внимание современной химии и науки о материалах. Металл-органические каркасы (MOF – metal-organic framework) представляют собой пример такого материала, состоящего из металлических кластеров, соединенных между собой органическими линкерами. Такое строение ведет к наличию пор одного размера по всему объему вещества и его высокой кристалличности.

Классическими методами для описания MOF и установления их структуры являются различные кристаллографические методики, такие как порошковая и монокристальная дифракции. Они позволяют точно расшифровать кристаллическую структуру и подтвердить однородность материала. При этом существуют задачи, при которых нет возможности получения монокристалла и объёмного порошка MOF: формирование материала на поверхности подложки ведёт к получению кристалличной тонкой пленки поверхностного MOF – SURMOF (surface MOF). Как показывает практика, дифрактограммы SURMOF и соответствующего ему MOF далеко не всегда идентичны [1]. Установление строения полученного материала при этом представляет собой достаточно большую сложность.

Оценка каталитической активности MOF осуществляется обычно с помощью электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) а также хромато-масс-спектрометрии. При этом анализу подвергается только объёмная реакционная масса. Установление состава реакционной массы в порах материала при этом затруднительно.

В этой работе нами были получены четыре SURMOF с помощью метода послойной самосборки (layer-by-layer deposition – LbL) на поверхности оксида графена на основе различных типов цинковых (II) порфиринов, связанных между собой ионами цинка (II) [2]. Благодаря методу формирования SURMOF имеют слоистую природу. С помощью рентгеновской дифракции удалось проанализировать образцы, однако, попытки расчета размеров элементарной ячейки оказались безрезультатны. В то же время, слоистая структура SURMOF позволила применить нам к их анализу способ Дьяконова, разработанный изначально для установления расстояний между базальными плоскостями (индекс Миллера 001) в слоистых минералах. Метод представляет собой математическую свёртку

интенсивности дифракционных пиков базальных плоскостей на расстояние от плоскости подложки [3]. Полученное при этом распределение электронной плотности указывает на расстояние между слоями SURMOF, что в свою очередь позволяет установить упаковку материала, зная размеры органического линкера и металлокластера. Таким образом нами было установлено, что в полученных SURMOF в зависимости от строения порфирина, они могут быть расположены под различным углом к подложке, либо вовсе не формировать слоистую структуру [1].

В дополнение к методу Дьяконова полученные SURMOF были проанализированы также с помощью твердотельной фотолюминесценции. Было обнаружено, что интенсивность двух эмиссионных пиков, типичных для спектра флуоресценции порфиринов изменяется относительно друг друга в зависимости от угла падения возбуждающего луча. Такой эффект указывает на анизотропию в полученных пленках SURMOF. По полученным данным оказалось возможным рассчитать степень анизотропии и угол наклона молекул порфирина к плоскости. Полученные данные подтвердили упаковку исследуемых SURMOF, установленную с помощью метода Дьяконова.

Полученные SURMOF, а также сходные с ними гибридные материалы, на основе неорганических матриц с развитой 3D структурой (таких как оксохлорид европия или оксид графена) с интеркалированными в них кристаллами MOF, могут использоваться в гетерогенном катализе. К настоящему моменту мы исследовали два таких гибрида на основе *n*-тетракарбоксифенилпорфирина для разложения родамина-g6 под действием видимого света и бис(4-нитрофенил)фосфата (BNPP). В дополнение к контролю объема реакции по ЭСП нами был применен метод MALDI-TOF спектрометрии, который позволяет исследовать качественный состав реакционной смеси внутри кристаллитов MOF, не разрушая при этом MOF.

Описанные два новых метода для анализа строения SURMOF дополняют друг друга и в совокупности с классическими методами физико-химического анализа и существенно облегчают задачу определения строения и предсказания свойств таких гибридных материалов. Применение MALDI-TOF спектрометрии для характеризации гетерогенных каталитических реакций не было описано к настоящему моменту. Данный метод позволяет «заглянуть» в поры катализатора и лучше понять механизм протекания.

Список литературы

1. I. N. Meshkov, A. I. Zvyagina, A. A. Shiryaev, M. S. Nickolsky, A. E. Baranchikov, A. A. Ezhov, A. G. Nugmanova, Y. Y. Enakieva, Y. G. Gorbunova, V. V. Arslanov, M. A. Kalinina, *Langmuir,* **2018**, *34*, 5184.

2. A. I. Zvyagina, A. A. Shiryaev, A. E. Baranchikov, V. V. Chernyshev, Y. Y. Enakieva, O. A. Raitman, A. A. Ezhov, I. N. Meshkov, D. A. Grishanov, O. S. Ivanova, Y. G. Gorbunova, V. V. Arslanov, M. A. Kalinina, *New J. Chem.,* **2017**, *41*, 948.

3. Ю.С. Дьяконов, *Кристаллография,* **1961**, *6*, 499.

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

А. С. Михердов, М. А. Кинжалов, А. С. Новиков, В. П. Боярский

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии
E-mail: asm93@yandex.ru

В данной работе было исследовано влияние классических и неклассических типов нековалентных взаимодействий на структуру и свойства такого важного класса металлорганических соединений, как карбеновые комплексы металлов платиновой группы, которые на данный момент активно используются в катализе, дизайне материалов и медицинской химии. Было показано влияние таких нековалентных взаимодействий, как водородные, галогенные, халькогенные связи и π-дырочные взаимодействия на структуру, конформационную стабильность, реакционную способность, супрамолекулярную ассоциацию и растворимость карбеновых комплексов металлов платиновой группы.

Ключевые слова: нековалентные взаимодействия; карбеновые комплексы; металлы платиновой группы.

Нековалентные взаимодействия (НКВ) играют важную роль в биологических, химических и физических процессах благодаря возможности контролировать молекулярную и супрамолекулярную структуру различных систем, начиная с димеризации молекул воды и заканчивая упаковкой белков и образованием двойной спирали ДНК [1]. В настоящее время управление свойствами молекул и их ансамблей с помощью НКВ применяется в биохимии, медицинской химии, катализе, получении современных материалов с заданными свойствами, кристаллохимическом дизайне, химии полимеров и т.д. Несмотря на перспективность, данный подход все еще мало развит в направленном дизайне металлорганических соединений. В данной работе было исследовано влияние НКВ на структуру и свойства такого важного класса металлорганических соединений, как *карбеновые комплексы металлов платиновой группы*, которые на данный момент активно используются в катализе [2], дизайне материалов [3] и медицинской химии [4]. В рамках работы было показано влияние классических и неклассических типов НКВ, как водородные, галогенные, халькогенные связи и π-дырочные взаимодействия на (*i*) структуру и конформационную стабильность, (*ii*) реакционную способность, (*iii*) супрамолекулярную ассоциацию и (*iv*) растворимость карбеновых комплексов металлов платиновой группы:

(*i*) Впервые было продемонстрированно, что тройная CN связь в металл-координированных изоцианидах может за счет своей π*-орбитали выступать в качестве донора НКВ – π-дырки [5]. Анализ рентгеноструктурных данных для полученных карбеновых комплексов показал наличие внутримолекулярных взаимодействий между изоцианидными CN группами и соседними ароматическими кольцами при карбеновых фрагментах. Координация к металлоцентру электрофильно активирует изоцианид как π-дырку и приводит появлению π-дырка•••π взаимодействия. В работе было установлено, что подобные взаимодействия контролируют пространственную структуру карбеновых комплексов переходных металлов, что отражается на их каталитических, фотофизических и биологических свойствах.

(*ii*) Показано, что введение доноров НКВ непосредственно в структуру карбенового лиганда может влиять на реакционную способность карбеновых комплексов [6]. Так,

например, введение тиазольного заместителя (в котором сера является потенциальным донором халькогенной связи) в карбеновый фрагмент биядерных комплексов платины(II) и палладия(II) приводит к новому типу реакционной способности карбеновых комплексов – равновесной реакции региоизомеризации. При этом, равновесие в данной реакции контролируется разницей в энергиях внутримолекулярных халькогенных связей в двух региоизомерах S•••Cl и S•••N. Данная система является первым примером влияния халькогенных связей на реакционную способность металлорганических соединений.

(*iii*) Обнаружено, что введение доноров классических и неклассических НКВ в структуру карбеновых комплексов может приводить к их супрамолекулярной ассоциации. Анализ данных РСА для карбеновых комплексов палладия(II), которые содержат потенциальные доноры водородных и халькогенных связей в своей структуре, показал, что данные соединения в твердой фазе имеют димерную структуру за счет кооперативного эффекта вышеупомянутых НКВ. На основании растворных физико-химических методов анализа (ИК-, УФ-, 1D и 2D ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрия), а также квантово-химических расчетов было установлено, что подобная супрамолекулярная ассоциация полученных комплексов присутствует не только в твердой фазе, но и в растворе [7].

(*iv*) Впервые было продемонстрированно влияние галогенных связей на растворимость металлорганических соединений [8]. На примере изоцианидных, диаминокарбеновых, а также других комплексов металлов платиновой группы было установлено, что введение в их структуру доноров галогенных связей влияет на их растворимость в таком популярном органическом растворителе как хлороформ, широко используемом в органическом синтезе и ЯМР спектроскопии. Анализ растворимости полученных соединений в других галогенсодержащих растворителях показал зависимость между растворяющей способностью и способностью растворителей образовывать галогенные.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-33-00704 мол_а). Физико-химические исследования проведены в ресурсных центрах СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

Список литературы

1. P. Hobza, J. Rezac, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 4911.

2. V. P. Boyarskiy, K. V. Luzyanin, V. Yu. Kukushkin, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, *256*, 2029.

3. L. Mercsa, M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 1903.

4. L. Oehninger, R. Rubbiania, I. Ott, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 3269.

5. A. S. Mikherdov, M. A. Kinzhalov, A. S. Novikov, V. P. Boyarskiy, I. A. Boyarskaya, M. S . Avdontceva, V. Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 6722.

6. A. S. Mikherdov, M. A. Kinzhalov, A. S. Novikov, V. P. Boyarskiy, I. A. Boyarskaya, D. V. Dar'in, G. L. Starova, V. Yu. Kukushkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 14129.

7. A. S. Mikherdov, A. S. Novikov, M. A. Kinzhalov, V. P. Boyarskiy, G. L. Starova, A. Yu. Ivanov, V. Yu. Kukushkin, *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 3420.

8. M. A. Kinzhalov, M. V. Kashina, A. S. Mikherdov, E. A. Mozheeva, A. S. Novikov, A. S. Smirnov, D. M. Ivanov, M. A. Kryukova, A. Yu. Ivanov, S. N. Smirnov, V. Yu. Kukushkin, K. V. Luzyanin, *Angew. Chem.*, *Int. Ed.,* **2018**, *57*, 12785.

N-ОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ В СЕЛЕКТИВНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АЛКЕНОВ

С. А. Павельев[1], А. С. Будников[2], В. Р. Кузьмичева[2], И. Б. Крылов[1], А. О. Терентьев[1]

[1] Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

[2] Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

spavelyev@yandex.ru

В настоящей работе предлагается новый подход к радикальной окислительной функционализации алкенов с применением N-оксильных радикалов. Ранее эти радикалы применялись, в основном, для разрыва связей C–H; присоединение к связям C=C считалось для них нехарактерным. Для проведения трехкомпонентой реакции с участием алкена, N-гидроксисоединения и функционализирующего реагента разработаны методы селективной генерации N-оксильных радикалов и присоединения их по кратным связям углерод-углерод.

Ключевые слова: свободные радикалы; N-оксильные радикалы; окислительная функционализация; функционализация алкенов.

Селективная функционализация алкенов является одной из наиболее привлекательных областей исследований в органической химии. Разработанные в последние годы методы несимметричной дифункционализации алкенов с образованием связей C–O, C–N, C–Hal, C–S, C–P позволяют в одну стадию получать широкий спектр ценных полупродуктов органического синтеза. Однако для подавляющего большинства процессов такого рода не существует способов обращения региоселективности метода в зависимости от задач синтеза.

Подходы к функционализации алкенов по ионному механизму хорошо изучены и предсказуемы, в то время как радикальные процессы освоены в малой степени, но они открывают новые возможности и активно развиваются. В последние годы радикальные реакции 1,2-функционализации олефинов привлекают большой интерес как эффективные и надежные подходы к получению многофункциональных, в том числе оксигенированных соединений [1, 2].

Наиболее часто реализуемым является присоединение C-, N-, S- и P-центрированных радикалов по связям C=C. Присоединение O-центрированных радикалов, в том числе N-оксильных радикалов, используемых в настоящей работе, представляет фундаментальную проблему из-за их склонности вступать в реакции отщепления атома водорода от субстрата.

Представленная работа развивает новое направление в химии N-оксильных радикалов, они используются как реагенты для присоединения к кратной связи с последующей функционализацией полученного радикального центра.

В последние годы растет интерес к реакциям стиролов с N-оксильными радикалами, в которых последние присоединяются к терминальному положению двойной связи с образованием стабилизированных бензильных радикалов, которые далее удобно функционализируются (схема 1):

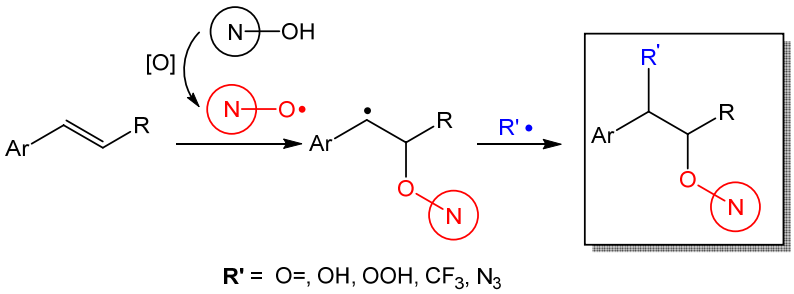


Схема 1. N-оксильные радикалы в радикальной дифункционазиации алкенов.

В присутствии кислорода или *трет*-бутилгидропероксида протекает окисление с образованием C–O [3–5] фрагмента. Использование более сложных реагентов и реакционных систем позволяет проводить реакции с образованием связей C–C и C–N.

Среди перечисленных методов отсутствуют примеры, включающие введение галогенидного заместителя, не смотря на широкое применение органогалогенидов в органическом синтезе. Среди органогалогенидов наиболее реакционноспособными и универсальными реагентами являются иодиды. В настоящей работе мы задались целью осуществления дифункционализации стиролов имид-N-оксильными радикалами с введением иодидного заместителя, который может выступать в роли удобной уходящей группы для дальнейших превращений. Введение иода в радикальную реакцию функционализации стиролов затруднено тем, что непредельные соединения легко вступают в электрофильное иодирование с присоединением стороннего нуклеофила. Окислители, применяемые для генерации имид-N-оксильных радикалов, в частности гипервалентные соединения иода, также способствуют генерации электрофильных иодирующих интермедиатов.

Известные методы оксигалогенирования алкенов носят ионный характер и основаны на реакциях нуклеофильного и электрофильного присоединения. Несмотря на широкую распространенность, данный подход имеет ряд недостатков, а именно строгая региоселективность процессов, подчиняющаяся правилу Марковникова, и невозможность ее изменения, узкий круг пригодных для реакции нуклеофилов и электрофилов, и, как следствие, ограниченная применимость в практике органического синтеза.

В настоящей работе оксигалогенирование алкенов проходит по радикальному механизму. Новизна этого подхода обусловлена тем, что для оксигалогенирования алкенов радикальные реакции практически не применяются. Это связано с тем, что проведение селективного радикального оксигалогенирования осложнено легко протекающими побочными процессами присоединения галогенов по двойной связи углерод-углерод, а также сложности генерации O-центрированных радикалов и обеспечении селективного присоединения их к связи C=C.

Установлено, что реакции оксигалогенирования ряда алкенов с помощью N-оксильных радикалов проходят в антимарковниковском варианте, то есть с региоселективностью, противоположной направлению протекания ионных процессов дифункционализации алкенов. Этим обуславливается не только научная новизна исследования, но и его практическая значимость, поскольку изменение региоселективности в известных процессах оксигалогенирования является нерешенной задачей.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00613).

Список литературы

1. X.-W. Lan, N.-X. Wang, Y. Xing, *Eur. J. Org. Chem.*, **2017**, *39*, 5821.
2. A. Studer, D. P. Curran, *Angew. Chem.*, *Int. Ed*., **2015**, *55*, 58.
3. X.-F. Xia, S.-L. Zhu, Q.-T. Hu, *Tetrahedron*, **2016**, *72*, 8000.
4. R. Bag, D. Sar, T. Punniyamurthy, *Org. Biomol. Chem.*, **2016**, *14*, 3246.
5. D. Yamamoto, M. Soga, H. Ansai, *Org. Chem. Front.*, **2016**, *3*, 1420.

УСТОЙЧИВЫЕ АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ LN(II, III) С БЕНЗГИДРИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ГИДРОФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СУБСТРАТОВ

А. Н. Селихов[1,2], А. А. Трифонов[2]

[1] *Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН*
[2] *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*
e-mail: alselikhov89@yandex.ru

Работа посвящена синтезу новых термически устойчивых алкильных комплексов двух- и трехвалентных лантаноидов с бензгидрильными лигандами. Коплексы проявили высокую каталитическую активность в процессах гидрофосфинирования и гидробензилирования ненасыщенных субстратов.

***Ключевые слова**:* гидрофункционализация, комплексы, алкильные лиганды.

Гигантский прогресс, достигнутый в последние три десятилетия в химии алкильных комплексов Ln(III) обозначил мощный потенциал этих соединений в их практическом применении. В противовес этому, примеров комплексов Ln(II) с высокореакционоспособными связями Ln(II)–C крайне незначительно в силу их низкой термической стабильности и склонности к всевозможным меж- и внутримолекулярным превращениям. Это также касается и комплексов Ln(III), ведь подавляющее большинство объектов со связями Ln(III)–C представляют собой неустойчивые короткоживущие соединения, быстро подвергающиеся распаду даже при мягких условиях и пониженных температурах. В этой связи остро стоит задача поиска путей стабилизации алкильных производных Ln(II, III) без явного снижения реакционной способности.

В данной работе нами была разработана методика синтеза новых гомолигандных алкильных комплексов двухвалентных Yb(II), Sm(II), Ca(II) а также трехвалентных лантаноидов La, Ce, Nd, Y (рис. 1). В качестве алкильных лигандов была использована дифенилметановая платформа, модифицированная путем введения объемных *t*Bu- групп в *p*-положения арильных фрагментов.

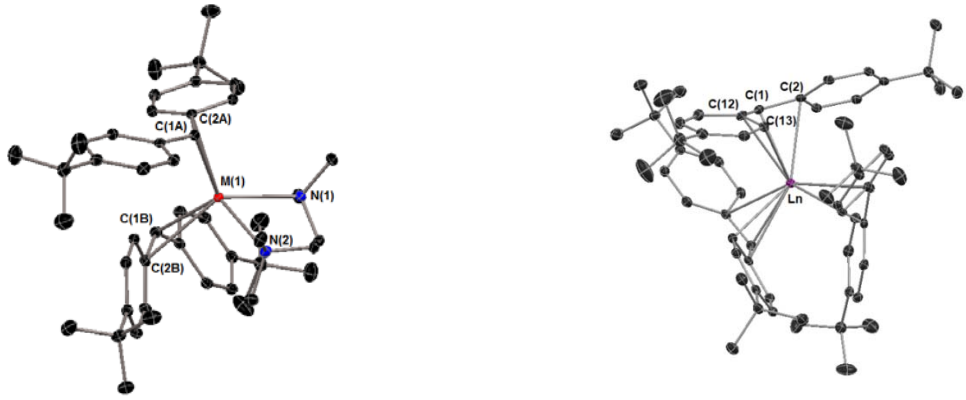


Рис. 1

Диалкильные комплексы Yb(II) и Ca продемонстрировали высокую термическую стабильность, нагревание до 100°C в течение 72 часов, проводимое под контролем ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, не приводит к распаду комплексов. Однако в присутствии ДМЭ наблюдается быстрый распад диалкильных комплексов, сопровождающийся метилированием бензгидрильных лигандов по центральному CH-фрагменту. Гомолептические алкильные комплексы Ln(III) не подвергаются термическому распаду при нагревании до 140°C в течение 3 суток.

Трисалкильные комплексы La, Ce, Nd легко вступают в реакцию с $B(C_6F_5)_3$ и $[NHEt_3][BPh_4]$ с образованием соответствующих катионных алкильных комплексов Ln(III), являющихся мало изученным классом соединений лантаноидов. Диалкильные комплексы Yb(II), Sm(II) легко вступают в реакцию протонолиза с объемным третбутилзамещенным карбазолом и флуореном с образованием новых гетеролептических моноалкильных комплексов двухвалентных лантаноидов [1].

За счет наличия высокореакционоспособных связей Ln(II, III)–C алкильные комплексы были исследованы в реакциях гидрофункционализации непредельных субстратов (схема 1). Диалкильные комплексы Yb(II) и Sm(II) проявили крайне высокую активность в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования с участием непредельных субстратов – олефинов и фенил- и дифенилацетиленов, впервые была продемонстрирована возможность гидрофосфинирования первичным фенилфосфином со 100% конверсией интернального транс-стильбена. Диалкильные комплексы Yb(II) и Sm(II) а также катионные алкильные комплексы La и Nd продемонстрировали высокую активность в реакциях межмолекулярного присоединения связей CH α-метилпиридинов по кратным связям ненасыщенных субстратов. Осуществление этого важного процесса позволит открыть доступ как к симметричным , так и несимметричным α-замещенным пиридинам, представляющим собой важнейшую линейку синтетических билдинг-блоков для создания медицинских препаратов, лигандов для металлокомплексного катализа.

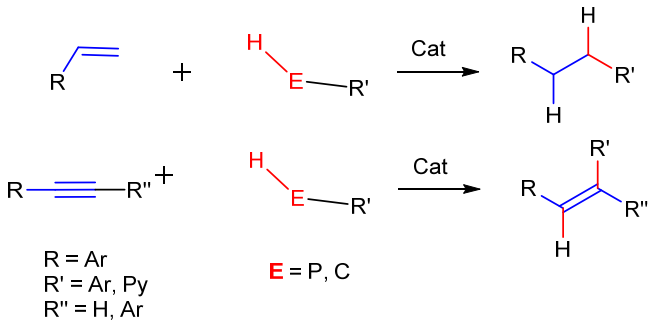


Схема 1

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-20262).

Список литературы

1. A. N. Selikhov, T. V. Mahrova, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, L. Maron, A. A. Trifonov, *Chem. Eur. J.,* **2017**, *23*, 1436.

НОВЫЕ СКЕЛЕТНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ЕНОЛЯТНОГО ТИПА В СИНТЕЗЕ ПИПЕРИДИНОНОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Р. М. Тихов[1], Н. Ю. Кузнецов[1], Ю. Н. Бубнов[1,2]

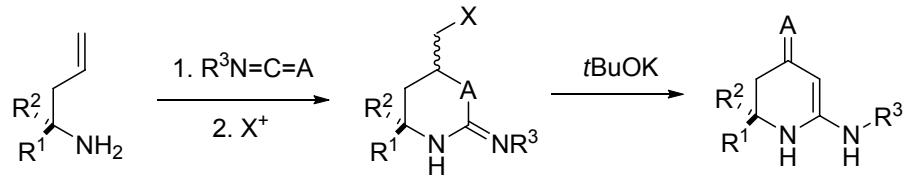
[1] *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*
[2] *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*
E-mail: tikhov.rabdan@gmail.com

Разработана эффективная стратегия синтеза 6-амино-2,3-дигидро-4-пиридинонов и их тио-производных, основанная на трехстадийном превращении N-(3-бутенил)мочевин: NBS- или I_2-промотируемая циклизация, дегидрогалогенирование и енолят-карбодиимидная перегруппировка. Синтезирован ряд энантиомерно чистых производных 6-(адамантил-1)пиперидин-2,4-диона и доказана высокая активность полученных соединений против римантадин-резистентных штаммов вируса гриппа А.

Ключевые слова: пиперидины; перегруппировки; гомоаллиламины; адамантаны; противовирусная активность.

Пиперидины – особый класс гетероциклов, который входит в структуру многих алкалоидов и биологически активных молекул. Их карбонильные производные – пиперидиноны и пиперидиндионы – помимо биологической активности обладают высоким синтетическим потенциалом, так как могут быть легко функционализированы в разных положениях пиперидинового кольца. Традиционные методы синтеза дионовых производных ограничены и используют чувствительные дикарбонильные соединения для построения пиперидинового каркаса [1]. Ранее нами была открыта новая енолят-изоцианатная перегруппировка и на ее основе разработан эффективный стереоселективный синтез 6-замещенных пиперидин-2,4-дионов из доступных и стабильных гомоаллиламинов [2, 3].

Развивая эту методологию построения азагетероциклов, мы открыли две новые енолятные перегруппировки, которые позволили синтезировать 6-амино-2,3-дигидропиридин-4-(ти)оны **4**, **5** (схема 1) [4,5]. Метод включает в себя последовательность из 3-х стадий: 1) ацилирование аминогруппы; 2) реакцию галоциклокарбамирования; 3) ключевую енолятную перегруппировку под действием основания.



1: R^1, R^2 = H, Alk, Ar
1a: R^1 = H, R^2 = Ph, *ee* 98.6%

R^3 = Alk, Ar, Cbz
2: A = O, X = Br
2a: R^3 = Me
3: A = S, X = I

4, A = O, до 98%
4a, 95%, *ee* 99%
5, A = S, до 95%

Схема 1. Синтез 6-амино-2,3-дигидро-4-пиридинонов и их тио-производных **4** и **5**.

Отсутствие рацемизации в ходе всей цепочки превращений позволяет получать энантиомерно чистые производные пиперидинонов, что было показано на примере соединения **4a**. Мы доказали, что механизм последнего превращения идет через образование (тио)енолят-карбодиимидного интермедиата. Для каждого типа перегруппировок были

проведены ^{1}H ЯМР кинетические эксперименты, свидетельствующие о мономолекулярном порядке реакций, и рассчитаны соответствующие константы скоростей.

Кроме того, мы реализовали направленный синтез (*S*)- и (*R*)-6-(1-адамантил)-пиперидин-2,4-дионов и ряда их восстановленных производных **7–9** (схема 2) [6]. Полученная серия производных адамантана показала высокую активность против римантадин-резистентных штаммов вируса гриппа А.

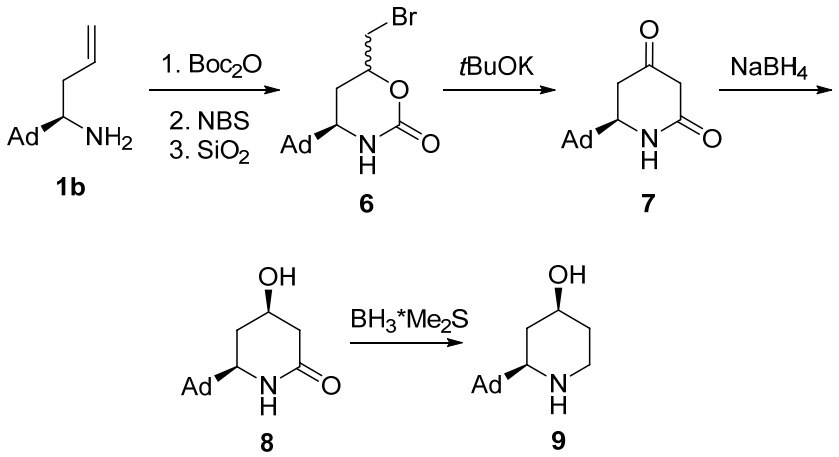


Схема 2. Синтез энантиомерно чистых пиперидин-2,4-дионов **7** и их восстановленных производных **8** и **9**.

Разработанный подход открывает путь к синтезу сложных энантиомерно чистых дикарбонильных производных пиперидина посредством новых превращений, протекающих с образованием С-С связи. Компактные и жесткие структуры производных адамантана имеют потенциал для модификации и дают прекрасную возможность для дальнейшего исследования различных областей химии адамантанов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-00109).

Список литературы

1. P. M. Weintraub, J. S. Sabol, J. M. Kane, D. R. Borcherding, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 2953.

2. N. Yu. Kuznetsov, V. I. Maleev, V. N. Khrustalev, A. F. Mkrtchyan, I. A. Godovikov, T. V. Strelkova, Yu. N. Bubnov, *Eur. J. Org. Chem.*, **2012**, 334.

3. N. Yu. Kuznetsov, V. N. Khrustalev, T. V. Strelkova, Yu. N. Bubnov, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2014**, *25*, 667.

4. N. Yu. Kuznetsov, R. M. Tikhov, I. A. Godovikov, V. N. Khrustalev, Yu. N. Bubnov, *Org. Biomol. Chem.*, **2016**, *14*, 4283.

5. N. Yu. Kuznetsov, R. M. Tikhov, T. V. Strelkova, Yu. N. Bubnov, K. A. Lyssenko, *Tetrahedron Lett.*, **2016**, *57*, 4525.

6. N. Yu. Kuznetsov, R. M. Tikhov, I. A. Godovikov, M. G. Medvedev, K. A. Lyssenko, E. I. Burtseva, E. S. Kirillova, Yu. N. Bubnov, *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, 15, 3152.

КОМПЛЕКСЫ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДАЗО-1,10-ФЕНАНТРОЛИНОВ С КАТИОНАМИ РУТЕНИЯ (II): ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ГАЗОВЫЕ СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА

С. Д. Токарев[1], О. А. Федорова[1,2], Ю. В. Федоров[2], Ю. А. Сотникова[1], М. Н. Румянцева[1], А. Ф . Насриддинов[1], G. Jonusauskas[3]

[1] *МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет*
[2] *Институт элементорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*
[3] *Bordeaux University 1, Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine*
E-mail: tokarevsergeydm@yandex.ru

В работе синтезирована серия рутениевых (II) комплексов производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина 1–4, изучены их электрохимические и оптические свойства с временным разрешением и в стационарных условиях, показано, что при возбуждении комплексы переходят в триплетное возбужденное состояние. Получены гибридные органо-неорганические материалы на основе SnO_2 и In_2O_3, исследованы их сенсорные свойства в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров. Установлено, что модификация поверхностей полупроводниковых оксидов полученными комплексами приводит к возникновению фоточувствительности и появлению воспроизводимого сенсорного сигнала в присутствии газов-окислителей при комнатной температуре.

Ключевые слова: органо-неорганические гибридные материалы; фотосенсибилизация; комплексы рутения (II); газовые сенсоры.

Полипиридиновые имидазофенантролин-содержащие комплексы Ru(II) обладают рядом фотофизических и электрохимических свойств, представляющимися полезными для создания на их основе люминесцентных биомаркеров и хемосенсоров, фотоэлектрохимических ячеек, фотосенсибилизаторов и фотокатализаторов. Такие комплексы способны к переносу водорода, и, что особенно интересно, к фотоиндуцированному переносу электрона, в том числе в зону проводимости некоторых полупроводниковых материалов. Также известно, что Ru(II)-органические комплексы ассоциируют молекулы газов CO, O_2 и N_2. Эти свойства делают их перспективными модификаторами для чувствительных элементов газовых сенсоров с целью повышения селективности анализа и снижения рабочей температуры в результате фотосенсибилизации полупроводника [1–4].

В данной работе синтезирована серия имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащих лигандов и их комплексов с катионом рутения (II).

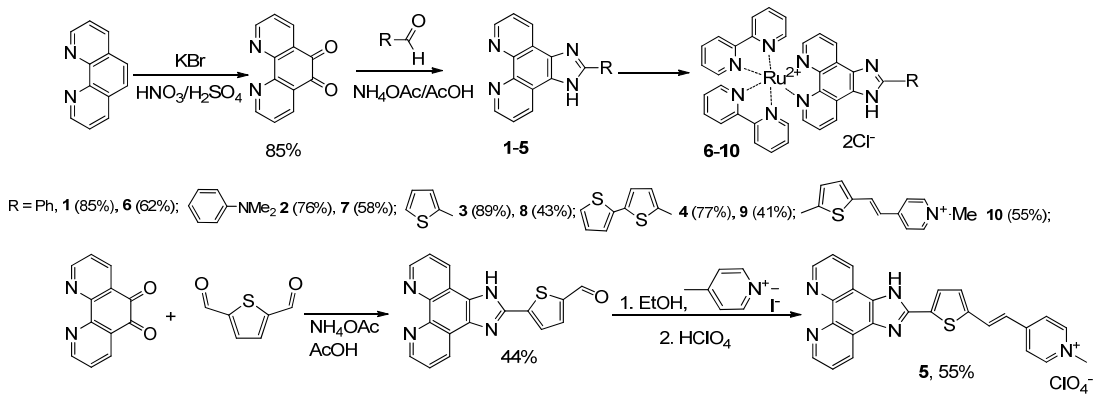


Схема. 1. Структуры синтезированных лигандов и их комплексов.

Были изучены электрохимические и оптические свойства комплексов в растворах, рассчитаны значения энергий ВЗМО и НСМО. Объединенные данные приведены в таблице 1.

Таблица. 1. Оптические и электрохимические свойства комплексов **6–10**

№ соед.	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
$\lambda_{погл}^{max}$, нм	457	455	460	461	479
$\lambda_{флуо}^{max}$, нм	622	620	623	625	660
Квантовый выход, □, %	1.36	0.16	0.64	0.02	8.88
$E_{ВЗМО}$, эВ	–6.10	–6.07	–6.10	–6.15	–5.40
$E_{НСМО}$, эВ	–3.47	–3.55	–3.43	–3.46	–4.01

Кроме того, получены значения времен жизни возбужденных состояний и изучены кинетики затухания люминесценции комплексов, показано, что при возбуждении комплексы переходят в триплетное возбужденное состояние. Высокие значения времен жизни возбужденных состояний в сочетании с подходящими уровнями энергий ВЗМО и НСМО делают данные комплексы перспективными фотосенсибилизаторами (рис. 1) для чувствительных элементов газовых сенсоров – полупроводниковых оксидов, чьи уровни энергий ВЗМО и НСМО составляют –8.5 эВ/-4.9 эВ и –8.9 эВ/–5.4 эВ для SnO_2 и In_2O_3 соответственно.

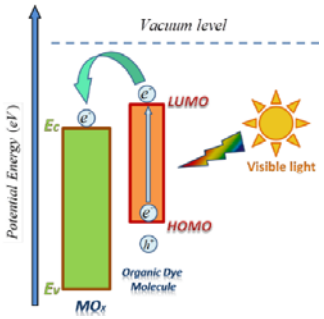


Рис. 1. Схема фото-индуцируемой сенсибилизации в гибридном материале полупроводник-краситель.

Для подтверждения данной гипотезы были получены гибридные органо-неорганические материалы на основе SnO_2 и In_2O_3, исследованы их сенсорные свойства в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров по отношению к газам-окислителям NO_2 и NO. при комнатной температуре в условиях периодической подсветки синим (λ_{max} = 470 нм), зеленым (λ_{max} = 525 нм) и красным (λ_{max} = 630 нм) светодиодами. Предварительно было установлено, что в присутствии NO_2 чистый SnO_2, а в присутствии NO как SnO_2, так и In_2O_3 не проявляют фоточувствительности и сенсорных свойств в условиях измерений. Измерения показали, что модификация поверхности SnO_2 и In_2O_3 органическими красителями приводит к возникновению фоточувствительности и появлению воспроизводимого сенсорного сигнала в присутствии NO_2 и NO. Наилучшие результаты продемонстрировали гибридные материалы с металлокомплексами **9** и **10.** Они оказались способны определять NO_2 и NO в пределах 0.25–2 ppm при комнатной температуре в условиях периодической подсветки наиболее длинноволновым красным светодиодом. При этом ПДК суточной дозы NO составляет 2.6 ppm.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-33-00047).

Список литературы

1. G. F. Manbeck, E. Fujita, J. J. Concepcion, *J. Am. Chem. Soc.,* **2016**, *138*, 11536.

2. A. Quaranta, F. Lachaud, C. Herrero, R. Guillot, W. Leibl, A. Aukauloo, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 8201.

3. Y. Du, X. Fu, H. Li, B. Chen, Y. Guo, G. Su, H. Zhang, F. Ning, Y. Lin, *Chem. Med. Chem.*, **2014**, *9*, 714.

4. L. Zeng, Y. Chen, J. Liu, H. Huang, R. Guan, L. Ji, H. Chao, *Sci. Rep.*, **2016,** *6*, 19449.

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ 1,2,5-ХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛЫ: СИНТЕЗ НА ИХ ОСНОВЕ КОМПОНЕНТОВ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕМ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК

Т. Н. Чмовж

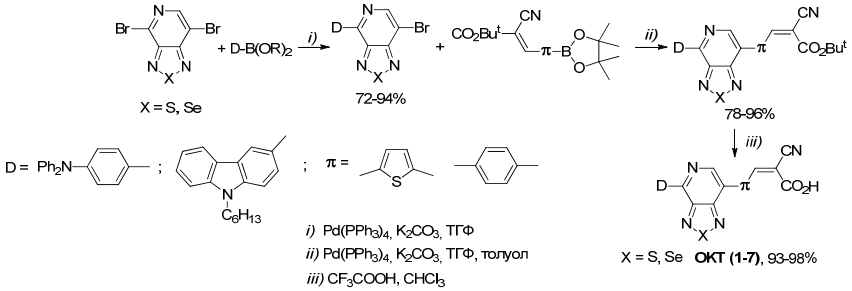
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской Академии Наук
E-mail: tim1661@yandex.ru

На основе 4,7-дигалогенпроизводных [1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-c]пиридинов и [3,4-d]пиридазинов получен ряд новых красителей, которые исследованы в качестве компонентов органических солнечных ячеек. Было показано, что наиболее высокими фотовольтаическими характеристиками обладали красители на основе [1,2,5]тиадиазоло[3,4-c]пиридина.

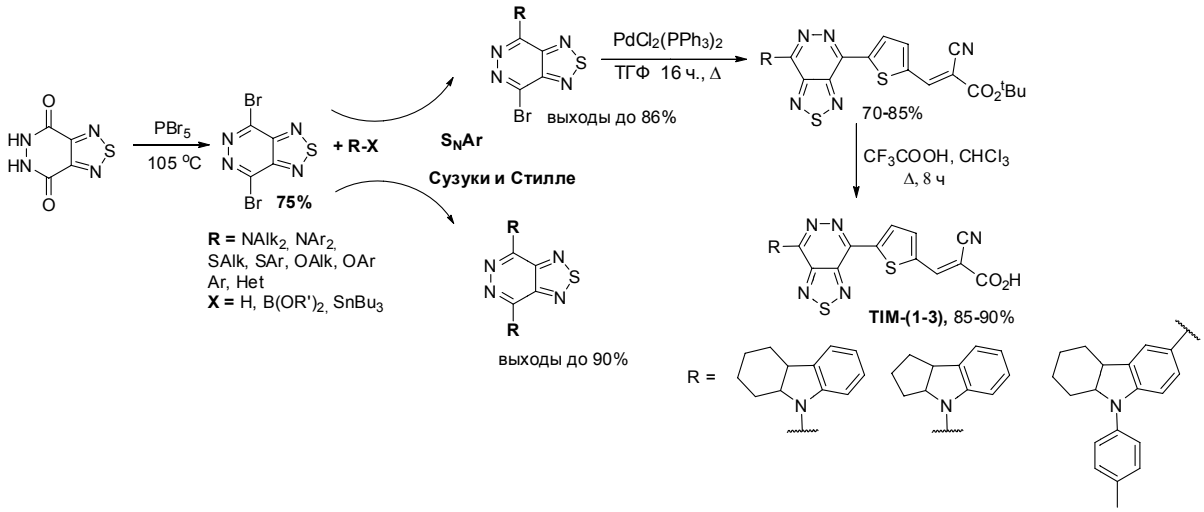
Ключевые слова: [1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-c]пиридины; [1,2,5]тиадиазоло[3,4-d]пиридазин; сенсибилизированные красителем солнечные ячейки.

На сегодняшний день среди огромного количества красителей для сенсибилизированных красителем солнечных ячеек наиболее изученными являются системы на основе 2,1,3-бензотиадиазолов, для которых были достигнуты высокие значения фотовольтаической эффективности более чем в 10% [1]. Однако исследования последних лет показали, что соединения данного класса практически исчерпали возможности своего развития. Ранее квантовохимическими расчетами [2] было показано, что одним из наиболее перспективных направлений исследований в области фотоактивных материалов является переход к более электроноакцепторным гетероциклическим блокам на основе пиридина и пиридазина.

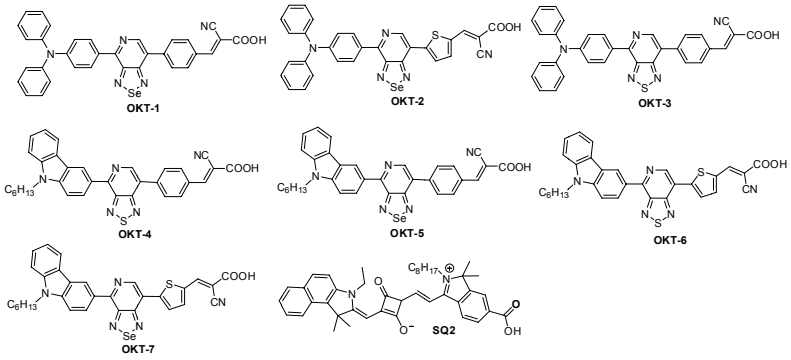
Нами был получен широкий ряд красителей типа D-A-π-A^1 на основе [1,2,5]тиа(селена)диазоло[3,4-*c*]пиридинов **(ОКТ-(1-7))** путем двух последовательных реакций кросс-сочетания по Сузуки с последующим омылением образующихся эфиров под действием трифторуксусной кислоты, содержащих донорные фрагменты на основе 4-(дифениламино)бензола и 9-гексил-9*H*-карбазола.



Впервые был синтезирован новый перспективный билдинг-блок – 4,7-дибром[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин из 5,6-дигидро[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*d*]пиридазин-4,7-диона под действием PBr_5. Разработаны оптимальные условия селективного получения продуктов моно- и бис-замещения атомов брома в 4,7-дибром[1,2,5]халькогенадиазоло[3,4-*d*]пиридазине в реакциях нуклеофильного ароматического замещения (S_NAr) с использованием различных ароматических и алифатических *O, S, N*-нуклеофилов и в реакциях кросс-сочетания по Сузуки и Стилле, а также получены новые компоненты сенсибилизированных красителем солнечных ячеек **TIM-(1-3)** на основе индолиновых донорных фрагментов, соединенных как атомом азота, так и атомом углерода с пиридазиновым циклом.



Для красителей **ОКТ-(1-7)** были зарегистрированы УФ-спектры в растворах, а также определены значения энергий НВМО и ВЗМО методом ЦВА. На основании этих данных красители **ОКТ-(2-4**,**7**), поглощающие свет в длинноволновой области спектра (λ = 529–547 нм), и имеющие узкие значения ширины запрещенной зоны (E = 1.82–2.01 эВ) были выбраны для конструирования солнечных ячеек. Наиболее высокое значение фотовольтаической эффективности было получено для сенсибилизатора **ОКТ-3**, которое удалось значительно (на 35%) улучшить при применении соадсорбента – скваранина **SQ2 –** 4.02% [3].



Краситель	V_{oc}(V)	J_{sc}(mA cm^{-2})	FF	PCE(%)
ОКТ-3	0.60	7.39	0.70	3.10
ОКТ-2	0.44	0.79	0.68	0.24
ОКТ-4	0.45	1.77	0.70	0.56
ОКТ-7	0.44	0.71	0.68	0.21
ОКТ-3 ǁSQ2	0.61	9.71	0.68	4.02

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ 18-33-00106 мол_а).

Список литературы

1. Е. А. Князева, О. А. Ракитин, *Успехи химии*, **2016**, *85*, 1146.

2. O. I. Bolshakov, M. A. Grishina, A. S. Galushko, V. A. Potemkin, O. A. Rakitin, *J. Chem.*, **2015**, 467593.

3. E. A. Knyazeva, W. Wu, T. N. Chmovzh, N. Robertson, J. D. Woollins, O. A. Rakitin, *Sol. Energy*, **2017**, *144*, 134.

ИНЭОС
OPEN
CUP

КОНКУРСНЫЕ РАБОТЫ

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ДИОКСАНОНА

А. И. Ахмедова[1], А. В. Лисин[1], А. Н. Федорчук[2], Р. Р. Спиридонова[1]

[1] *Казанский национальный исследовательский технологический университет*
[2] *ООО «Производственно-техническое объединение «Медтехника»*
E-mail: ahmedova28@yandex.ru

В ходе работы проведен сравнительный анализ влияния каталитических систем на основе оксидов переходных металлов в сочетании с меднохромбариевым катализатором на синтез п-диоксанона. Наиболее эффективной каталитической системой оказалась смесь, содержащая меднохрамбариевый катализатор 0.1 масс.%, CuO 0.15 масс.% и MnO 0.05 масс.%. Изучены закономерности сополимеризации п-диоксанона с циклическими сложными эфирами (D,L-лактидом и гликолидом) при использовании октоата олова.

Ключевые слова: полидиоксанон; полилактид; полигликолид; биоразлагаемые полимеры.

С каждым годом спрос на биоразлагаемые полимеры только увеличивается. Главным преимуществом таких полимеров является их экологичность и безопасность. Биоразлагаемые полимеры используются не только в быту в качестве тары и упаковки, но и применяются в медицине в качестве имплантов и вспомогательного материала [1].

Наименее изученным биодеградируемым полимером на наш взгляд является полидиоксанон. Его преимуществом является длительная биодеградация, и именно поэтому он используется в медицине в качестве хирургических нитей. Нить, полученная из полидиоксанона, является монофиламентной (то есть состоит из единого цельного волокна), что делает полидиоксанон главным кандидатом для применения в различных областях медицины. Однако полидиоксанон в России на данный момент не производится, это обусловлено рядом причин возникающих как при синтезе мономера, так и синтезе полимера. Зарубежные методы получения полидиоксанона не доступны для реализации в России, поскольку методики не открыты для широкого обозрения, что приводит к возникновению необходимости исследования способов получения полидиоксанона на территории нашей страны. К тому же, долгая биодеструкция полимера и его жесткость ограничивают сферы применения полидиоксанона. Решением этой проблемы является сополимеризация полимера с другими биоразлагаемыми мономерами, что способствует получению сополимера с уникальными свойствами, сочетающими в себе достоинства отдельных гомополимеров.

Таким образом, цель работы заключалась в изучении влияния катализаторов на синтез и свойства *п*-диоксанона, а также его полимеризация и сополимеризация с другими циклическими сложными эфирами и изучение свойств, полученных (со)полимеров.

Для получения полидиоксанона необходим мономер *п*-диоксанон со степенью чистоты не менее 99%. Мономер получают дегидрированием диэтиленгликоля, которое позволяет получить продукт в одну стадию и с большим выходом. В первоначальных экспериментах [2] было установлено, что при дегидрировании диэтиленгликоля наиболее эффективным катализатором оказался меднохромбариевый. Однако мономер имел большое количество примесей и неудовлетворительный выход. Было обнаружено, что при использовании катализатора меднохромового наряду с *п*-диоксаноном образуется диоксан и диоксанол. Для устранения этого были использованы в качестве катализаторов смеси меднохромбариевого катализатора с оксидами марганца, меди и никеля.

Исследования новых систем катализатора для получения *n*-диоксанона показали, что оксид никеля не позволял получить мономер. Исходя из полученных результатов, наиболее эффективной каталитической системой оказалась смесь, содержащая меднохрамбариевый катализатор 0.1 масс.%, CuO 0.15 масс.% и MnO 0.05 масс.%.

Полимеризация *n*-диоксанона протекала с раскрытием цикла мономера в присутствии октоата олова. При полимеризации были использованы следующие концентрации октоата олова: 0.05 М, 0.1 М, 0.4 М. Полимер с оптимальной характеристической вязкостью был получен при использовании октоата олова с концентрацией 0.05 М и 0.1 М.

Для придания полидиоксанону гибкости, а также для изменения скорости его биоразложения проводят его сополимеризацию с другими циклическими сложными эфирами. Во многих случаях в качестве сомономеров *n*-диоксанона выступают *D,L*-лактид и гликолид. Сополимеризацию была проведена в массе, используя $Sn(Oct)_2$ вкачестве инициирующей системы. Было установлено, что активность *n*-диоксанона в сополимеризации с *D,L*-лактидом или гликолидом являлась самой низкой, что привело к получению сополимеров с низкой характеристической вязкостью в зависимости от соотношения сомономеров. Введение *D,L*-лактида в реакционную массу позволило получить аморфные сополимеры. При мольном соотношении мономеров *n*-диоксанон:гликолид 20:80 сополимер не был получен. Сополимеризация *n*-диоксанона с *D,L*-лактидом или гликолидом позволила получить сополимеры с регулируемой термостабильностью. Сополимеры обладали улучшенной термостабильностью по сравнению с гомополимерами.

Таким образом, проведение сополимеризации *n*-диоксанона с *D,L*-лактидом или гликолидом при определенном соотношении компонентов в присутствии октоата олова, позволила получать сополимеры, структура и свойства которых зависит от соотношения исходных сомономеров.

В результате работы был проведен сравнительный анализ влияния каталитических систем на основе оксидов переходных металлов (NiO, CuO, MnO) в сочетании с меднохромбариевым катализатором на синтез *n*-диоксанона. Наиболее эффективной каталитической системой оказалась смесь, содержащая меднохрамбариевый катализатор 0.1 масс.%, CuO 0.15 масс.% и MnO 0.05 масс.%.

Изучены закономерности сополимеризации *n*-диоксанона с циклическими сложными эфирами (*D,L*-лактидом и гликолидом) при использовании октоата олова. Активность *n*-диоксанона по сравнению с *D,L*-лактидом и гликолидом являлась самой низкой. Увеличение соотношения *D,L*-лактида привело к получению аморфных сополимеров. С увеличением концентрации гликолида в реакционной смеси увеличилась термостабильность полученных сополимеров.

Список литературы

1. В. А. Кузнецов, *дисс. канд. хим. наук*, **2014**, 156 с.

2. А. И. Ахмедова, А. В. Лисин, А. Н. Федорчук, Р. Р. Спиридонова, Л. А. Зенитова, *Вестн. технологического университета*, **2016**, 27.

УДОБНЫЙ И ТЕХНОЛОГИЧНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА МОСТИКОВЫХ 1,2,4-ТРИОКСОЛАНОВ (ОЗОНИДОВ) БЕЗ ОЗОНА

Ю. Ю. Белякова[1], А. Е. Виликотский[2], П. С. Радулов[1], И. А. Ярёменко[1,2], А. О. Терентьев[1,2]

[1] *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*

[2] *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*

E-mail: beljulka@inbox.ru

Разработан селективный метод синтеза мостиковых 1,2,4-триоксоланов (озонидов) из 1,5-дикетонов и пероксида водорода без использования озона.

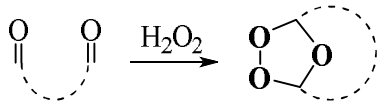
Ключевые слова: дикетон; пероксид водорода; пероксидирование; циклический пероксид; карбонильное соединение.

Органические пероксиды являются перспективным классом для создания на их основе биологически активных веществ. Биологическая активность органических пероксидов обычно связана с противомалярийными свойствами Артемизинина и его производных. Анализ опубликованных данных показывает, что органические пероксиды проявляют разнообразную биологическую активность, которой все еще уделяется недостаточно внимания. Природные, полусинтетические и синтетические пероксиды проявляют противоопухолевые, фунгицидные, антигельминтные, противовирусные и другие свойства.

Из всего разнообразия циклических органических пероксидов наибольший интерес в области разработки новых лекарственных препаратов представляют озониды, вследствие обнаружения у них широкого спектра биологического действия.

Известно, что сборка 1,2,4-триоксоланового (озонидного) цикла осуществляется двумя традиционными способами: кросс-озонолизом О-алкоксимов с кетонами по методу Грисбаума и озонолизом алкенов.

Селективный синтез пероксидов из дикетонов представляет собой трудно выполнимую задачу, несмотря на простоту взаимодействия нуклеофила H_2O_2 с карбонильным атомом углерода. Причиной этому является образование как сложной смеси пероксидов, так и продуктов их перегруппировок. В настоящей работе нами было обнаружено, что селективный синтез 1,2,4-триоксоланов (озонидов) можно осуществлять на основе кислотно-катализируемой реакции 1,5-дикетонов с эфирным раствором пероксида водорода в присутствии кислоты. Этот процесс приводит к стереоизомерным мостиковым озонидам и представляет собой редкий пример селективного синтеза озонидов без использования озона [1–3].



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-10364).

Список литературы

1. G. P. Gomes, I. A. Yaremenko, P. S. Radulov, R. A. Novikov, V. V. Chernyshev, A. A. Korlyukov, G. I. Nikishin, I. V. Alabugin, A. O. Terent'ev, *Angew. Chem.*, *Int. Ed.*, **2017**, *56*, 4955.

2. I. A. Yaremenko, G. P. Gomes, P. S. Radulov, Y. Yu. Belyakova, A. E. Vilikotskiy, V. A. Vil', A. A. Korlyukov, G. I. Nikishin, I. V. Alabugin, A. O. Terent'ev, *J. Org. Chem.*, **2018**, *83*, 4402.

3. P. Coghi, I. A. Yaremenko, P. Prommana, P. S. Radulov, M. A. Syroeshkin, Y. J. Wu, J. Y. Gao, F. M. Gordillo-Martinez, S. Mok, V. K. W. Wong, C. Uthaipibull, A. O. Terent'ev, *ChemMedChem*, 2018, *13*, 902.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АЛКОГОЛЯТОВ

В. В. Бердников

Воронежский филиал ФГУП «НИИСК»
E-mail: vfniisk2007@yandex.ru, berdnikov.91@bk.ru

Разработан двухстадийный процесс получения смешанных полиметаллических алкоголятов щелочных и щелочноземельных металлов: на первой стадии – взаимодействие смеси спиртов с гидроксидами металлов, на второй стадии – реакция спиртовоалкоголятных сольватов, полученных на первой стадии, с кальцием. Полученный смешанный полиметаллический алкоголят – модификатор н-бутиллития является эффективным элементом инициирующей системы при синтезе полидиенов и сополимеров диенов со стиролом.

Ключевые слова: алкоголяты; щелочные и щелочноземельные металлы; N,N,N',N'-тетра(оксипропил)этилендиамин (лапрамол-294) и тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФС).

Металлоорганические соединения, у которых органический радикал связан с металлом через атом кислорода представляет собой класс алкоголятов [1].

Важным направлением использования алкоголятов щелочных и щелочноземельных металлов является применение их в качестве модификаторов бутиллития в процессах анионной полимеризации [2] диенов и винилароматических соединений.

Одним из условий применения алкоголятов в каталитической системе модификатор : н-бутиллитий является растворимость его в углеводородных растворителях и в «шихте» (растворитель + мономер), а также практически отсутствие незамещенных групп -ОН на алкоголятные в используемых спиртах. Наличие остаточных групп -ОН в модификаторе приводит к повышению расхода инициатора – н-бутиллития.

В настоящее время в промышленном процессе получения полибутадиена (СКД-L) на ПАО «Нижнекамскнефтехим» (мощность 35 тыс. тонн в год) используется полиметаллический алкоголят – модификатор н-бутиллития. Модификатор (М-5БНК) представляет собой смешанный натрий-калий-барий-кальциевый алкоголят смеси спиртов: N,N,N',N'-тетра(оксипропил)этилендиамин (лапрамол-294) и тетрагидрофурфуриловый (ТГФС) в растворе толуола.

Впервые разработан способ синтеза модификатора М-5БНК и осуществлен выпуск его на промышленной установке.

Разработанный метод синтеза модификатора М-5БНК осуществляется в две стадии. На первой стадии осуществляется реакция смеси спиртов с гидроксидами металлов по реакции:

$$Me(OH)_2 + MeOH + ROH \longrightarrow MeOR + Me(OR)_2 + H_2O \qquad (I)$$

Реакция (I) с алкоксидами протекает в среде толуола при температуре реакционной массы 110–114 °С. При этом образующаяся вода, непрерывно удаляется из зоны реакции. После прекращения выделения воды образуются алкоголяты (Na, K, Ba) со смесью спиртов. В условиях реакции заместить водород в гидроксильных группах спиртов на металл удается только на 60–65 %. Полное замещение групп -ОН на алкоголятные осуществляется на второй стадии по реакции:

$$MeOR{\bullet}ROH + Ca \longrightarrow MeOR + Ca(OR)_2 + Ba(OR)_2 + H_2 \qquad (II)$$

Реакция (II) с кальцием протекает при температуре реакционной массы 95–130 °С. При этом, образующийся водород, непрерывно удаляется из зоны реакции.

Состав смешанного алкоголята М-5БНК представлен в таблице 1.

Таблица 1. Типичный состав смешанного полиметаллического алкоголята М-5БНК

Наименование показателя	Значение
1. Общая щелочность, моль/л	2.73
2. Мольная концентрация кальция, моль/л	0.47
3. Мольная концентрация калия, моль/л	0.55
4. Мольная концентрация натрия, моль/л	0.91
5. Мольная концентрация бария, моль/л	0.03
6. Плотность, г/дм^3	0.95
7. Содержание сухого остатка, % масс	30.7

По реакции (II) можно заместить Na и K в алкоголятных группах на Ca при условии избытка кальция (мольное соотношение Ca : -OH группы должно быть не менее 1.2 : 1.0). Барий не вытесняется кальцием в условиях реакции.

Впервые обнаружено, что все гидроксильные группы превращаются в алкоголятные по указанной схеме реакции (II) при температуре не выше 140 °С.

Полное замещение гидроксильных групп на алкоголятные подтверждается тем, что при использовании смешанного полиметаллитеского алкоголята – модификатора М-5БНК в составе инициирующей системы М-БНК : н-бутиллитий даже при молярном соотношении 2.0 : 1.0 не происходит увеличения расхода н-бутиллития.

Модификатор М-5БНК в составе инициирующей системы выполняет следующие функции:

– регулирует микроструктуру полимерной цепи;

– повышает скорость (со)полимеризации;

– предотвращает гелеобразование и «обрастание полимеризаторов при непрерывном процессе (со)полимеризации;

– связывает микропримеси в «шихте» (мономеры + растворитель), разрушающих инициатор.

Впервые в нашей стране разработан способ получения смешанных полиметаллических алкоголятов щелочных и щелочноземельных металлов и создано их промышленное производство.

Список литературы

1. Н. Я. Турова, А. В. Новоселова, *Успехи химии*, **1965**, *34*, 385.

2. Х. Х. Гильманов, Н. П. Борейко, И. Г. Ахметов, А. Г. Сахабутдинов, В. С. Глуховской, Н. М. Евтишина, *Каучук и резина*, **2008**, *5*, 35.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЛАКТИДА, ПРИМЕНЯЕМОГО В 3D-ПЕЧАТИ

В. В. Биловус, М. С. Щербакова

ФГБОУ ВО ВГУИТ

E-mail: v.bilovus@mail.ru

В данной статье рассматривается аддитивное производство, приводится технология 3D-печати – метод послойного наплавления. Уделяется внимание изучению свойств полилактида, с целью подбора оптимальных условий переработки и определения приемлемого содержания вторичного материала без изменения свойств первичного.

***Ключевые слова**:* 3D-печать; метод FDM; полилактид; свойства ПЛА.

В настоящее время с развитием научного и технического прогресса производственная сфера деятельности стремительно меняет свой облик. Аддитивные технологии уверенно выходят на промышленную арену, ярким примером этого является 3D-печать. Одним из представителей выступает метод послойного наплавления FDM, который подразумевает нанесение последовательных слоев материала, повторяющих контуры цифровой модели [1].

Полилактид, применяемый для производства изделий методом FDM, является малоизученным по сравнению с другими пластиками. Этот факт лег в основу исследований, представленных в данной работе. Был взят полилактид в виде филамента разных цветов, а так же с различным содержанием вторичного сырья.

В ходе эксперимента возникла трудность, что материалы одинаковые по марке и разные по цвету при равных прочих условиях ведут при печати себя неоднозначно и как повлияет наличие втор. сырья на качество изделия. Тут стоит заметить, что вторичное сырье – это не второй раз подвергшийся переработке полимер. Филамент для 3D-печати попадает на переработку уже дважды переработанным: первый раз в гранулы, второй раз в пруток [2].

Одним из методов, с помощью которых осуществлялось изучение свойств полилактида, является определение динамической вязкости. Показатель текучести расплава (ПТР) – используют для численного описания вязкой текучести пластифицированного термопласта. Вблизи температуры стеклования вязкость аморфных полимеров зависит от степени удалённости температуры, при которой она измеряется, от температуры стеклования. При этом основное влияние на вязкость оказывает величина свободного объёма. Для полилактида она имеет разрушительное значение, так как он сильно гигроскопичен, подвержен гидролитической деструкции, так же на него оказывает сильнейшее влияние температура переработки [3]. На рисунках 1 и 2 показана зависимость показателя текучести от различных факторов.

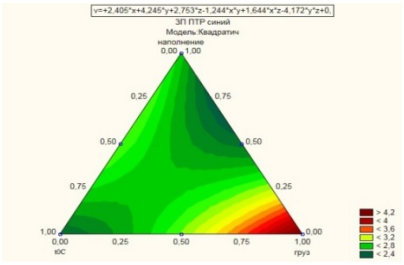


Рис. 1. Зависимость показателя текучести от температуры, нагрузки и кол-ва вторичного материала для ПЛА синего.

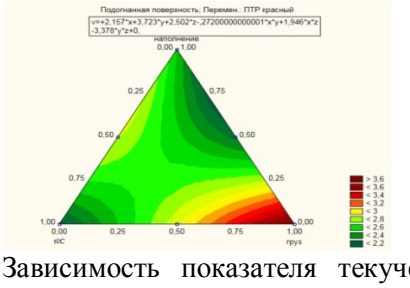


Рис. 2. Зависимость показателя текучести от температуры, нагрузки и кол-ва вторичного материала для ПЛА красного.

Повышение температуры приводит к большому процентному разрушению пластика и термодеструкции, что делает его непригодным для дальнейшей обработки. Это объясняется тем, что кинетическая энергия молекулярных звеньев превысит энергию химической связи между звеньями в макромолекуле, макромолекула начала дробиться на части. Разрушение полимера происходит не мгновенно, процесс термодеструкции – длительный, его скорость зависит от того, насколько температура материала превысила температуру разложения Тр. Данные диаграммы косвенно говорят о том, что краситель и другие наполнители, входящие в состав полимера изменяют его природу [4].

Учитывая, что необходима оценка поверхности полилактида, был составлен метод морфологического анализа частиц ПЛА, применяемый в 3D-технологиях. Оценка качества поверхности проводилась с помощью электронного микроскопа. В результате проведенных исследований, выявлено, что изделие имеет бугристую поверхность, большое количество несшитого между собой экструдата. Так же во время перемещения экструдера между областями печати, через него может просачиваться пластик, что говорит о неправильно подобранных условиях переработки. Если это произошло, то необходимо понижать температуру на 5 °С, до тех пор, когда пластик перестанет протекать.

Молекулярная масса (далее ММ) полимера имеет существенное, а во многом и определяющее значение. ММ обуславливает такие свойства полимера, как текучесть, ударостойкость и в целом прочность конечного изделия. В ходе анализа экспериментальных данных выявлено, что ММ полимера от цвета изменялась не значительно [5].

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Необходимо содержать ПЛА в сухих помещениях, так как материал гигроскопичен.

2. При возникновении визуальных дефектов структуры единственным параметром, влияющим на гладкость поверхности, является температура 3D-печати, которую нужно варьировать в пределах ± 5 °С.

3. ПЛА пластик при воздействии температуры имеет минимальную усадку, что позволяет печатать объемные 3D-модели.

4. Важным условием для переработки является низкая температура плавления ПЛА.

5. Рекомендуется добавление вторичного материала в количестве 10% от общей массы и при этом наблюдается незначительное ухудшение качества.

Список литературы

1. В. С. Антонова, *Аддитивные технологии: учебное пособие*, В. С. Антонова, И. И. Оссовская, СПб.: Питер, **2017**, 30 с.

2. И. В. Шишковский, *Основы аддитивных технологий высокого разрешения*, И. В. Шишковский, СПб.: Питер, **2015**, 348 с.

3. Ю. Ф. Шутилин, *Физико-химия полимеров, монография*, Воронеж: Воронежский гос. университет инженерных технологий, **2012**, 839 с.

4. В. Г. Макаров, В. Б. Коптенармусов, *Промышленные термопласты: Справочник*, М., **2003**, 208 с.

5. Л. И. Бондалетова, Вискозиметрический метод определения молекулярной массы, *Методическое пособие по выполнению лабораторных работ*, Л. И. Бондалетова, В. М. Сутягин, Томск: Изд. ТПУ, **2003**, 12 с.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА

Е. А. Варламова

РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова
E-mail: katerinavarlamova196@gmail.com

В данной работе сопоставлены методики нанесения микроструктур из полилизина на стекла методами влажной и сухой микропечати. Микроструктуры представляли собой системы параллельных полос с периодом 2 мкм. Однородность и воспроизводимость полос полилизина контролировали с помощью атомно-силовой и оптической микроскопии. Полосы полилизина на стекле могут использоваться для изучения контактного ориентирования клеток.

Ключевые слова: микропечать; атомно-силовая микроскопия; полилизин; поверхность стекла.

Формирование микроструктур на поверхности имеет принципиальное значение для изготовления электронных, оптических и механических изделий [1]. Поверхностные микроструктуры позволяют улучшить многие характеристики изделий, например, стойкость к воздействию высоких температур и агрессивных сред (лопатки турбин), биосовместимость и бактерицидность (медицинские инструменты, импланты) и другие [2].

Целью данной работы было приготовление регулярных структур поликатиона с микрометровым периодом на поверхности стекла и отработка методики, которая позволяет контролировать качество такой структуры. Мы использовали штампы из фотополимера VX55 с периодом 2 мкм, чтобы наносить полилизин на поверхность стекла. Полилизин адсорбировался не сплошным слоем, а в виде параллельных полос.

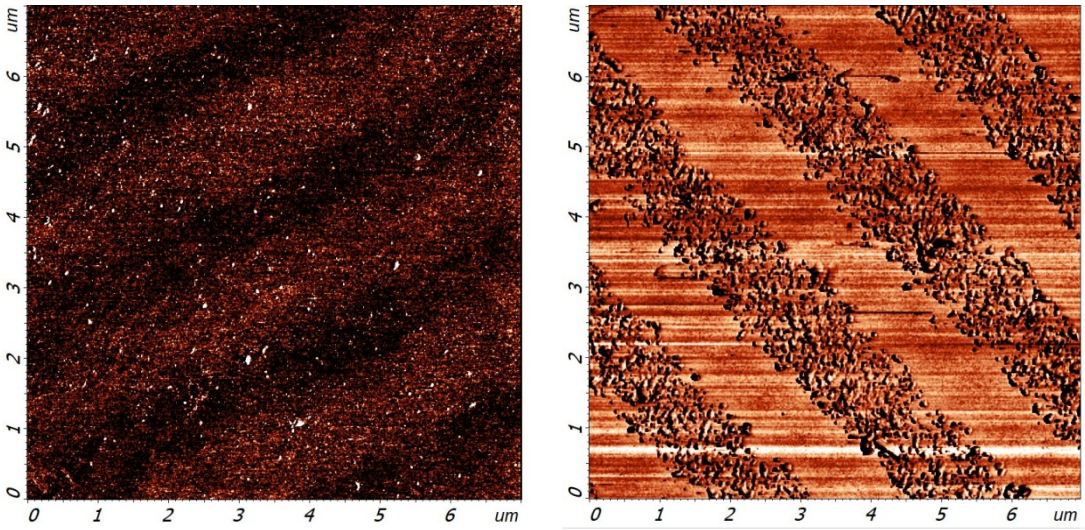


Рис. 1. Полосы полилизина на стекле после нанесения методами влажной и сухой печати (слева и справа соответственно).

Мы использовали два метода – влажной и сухой микропечати. Первый метод (molding [3–4]) заключается в том, что на стекло наносят необходимое количество раствора полилизина и сверху прикладывают штамп. В результате адсорбция, видимо, происходит в тех областях, в которых штамп не контактирует со стеклом. Второй метод (printing [5–7]) состоит в том, что на штамп наносили полилизин, высушивали и сухим штампом делали отпечаток на стекле.

Для контроля качества и однородности микроструктур из полилизина мы использовали два методы оптической и атомно-силовой микроскопии. При использовании оптической микроскопии на стекла с полосами полилизина наносили краситель Конго красный и исследовали в проходящем свете. Оказалось, что при наличии полос полилизина на подложке Конго красный адсорбируется на нее не равномерно, а формирует параллельные линии. При использовании атомно-силовой микроскопии мы использовали режим измерения сил трения. В результате получали кадры, на которых видны периодические структуры параллельных полос (рис. 1). Было обнаружено, что при использовании влажной микропечати полосы имели размытые границы и были более однородными по длине, а при использовании сухой – имели четкие границы, но зернистую структуру.

В данной работе продемонстрировано, что с помощью простого процесса из раствора возможно формирование полос с регулярной микрометровой морфологией. Такие регулярные структуры могут использоваться для контактного ориентирования клеток, создание дифракционных решеток, биосенсоров и т.д. [8].

Список литературы

1. E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Nature*, **1995**, *376*, 581.

2. С. Никифоров, А. Алексеев, И. Яминский, Д. Смагулова, Д. Бурлуцкий, *Наноиндустрия,* **2015** (2), 56.

3. H. Hwang, G. Kang, J. H. Yeon, Y. Nam, J.-K. Park, *Lab Chip*, **2009**, *9*, 167.

4. J. L. Wilbur, *Adv. Mater.,* **1995**, *7*, 649.

5. C. D. James, R. C. Davis, L. Kam, H. G. Craighead, M. Isaacson, J. N. Turner, W. Shain, *Langmuir,* **1998**, *14*, 741.

6. J. C. Chang, G. J. Brewer, B. C. Wheeler, *Biomaterials,* **2003**, *24*, 2863.

7. A. Offenhäusser, *Soft Matter*, **2007**, *3*, 290.

8. O. Karthaus, N. Maruyama, X. Cieren, M. Shimomura, H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Langmuir*, **2000**, *16*, 6071.

СИНТЕЗ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГМЕНТНЫХ ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Б. В. Васильев, А. Н. Бугров, В. М. Светличный, В. В. Кудрявцев

Институт Ввысокомолекулярных соединений РАН
E-mail: boris8152@gmail.com

В данной работе синтезированы новые сегментные полиуретанмочевины, содержащие в качестве гибкого блока поликапролактондиолы разной молекулярной массы, а в качестве жестких блоков комбинации из 4,4'-метилендифенилдиизоцианата, 2,4-диизоциано-1-метил-бензола, 1,3-фенилендиамина и 4,4-бис-(4-аминофенокси)дифенилсульфона). Исследовано влияние длинны гибкого алифатического сегмента на изменение системы водородных связей в полученных полиуретанмочевинах. Показано, что представленные в работе мультиблочные сополимеры в зависимости от их химической структуры проявляют свойства характерные для термопластов, эластомеров и термоэластопластов.

Ключевые слова: полиуретаны; полиуретанмочевины; блок-сополимеры; микрофазовое разделение; термоэлатопласты.

Сегментные полиуретаны в своей основе являются сополимерами блочного типа, строение которых можно описать как $[A\text{-}(B)_k]$, где А это блок, обладающий жесткой структурой, а $(B)_k$ – это гибкий полимерный блок [1]. В роли гибких блоков могут выступать алифатические гликоли, имеющие в своей структуре эфирные и сложноэфирные группы, в то время как жесткие блоки, как правило, представлены ароматическими диизоцианатами с диолами или диаминами. Образующиеся при этом уретановые и/или мочевинные группы способствуют возникновению микрофазного разделения и формированию доменной структуры у мультиблочных сополимеров. В настоящее время материалы на основе сегментированных полиуретанов широко используются как жесткие и гибкие пены, эластомеры, функциональные покрытия, клеи и герметики.

В данной работе осуществлен синтез и проведено исследование структуры и свойств полиуретанмочевин (рис. 1). В качестве жестких ароматических сегментов использовались комбинации 4,4'-метилендифенилдиизоцианата (МДИ), 2,4-диизоциано-1-метил-бензола (ТДИ), 1,3-фенилендиамина (ФДА) и 4,4-бис-(4-аминофенокси)дифенилсульфона) (СОД), а для формирования гибких сегментов применялись поликапролактондиолы (ПКД) с молекулярной массой 530 г/моль и 2000 г/моль. Синтез проводился по двухстадийной схеме: первая стадия процесса сопровождалась образованием уретана, а вторая формированием мочевины в результате взаимодействия изоцианатных групп с диамином.

Структура полученных блок-сополимеров была подтверждена методами ИК и ЯМР-спектроскопии. Изучены деформационно-прочностные свойства и влияние на них изменения системы водородных связей при увеличении молекулярной массы гибкого сегмента. Показано, что полиуретанмочевины (МДИ-2000ПКД-МДИ)ФДА и (ТДИ-2000ПКД-ТДИ)СОД являются термоэластопластами: предел текучести достигает значений 50 МПа, величина удлинения при разрыве составляет до 900%. Термические свойства полученных материалов были изучены методами ТГА и ДСК: значения температуры стеклования в сополимерах колеблется от –52 °С до 66 °С, температура деструкции составляет 256–298 °С.

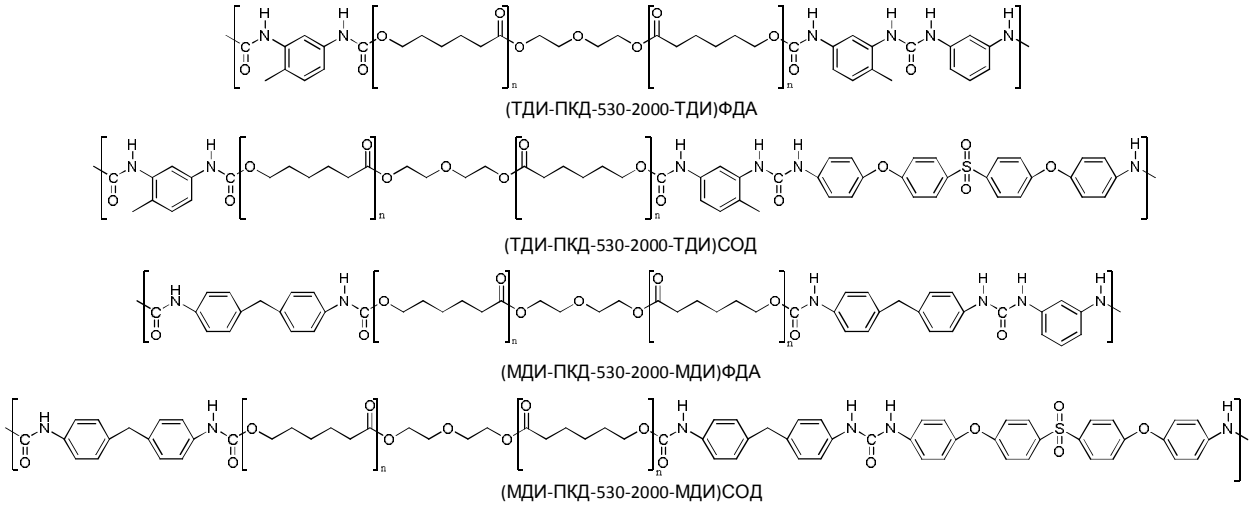


Рис. 1. Структурные формулы полученных сегментных полиуретанмочевин.

Список литературы

1. J. M. G. Cowie, *Comprehensive Polymer Science and Supplements,* **1989**, *3*, 33–42.

ОЗОНИДЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КЛАСС ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕДИЦИНСКИХ И АГРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

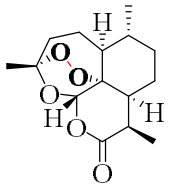
А. Е. Виликотский[1,2], Ю. Ю. Белякова[1], П. С. Радулов[2], И. А. Яременко[1,2], А. О. Терентьев[1,2]

[1] *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*
[2] *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*
E-mail: vilikotskiy@mail.ru

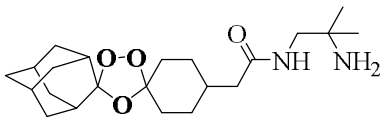
Мостиковые 1,2,4-триоксоланы обладают высокой цитотоксической активностью и селективностью по отношению к раковым клеткам печени (HepG2), а также фунгицидной активностью по отношению к фитопатогенным грибам растений.

Ключевые слова: озон; озонид; дикетон; пероксидирование; пероксид водорода.

Органические пероксиды обладают огромным потенциалом для создания на их основе новых лекарственных препаратов. В 1972 году группа китайских учёных выделила из растения *Artemísia ánnua* природный пероксид, обладающий высокой противомалярийной активностью. Открытие Артемизинина послужило мощным импульсом в области разработки биологически активных соединений на основе органических пероксидов.



Артемизинин

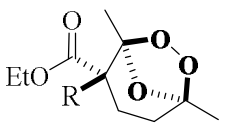


Артеролан (OZ 277)
Synriam®

Рис. 1. Лекарственные препараты на основе циклических пероксидов.

Важным успехом в поиске доступных синтетических пероксидов, способных заменить Артемизинин и его производные в медицинской практике, является открытие Артеролана – синтетического 1,2,4-триоксолана; в настоящее время производится компанией Ранбакси Лабораториз Лимитед (Ranbaxy Laboratories Limited, Индия). Другая важная область медицинской химии органических пероксидов – поиск структур с высокой селективностью и высоким цитотоксическим действием по отношению к раковым клеткам. Было установлено, что органические пероксиды обладают также и противовирусной, антибактериальной и фунгицидной активностью [1, 2].

В нашей лаборатории был разработан метод синтеза мостиковых 1,2,4-триоксоланов (озонидов) без использования озона [3, 4]. Синтезированные в нашей группе озониды обладают фунгицидной активностью по отношению к фитопатогенным грибам растений, высоким цитотоксическим действием и селективностью по отношению к линиям раковых клеток печени (HepG2) и простаты (DU145 и PC3), которые находятся на уровне, а в некоторых случаях и превосходят доксорубицин, цисплатин, этопозид, артемизинин и артесунат [5].



	IC_{50} [μM]	
	R = allyl	R = *n*-Hexyl
HepG2	0.59	0.36
P.falciparum (3D7)	20.14	6.32

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-10364).

Список литературы

1. V. A. Vil', I. A. Yaremenko, A. I. Ilovaisky, A. O. Terent'ev, *Molecules*, **2017**, *22*, 1881.

2. I. A. Yaremenko, M. A. Syroeshkin, D. O. Levitsky, F. Fleury, A. O. Terent'ev, *Med. Chem. Res*., **2017**, *26*, 170.

3. G. P. Gomes, I. A. Yaremenko, P. S. Radulov, R. A. Novikov, V. V. Chernyshev, A. A. Korlyukov, G. I. Nikishin, I. V. Alabugin, A. O. Terent'ev, *Angew. Chem.*, *Int. Ed.*, **2017**, *56*, 4955.

4. I. A. Yaremenko, G. P. Gomes, P. S. Radulov, Y. Yu. Belyakova, A. E. Vilikotskiy, V. A. Vil', A. A. Korlyukov, G. I. Nikishin, I. V. Alabugin, A. O. Terent'ev, *J. Org. Chem.*, **2018**, *83*, 4402.

5. I. A. Yaremenko, P. S. Radulov, M. A. Syroeshkin, A. O. Terent'ev, *ChemMedChem*, **2018**, *13*, 902.

ЛИНЕЙНЫЕ И КАРДОВЫЕ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНЫ КАК ОБЪЕКТЫ ТРИБОЛОГИИ

М. В. Горошков[1], А. П. Краснов[1], В. В. Шапошникова[1], А. А. Аскадский[1,2]

[1] *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*

[2] *Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет*

E-mail: w8am1nf@gmail.com

Впервые установлена общая зависимость трения аморфных полиариленэфиркетонов линейного и кардового строения от их химического строения, характеризующего вклад дисперсионной составляющей энергии межмолекулярного взаимодействия («антифрикционность») и от молекулярной массы, а в случае кардовых – также от уровня гибкости макромолекул.

***Ключевые слова*:** химическое строение; трение; линейные и кардовые полиариленэфиркетоны; энергия межмолекулярного взаимодействия; «антифрикционность».

Введение

Фундаментальные исследования, посвященные связи химического строения полимеров с их функциональными свойствами, имеют важнейшее значение для создания материалов в различных областях техники.

Целью работы является разработка общей зависимости трения от химического строения трибостабильных линейных аморфных и сополимеров кардовых полиариленэфиркетонов.

Объекты исследования: «дифеновые» ПАЭК различной молекулярной массы ($\eta_{пр.}$ = 0.41 – 2.49 дл/г) на основе дифенилолпропана (бисфенола А) и 4,4'-дифторбензофенона, и сополимеры кардовых ПАЭК различного строения (рис. 1).

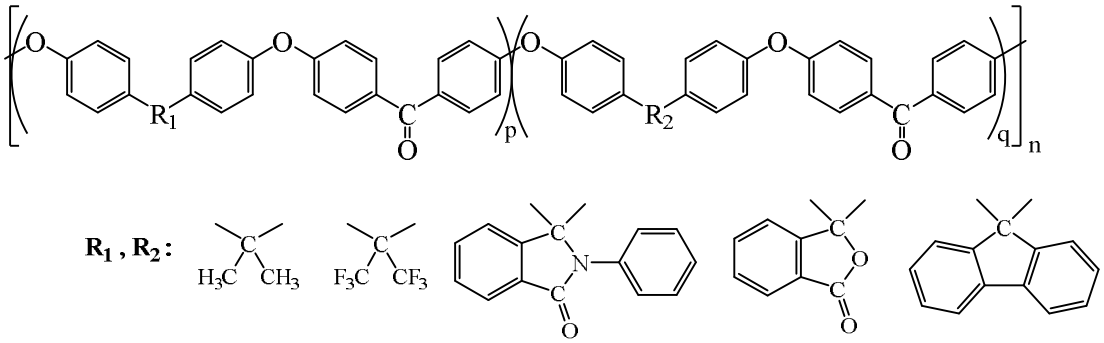


Рис. 1. Исследованные полиариленэфиркетоны.

Результаты работы

Была выдвинута гипотеза, что трение антифрикционных термопластов определяется уровнем сопротивления поверхностного слоя к тангенциальному сдвиговому усилию, и для термопластичных полимеров в этом случае зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия ($E_{ММВ}$). Это позволило разработать конкретный путь установления связи химического строения антифрикционных термопластов с их трением, с использованием для дальнейшего исследования расчетного метода, способствовавшего выражению энергию межмолекулярного взаимодействия исследуемых полимеров в математическом виде.В свою очередь, энергия межмолекулярного взаимодействия является суммой сильного диполь-дипольного взаимодействия и Н-связей ($E_{дип-дип}$), а также слабого дисперсионного

взаимодействия ($E_{дисп}$), уровень которого определяет величину молекулярной составляющей в двухчленном законе трения.

При исследовании трения «дифеновых» ПАЭК оказалось, что коэффициент трения находится в сложной зависимости от молекулярной массы. Низкомолекулярные полимеры характеризуются низким коэффициентом трения, но имеют чрезвычайно высокий износ, повышение молекулярной массы приводит к некоторому повышению износостойкости, но также к нестабильности и росту коэффициента трения. Лучшие трибологические свойства получены при трении ПАЭК с предельно высокой молекулярной массой $M_W \approx 220 \cdot 10^3$ Да или $\eta_{пр.} = 2.49$ дл/г [1, 2].

Кардовые ПАЭК и ряд сополимеров кардовых ПАЭК характеризуются высоким, неустойчивым коэффициентом трения. Это объясняется высокой жесткостью макромолекулы подобных кардовых полимеров, показанной при пластометрических испытаниях, а также расчетным методом [3], определившим высокое значение $M_W \approx 400 \cdot 10^3$ Да при переходе кардовых сополимеров в высокоэластическое состояние. Лучшие результаты при трении кардовых полимеров были достигнуты в сополимерах, включающих в звено наряду с кардовыми группами также более гибкие дифеновые фрагменты.

Обсуждение

При исследовании трения ПАЭК и кардовых сополимеров было показано, что именно вклад химического строения или величина отношения слабого дисперсионного взаимодействия к общей энергии межмолекулярного взаимодействия характеризует «антифрикционность» исследуемых полимеров и определяет возможность, либо невозможность их использования в антифрикционных узлах сухого трения.

Низкий износ и высокая износостойкость среди кардовых ПАЭК наблюдается у сополимера ПАЭК с гибкими «дифеновыми» и жесткими кардовыми фрагментами. Можно предположить, что при трении гибкоцепных кардовых сополимеров на поверхности формируется дискретная поверхность на уровне молекул сополимера. Это подтверждают данные РФЭС-анализа, впервые показавшие, что при трении деструкции в основном подвергаются более жесткие фталимидиновые опорные фрагменты сополимера.

Выводы

Вывод из проведенной работы заключается в создании научной концепции связи термостойких ПАЭК линейного и кардового строения с их трибологическими свойствами. Введено представление об их «антифрикционности», как непосредственного выражения химического строения и потенциальной возможности получения на основе этих полимеров антифрикционного материала.

Список литературы

1. М. В. Горошков, В. В. Шапошникова, А. А. Аскадский, И. В. Благодатских, А. В. Наумкин, С. Н. Салазкин, А. П. Краснов , *Трение и износ*, **2018**, *39*, 149.

2. А. П. Краснов, А. А. Аскадский, М. В. Горошков, В. В. Шапошникова, С. Н. Салазкин, А. В. Наумкин, А. Е. Сорокин, В. А. Соловьева, *Докл. Акад. наук*, **2018**, *479*, 639.

3. А. А. Аскадский, В. И. Кондращенко, *Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1 Атомно-молекулярный уровень*, М.: Научный мир, **1999**.

4. А. П. Краснов, М. В. Горошков, В. В. Шапошникова, С. Н. Салазкин, А. А. Аскадский, А. В. Наумкин, К. А. Маслаков, А. Е. Сорокин, *Трение и износ,* **2019***, 40*, (*в печати*).

ИЗУЧЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ АЛКИЛИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛАМИДА МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ И ОПТИКИ

А. А. Гостева[1], Г. Ф. Колбина[1], О. А. Доммес[1], О. В. Окатова[1], Г. М. Павлов[1,2]

[1] *Институт высокомолекулярных соединений РАН*
[2] *Санкт-Петербургский государственный университет*
E-mail: anna.gosteva.imc@gmail.com; georges.pavlov@mail.ru

Методами молекулярной гидродинамики и оптики исследованы амфифильные алкилированные сополимеры N-метил-N-винилацетамида и N-метил N-виниламина гидрохлорида с разной длиной бокового радикала, перспективные для целевого транспорта различных биологически активных веществ (БАВ) в живой организм. Обсуждается влияние длины гидрофобного бокового радикала на способность цепей к самоорганизации.

Ключевые слова: молекулярная гидродинамика и оптика; полимеры-носители; молекулярный контейнер; амфифильные сополимеры; полиэлектролиты.

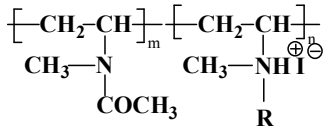
В конце XX века существующие в медицине проблемы привели к возникновению новой области знания – науки о биомедицинских полимерах, одним из направлений которой стал синтез полимеров, способных стать носителями биологически активных веществ (лекарственных веществ) [1, 2]. Для реализации идеи синтеза полимеров-носителей необходимо было решить несколько задач, одной из которых являлся выбор нетоксичного полимера-носителя, содержащего реакционные группы, которые могут образовывать связи с лекарственным веществом. Примерами таких систем являются полимеры на основе N-виниламидов [2].

Концепция целевой доставки БАВ в живой организм остается актуальной до сих пор. Значительные усилия направлены на развитие нанобиотехнологий с целью увеличения эффективности медицинских препаратов. И достигается это путем создания новых полимеров и полимерных систем для доставки БАВ в живой организм.

Как правило, БАВ имеют гидрофобную природу, поэтому молекулярный контейнер должен обладать гидрофобной сердцевиной и гидрофильной оболочкой (периферией). К настоящему время синтезированы и опробованы различные макромолекулярные и наносистемы, включая мицеллы. Однако для большинства синтезированных контейнерных систем информация об их структуре и соотношениях структура – свойства весьма ограниченна или даже полностью отсутствует, что препятствует прогрессу в этой области. Это особенно справедливо для макромолекул со сложной топологией, и здесь прикладные задачи смыкаются с фундаментальными вопросами связи архитектуры/топологии макромолекул сложного строения со свойствами, проявляемыми этими макромолекулами в растворах [3].

К таким системам относятся амфифильные алкилированные сополимеры N-метил-N-винилацетамида и N-метил N-виниламина гидрохлорида с разной длиной бокового радикала (C_6H_{13},C_8H_{17},$C_{10}H_{21}$,$C_{12}H_{25}$). Эти полимеры имеют гидрофильную основную цепь и гидрофобные боковые алифатические радикалы, и вероятно способны образовывать гидрофобные внутренние домены в макромолекулярных клубках.

В представленной работе рассматривается комплексное исследование разбавленных растворов макромолекул сополимеров на основе N-виниламидов методами молекулярной гидродинамики (вискозиметрия, скоростная седиментация, поступательная диффузия) и оптики (двойное лучепреломление в потоке (ДЛП)). Метод ДЛП является наиболее чувствительным к изменению как структуры мономерного звена макромолекулы, так и к конформации цепи [4].



$R = C_6H_{13}; C_8H_{17}; C_{10}H_{21}; C_{12}H_{25}$

Рис. 1. Химическая структура алкилированных сополимеров N-метил-N-винилацетамида и N-метил N-виниламина гидрохлорида.

Цель работы – установить влияние длины бокового алифатического радикала амфифильных алкилированных сополимеров N-метил-N-винилацетамида и N-метил N-виниламина гидрохлоридана свойства макромолекул и степень их упорядоченности.

Определены гидродинамические (характеристическая вязкость, коэффициент диффузии, коэффициент седиментации, парциальный удельный объем) и оптические (приведенное двойное лучепреломление) характеристики изолированных макромолекул. Молекулярные массы рассчитаны по данным седиментационно-диффузионного анализа. Полный комплекс измерений проводился в солевом растворе (0.1 M NaCl) при подавлении полиэлектролитных эффектов, дополнительно определена характеристическая вязкость при минимальной ионной силе (10^{-6} M) [5].

Обнаружено монотонное изменение характеристической вязкости и приведенного двойного лучепреломления при возрастании длины бокового алифатического радикала до $C_{10}H_{21}$ с последующим резким ростом этих значений для $C_{12}H_{25}$. Напомним, что амфифильные сополимеры имеют гидрофильную основу, гидрофобные боковые группы и заряжены, и наблюдается конкуренция между всеми типами взаимодействий в зависимость от ионной силе растворов. При минимальной ионной силе и длине боковых алифатических радикалах не более $C_{10}H_{21}$ преобладают электростатические взаимодействия, а при более высокой ионной силе и длинных алифатических боковых цепях $C_{12}H_{25}$ гидрофобные взаимодействия играют доминирующую роль.

Авторы благодарны заведующему лабораторией гидрофильных полимеров ИВС РАН член-корр. РАН, проф. Е. Ф. Панарину и н. с. И. И. Гавриловой за синтез полимеров.

Список литературы

1. Н. А. Платэ, А. Е. Васильев, *Физиологически активные полимеры*, М.: Химия, **1986**, с. 296.

2. Е. Ф. Панарин, Н. А. Лавров, М. В. Соловский, Л. И. Шальнова, *Полимеры – носители биологически активных веществ*, Е. Ф. Панарина, Н. А. Лавров, СПб.: ЦОП «Профессия», **2014**, с. 304.

3. Г. М. Павлов, Г. Ф. Колбина, О. В. Окатова, И. И. Гаврилова, Е. Ф. Панарин, *Докл. Акад. наук*, **2015**, *463*, 175.

4. В. Н. Цветков, *Жесткоцепные полимерные молекулы*, Л.: Наука, **1986**, с. 380.

5. Г. М. Павлов, А. С. Губарев, И. И. Зайцева, М. А. Сибилева, *Журн. прикл. химии*, **2006**, *79*, 1423.

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И СПОСОБНОСТЬ К БИОРАЗЛОЖЕНИЮ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Е. А. Григорьева[1], А. А. Попов[1,2], А. А. Ольхов[1,2,3], Н. Н. Колесникова[1]

[1] *Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН*
[2] *Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова*
[3] *Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН*
E-mail: raraavis171009@rambler.ru

Получены газонаполненные композиционные материалы путём вспенивания полиэтилена низкой плотности и введения компонентов природного происхождения. Показана роль включений пор и частиц в ускорении разложения полиэтилена в окружающей среде.

***Ключевые слова**:* полиэтилен; гидроцерол; природный компонент; поры; биоразложение.

Рост производства газонаполненных полиолефинов и трудности, связанные с их утилизацией по сравнению с монолитными полимерными материалами, требуют нахождения способов придания им способности к биоразложению. В работах [1–4] в полиолефины вводились биоразлагаемые компоненты. В работах по использованию природных добавок для газонаполненных полиолефинов [5–7] вопросы биоразложения не рассматривались.

В данной работе исследованы материалы на основе полиэтилена (ПЭ) низкой плотности на способность к биоразложению. С применением химического газообразующего агента гидроцерола (гид) в количестве 5 мас. % были получены пористые образцы. В композиции вводился биоразлагаемый наполнитель в количестве 15 мас. %: в часть композиций – древесная мука (ДМ) разных фракций, в другую – кукурузный крахмал (кр).

Для оценки влияния добавки гидроцерола и природных компонентов на кристаллическую структуру ПЭ композиции исследовались методом дифференциальной сканирующей калориметрии при нагревании до 200 °С. Из результатов эксперимента видно, что степень кристалличности ПЭ для композиций с природными компонентами составляет примерно 28%. Температура плавления ПЭ повысилась незначительно. Таким образом, добавка не оказывает влияния на кристаллизацию полимера, что можно объяснить тем, что полимер, продукты разложения гидроцерола и наполнитель химически не взаимодействуют друг с другом, ведут себя как отдельные фазы.

Доступность источника питания является ключевым фактором эффективности развития микроорганизмов на поверхности материала при его попадании в условия окружающей среды. В дальнейшем развитию микроорганизмов в толще материала способствует потребление ими питательных веществ – полисахаридов, жировых, белковых, биогенных [1]. На доступность влияют структура и свойства материала, в том числе плотность и пористость. Результаты определения плотности и пористости композиционных материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Плотности и пористость образцов газонаполненных композиционных материалов

№	Композиция	Плотность, г/см^3 (± 0,1 %)	Пористость, %
1	ПЭ	0.92	0
2	ПЭ+5% гид+15%ДМ(0-140мкм)	0.29	72
3	ПЭ+5% гид+15%ДМ(0-200мкм)	0.31	70
4	ПЭ+5% гид+15% кр	0.63	41

Из данных таблицы следует, что композиционные материалы имеют значительно меньшие величины плотности относительно исходного полимера. Снижение плотности и увеличение пористости вспененных композиционных материалов объясняется наличием значительного свободного объема системы закрытых и открытых пор, не занятых частицами дисперсного наполнителя. Наименьшие величины плотности у материалов с содержанием древесной муки. Увеличение плотности композиционных материалов при введении крахмала объясняется его более высокой плотностью (1.33 г/см^2 для древесной муки и 1.61 г/см^3 для кукурузного крахмала).

Для установления влияния состава на способность материала к биоразложению оценивались деформационно-прочностные свойства образцов после их нахождения в почве в течение шестнадцати и двадцати девяти месяцев (натурных испытаний). Изменение прочностных свойств отображено на рисунке 1.

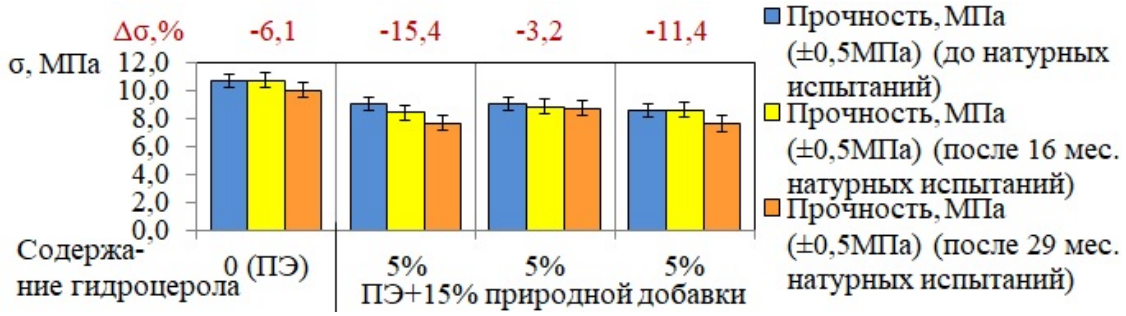


Рис. 1. Изменение прочности образцов при натурных испытаниях.

Изменения прочности после натурных испытаний можно объяснить влиянием влажности почвы. Под действием воды происходит гидролиз наполнителей. При кристаллизации воды, поглощённой наполнителями, происходит их разрушение. Микроорганизмы почвы также оказывают разрушающее действие (окисление, гидролиз наполнителей). В результате нарушается межмолекулярные взаимодействия в гетерогенной структуре материала и гибкость полимерной цепи. При снижении прочности материалы будут легче деформироваться, фрагментировать. Микроорганизмы почвы (бактерии, грибы) смогут использовать частицы наполнителя в качестве источника питания, затем инициировать деструкцию материала на уровне макромолекулярных цепей.

Настоящая работа была выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования (ЦКП) ФГБУН ИБХФ им. Н. М. Эмануэля РАН «Новые материалы и технологии» и ЦКП ФГБОУ ВО РЭУ им. Г. В. Плеханова.

Список литературы

1. Е. Масталыгина, Н. Колесникова, А. Попов, *Перспект. мат.*, **2015**, *9*, 39.

2. Ю. Луканина, П. Пантюхов, А. Хватов и др., *Все мат.*, **2014**, *1*, 2.

3. A. Zykova, P. Pantyukhov, N. Kolesnikova, T. Monakhova, *Polym. Environ.*, **2017**, *26*, 1343.

4. P. Pantyukhov, N. Kolesnikova, A. Popov, *Polym. Compos.*, **2016**, *37*, 1461.

5. Г. Магомедов, А. Бражников, А. Баймурзаев и др., Патент № 2011113187/05, **2012**, *бюл.* № 32.

6. G. Rizvi, R. Pop-Lliev, C. Park, *Cell. Plast*., **2002**, 38, 5, 367.

7. D. Rodrigue, S. Souici, E. Twite-Kabamba, *Vinyl and Ad. Tech*., **2006**, *12*, 19.

ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛНИКЕЛЯ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ КАРБЕНОМ

М. О. Григорьева, О. Г. Тихонова, С. С. Шаповалов, А. А. Пасынский

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
E-mail: grimari2006@yandex.ru

Взаимодействием карбоксилата диметилимидазолия и димерного комплекса [(C5H5)Ni(μ-S^{n}Pr)]$_2$ получено тиолатное соединение (C$_5$H$_5$)Ni(Me$_2$Im)S^{n}Pr, выступающее исходным реагентом для дальнейших реакций. На основе данного соединения получены сульфоновый комплекс (C$_5$H$_5$)Ni(Me$_2$Im)S(O)$_2{}^n$Pr и гетерометаллические комплексы (C$_5$H$_5$)Ni(Me$_2$Im)S^{n}PrW(CO)$_5$ и (C$_5$H$_5$)Ni(Me$_2$Im)SnCl$_3$

Ключевые слова: N-гетероциклические карбены; гетерометаллические комплексы; халькогенидные комплексы.

Гетероциклические карбены являются сильными σ-донорами, и слабыми π-акцепторами, что позволяет их использовать в качестве лигандов в химии элементорганических соединений. [1]. Удобным способом введения таких лигандов является реакция декарбоксилирования диметилимидазолий-2-карбоксилата в присутствии комплексов переходных металлов [2]. Мономерный комплекс (C$_5$H$_5$)Ni(Me$_2$Im)S^{n}Pr (**I**), который был получен в реакции димера [(C$_5$H$_5$)Ni(μ-S^{n}Pr)]$_2$ (**II**) с карбоксилатом диметилимидазолия, быстро окисляется с образованием сульфонового комплекса (C$_5$H$_5$)Ni(Me$_2$Im)S(O)$_2{}^n$Pr **(III).** Длины связей Ni–S и Ni–C составляют по данным РСА 2.1319(5) и 1.885(2) Å, соответственно (схема 1). Эти значения меньше суммы ковалентных радиусов, которые составляют 2.29 и 1.97 Å , соответственно [3].

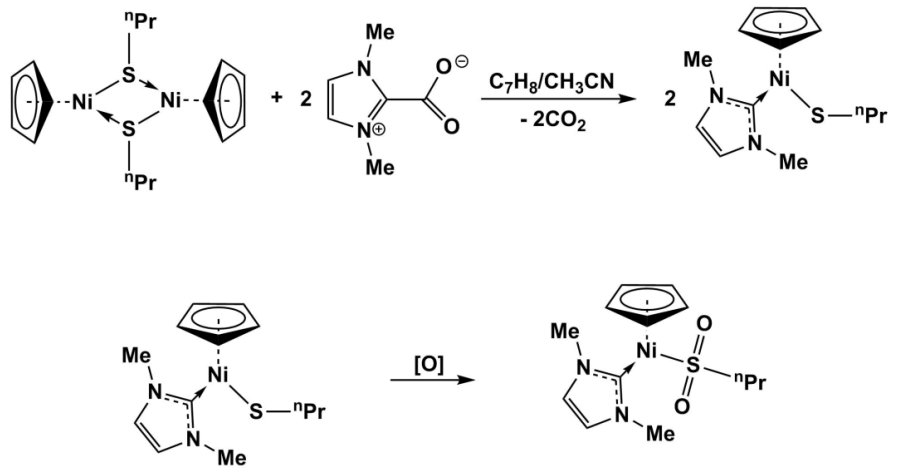


Схема 1. Образование с карбеновым и фосфиновым комплексами железа (II).

Комплекс **I** реагирует с аддуктом W(CO)$_5$(ТГФ) с образованием гетерометаллического соединения (C$_5$H$_5$)Ni(Me$_2$Im)S^{n}PrW(CO)$_5$ **(IV),** длины связей Ni–S и W–S в котором по данным РСА составляют 2.1933(7) и 2.5797(7) Å, соответственно. Связь Ni–C с карбеновым лигандом изменилась незначительно по сравнению с сульфоновым комплексом **II** и составляет 1.882(3) Å. Сумма ковалентных радиусов W–S Ni–C составляет 2.86 и 1.97 Å [3].

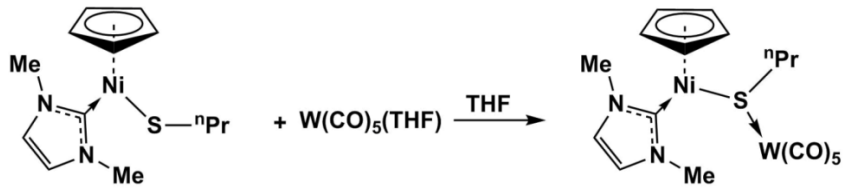


Схема 2. Получение комплекса $(C_5H_5)Ni(Me_2Im)S^nPrW(CO)_5$.

Другим подходом для создания гетерометаллических комплексов является формирование связи металл-олово. В реакции комплекса $(C_5H_5)Ni(Me_2Im)S^nPr$ с избытком $SnCl_2$ происходит неожиданное внедрение олова по связи металл-халькоген, и формируется гетерометаллический комплекс $(C_5H_5)Ni(Me_2Im)SnCl_3$ с $SnCl_3$-группой.

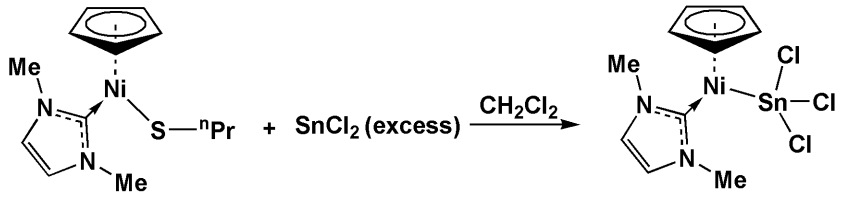


Схема 3. Получение комплекса $(C_5H_5)Ni(Me_2Im)SnCl_3$.

• Разработаны два подхода к синтезу гетерометаллических комплексов с NHC-карбеном: формирование мостиковой тиолатной группы и формирование $SnCl_3$-группы.

• Получены и охарактеризованы два новых гетерометаллических комплексов никеля с NHC-карбеном.

• Получен новый сульфоновый комплекс никеля с NHC-карбеном.

Список литературы

1. J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 3978.

2. A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstaein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12834.

3. B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.*, **2008**, *21*, 2832.

ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНЫ – ОРГАНОСЕЛЕКТИВНЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Е. А. Грушевенко, И. А. Подтынников, А. В. Волков, И. Л. Борисов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
E-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru

В данной работе предложен упрощенный метод получение полиалкилметилсилоксанов. Получены замещенные различными (линейные, разветвленные, циклические, кремнийсодержащие) группами полиметилсилоксаны. И исследовано влияние заместителя на транспортные свойства мембранного материала в процессе выделения органических компонентов из жидких сред.

Ключевые слова: полиметилсилоксаны; органоселективные мембраны; мембранные материалы.

Мембранные технологии на сегодняшний день являются конкурентной технологией для существующих процессов разделения. К примеру, мембранное газоразделение представляется альтернативой процессу низкотемпературной ректификации, а первапорация (процесс испарения через мембрану) – экстракционному выделению. Поскольку основной вклад в разделительные характеристики мембранных процессов вносит материал мембраны, то важной задачей является получение оптимального материала, обеспечивающего необходимые разделительные характеристики. Для задач выделения органических соединений из газовых или жидкостных потоков принято применять органоселективные мембраны, для которых наряду с высокими потоками органического компонента характерна высокая селективность его выделения. Для задач выделения таких органических соединений, как низшие спирты и простые эфиры (т.н. оксигенаты) из водных сред используют мембраны на основе силиконовых каучуков (главным образом, на основе полидиметилсилоксана (ПДМС)). Данная работа направлена на получение мембранных материалов на основе полиметилсилоксанов, в боковую группу которых вводили различные заместители (линейные и разветвленные алифатические, циклические, кремнийсодержащие), и изучение их разделительных характеристик в процессе первапорационного выделения оксигенатов из воды.

Для получения мембранных материалов на основе замещенных полиметилсилоксанов был использован подход, представленный нами в работе [1]. Главным преимуществом такого подхода по сравнению с методами, представленными в литературе [2, 3], является одностадийность, которая достигается благодаря проведению in situ модификации и сшивки полиметилгидросилоксана (рис. 1). Данный метод предполагает использование коммерчески доступных исходных реагентов (полиметилгидросилоксан, олефины, диеновые углеводороды). Такой подход позволяет получить широкий спектр мембранных материалов и изучить их свойства.

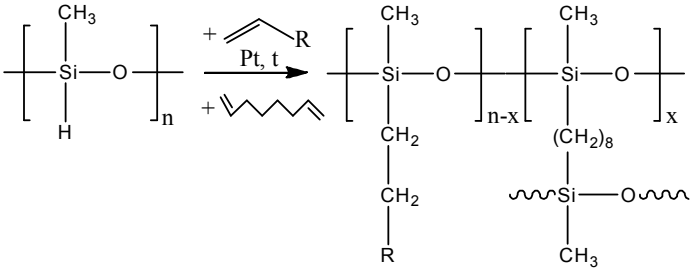


Рис. 1. Реакция гидросилирования ПМГС. R = C_4H_7, C_5H_9, C_6H_{11}, C_8H_{15}, $C_{10}H_{19}$, $C_{12}H_{23}$, циклогексан, метилциклогексан, t-Bu, Me-tBu, 3MeSi, Me-3MeSi.

Методом ИК-Фурье спектроскопии была подтверждена полнота замещения связи Si-H на связь Si-C, при этом наблюдаются все характерные признаки вхождения в полимер силоксана функциональных групп олефина. Было обнаружено, что при увеличении длины углеводородного заместителя наблюдается увеличение Тст (с –105°C для C6 до 14°C для C14), что говорит об увеличении жесткости цепи и позволяет прогнозировать снижении диффузионной составляющей проницаемости мембранного материала. При введении объемных третбутильных и триметилсилильных заместителей было обнаружено, что Тст уменьшается при отдалении объемного фрагмента заместителя от основной цепи (All-tBu: –55 °C, Vi-tBu: –45 °C, All-3MeSi: –68 °C, Vi-3MeSi: –52 °C), что позволяет говорит об снижении затруднений конформационного вращения заместителя и что должно приводить к увеличению диффузионной составляющей транспорта.

Первапорационные свойства мембран исследованы на примере разделения смеси 1.0 мас. % н-бутанол-вода, 1.0 мас. % н-пропанол-вода и 3.0 мас. % этанол-вода при температуре 30°C методом вакуумной первапорации. Схема установки вакуумной первапорации подробно описана в работе [4]. Показано, что общий поток пермеата и фактор разделения спирт/вода возрастает с возрастанием молекулярной массы спирта от этанола к н-бутанола (к примеру для полигептилметилсилоксана поток возрастает от 1,4 до 6,1 г/(м2ч)). Данный факт, по-видимому, связан с тем, что растворимость спиртов в мембране увеличивается от C2 до C4 (для мембраны C7: 0,07 – 0,62 моль s/моль p). С увеличением длины углеводородного радикала боковой цепи с C6 до C14 наблюдается снижение потока воды, что подтверждает ожидаемое увеличение гидрофобности материала. При увеличении длины заместителя, содержащего объемную группу на конце (в случае All-3MeSi, Vi-3MeSi, All-t-Bu, Vi-t-Bu) также увеличивается гидрофобность материала и, соответственно, снижается поток воды.

Таким образом, характер заместителя боковой цепи оказывает существенное влияние на транспортные свойства мембранного материала за счет изменения гибкости полимернной цепи и как следствие изменения диффузионной составляющей транспорта. Так же характер заместителя боковой цепи оказывает существенное влияние на сорбционную составляющую (и как следствие на селективность процесса первапорации) за счет специфических взаимодействий полимер-спирт. Полученные данные позволяют говорить о том, что нет универсального материала, который был бы эффективен при выделении оксигенатов из воды. Для каждой разделительной задачи следует выбирать материал мембраны индивидуально на основе предварительных тестовых экспериментов, в зависимости от состава разделяемой смеси.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №17-79-20296).

Список литературы

1. Е. А. Грушевенко, И. Л. Борисов, Д. С. Бахтин, С. А. Легков, Г. Н. Бондаренко, А. В. Волков. *Мембраны и мембранные технологии*, **2017**, *7*, 117.

2. D. Fritsch, K. V. Peinemann, R. D. Behling, R. Just, US Patent 5595658, **1997**.

3. M. Bennett, B. J. Bridson, R. England, R. W. Field, *J. Membr. Sci.*, **1997**, *137*, 63.

4. Е. А. Грушевенко, И. А. Подтынников, Г. С. Голубев, В. В. Волков, И. Л. Борисов, *Мембраны и мембранные технологии*, **2018**, *8*, 334.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ НОРБОРНЕНОВ. ИХ АДДИТИВНАЯ И МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

М. А. Гусева[1], М. В. Бермешев[1,2], П. П. Чапала[2], Е. В. Бермешева[1,2]

[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН*
[2] *МИРЭА – Российский технологический университет*
E-mail: m.guseva@ips.ac.ru

Разработан селективный одностадийный метод получения кремнийсодержащих экзо-норборненов на основе норборнадиена-2,5 с использованием реакции гидросилилирования. Исследовано влияние условий проведения реакции, строения силана и природы каталитической системы на селективность процесса. Полученные мономеры успешно вовлечены в метатезисную и аддитивную полимеризацию.

Ключевые слова: гидросилилирование; норборнадиен; норборнены; метатезисная полимеризация; аддитивная полимеризация.

Введение

Изучение газотранспортных свойств аддитивных полинорборненов показало, что введение кремнийсодержащих заместителей в мономерное звено приводит к увеличению газопроницаемости [1]. Кроме того, удалось установить, что наличие гибких заместителей, содержащих Si-O-C или Si-O-Si фрагменты, обеспечивает высокую селективность газоразделения углеводородов [2]. Поэтому перспективным представлялось развитие методов синтеза норборненов, содержащих силоксановые заместители, исследование их полимеризации, а также изучение свойств синтезированных полимеров.

Описание результатов работы и их обсуждение

Синтез кремнийзамещенных *экзо*-норборненов осуществляли путём селективного гидросилилирования норборнадиена-2,5 силанами в присутствии Pd-содержащей каталитической системы (схема 1). Показано, что селективность гидросилилирования норборнадиена-2,5 значительно зависит от природы каталитической системы (Pd-комплекса и фосфинового лиганда), а также строения силана.

Полученные мономеры успешно вовлечены в полимеризацию. В качестве катализатора аддитивной полимеризации использовали двухкомпонентную систему на основе Pd-комплекса и борорганического сокатализатора. Метатезисную полимеризацию проводили в присутствии катализатора Граббса I поколения (схема 2).

Все полученные мономеры проявили высокую активность в полимеризации с образованием высокомолекулярных продуктов. Синтезированные полимеры планируется далее исследовать в качестве потенциального материала для мембранного газоразделения.

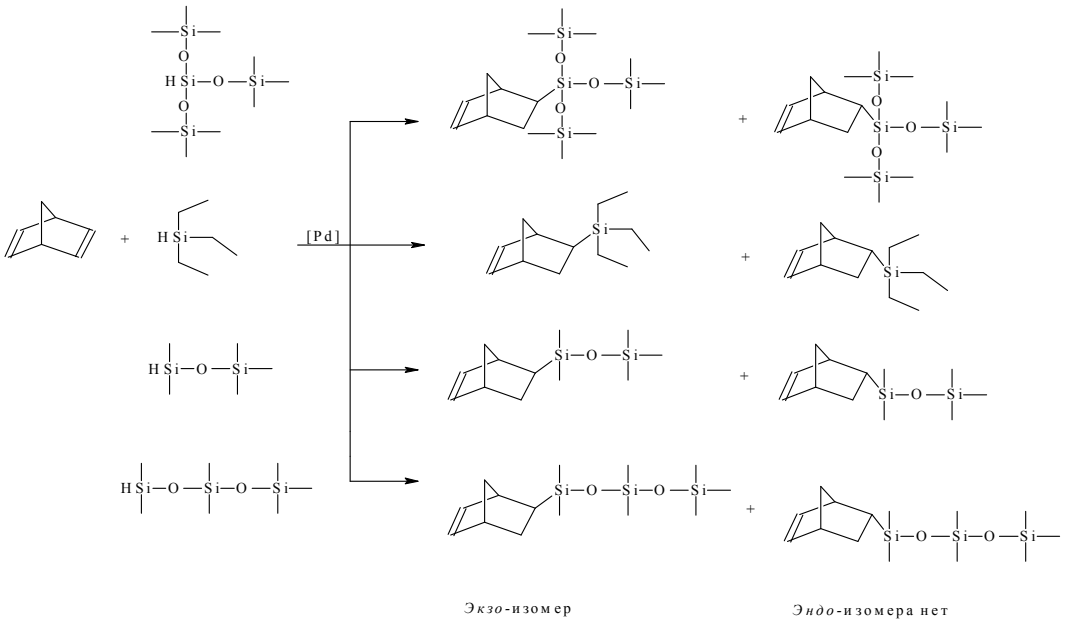


Схема 1. Гидросилилирование норборнадиена.

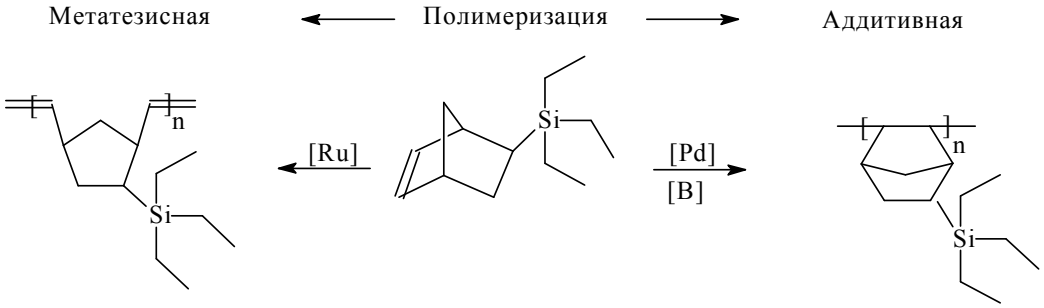


Схема 2. Метатезисная и аддитивная полимеризации кремнийсодержащих *экзо*-норборненов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00415).

Список литературы

1. Е. Ш. Финкельштейн, М. В. Бермешев, М. Л. Григнольц, Л. Э. Старанникова, Ю. П. Ямпольский, *Успехи химии,* **2011**, *80*, 362.

2. M. V. Bermeshev, A. V. Syromolotov, M. L. Gringolts, L. E. Starannikova, Y. P. Yampolskii, E. Sh. Finkelshtein, *Macromolecules,* **2011**, *44*, 6637.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ ПРИ КАТАЛИЗЕ НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ

Т. М. Давыдова, В. М. Мохов, Ю.В. Попов, С. Е. Латышова, А. Н. Папутина

Волгоградский государственный технический университет
E-mail: tons@vstu.ru

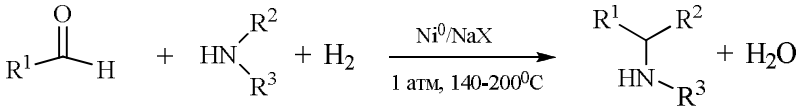
Изучены процессы восстановительного аминирования альдегидов первичными и вторичными аминами при катализе наночастицами никеля, нанесенными на цеолит NaX, в непрерывном проточном режиме, протекающие при атмосферном давлении водорода с образованием вторичных или третичных аминов с высокими выходами.

***Ключевые слова**:* нанокатализ; никель; восстановительное аминирование; амины.

Вторичные и третичные амины широко используются в качестве полупродуктов для получения фармакологических препаратов, растворителей, полимеров, красителей, а также сельскохозяйственных химикатов [1, 2].

Одним из широко распространенных методов синтеза аминов является восстановительное аминирование карбонильных соединений [3–5]. Целью настоящей работы являлось изучение процесса восстановительного аминирования карбонильных соединений при катализе наночастицами никеля, нанесенными на цеолит NaX (Ni^0/NaX), которые ранее показали свою эффективность в процессах гидрирования енаминов и иминов [6].

Процесс проводили в токе 10–15-кратного избытка водорода при атмосферном давлении и температуре 140–200 °С в зависимости от температуры кипения используемого субстрата в реакторе вытеснения в присутствии катализатора.



Ia-c IIa-e IIIa-e

R^1 = Ph (Ia, IIIa); i-Pr (Ib, Ic, Id, IIIb, IIIc, IIId); Pr (Ib, IIIe)
R^2 = Bu (IIa, IIIa); R^2 = Ph (IIIb); R^2-R^3 = $(CH_2)_4$ (IIb, IIIb); R^2-R^3 = Cy (IId, IIId);
R^2-R^3 = $(CH_2)_5$ (IIe, IIId); R^2-R^3 = $(CH_2)_6$ (IIe, IIIe); R^3 =H (IIa, IIIa, IIb, IIIb, IId, IIId)

Обнаружено, что при, мольном соотношении соединений Ia-c : IIa-e равном 1:1.5-3, 10-15-кратном избытке водорода и температуре 140-200 ºС выходы аминов IIIa-e составляют 85-95%. В некоторых случаях в составе катализата присутствуют промежуточные продукты реакции – имины и енамины, которые не наблюдаются при увеличении избытка водорода или при повышении температуры реакции.

Список литературы

1. J. Ward, R. Wohlgemuth, *Curr. Org. Chem.,* **2010**, *14*, 1914.

2. F. Nador, Y. Moglie, A. Ciolino, A. Pierini, V. Dorn, M. Yus, F. Alonso, G. Radivoy, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *53*, 3156.

3. D. Menche, S. Bçhm, J. Li, S. Rudolph, W. Zander, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 365.

4. C. Wang, A. Pettman, J. Basca, J. Xiao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, *49*, 7548.

5. Y. J. Jung, J. W. Bae, E. S. Park, Y. M. Chang, C. M. Yoon, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 10331.

6. Ю. В. Попов, В. М. Мохов, К. В. Щербакова, Т. М. Давыдова, *Изв. ВолгГТУ. Сер. «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»*, **2017**, *11 (206)*, 44.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИГЛИЦИДОЛОВ И ИХ НИТРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Ю. М. Михайлов, Л. Б. Романова, А. В. Даровских

Институт проблем химической физики РАН
E-mail: avd@icp.ac.ru

Впервые получены сверхразветвленные полиглицидилнитраты с различной степенью замещения гидроксильных групп. Строение синтезированных веществ доказано с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. На основании полученных данных определена структура сверхразветвленных полиглицидолов и их нитрованных производных и доказано отсутствие деструкции полимерной цепи при проведении реакции нитрования.

Ключевые слова: сверхразветвленный полиглицидол; сверхразветвленный полиглицидилнитрат; нитрование; ИК-спектроскопия; ЯМР-спектроскопия.

Перспективными представителями сверхразветвленных полимеров являются сверхразветвленные полиглицидолы, которые могут быть получены, полимеризацией глицидного спирта [1, 2], наличие большого количества гидроксильных групп делает их интересными объектами для полимераналогичных превращений. Принципиальная возможность получения нитратов на основе сверхразветвленных полиглицидолов показана в работе [3], в литературе также упоминается о сульфатированных производных сверхразветвленного полиглицидола [4], однако, сведения о систематических исследованиях в этой области до настоящего времени отсутствуют.

Вместе с тем, при проведении полимераналогичных превращений, в том числе нитрования, возникает ряд вопросов: не происходит ли деструкции полимерной цепи или ее сшивки, насколько полно протекает взаимодействие макромолекулы с низкомолекулярным агентом, и т.п. Для ответа на эти вопросы необходимо установить строение как исходных макромолекул, так и их производных.

В этой связи целью данной работы являлась оценка структурных особенностей исходных сверхразветвленных полиглицидолов и их нитрованных производных.

В качестве объектов исследования были использованы сверхразветвленные полиглицидолы (ПГ), полученные с помощью анионной и катионной полимеризации из глицидола (Aldrich) в соответствии с методиками [5, 1]. Нитрование проводили относительно «мягкой» нитрующей системы, состоящую из азотной и уксусной кислот и инертного растворителя – дихлорметана. Изменяя условия проведения реакции, получали полиглицидилнитраты (ПГН) с различной степенью замещения гидроксильных групп.

Для определения структуры исследуемых соединений использовали ЯМР-спектроскопию. На основании данных, полученных при обработке 2D $^{1}H/^{13}C$ HSQC и количественных ^{13}C ЯМР-спектров, были рассчитаны степень разветвленности (DB), среднее число узлов (ANB), а также относительное содержание С-атомов, связанных с функциональными группами в ПГ и ПГН. Анализ этих данных позволяет предположить, что макромолекулы ПГ и, соответственно, ПГН, состоят из следующих типов звеньев (рис. 1):

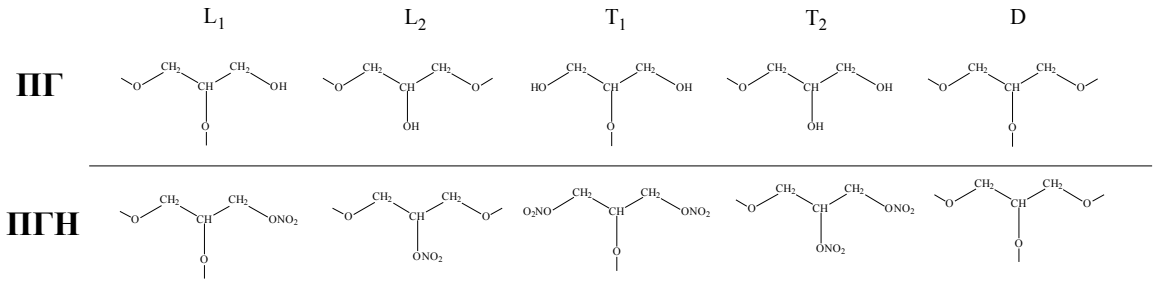


Рис. 1. Типы звеньев макромолекул ПГ и ПГН.

В таблице 1 приведены значения структурных параметров исходного ПГ и его нитрованных производных (ПГН-1, ПГН-2, ПГН-3, ПГН-4).

Таблица 1. Структурные параметры и степень замещения гидроксильных групп на нитратные в ПГ и ПГН, определенные различными методами

	DB	ANB	C_{OH}, отн.%	C_{ONO2}, отн.%	Степень замещения, %		
					ЯМР	ИК	ФС
ПГ	0,6	0,3	39	0	0	0	0
ПГН-1	0,6	0,3	22	18	45,0	44,9	45,3
ПГН-2	0,6	0,3	12	29	70,7	71,1	71,5
ПГН-3	0,6	0,3	4	37	90,2	90,1	90,5
ПГН-4	0,6	0,3	0	42	100	100	100

Практически полное совпадение DB, ANB и С-атомов, связанных с функциональными группами (C_{OH} + C_{ONO2}), указывает на то, что при нитровании в предлагаемых условиях деструкции полимерной цепи отсутствует.

Количество ONO_2-групп в полученных продуктах, т.е. степень замещения гидроксильных групп на нитратные (табл. 1), определяли по данным ЯМР-спектроскопии, а также с помощью анализа ИК-спектров и потенциометрического ферросульфатного титрования. Значения, полученные различными способами, совпадают (относительная ошибка определения менее 3%), что дополнительно указывает на отсутствие деструкции при нитровании сверхразветвленного полиглицидола.

Авторы выражают благодарность О. В. Баранову и В. В. Истратову (ИНЭОС РАН) за предоставленный полимер, а также А. В. Черняку (ИПХФ РАН) за помощь в регистрации и обработке ЯМР-спектров.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПХФ РАН 0089-2014-0126 и программы фундаментальных исследований Президиума академии наук №56.

Список литературы

1. R. Tokar, P. Kubisa, S. Penczek, A. Dworak, *Macromolecules,* **1994,** *27,* 320.

2. A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mulhaupt, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 4240.

3. А. М. Музафаров, А. М. Королев, Л. В. Ганина, А. И. Кузаев, Ю. М. Михайлов, *Материалы II Всеросс. конф. «Энергетические конденсированные системы»*, **2004**, с. 98.

4. В. Б. Крылов, Н. Е. Устюжанина, А .А. Грачев, Н. А. Ушакова, М. Е. Преображенская, Ю. А. Щипунов, З. Ванг, М. Х. Ким, И. Ким, Н. Э. Нифантьев, *Изв. АН, Сер. Хим.*, **2011**, *12*, 2522.

5. О. В. Баранов, В. В. Истратов, В. Т. Сюбаева, В. А. Васнев, Б. А. Измайлов, О. Г. Гаркуша, *Пластические массы*, **2007,** *8,* 27.

СИНТЕЗ И МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИЦИКЛОНОНЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО СИЛАТРАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

Д. М. Джапаридзе[1], Д. А. Алентьев[1], М. В. Бермешев[1,2], Н. А. Белов[1], Р. Ю. Никифоров[1], Л. Э. Старанникова[1], Е. Ш. Финкельштейн[1]

[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН*
[2] *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*
E-mail: dariadzhaparidze@gmail.com

Синтезирован ранее неописанный метатезисный полинорборнен, содержащий объемную силатрановую группу. Исследованы его газотранспортные свойства.

Ключевые слова: полинорборнен; силатран; метатезисная полимеризация; газопроницаемость.

Введение

Норборнены являются уникальными мономерами, которые могут полимеризоваться несколькими путями с образованием полимеров с различной структурой основных цепей. Метатезисная полимеризация осуществляется с раскрытием цикла, в результате чего образуется ненасыщенный полимер с моноциклическими мономерными звеньями в основной цепи. Ранее было показано, что газопроницаемость полинорборненов существенно возрастает при введении кремнийсодержащих боковых групп. Наибольшее увеличение коэффициентов проницаемости газов наблюдалось при введении "жестких" и объемных Me_3Si-заместителей, причем с увеличением числа таких заместителей наблюдался дальнейший рост газопроницаемости, поэтому представляло интерес изучить влияние введения в политрициклононен заместителей, содержащих объемные и жесткие кремнийорганические группы [1].

Результаты работы и их обсуждение

Мономер, содержащий силатрановые группы 3-силатранилтрицикло[4.2.1.$0^{2,5}$]нон-7-ен (ТЦНСА) синтезировали в три стадии из квадрициклана по разработанной ранее методике [2].

Метатезисную полимеризацию ТЦНСА осуществляли в присутствии катализатора Граббса первого поколения. Его выбор был обусловлен необходимостью корректного сравнения свойств получаемого полимера с родственными политрициклононенами и полинорборненами, синтезированными ранее с использованием того же катализатора.

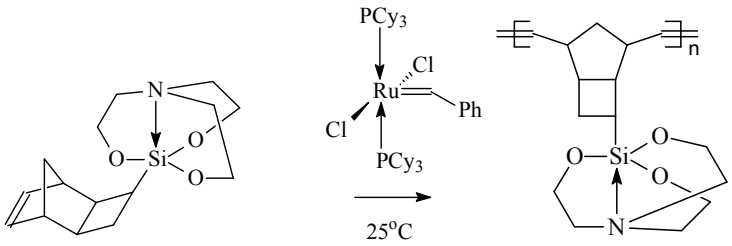


Схема 1. Метатезисная полимеризация ТЦНСА.

Хотя традиционно полимеризацию кремнийсодержащих мономеров норборненового ряда проводят в толуоле [3], в настоящей работе полимеризационный метатезис осуществляли в 1,2-дихлорэтане, что связано с хорошей растворимостью как мономера, так и

образующегося полимера в этом растворителе. В результате метатезисной полимеризации ТЦНСА был получен аморфный стеклообразный полимер с высоким выходом.

Газопроницаемость пленок, полученных на основе силатрансодержащего политрициклононена, была исследована для широкого набора газов (He, H_2, O_2, N_2, CO_2, CH_4). Найдено, что данный полимер , несмотря на наличие объемных и "жестких" заместителей, обладает низкой газопроницаемостью (на уровне незамещенного метатезисного полинорборнена). При этом значения селективности для некоторых пар газов оказались высокими. Необходимо отметить, что для полученного полимера удаление остаточного растворителя приводит к росту газопроницаемости, обусловленному увеличением коэффициентов растворимости газов. При этом наблюдается увеличение селективности по некоторым парам газов.

Выводы

Получен новый метатезисный полимер, содержащий силатрановую группу. Исследовано влияние строения бокового заместителя в полинорборненах на газотранспортные свойства и показано, что введение силатрановой группы в боковую цепь полимера способствует значительному уменьшению газопроницаемости и увеличению селективности.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН (№79).

Список литературы

1. Е. Ш. Финкельштейн, М. В. Бермешев, М. Л. Грингольц, Л. Э. Старанникова, Ю. П. Ямпольский, *Успехи химии*, **2011**, *80*, 4.

2. D. A. Alentiev, P. P. Chapala, M. P. Filatova, E. Sh. Finkelshtein, M. V. Bermeshev, *Mendeleev Commun*., **2016**, *26*, 530.

3. M. L. Gringolts, M. V. Bermeshev, L. E. Starannikova, Y. V. Rogan, Y. P. Yampol'skii, E. Sh. Finkel'shtein, *Polym. Sci.*, *Ser. A*, **2009**, *51*, 1233.

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЦЕПЯХ ЛИНЕЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-МЕТИЛ-N-ВИНИЛАЦЕТАМИДА

О. А. Доммес[1], А. А. Гостева[1], О. В. Окатова[1], Г. М. Павлов[1,2]

[1] *Институт высокомолекулярных соединений РАН*
[2] *Санкт-Петербургский государственный университет*
E-mail: oljaspb552@gmail.com

В работе гидродинамическими методами (вискозиметрия, скоростная седиментация, поступательная диффузия) исследованы сополимеры N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина гидрохлорида. Проанализировано влияние плотности заряда на размеры макромолекул. Рассмотрен вопрос о балансе электростатических сил близко- и дальнодействия и их влиянии на размеры и конформацию заряженных макромолекул.

Ключевые слова: гидрофильные сополимеры; линейная плотность заряда; полиэлектролиты; ионная сила; вискозиметрия.

Полиэлектролиты представляют собой макромолекулы, способные диссоциировать в растворе с образованием заряженных цепей и противоионов [1]. Этот класс полимеров привлекает внимание исследователей, поскольку играет важную роль в природе и различных технологических процессах [2]. Кроме того, объяснение больших размеров цепей гибких полиэлектролитов при малых ионных силах является одной из фундаментальных проблем в физике полимеров. В настоящий момент нет единой теории, позволяющей разделить вклады кулоновских взаимодействий ближнего и дальнего порядка в размеры полиона. Следует отметить, что теоретических работ и работ по компьютерному моделированию заряженных макромолекул значительно больше, чем экспериментальных. В связи с этим для получения более полной информации о поведении полиэлектролитов в растворах необходимы систематические исследования заряженных макромолекул в максимально широком интервале молекулярных масс и линейных плотностей заряда.

С целью изучения проявления электростатических взаимодействий ближнего и дальнего порядка в работе были исследованы макромолекулы гидрофильных статистических сополимеров N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина гидрохлорида (МВАА-ГМВА) с различной линейной плотностью заряда (содержание ГМВА от 1.5 до 17 мол.%). Структура сополимеров приведена на рисунке 1:

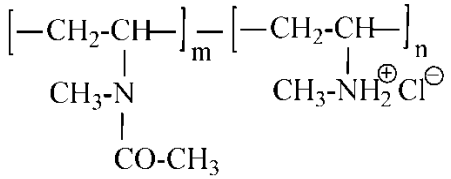


Рис. 1. Химическая структура сополимера N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина гидрохлорида.

Сополимеры на основе N-виниламидов представляют значительный интерес в качестве новых потенциальных носителей биологически активных веществ [3]. На основе исследуемых сополимеров путём их алкилирования могут быть созданы потенциальные «молекулярные контейнеры» – химические соединения, используемых для доставки лекарственных веществ к клетке. Важно отметить, что сополимеры имеют гидрофильную

основу, что позволяет получить ряд в широком интервале степеней заряженности, включая малые.

В работе были поставлены следующие задачи:

- охарактеризовать образцы методом седиментационно-диффузионного анализа при подавленных электростатических взаимодействиях в 0.2M NaCl;
- проанализировать скейлинговые соотношения между молекулярной массой и гидродинамическими характеристиками и определить длины статистического сегмента в 0.2M NaCl;
- исследовать вязкое течение разбавленных растворов в максимально широком интервале ионных сил, и особенно в бессолевых водных растворах при экстремально малой ионной силе;
- установить корреляции между средней плотностью заряда линейной цепи и гидродинамическим объёмом, длиной статистического сегмента и/или коэффициентом набухания цепи.

Линейная плотность заряда макромолекул сопоставлена с введённым безразмерным параметр l_{qq}/A_{bare} (l_{qq} – среднее расстояние между ближайшими по цепи зарядами, A_{bare} – длина статистческого сегмента линейной цепи незаряженного структурного аналога). Этот параметр позволяет установить области степеней заряда, где превалируют эффекты электростатического либо дально-, либо близкодействия в линейных заряженных цепях.

Предложенные комплексные экспериментальные подходы, применённые для сополимеров МВАА-ГМВА, могут быть использованы также для определения молекулярных характеристик других полиэлектролитов, в том числе более сложной структуры.

Авторы благодарны заведующему лабораторией гидрофильных полимеров ИВС РАН член-корр. РАН, проф. Е. Ф. Панарину и научному сотруднику И. И. Гавриловой за синтез полимеров.

Список литературы

1. Ч. Тенфорд, *Физическая химия полимеров*, пер. с англ., М., **1965**, 772 с.

2. M. Hara, *Polyelectrolytes: Science and Technology* , New York, Marcel Dekker Inc., **1993**, 416 p.

3. Е. Ф. Панарин, Н. А. Лавров, М. В. Соловский, Л. И. Шальнова, *Полимеры – носители биологически активных веществ*, СПб.: ЦОП «Профессия», **2014**, 304 с.

СНИЖЕНИЕ ГОРЮЧЕСТИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ N-,P-СОДЕРЖАЩИМИ АНТИПИРЕНАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ПО РЕАКЦИИ КАБАЧНИКА-ФИЛДСА

Е. С. Дудина, Е. Н. Черезова

Казанский национальный исследовательский технологический университет
E-mail: glory1991@mail.ru

По реакции Кабачника-Филдса с использованием продукта амидолиза отходов полиуретана и аминов разного строения осуществлен синтез N-,P-содержащих антипиренов для эпоксидных полимеров. Структура и состав соединения подтверждены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Горючесть модифицированного полимера определялась в соответствии с ГОСТ 28157-89. Установлено, что введение синтезированного продукта в состав эпоксиаминных полимеров позволяет снизить степень повреждения по длине образца полимера и время его горения вне пламени горелки по сравнению с базовой композицией.

Ключевые слова: эпоксидная смола; горение; амидолиз полиуретана; анитипирен; самозатухание.

Одним из существенных недостатков органических полимеров, к которым относятся, в частности, эпоксидные полимеры, является их горючесть, что создает вероятность возникновения пожара, сопровождающегося пагубными последствия для жизни и здоровья людей. Такое положение делает актуальными исследования в области создания полимерных материалов более устойчивых к горению. Эта задача, как правило, решается путем введения в состав полимерных композиций антипиренов. Из класса органических антипиренов наиболее широко используют Hal-,P-,N-содержащие соединения, которые являются катализаторами процесса коксообразования в условиях повышенных температур. Недостатком галогенсодержащих антипиренов является выделение токсичных и коррозионно-активных продуктов при горении [1–2]. Поэтому более перспективными антипиренами являются N-,P-содержащие соединения. Данный класс антипиренов особенно интересен для эпоксиаминных полимеров, поскольку входящие в состав молекулы антипирена аминные группы могут реагировать с эпоксидными, встраиваясь в цепь полимера при формировании пространственной сетки.

Целью работы является снижение пожароопасности эпоксидных полимеров путем использования новых олигомерных **N-,P-**содержащих соединений.

N-,P-содержащие антипирены были получены двумя способами. В первой серии опытов в качестве исходного вещества для синтеза антипиренов использовали продукт амидолиза отходов полиуретанового полимера (ПУ). Реакцию деструкции ПУ проводили по методике [3]. В качестве деструктирующего агента использовали капролактам. Во второй серии опытов исходными реагентами были гексаметилендиамин (ГМДА) и анилин. Фосфорилирование продукта амидолиза отходов полиуретанового полимера (NP-А-ПУ) и алкил-, арилдиаминов проводили по реакции Кабачника-Филдса [4].

Анализ состава и структуры антипиренов проводили с использованием элементного анализа, ИК-спектроскопии. Процесс полимеризации эпоксидной смолы (ЭД-20) проводили без подвода тепла. В качестве отвердителя использовали промышленный отвердитель АФ-2. Соотношение ЭД-20: АФ-2 составляло 100:30 (масс.ч.), что рекомендовало данными литературы. О скорости и полноте прохождения процесса полимеризации ЭД-20,

модифицированной синтезированными антипиренами, судили по данным ДМК и количеству гель-фракции, определяемой по методике [5]. Горючесть определяли по ГОСТ 28157-89.

Элементный анализ подтвердил наличие в синтезированных N-,P-содержащих антипиренах атомов N и P, что свидетельствует о прохождении реакции аминофосфорилирования. Данные ИКС показали, что п**родукт амидолиза имеет полосы амид I и амид II в области 1654 и 1515 см$^{-1}$, соответственно.** Установлено, что синтезированные антипирены замедляют процесс отверждения эпоксиаминного полимера с увеличением количества золь-фракции. Композиции, включающие антипирен на основе ГМДА в количестве 20 масс.ч., 30 масс.ч. по прошествии 2 суток остались пластичными. Их доотверждение проводили при 50 °С в течение 3 час.

Результативность N-,P-содержащих антипиренов **(NP-A-ПУ, NP-A-Анилин, NP-A-ГМДА)** в составе рецептуры эпоксидного полимера представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние количества **N-,P-содержащего** антипирена на время и путь горения полимерного материала

Состав композиции, масс.ч.	Золь фракция, %	Время горение вне пламени горелки, с	Замечание	Повреждение по длине S_L, %
ЭД-20: АФ-2= 100: 30 (контроль)	2,5	60	Сгорел	100
ЭД-20: АФ-2: NP-A-ПУ= 100: 30: 10	0,9	60	Затухание	35
ЭД-20: АФ-2: NP-A-ПУ= 100: 30: 20	1,1	50	Затухание	33
ЭД-20: АФ-2: NP-A-ПУ= 100: 30: 30	3,1	45	Затухание	30
ЭД-20: АФ-2: NP-A-Анилин= 100: 30: 10	5,0	17	Затухание	15
ЭД-20: АФ-2: NP-A-Анилин= 100: 30: 20	8,1	8	Затухание	10
ЭД-20: АФ-2: NP-A-Анилин= 100: 30: 30	-	0	Затухание	0
ЭД-20: АФ-2: NP-A-ГМДА= 100: 30: 10	6,3	0	Затухание	0

Экспериментальные данные показали, что при добавлении синтезированных N-,P-содержащих антипиренов значительно снижают степень повреждения по длине и время горения вне пламени горелки по сравнению с базовой композицией.

Выводы

По реакции аминофосфорилирования были получены **N-,P-**содержащие модификаторы на основе продукта амидолиза полиуретанового каучука капролактамом и аминов разного строения. Установлено, что при введении **N-,P-**содержащего модификатора приводит к уменьшению степени повреждения по длине и времени горения вне пламени горелки по сравнению с базовой композицией.

Список литературы

1. А. В. Балов, *Chem. J.*, **2010**, *61*, 54.

2. М. А. Курбанова, И. И. Исмаилов, *Изв. высш. уч. зав.*, **2015**, *83*, 10.

3. Л. Ш. Садыкова, *дисс. канд. хим. наук*, **2011**, *127.*

4. Р. А. Черкасов, В. И. Галкин, *Успехи химии*, **1998**, *992*, 940.

5. *Справочник химика-аналитика*, А. И. Лазарева, И. П. Харламов, П. Я Яковлев, Е. Ф Яковлев, **1976**, 184.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

С. Э. Дулмаев, О. О. Сазонов, А. Р. Давлетбаева, И. М. Давлетбаева

ФГБОУ ВО «КНИТУ»

E-mail: impsble@gmail.com

В результате работы были получены полиуретаны на основе аминоэфиров борной кислоты. Была исследована их морфология, паропроницаемость и внутренний свободный объем. В ходе эксперимента установлено модифицирующее воздействие аддукта на структуру полимерной сетки.

Ключевые слова: гиперразветвленные аминоэфиры борной кислоты; паропроницаемость.

Пористые полимерные пленочные материалы с регулируемым размером пор и заданным химическим строением их внутренней полости являются востребованными для современных технологий. Области их использования связаны с микрофильтрацией, созданием высокоэффективных и селективных газоразделительных мембран, подложек для функциональных органических соединений (красители, люминофоры, металлоиндикаторы, ионные жидкости). Перспективными в этом направлении оказались полиуретаны, получаемые на основе гиперразветвленных аминоэфиров борной кислоты кислоты (АЭБК) [1–2].

При получении АЭБК в качестве центра ветвления используется триэтаноламин (ТЭА), а основным элементом построения АЭБК является борная кислота. Борная кислота активно реагирует с гидроксильными группами ТЭА, в то время как реакции с гликолями протекают с меньшей активностью, требуют повышенных температур и в некоторых случаях использования катализатора хлоридов двухвалентных металлов. В качестве гликолевой составляющей был использован полиоксиэтиленгликоль (ПЭГ) с числом оксиэтиленовых звеньев 9. Для создания пространственных затруднений в АЭБК на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и моноэтаноламина был получен аддукт (ЭМ), который вводился в процессе синтеза АЭБК-ЭМ.

Полиуретановые пленочные материалы (АЭБК-ПУ и АЭБК-ЭМ-ПУ) получали путем взаимодействия гиперразветвленных аминоэфиров борной кислоты и ароматических полиизоцианатов.

Измерения паропроницаемости проводили на приборе FX 3100. Прибор FX 3100 предназначен для определения коэффициента проницаемости водяного пара через любые материалы, в том числе через пластиковые пленки, мембраны, плотные материалы, такие как полиэтиленовые пленки (мембраны Goretex). Метод опредения паропроницаемости проводился в соответствии со стандартами: ISO 15106-1, ASTM E398-03, JIS K 7129 и NF H00-044.

Для определения свободного объема полимера и относительного изменения плотности узлов его пространственной полимерной сетки были проведены измерения процессов водопоглощения и набухания образцов в ацетоне. Как оказалось, изменение содержания ЭМ в составе АЭБК-ЭМ ведет к изменению как формы зависимости водопоглощения от времени, так и самих предельных значений набора воды АЭБК-ЭМ-ПУ. Особенно заметным уменьшение водопоглощения становится в области низкого содержания ЭМ в составе АЭБК-ЭМ-ПУ. Испытания, проведенные с использованием водопоглощения и набухания в ацетоне,

позволили установить значительное модифицирующее воздействие ЭМ на АЭБК-ЭМ-ПУ. Следствием модифицирования явилось заметное уплотнение пространственной полимерной сетки АЭБК-ЭМ-ПУ.

Таблица 1. Значения начальных и конечных значений паропроницаемости (грамм/м^2 за 24 часа) для АЭБК-ЭМ-ПУ, Т=20 ºС

Содержание ЭМ, % масс.	Начальное значение паропроницаемости	Конечное значение паропроницаемости
	АЭБК-ЭМ-ПУ	
0	138	21
0.04	487	175
0.05	208	20
0.06	282	53
0.15	400	115
0.23	362	114
0.25	432	127
0.3	481	117
0.5	79	53
0.85	467	117
0.9	323	68
1	92	73

Список литературы

1. A. A. Akhmetshina, I. M. Davletbaeva, E. S. Grebenschikova, T. S. Sazanova, A. N. Petukhov, A. A. Atlaskin, E. N. Razov, I. I. Zaripov, C. F. Martins, L. A. Neves, I. V. Vorotyntsev, *Membranes*, **2016**, *6*, 4.

2. I. M. Davletbaeva, O. Yu. Emelina, I. V. Vorotyntsev, R. S. Davletbaev, E. S. Grebennikova, A. N. Petukhov, A. I. Ahkmetshina, T. S. Sazanova, V. V. Loskutov, *RSC Adv*., **2015**, *5*, 65674.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА В КОМПЛЕКСАХ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДАЗО-1,10-ФЕНАНТРОЛИНОВ С КАТИОНАМИ МЕДИ (II)

Н. Д. Дьяченко[1], С. Д. Токарев[1], О. А. Федорова[1,2], Ю. В. Федоров[2]

[1] *МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет*

[2] *Институт элементорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*

E-mail: dya1994@yandex.ru

Синтезирована серия имидазофенантролин-содержащих лигандов, изучено влияние заместителей, растворителей и геометрии комплекса на процесс комплексообразования. Показано, что в случае лигандов, содержащих сильные донорные группы происходит самопроизвольное восстановление меди (II) в медь (I) в составе комплекса. Изучение электрохимических свойств показало, что процесс автовосстановления меди (II)протекает в тех случаях, когда потенциал перехода Cu^{2+}/Cu^{+} близок к потенциалу окисления лиганда.

Ключевые слова: арил-имидазо-1,10-фенантролины; комплексы меди (II); автовосстановление.

1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащие лиганды пользуются большой популярностью при получении комплексов с катионами различных переходных металлов. Например, сам 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин является цветным индикатором на катион Fe^{2+}. Изучаются комплексы с катионами Cd^{2+}, Co^{2+}, Pt^{2+}, лантанидами (III) и т.д, комплексы с Ru^{2+} и Cu^{2+} применяются для биохимических исследований [1–3]. Данная работа направлена на изучение явления самопроизвольного восстановления меди (II) при координации с различными 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинами. Подобное поведение катиона Cu^{2+} в комплексах с органическими лигандами ранее наблюдалось в нескольких случаях [4], но никогда в комплексах с 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинами, что особенно важно, учитывая популярность этих лигандов. Кроме того, изучение процесса автовосстановления меди (II) в органических комплексах важно для понимания работы медьсодержащих ферментов и построения новых каталитических систем [5].

В данной работе синтезирована серия имидазо[4,5-f][1,10]фенантролиновых лигандов, содержащих фенильную **(1)**, 4-(N,N-диметиламино)фенильную **(2)**, 4-(азадитиакраун-эфир)фенильную **(3)**, 3,4-диметоксифенильную **(4)** и 2,2'-дитиофен-5-ильную **(5)** группы, изучено комплексообразование с катионом меди (II).

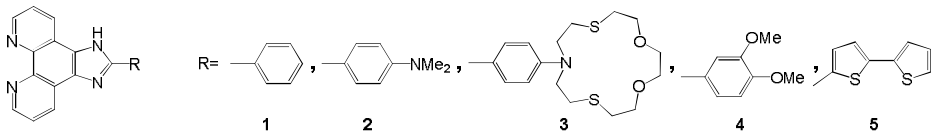


Схема. 1. Структуры синтезированных лигандов.

Показано, что координация катиона меди (II) происходит по фенантролиновой части лигандов. Также в случае лиганда **3** имеет место дополнительная координация по краун-эфирному фрагменту молекулы. При добавлении растворов Cu^{2+} к растворам лигандов **1–5** сначала образуются комплексы состава L_3Cu^{2+}, которые являются стабильными. Дальнейшее увеличение количества катиона Cu^{2+} в растворе приводит к образованию комплекса состава L_2Cu^{2+}. Электронные спектры поглощения комплексов лигандов **1, 4, 5** стабильны во времени при любом металла относительно лиганда. В силу сложности системы не удалось рассчитать константы устойчивости комплексов прямым спектрофотометрическим титрованием.

В случае лигандов **2** и **3** наблюдается другое поведение. При добавлении большого избытка (10:1) катиона меди (II) к раствору лигандов появляется интенсивная полоса в районе 800 нм, чья интенсивность значительно уменьшается со временем (рис. 1). Мы считаем, что данные длинноволновые полосы следует отнести к переносу заряда с лиганда на металл. Такое возбужденное состояние возникает в результате переноса электрона с полностью занятых орбиталей красителя на не до конца заполненную 3d-орбиталь катиона Cu^{2+}. Данный перенос приводит к восстановлению меди (II) до меди (I) в составе комплекса в темноте без добавления восстановителей.

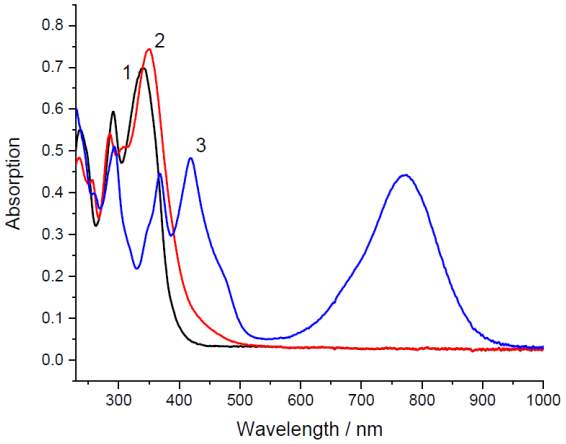


Рис. 1. Спектры поглощения лиганда **2** C_2=2x10^{-5} M в отсутствии (1) и в присутствии 6.67x10^{-6} M (2) и 2x10^{-4} M (3) $Cu(ClO_4)_2$. Спектры (2) и (3) были записаны через 10 сек. после добавления $Cu(ClO_4)_2$, растворитель – ацетонитрил, T = 294 K.

Это также подтверждается данными ESI-MS, демонстрирующими окисление лигандов в комплексах через 48 часов после их получения. Наблюдаемое автовосстановление возможно благодаря нескольким факторам: присутствие донорного заместителя, геометрия комплекса вокруг катиона металла и влияние растворителя. Так присутствие сильнодонорного диметиланилинового фрагмента в лигандах **2** и **3** делает возможным перенос заряда с лиганда на металл. Известно, что тетраэдрическое строение комплексов 2 к 1, образующихся при избытке меди характерно для катиона меди (I) [4]. Также известно о стабилизации катиона меди (I) в растворах ацетонитрила [6]. Кроме того, были проведены электрохимические исследования лигандов и их комплексов. Показано, что автовосстановление происходит в случаях, когда потенциал восстановления Cu^{2+}/Cu^{+} перекрывается с потенциалом окисления лиганда. Таким образом, в случае лиганда **1** автовосстановление не наблюдается в силу недостаточной электронной плотности заместителей в молекуле лиганда. В случае же донорных лигандов **4** и **5** процесс не происходит, поскольку окисление лиганда и восстановление меди (II) происходит в различных электрохимических условиях.

Таким образом, в работе исследованы ранее неизвестные примеры самопроизвольного восстановления Cu(II)/Cu(I) в составе комплексов с имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащими лигандами. Показано, что относительно небольшие изменения в молекулярной структуре лиганда, приводят к значительному изменению свойств металлокомплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00715).

Список литературы

1. X.-L. Chen, Z.-X. Han, H.-M. Hu, J.-J. Wang, S.-H. Chen, N. Li, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, *362*, 3963.
2. Y. Wang, Y. Zhang, D. Zhu, K. Ni. Ma, G. Tang, *Spectrochim. Acta A*, **2015**, *147*, 31.
3. L.-F. Tan, H. Chao, Y.-F. Zhou, L.-N. Ji, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 3029.
4. U. S. Kitawara, M. Munakata, A. Higashi, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *84*, 79.
5. J. M. Latour, *Bull. Soc. Chim. France*, **1988**, 508.
6. E. K. Beloglazkina, A. V. Shimorsky, A. G. Majouga, A. A. Moiseeva, *Russ. Chem. Bull.*, **2007**, *56*, 2189.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПАВ ДЛЯ СИНТЕЗА УСТОЙЧИВЫХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНЫХ СУСПЕНЗИЙ

А. А. Ежова, Г. А. Помфа, Н. Е. Артамонова, И. А. Грицкова

МИРЭА – Российский технологический университет
E-mail: ezhova.anna.a@yandex.ru

В работе продемонстрировано использование кремнийорганических ПАВ гребнеобразного строения в качестве стабилизаторов полимерных суспензий в процессе гетерофазной полимеризации. Было показано, что в присутствии кремнийорганических ПАВ прямым воспроизводимым синтезом возможно получить устойчивые высококонцентрированные полиметилметакрилатные суспензии с диаметрами до 1,3 мкм.

Ключевые слова: гетерофазная полимеризация, кремнийорганические олигомеры, метилметакрилат, суспензия, поверхностно-активные вещества.

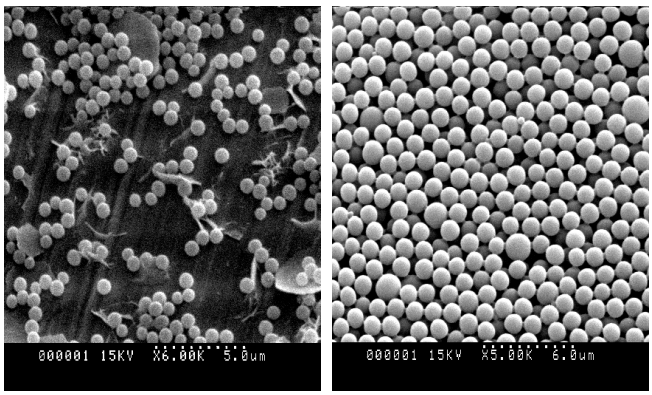
На сегодняшний день отсутствует технология одностадийного простого, воспроизводимого синтеза полиакриловых суспензий с высокой агрегативной устойчивостью. Имеющиеся методы получения являются технологически сложными, многостадийными, дорогостоящими и трудно воспроизводимыми [1, 2].

Известно, что получить устойчивые полимерные суспензии, в частности полистирольные, возможно при использовании в качестве стабилизаторов кремнийорганических ПАВ линейного строения с концевыми функциональными группами [3]. Полученные в присутствии кремнийорганических ПАВ полимерные суспензии характеризуются высокой агрегативной устойчивостью, которую можно объяснить диффузией молекул ПАВ на границу раздела фаз и их накопления из-за несовместимости с образующимся полимером. Такой механизм формирования межфазных адсорбционных слоев позволяет объяснить высокую устойчивость полимерных суспензий уже на ранних степенях конверсии, которая является причиной их узкого распределения по размерам в течение всего процесса полимеризации.

С целью получить устойчивые полиакриловые суспензии, такие как полиметилметакрилатные, необходимо использовать в качестве стабилизатора полимерных суспензий вещество с высокой поверхностной активностью и способного формировать на поверхности полимерно-мономерных частиц прочные межфазные слои. Среди нерастворимых в воде кремнийорганических ПАВ наибольшей поверхностной активностью и способностью формировать толстые межфазные слои, обладают олигодиметилсилоксаны гребнеобразного строения, содержащие в своем составе несколько функциональных групп прикрепленных к основной диметилсилоксановой цепи углеводородными радикалами.

Использование олигодиметилсилоксанов гребнеобразного строения в качестве стабилизаторов полимерных суспензий позволило сформулировать условия синтеза устойчивых полиметилметакрилатных суспензий с высоким содержанием полимера. Полученные полимерные суспензии характеризовались узким распределением частиц по размерам и диаметрами в интервале от 0,4 мкм до 1,3 мкм. Отличительной особенностью полученных результатов является то, что высокая агрегативная устойчивость полиакриловых суспензий с содержанием полимера до 50% сохраняется при низких концентрациях кремнийорганических ПАВ по сравнению с углеводородными, 3мас.% и 8мас.%, соответственно. Синтез высококонцентрированных полиакриловых суспензий при низких

концентрациях ПАВ является экономически и экологически привлекательным, в том числе и для промышленности.



1 2

Рис. 1. Микрофотографии полиметилметакрилатных микросфер с содержанием полимер 1 – 30%, 2 – 50%, полученных в присутствии олигодиметилсилоксанов гребнеобразного строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект мол_а № 18-33-01193\18).

Список литературы

1. Патент РФ 2381235 C1, **2008**.

2. Патент РФ 2459834 C1, **2012**.

3. D. I. Shragin, I. A. Gritskova, V. M. Kopylov, E. V. Milushkova, L. A. Zlydneva, S. M. Levachev, *Silicon,* **2015**, *7*, 217.

ГЕТЕРОСКОРПИОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА (+2) – ПРЕКАТАЛИЗАТОРЫ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

С. В. Зубкевич[1], Д. Сарачено[2], К. Ф. Магомедов[3]

[1] *МГУ им. М. В. Ломоносова*
[2] *ВХК, РХТУ им. Д. И. Менделеева*
[3] *РХТУ им. Д. И. Менделеева*
E-mail: zubkevich.sergey@gmail.com

В рамках работы были получены и описаны новые комплексные соединения Co(+2) с гетероскорпионатными лигандами, способные селективно димеризовать этилен, селективность по бутену достигала 96% (доля бутена-1 – 85 %). Были изучены факторы, влияющие на активность и селективность катализатора, такие как природа и количество со-активатора, температура и давление. В оптимизированных условиях показана возможность полимеризации метилакрилата по катионному механизму.

Ключевые слова: кобальт; гетероскорпионаты; димеризация этилена; полимеризация полярных мономеров.

Селективная димеризация этилена на постметаллоценовых катализаторах позволяет получать бутены. Бутен-1 используется в качестве сомономера в производстве ЛПЭНП и ПЭНД. Бутен-2 можно использовать для получения пропилена посредством кросс-метатезиса с этиленом [1], поэтому разработка новых систем для селективной димеризации этилена является важной научной задачей.

В рамках данной работы были получены 4 комплекса кобальта (+2) с NNN-, NNO- и NNNO-гетероскорпионатными лигандами и охарактеризованы методами ИК, масс-спектрометрии, элементного анализа, а для комплекса **4** была получены структура по монокристаллическим данным методом РСА (рис. 1).

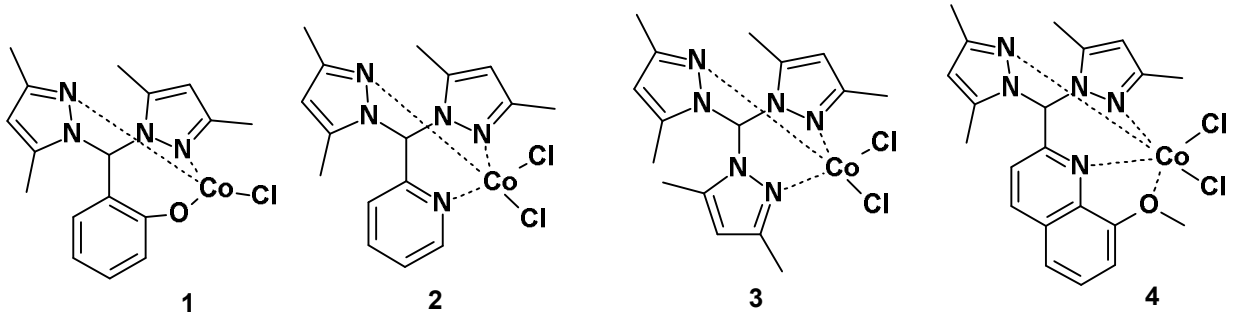


Рис. 1. Структуры комплексных соединений кобальта (+2) с гетероскорпионатными лигандами **1**–**4.**

Комплекс **1** был ранее описан в литературе [2], но для него не проводились исследования каталитической активности, остальные комплексные соединения были получены впервые. В результате активации среди представленных соединений комплекс **4** показал лучшие результаты, так его активность составила до 520 кг[олигомеров]/(моль[Co]*ч), а селективность по бутену составила 96% (доля бутена-1 во фракции – 85%). Эти результаты находятся на уровне многих описанных в литературе аналогов, хоть и уступают самым активным катализаторам олигомеризации на основе кобальта [1, 3, 4].

При этом было исследовано влияние природы активатора и его количества на каталитические свойства системы. В результате лучшими активаторами стали хлоралюминийорганические соединения, такие как Et_2AlCl и $Et_3Al_2Cl_3$, которые значительно дешевле чем, используемый для активации многих комплексных соединений кобальта, МАО.

Однако, использование МАО позволяет данным комплексам не только олигомеризовать этилен, но и полимеризовать полярные мономеры, такие как метилакрилат, что является даже более тяжелой задачей, чем активно исследуемая сополимеризация полярных и неполярных мономеров [1]. Активность при этом составила до 2340 г/(моль[Co]*ч), а процесс проводили при 40 ^oC из-за невысокой термической стабильности комплексных соединений.

В заключение, каталитические системы на основе данных комплексов показали высокие активности и хорошие селективности в реакции димеризации этилена, а также значительную универсальность – способность также полимеризовать метилакрилат при замене активатора на МАО. Слабым местом этих систем пока остается термическая стабильность, которую можно улучшить за счет модификации структуры лиганда, возможно, это изменение отразится в положительную сторону и на активностях данных каталитических систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-01112).

Список литературы

1. K. P. Bryliakov, A. A. Antonov, *J. Organomet. Chem.*, **2018**, *867*, 55.

2. T. C. Higgs, N. S. Dean, C. J. Carrano, *Inorg. Chem*., **1998**, *37*, 1473.

3. V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, *Chem. Rev.,* **2007**, *107*, 1745.

4. C. Bianchin, G. Giambastiani, L. Luconi, A. Meli, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 431.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ НАНОКЛАСЕТРОВ МЕТАЛЛОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ БЕЛКОМ БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА

Е. А. Ивлева[1], Е. А. Образцова[1,2], Д. В. Клинов[1]

[1] *ФНКЦ ФХМ – Лаборатория медицинских нанотехнологий*
[2] *Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН*
E-mail: ivleva@phystech.edu

С помощью «зеленого» синтеза получены нанокластеры золота и кадмия, стабилизированных белком БСА. Полученные комплексы кластер-белок имеют размер менее 3 нм и способны флуоресцировать в разных областях, широкий диапазон возбуждения. В работе исследованы их оптические и физико-химические свойства.

Ключевые слова: металлические нанокластеры; флуоресценция; БСА.

Флуоресцентные нанокластеры металлов были разработаны как новый класс флуорофоров и привлекают все больше внимания благодаря своим уникальным электронным структурам и последующим из этого необычным физическим и химическим свойствам [1]. Размер металлических нанокластеров приближается к длине волны де Бройля электронов, что приводит к молекулоподобным свойствам, таких как дискретные энергетические уровни и зависящую от размера флуоресценцию [2]. Эти уникальные для металлических частиц оптические свойства, а также малый размер и биосовместимость, предполагают возможное использование нанокластеров в качестве биосенсоров [3] и применение в визуализации тканей [4].

В данной работе с помощью «зеленого» синтеза были получены флуоресцентные нанокластеры золота и кадмия. В процессе синтеза белок восстанавливает ионы металлов и помимо роли стабилизатора также является восстановителем реакции. Белковая «шуба» защищает раствор нанокластеров от агрегации в наночастицы, сохраняя флуоресцентные свойства комплекса.

Золотые нанокластеры, флуоресцирующие красным светом, имеют три пика испускания, а именно на 345 нм, что соответствует аминокислоте триптофана в белке БСА, а также на 410 и 650 нм, что соответствует флуоресценции самих нанокластеров. Флуоресценция комплекса на 650 нм происходит в широком диапазоне возбуждения – более 300 нм. С помощью сканирующей микроскопии был определен средний размер нанокластеров, который составил 0.7–0.8 нм, что соответствует размеру кластера в несколько десятков атомов. Была получена зависимость спектра флуоресценции от молярного соотношения количества атомов металла на одну молекулу белка. Также были изучены влияние на флуоресценцию различных денатурирующих условий для белка. Было показано, что при трипсинолизе и добавлении лаурилсульфат натрия флуоресценция раствора нанокластеров сохраняется, в то время как добавление бета-меркаптоэтанола полностью гасит флуоресценцию.

Для кадмиевых нанокластеров также был получен спектр испускания. Максимум поглощения приходится на 380 нм, флуоресценция наблюдается на 500 нм. Интересно, что флуоресценция триптофана даже при максимальном возбуждении аминокислоты

наблюдается относительно слабая, в то время как флуоресценция кластера кадмия в несколько раз больше. Это явление может указывать на механизм переноса энергии FRET и позволяет делать предположение о местонахождении кластера в белке. Для данного вида нанокластеров был вычислен квантовый выход комплекса, который составил 5%.

Таким образом, были получены два вида флуоресцирующих нанокластеров металлов, конъюгированных с белком БСА. Простой синтез, большая разница между длиной волны возбуждения и испускания и малый размер частиц дает им преимущества над другими флуорофорами, такими как квантовые точки [5] и органические флуорофоры. В зависимости от условий синтеза и модификаций белка меняются свойства полученных частиц. Также возможен механизм переноса энергии в системе кластер–белок. Объяснение полного механизма образования нанокластеров в белке позволит контролировать, предсказывать и использовать их оптические свойства и требует дальнейших исследований.

Список литературы

1. L. Zhang, E. Wang, *Nano Today*, **2014**, *9*, 132.

2. P. N. Njoki, I-I. S. Lim, D. Mott, H.-Y. Park, B. Khan, S. Mishra, R. Sujakumar, J. Luo, C.-J. Zhong, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 14664.

3. G. Ou, J. Zhao, P. Chen, C. Xiong, F. Dong, B. Li, X. Feng, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2018**, *410*, 2485.

4. L. Y. Chen, C. W. Wang, Z. Yuan, H. T. Chang, *Anal. Chem.*, **2015**, *87*, 216.

5. J. Zheng, C. Zhang, R. M. Dickson, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *93*, 5.

КОАГУЛЯЦИЯ КАТИОННЫХ ЛАТЕКСОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОЛИАНИОНОВ РАЗЛИЧНОЙ АРХИТЕКТУРЫ И ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Л. О. Ильясов

МГУ им. М. В. Ломоносова
E-mail: illeo98@mail.ru

Исследована коагуляционная активность четырех полианионов различной топологии по отношению к катионным латексам. Показано, что анионный микрогель ПАК/НИПАМ и интерполиэлектролитный комплекс микрогель/ПДАДМАХ являются более эффективными коагулянтами по сравнению с линейной ПАК и ее поликомплексом.

Ключевые слова: полиэлектролиты; анионный микрогель; интерполиэлектролитные комплексы; коагуляция; латексы.

Эрозия почв – это стремительно развивающийся, разрушающий процесс, вызванный как природными явлениями, так и опрометчивыми человеческими действиями. Среди предлагаемых методов стабилизации почв одним из наиболее перспективных является использование искусственных полимерных структурообразователей, способных склеивать частицы почвы между собой. Однако традиционные подходы с использованием водорастворимых макромолекул не предоставляют долгосрочную защиту. Такие структурообразователи быстро выводятся из почвы с дождевой водой, что приводит к потере стабилизирующего эффекта. Детальные исследования показали, что оптимальная защита почв от ветряной и водной эрозии достигается при использовании полимеров, содержащих одновременно и гидрофильные, и гидрофобные участки. Этому условию хорошо соответствуют интерполиэлектролитные комплексы (ИПЭК) – продукты взаимодействия полианиона и поликатиона. Одни фрагменты таких композиций связывают гидрофобные области поверхности почвенных частиц, в то время как другие – гидрофильные [1].

Особый интерес представляет изучение возможностей использования в качестве компонентов ИПЭК водорастворимых трехмерно сшитых полианионных микрогелей. Введение микрогелей в состав полимерных структурообразователей может придать комплексам новые функциональные свойства. Прежде всего, представляло интерес сопоставить структурообразующие свойства анионного микрогеля, содержащего карбоксильные группы, и его линейного аналога, полиакриловой кислоты (ПАК), а также агрегационно-стабильных ИПЭК, получаемых на их основе, с привлечением модельных экспериментов. С этой целью исследована коагуляционная активность четырех описанных полиэлектролитов по отношению к модельным коллоидным частицам, полистирольным латексам с положительным зарядом на поверхности.

В ходе работы синтезирован анионный микрогель из мономеров N-изопропилакриламида (NIPAM) и акриловой кислоты в мольном соотношении 70:30. Синтез проводили по методу эмульсионной полимеризации. Молекулярная масса микрогеля составила 87000 кДа, степень набухания в воде – 99.5%.

Исследовано взаимодействие двух полианионов – микрогеля и ПАК с поликатионом, полидиаллилдиметиламмоний хлоридом (ПДАДМАХ) методами лазерного микроэлектрофореза и динамического светорассеяния. На основании полученных данных

получены стабильные к агрегации отрицательно заряженные комплексы МкГ–ПДАДМАХ и ПАК–ПДАДМАХ при степенях смешения 0.2 и 0.1 соответственно.

Коагуляция амидинового полистирольного латекса под действием микрогеля, ПАК и полиэлектролитных комплексов изучена с использованием счетчика Коултера и методом динамического светорассеяния. Скорость коагуляции модельных коллоидных частиц оценивали по скорости уменьшения количества частиц в растворе. Показано, что в присутствии микрогеля эффективность коагуляции выше по сравнению с линейной ПАК. При этом обнаружено, что при достаточной концентрации ИПЭК может приводить к существенному ускорению коагуляции модельных частиц.

Таким образом, микрогель и его ИПЭК представляются более перспективными структурообразователями, чем линейная поликислота и ее комплекс, так как показано, что микрогель и комплекс МкГ–ПДАДМАХ заметно увеличивают эффективность коагуляции частиц модельного латекса.

Список литературы

1. A. B. Zezin, S. V. Mikheikin, V. B. Rogacheva, M. F. Zansokhova, A. V. Sybachin, A. A. Yaroslavov, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2015**, *226A*, 17.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИАЗАФОСФОЛОВ НА БАЗЕ ФЕНАНТРЕНДИИМИНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАРБОНИЛАМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г. Г. Казаков[1,2], Н. О. Дружков[2], В. К. Черкасов[1,2]

[1] *Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского*
[2] *Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН*

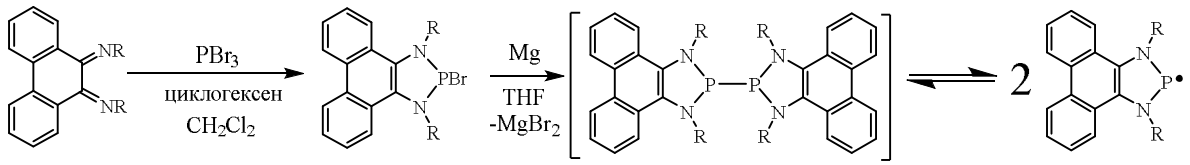
В данной работе описан синтез фенантрен-аннелированных диазафосфолов, диазадифосфолов и комплексных соединений на их основе. Показано, что исследуемые диазадифосфолы могут реагировать с карбонилами переходных металлов как в нейтральной форме, так и фосфор-центрированными радикалами.

Ключевые слова: фенантрендиимины; диазафосфолы; низковалентные элементы.

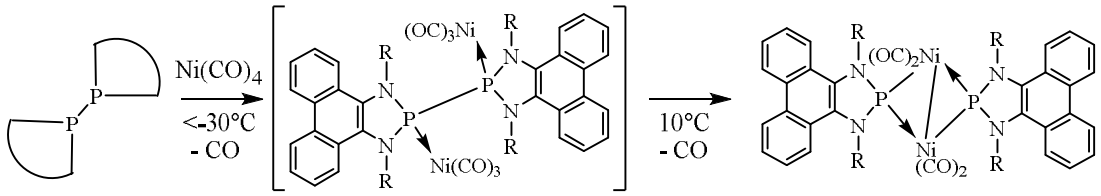
Первые сообщения о 1,3,2-диазафосфинах появились в 1980-е годы [1, 2], но интерес к ним появился после обнаружения способности P- галоген замещенных диазафосфинов превращаться в N-гетероциклические ионы фосфения, которые являются изоэлектронными аналогами карбенов Ардуэнго [3]. Другим путем применения галоген- производных является синтез дифосфолов с лабильной P-P связью, способных диссоциировать на два фосфор-центрированных радикала [4].

Совокупность электронных и стерических характеристик фенантрендииминов позволяет предположить что N-гетероциклические фосфины на их основе могут быть использованы для стабилизации низковалентного состояния переходных металлов.

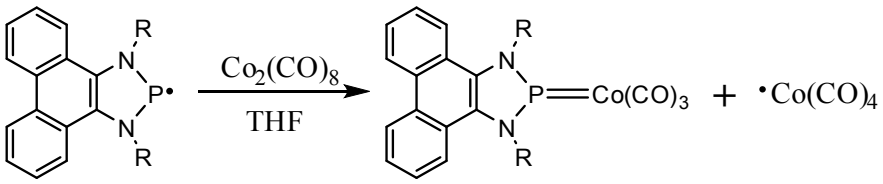
Нами были синтезированы 2-галоген-N-гетероциклические фосфины на основе N,N'-диарил замещенных фенантрендииминов. По реакции дегаллоидирования получены диазадифосфолы способные диссоциировать на фосфор-центрированные радикалы, что было зарегистрировано методом ЭПР спектроскопии. 2,6-диметилфенил, 2,6-диизопропилфенил



Для изучения реакционной способности диазадифосфолов по отношению к нуль-валентным комплексам переходных металлов были проведены реакции с карбонилами никеля $Ni(CO)_4$ и кобальта $Co_2(CO)_8$ в тетрагидрофуране. Взаимодействие димера с карбонилом никеля протекает через образование нейтрального комплекса с участием неподеленной пары фосфора на холоду, который при повышении температуры превращается в биметаллический комплекс с мостиковыми фосфидными лигандами.

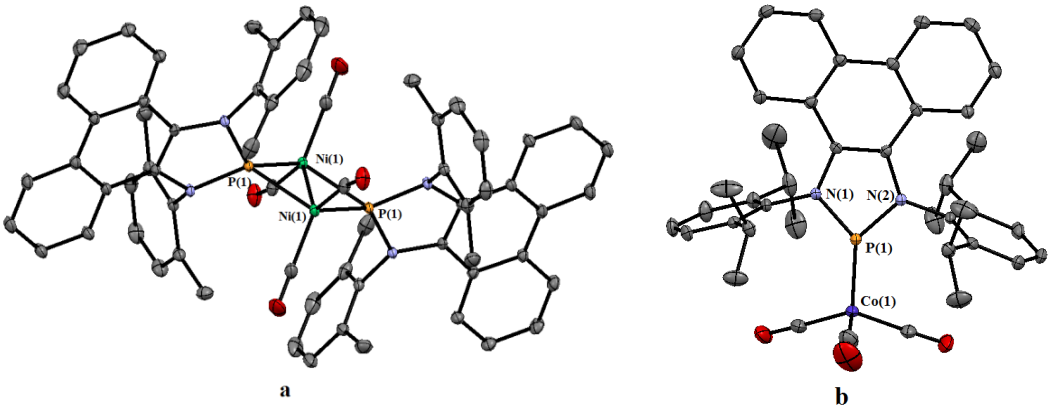


Реакция с карбонилом кобальта проходит с участием фосфор-центрированного радикала и в температурном диапазоне где отсутствует диссоциация не идет.



R = 2,6-диметилфенил

В результате нами были получены комплексы **a** (Ni) и **b** (Co), содержащие металлы в формальной степени окисления **1**. В комплексе **a** каждый атом фосфора образует валентную связь с одним никелем и координационную – с другим, а величина расстояния между атомами металла в 2,5 Å говорит о наличии связи Ni–Ni. В случае кобальта образуется мономерный фосфениевый комплекс, где атом металла лежит в плоскости диазафосфольного лиганда.



Молекулярные структуры комплексов **a** и **b**.

Список литературы

1. A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Z. Naturforsch.*, *B: J. Chem. Sci.*, **1981**, *36*, 1273.

2. K. Karaghiosoff, J. Majoral, A. Meriem, J. Navech, A. Schmidpeter, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, *24*, 2137.

3. N. Burford, T. M. Parks, B. W. Royan, B. Borecka, T. S. Cameron, J. F. Richardson, E. J. Gabe, R. Hynes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 8147.

4. R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Muther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.*, **2009**, 1691.

МОДУЛИРОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С 2-АРИЛФЕНАНТРОИМИДАЗОЛАМИ

П. Калле[1,2], А. А. Билялова[1,2], С. В. Татарин[2], В. Д. Долженко[2], С. И. Беззубов[1]

[1] *Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН*
[2] *МГУ им. М. В. Ломоносова*
E-mail: p10051997@yandex.ru

Синтезированы и исследованы комплексы иридия(III) с 2-арилфенантроимидазолами. Показана возможность направленного изменения геометрии координационного окружения центрального атома и реакционной способности соединений. С помощью РСА визуализирована динамика реакции обмена лигандов в одном из комплексов, протекающая с сохранением монокристалла.

Ключевые слова: иридий; рентгеноструктурный анализ; обмен лигандов.

Циклометаллированные комплексы иридия(III) нашли широкое применение в различных областях химии благодаря своим уникальным фотофизическим и электрохимическим свойствам, а также исключительной стабильности. Тем не менее, для некоторых целей (катализ, медицина) интерес представляют и лабильные комплексы Ir(III). Однако в настоящее время известны лишь единичные примеры таких соединений, так как гораздо предпочтительнее образование инертных комплексов Ir(III) с октаэдрической геометрией.

Предполагается, что стерически затрудненные лиганды могут дестабилизировать октаэдрическую геометрию вокруг иона Ir^{3+}, повышая лабильность соответствующего комплекса. В данной работе мы исследовали бис-циклометаллированные комплексы Ir(III) с 1,2-дифенилфенантроимидазолом (комплекс **1**) и с 1-фенил-2-(3,4-диметоксифенил)-фенантроимидазолом (комплекс **2**), содержащими крупные фенантреновые фрагменты. Рентгеноструктурный анализ показал, что комплекс **1** кристаллизуется в форме мономера с крайне редкой тригонально-бипирамидальной координацией иридия (рис. 1 слева), тогда как комплекс **2** выделяется из раствора в виде обычного димера с мостиковыми атомами хлора и октаэдрической координацией у атома Ir(III) (рис. 1 справа).

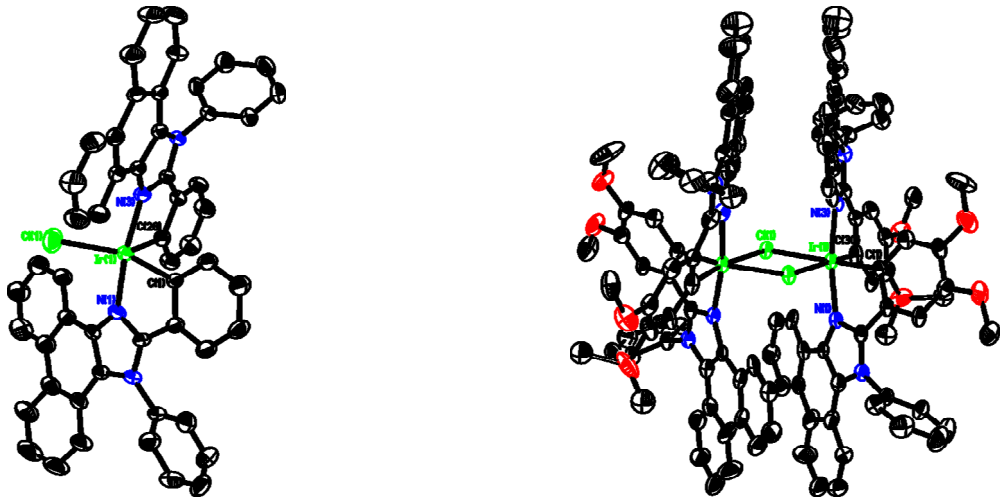


Рис. 1. Молекулярные структуры мономера **1** (слева) и димера **2** (справа). Атомы водорода не показаны, эллипсоиды тепловых колебаний атомов приведены с 50%-ной вероятностью.

Обнаружение столь различающихся по геометрии комплексов Ir(III) с близко родственными лигандами позволяет предполагать наличие динамического равновесия

мономер-димер в растворе, в то время как кристаллизуется лишь одна из форм. Хотя в обоих случаях (**1** и **2**) кристаллическая упаковка формируется за счет многочисленных C−H···π и π···π взаимодействий, частично неупорядоченные метокси-группы в **2** сокращают количество возможных C−H···π контактов, и кристаллизуется термодинамически более устойчивый димер.

Лабильность мономерного комплекса была продемонстрирована в реакции с газообразным иодом. В кристалле (**1**) существуют две независимые молекулы комплекса, одна занимает частную позицию (**1А**), а другая – общую (**1Б**), молекулы комплексов образуют трехмерную упаковку с широкими каналами, которые можно рассматривать как наноразмерные реакторы. Динамику реакции исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа, последовательно увеличивая время взаимодействия кристалла с парами иода. На начальном этапе реакции комплексы типа **1А**, атомы хлора которых направлены непосредственно внутрь каналов, координируют две молекулы I_2, в то время как комплексы второго типа из-за стерических препятствий, создаваемых крупными органическими лигандами соседнего комплекса, взаимодействуют только с одной молекулой иода. Связывание двух молекул иода приводит к удлинению связи Ir-Cl, и при повышении концентрации иода в каналах – к замещению Cl- на I-, тогда как комплексы типа **1Б** не участвуют в замещении (схема 1). То есть после завершения реакции в кристалле присутствует два различных комплекса, значит замещение стереоселективно.

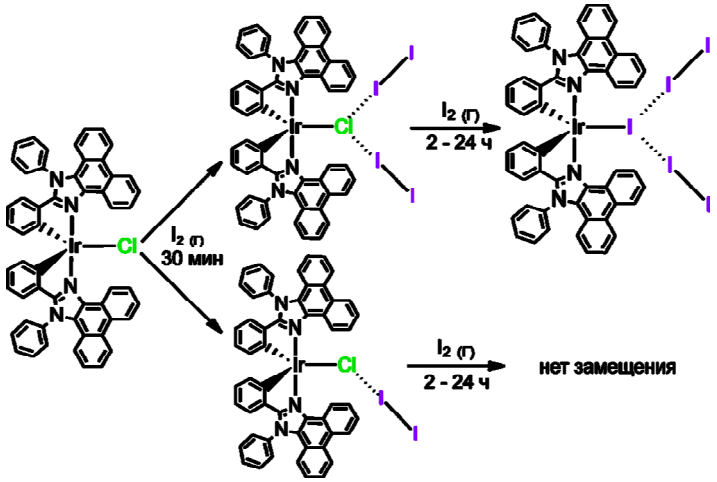


Схема 1. Селективное замещение хлорида на иодид в комплексе **1**.

Таким образом, предложен способ управления реакционной способностью циклометаллированных комплексов иридия(III) с арилфенантроимидазольными лигандами за счет влияния на их геометрию. С помощью РСА охарактеризована стереоселективная реакция замещения хлорида на иодид в пентакоординированном комплексе Ir(III), проходящая с сохранением монокристалла.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №17-73-10084).

Список литературы

1. S. I. Bezzubov, P. Kalle, A. A. Bilyalova, S. V. Tatarin, V. D. Dolzhenko, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 12779.

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИТРИЦИКЛОНОНЕНЫ-7: СИНТЕЗ, МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

Г. О. Карпов[1], И. Л. Борисов[1], В. В. Волков[1], С. Р.Стерлин[2], М. В. Бермешев[1,3], Е. Ш. Финкельштейн[1]

[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН*
[2] *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*
[3] *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*
E-mail: karpov@ips.ac.ru

В данной работе рассматриваются синтез и газотранспортные свойства новых метатезисных полинорборненов с фторорганическими заместителями в боковой цепи. Изучаемые мономеры – фторсодержащие экзо-трициклононены-7 – были получены с использованием одностадийного метода, основанного на регио- и стерео-селективной реакции [2+2+2]-циклоприсоединения с участием квадрициклана и фторсодержащих алкенов. Синтезированные мономеры были успешно вовлечены в метатезисную полимеризацию в присутствии катализатора Граббса 1 поколения с образованием высокомолекулярных аморфных стеклообразных полимеров. Впервые были изучены газотранспортные свойства полученных полимеров: определены коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости для широкого набора газов (He, H_2, O_2, N_2, CO_2, CH_4). Было показано, что метатезисный поли(экзо-трициклононен-7), содержащий четыре CF_3 группы в боковой цепи обладает наилучшими газотранспортными свойствами среди изученных полинорборненов с фторсодержащими заместителями.

Ключевые слова: трициклононены; метатезис; полинорборнены; политрициклононены; мембранное газоразделение.

Несмотря на существование в настоящее время большого количества проницаемых стеклообразных полимеров, в нашей стране и за рубежом по-прежнему продолжается активный поиск новых материалов для мембранных технологий. Причинами такого поиска являются значительный рост рынка мембранных технологий и недостатки существующих полимерных мембран, не обладающих всей полнотой необходимых эксплуатационных характеристик. Для решения поставленной проблемы необходимо знание взаимосвязей между строением полимера и его свойствами.

Ранее в исследованиях, проводимых в ИНХС РАН, было изучено влияние числа и строения алкильных заместителей, связанных с атомами кремния в боковых группах, на активность мономеров норборненового ряда в реакциях полимеризации по метатезисному и аддитивному механизму, а также для полученных полимеров были исследованы газоразделительные характеристики [1]. Это позволило установить взаимосвязь «структура полимера-газотранспортные свойства», благодаря которой удалось синтезировать новый класс высокопроницаемых полимеров. Анализ литературных данных и имеющийся задел, полученный в ИНХС РАН, позволяют предположить, что введение фторсодержащих заместителей в боковую цепь полимеров на основе норборненов и их производных позволит получать материалы с высокими показателями проницаемости и селективности, обладающие высокой термической и химической стабильностью. Такое сочетание свойств фторсодерждащих полинорборненов делает их привлекательными для использования, например, в процессах дегидрирования насыщенных углеводородов, позволяя селективно отводить водород и увеличивать конверсию алканов в алкены. Первые данные о синтезе и

газотранспортных свойствах полимеров на основе фторзамещенных норборненов были приведены в работе [2]. Тем не менее, несмотря на ряд интересных свойств фторсодержащих полинорборненов, их синтез и газотранспортные свойства до сих пор не были систематически изучены.

В данной работе был синтезирован ряд фторсодержащих трициклононенов по реакции термической [2+2+2]-конденсации квадрициклана с фторалкенами (схема 1). В результате реакции были получены четыре не описанных ранее фторсодержащих трициклононена. Использованная для синтеза реакция является *стерео*- и *регио*-специфичной и приводит к образованию исключительно *экзо*-трициклононенов, проявляющих высокую активность в реакциях полимеризации.

Синтез мономера является одностадийным в отличие от ранее разработанной двухстадийной процедуры получения кремнийсодержащих трициклононенов, что безусловно делает более привлекательным их получение. На основании данных о синтезе мономеров было установлено влияние природы фторорганического радикала, их числа и поляризации двойной связи на активность фторалкена в реакции циклоприсоединения.

Полученные мономеры оказались активными в реакции метатезисной полимеризации в присутствии катализатора Граббса I-го поколения. В результате были получены шесть новых метатезисных полимеров на основе фторзамещенных производных норборнена (схема 1). В ходе работы были найдены оптимальные условия проведения полимеризации. С высокими выходами были получены высокомолекулярные аморфные стеклообразные полимеры, демонстрирующие высокую термическую (выше 400℃ на воздухе при потере менее 5% массы) и химическую стабильность несмотря на наличие двойных связей в основной цепи.

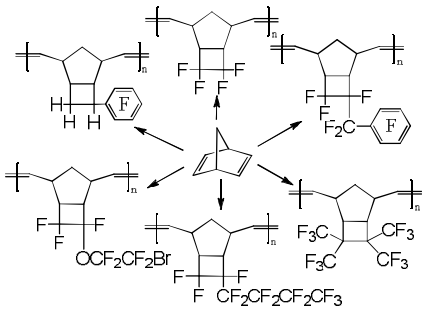


Схема 1. Синтез новых метатезисных полимеров на основе фторзамещенных трициклононенов.

Были изучены газотранспортные свойства полученных полимеров для набора газов (He, H_2, N_2, O_2, CO_2, CH_4). На основании этих данных установлены новые взаимосвязи между структурой полимера и мембранными свойствами. Было обнаружено, что полимер, содержащий четыре объемных CF_3 группы в мономерном звене, демонстрирует самые высокие показатели газопроницаемости среди известных полимеров на основе фторсодержащих производных норборнена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №17-73-10499).

Список литературы

1. Е. Ш. Финкельштейн, М. В. Бермешев, М. Л. Григнольц, Л. Э. Старанникова, Ю. П. Ямпольский, *Успехи химии,* **2011**, *80*, 362.

2. Y. P. Yampol'skii, N. B. Bespalova, E. S. Finkel'shtein, V. I. Bondar, A. V. Popov, *Macromolecules,* **1994**, *27*, 2872.

САМООРГАНИЗАЦИЯ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИ-2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ВАРЬИРУЕМЫМ СТРОЕНИЕМ ЛУЧЕЙ

Т. Ю. Кирилэ, М. П. Курлыкин, А. В. Теньковцев, А. П. Филиппов

Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail: tatyana_pyx@mail.ru

Методами молекулярной гидродинамики, светорассеяния и турбидиметрии исследованы звездообразные термочувствительные полимеры каликс[8]ареновым ядром, лучами которых являлись сополимеры 2-этил- и 2-изопропил-2-оксазолинов. Молекулярные массы всех исследованных образцов были близки к 20000 г/моль. При комнатной температуре в водных растворах исследованных звезд присутствуют индивидуальные макромолекулы, мицеллоподобные структуры и крупные рыхлые агрегаты. Показано, что строение лучей влияет на процессы самоорганизации: распределение сомономеров по длине луча изменяет температуры фазового расслоения; введение в структуру макромолекулы звеньев 2-этил-2-оксазолина вызывает повышение температур фазового расслоения и уменьшение длительности процессов самоорганизации.

Ключевые слова: термочувствительные звездообразные поли-2-алкил-2-оксазолины; гидрофильность-гидрофобность; фазовые переходы; светорассеяние и турбидиметрия.

В последние десятилетия пристальное внимание исследователей привлекают термочувствительные полимеры, что обусловлено широкими возможностями их практического применения. Одним из приоритетных направлений использования этих полимеров является медицина, биотехнология и биоинженерия. Перспективным в этих приложениях классом термочувствительных полимеров являются поли-2-алкил-2-оксазолины (ПАОЗ) [1,2], которые биосовместимы и стабильны в биологических средах. Механизм выделения лекарственного вещества (ЛВ) ПАОЗ основан на их термочувствительности. Удобный механизм управления свойствами ПАОЗ – варьирование природы боковой цепи, например, синтез сополимеров [3,4]. После того как была продемонстрирована возможность использования в медицине полимеров сложной архитектуры [5,6], начались активные исследования в области синтеза и установления свойств звездообразных ПАОЗ [7,8]. Их важное направление анализ влияния деталей архитектуры на поведение ПАОЗ в растворах. В частности, установлена зависимость свойств звездообразных ПАОЗ от числа и длины лучей [10,11]. Однако в большинстве работ изучаются гомополимеры, а данные для звездообразных ПАОЗ с сополимерными лучами в литературе практически отсутствуют. Поэтому представляется интересным проведение исследований звездообразных ПАОЗ, лучами которых являются градиентные и блок-сополимеры 2-алкил-2-оксазолинов, что важно, как с фундаментальной (установление влияние структуры на свойства получаемых систем), так и с прикладной (оценка перспектив и направления применения) точек зрения.

В данной работе исследованы звездообразные ПАОЗ, лучами которых являлись блок-сополимеры (при чередовании положения блоков относительно ядра), градиентный сополимер и гомополимер (рис. 1). В качестве ядра использован каликс[8]арен, который обладает высокой способностью к связыванию низкомолекулярных веществ, в том числе ЛВ.

В результате проведенных систематических исследований на примере одного класса термочувствительных звездообразных полимеров установлено влияние строения лучей на конформацию макромолекул и на поведение оксазолиновых звезд в водных растворах. Показано, что взаимодействие гидрофобных фрагментов макромолекул ПАОЗ

обусловливают их самоорганизацию в водных растворах уже при комнатной температуре, приводя к формированию унимолекулярных мицелл с гидрофобным каликс[8]ареновым ядром и гидрофильной короной, мицеллоподобных структур и больших рыхлых агрегатов. При этом набор частиц, присутствующих в растворе, зависит от порядка подключения блоков ПИПОЗ и ПЭОЗ к центру ветвления. Обнаружено, что введение в макромолекулы звеньев 2-этил-2-оксазолина вызывает повышение температур фазового расслоения. Установлено влияние порядка присоединения блоков ПИПОЗ и ПЭОЗ к ядру на поведение звездообразных ПАОЗ: в случае полимера с внешним более гидрофильным ПЭОЗ блоком превалируют процессы агрегации, а для полимерной звезды с внешним более гидрофобным ПИПОЗ блоком в широком температурном интервале доминирующим процессом является компактизация макромолекул. Показано, что характер распределения сомономеров по цепи (блок-сополимеры или градиентные сополимеры) качественно не отражается на процессах самоорганизации, однако в случае звезды с градиентными лучами увеличивается ширина температурного интервала, в котором происходит компактизация макромолекул, и возрастает температура начала фазового расслоения.

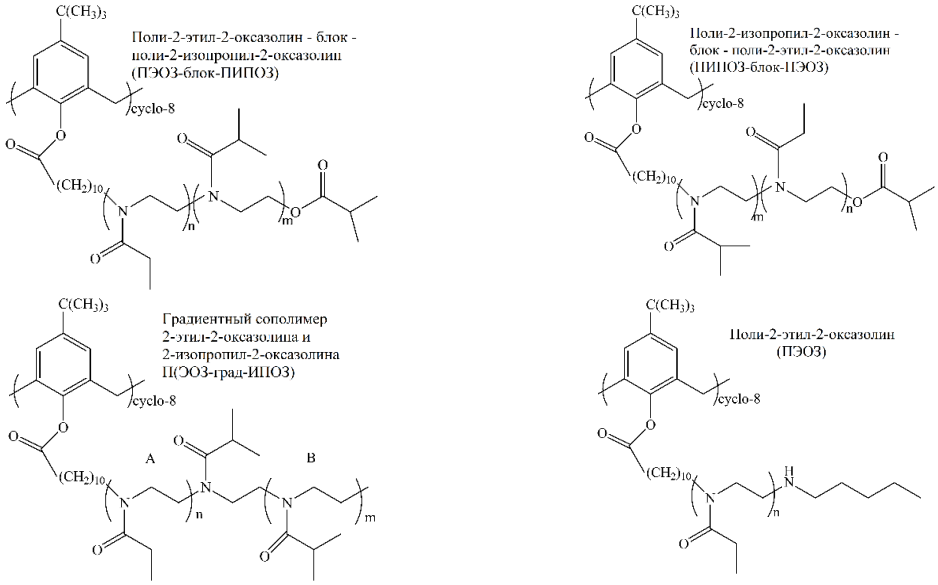


Рис. 1. Структурные формулы звездообразных ПАОЗ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00153 мол_а).

Список литературы

1. M. Reif, R. Jordan, *Macromol. Chem. Phys*, **2011**, *212*, 1815.

2. R. Hoogenboom, H. Schlaad, *Polymers*, **2011**, *3*, 467.

3. J.-S. Park, K. Kataoka, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 3599.

4. S. Huber, R. Jordan, *Colloid Polym. Sci.*, **2008**, *286*, 395.

5. H. Schlaad, C. Diehl, A. Gress, *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, *31*, 511.

6. D. Roy, W. L. A. Brooks, B. S. Sumerlin, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 7214.

7. N. ten Brummelhuis, C. Secker, H. Schlaad, *Macromol. Rapid Commun.*, **2012**, *33*, 1690.

8. A. Kowalczuk, J. Kronek, K. Bosowska, *Polym. Int.*, **2011**, *60*, 1001.

9. A. I. Amirova, O. V. Golub, T. U. Kirila, A. B. Razina, A. V. Tenkovtsev, A. P. Filippov, *Soft Mater.*, **2016**, *14*, 15.

10. A. Amirova, S. Rodchenko, S. Milenin, E. Tatarinova, M. Kurlykin, A. Tenkovtsev, A. Filippov, *J. Polym. Res.*, **2017**, *24*, 124.

КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ C–C И C–SI

А. А. Кисель[1,2], А. А. Трифонов[1]

[1] *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*
[2] *Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН*
E-mail: okishvegan@mail.ru

Были получены и охарактеризованы бис(алкильные) комплексы редкоземельных элементов, стабилизированные азотсодержащими полидентатными лигандными системами. Каталитические системы на основе данных соединений продемонстрировали высокую активность в реакциях гидроарилирования и гидробензилирования пара-замещенных стиролов, а также дегидросочетания анизола с силанами.

Ключевые слова: Редкоземельные элементы; комплексы; катализ; гидроарилирование; дегидросочетание.

Производные пиридинов, равно как и сложные органические молекулы на их основе, широко применяются как различные фармацевтические препараты, компоненты красителей, ингибиторы коррозии и мн. др. [1–3]. Перспективным способом получения данных соединений является каталитическое арилирование и бензилирование олефинов, которое заключается в селективной активации ароматической либо бензильной C–H связи с последующим внедрением алкенов по связи M–C (схема 1). Этот синтетический подход представляет собой удобный метод получения органических молекул из коммерчески доступных материалов с возможностью регио- и стереоконтроля за счет использования катализаторов.

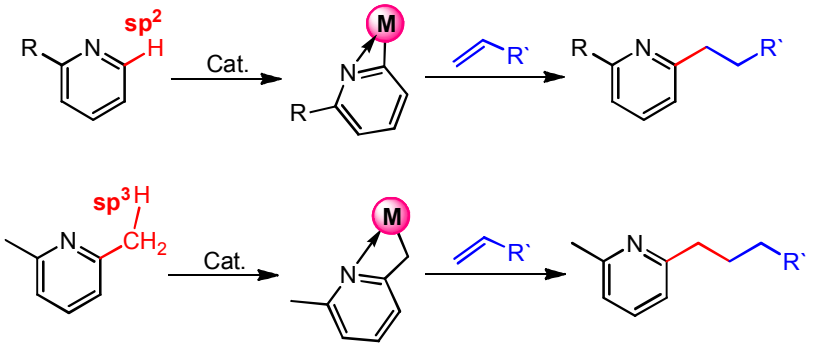


Схема 1

Были получены и структурно охарактеризованы диалкильные комплексы иттрия и лютеция [(2,6-*i*Pr$_2$C$_6$H$_3$)N=C(Me)-C(CH$_2$)N(2,6-*i*Pr$_2$C$_6$H$_3$)]Ln(CH$_2$SiMe$_3$)$_2$(THF) (Ln = Y, Lu) **1Ln**, содержащие амидо-иминную лигандную систему, на основе 1,4-диазабутадиена (рис. 1). Установлено, что каталические системы на основе диалкильных комплексов совместно с [Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$] проявляют высокую каталитическую активность в реакциях присоединения пара-замещенных стиролов к пиридину и его производным с образованием единственного продукта присоединения против правила Марковникова.

Кремнийсодержащие ароматические соединения широко распространены в современных областях органического синтеза и материаловедения [4–6]. В связи с чем, разработка эффективных каталитических методов образования связи Si–C представляет собой важную фундаментальную проблему. Каталитическое дегидросочетание силанов с аренами, которое заключается в селективной активации C–H связи ароматического кольца

металлоорганическим катализатором споследующим метатезисом σ-связи M–C с гидросиланами, представляет собой наиболее перспективный и экологичный метод синтеза кремнийсодержащих ароматических молекул (схема 2).

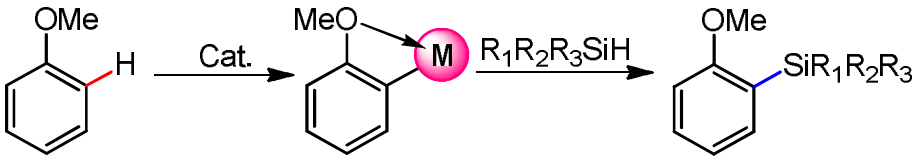


Схема 2

По реакции трис(аминобензильных) комплексов иттрия и лютеция [2-Me_2N-C_6H_4-CH_2]$_3$Ln с эквимольными количествами аминопиридинов были получены соответствующие бис(толуидиновые) производные редкоземельных элементов **2-3Ln** (Ln = Y, Lu) (рис. 1). Было установлено, что соединения **2-3Ln** являются прекурсорами эффективных и селективных каталитических систем дегидросочетания силанов с анизолом.

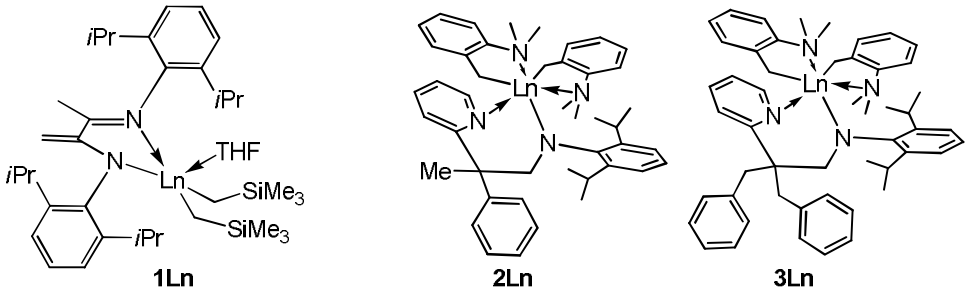


Рис. 1

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проекты № 17-73-20262 и 17-73-30036).

Список литературы

1. J. P. Michael, *Nat. Prod. Rep.*, **2005**, *22*, 627.

2. G. D. Henry, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 6043.

3. M. C. Bagley, C. Glover, E. A. Merritt, *Synlett*, **2007**, *16*, 2459.

4. M. J. Barnes, R. Conroy, D. J. Miller, J. S. Mills, J. G. Montana, P. K. Pooni, G. A. Showell, L. M. Walsh, J. B. H. Warneck, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2007**, *17*, 345.

5. B. G. Yacobi, *Semiconductor Materials*, Springer, Ney York, **2003**.

6. J. J. Eisch, J. T. Trainor, *J. Org. Chem.*, **1963**, *28*, 487.

КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ СОЛЯМИ МЕДИ (I) СИНТЕЗ β-ГИДРОКСИ-СУЛЬФОНОВ ИЗ СТИРОЛОВ И СУЛЬФОНИЛГИДРАЗИДОВ

Т. А. Климова[1], Д. А. Пиргач[1], В. Д. Паршин[1], О. М. Мулина[2], А. О. Терентьев[1,2]

[1] *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*
[2] *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*
E-mail: Skeleton23.01@mail.ru

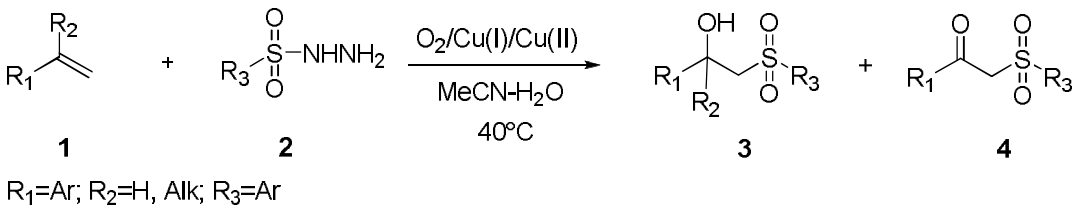
В результате работы был предложен новый вариант синтеза β-гидроксисульфонов из стиролов и сульфонилгидразидов. Отличительной особенностью данной работы является применение сочетания соли меди(I) со стехиометрическим окислителем кислородом, что дает возможность получать в качестве основных продуктов β-гидроксисульфоны с гидрокси-группой у склонного к дальнейшему окислению вторичного атома углерода, в качестве побочных продуктов образуются β-кетосульфоны. В оптимальных условиях был проведен синтез широкого структурного ряда β-гидроксисульфонов с выходом от умеренных до высоких.

Ключевые слова: окисление; сульфонилирование; гидроксисульфоны; стиролы; сульфонилгидразиды.

В настоящее время β-гидроксисульфоны широко применяются как структурные фрагменты веществ с противогрибковой [1] и противоопухолевой [2] активностью, они известны как интермедиаты в синтезе лактонов [3] и несимметричных алкенов [4]. Традиционно, β-гидроксисульфоны получают через нуклеофильное присоединение сульфинатов к эпоксидам [5], восстановлением β-кетосульфонов [6] и гидроксилированием α,β-ненасыщенных сульфонов [7].

В настоящее время для образования связи углерод-гетероатом активно используются реакции окислительного сочетания. Их отличительной особенностью является то, что активная частица, участвующая в реакции, генерируется *in situ* под действием окислителя. Образование новой связи в этих процессах происходит с высокой атомной эффективностью и не требует введения в молекулы уходящих и направляющих групп, необходимых в традиционных подходах к реакциям кросс-сочетания. Для проведения таких превращений применяются окислители различной природы, такие как $Cu(OAc)_2$ [8], CAN [9], NBS [10], $K_2S_2O_8$ [11], пероксиды [12], окислительно-восстановительные системы I_2/TBHP [13], TBAI/TBHP [14].

В настоящей работе обнаружен новый процесс окислительного сочетания, позволяющий получать β-гидроксисульфоны и β-кетосульфоны путем оксисульфонилирования стиролов **1** сульфонил гидразидами **2** под действием системы O_2/Cu(I) (рис. 1), которая в ходе реакции трансформируется в систему O_2/Cu(I)/Cu(II). Именно наличие в растворе одновременно ионов Cu(I) и Cu(II) делает возможным получение β-гидроксисульфонов в качестве основных продуктов реакции.



1 **2** **3** **4**

R_1=Ar; R_2=H, Alk; R_3=Ar

Рис. 1. Схема превращения.

Основными параметрами оптимизации являлись: природа аниона соли Cu(I), источник кислорода (кислород воздуха или 98 % кислород) и характер растворителя. В оптимальных условиях был получен широкий структурный ряд β-гидроксисульфонов и β-кетосульфонов с выходами от 32 до 93% и от 18 до 36% соответственно. Во всех примерах, вне зависимости от природы заместителя в ароматическом ядре, преимущественно получается гидроксисульфон; мольное соотношение гидроксисульфон **3** / кетосульфон **4** в большинстве случаев составило 2:1. Для того чтобы получать только гидроксисульфоны, после отделения реакционной массы от CuBr было проведено восстановление кетосульфонов с использованием $NaBH_4$ (рис. 2). В результате β-гидроксисульфоны были получены с выходами 50-80% на две стадии.

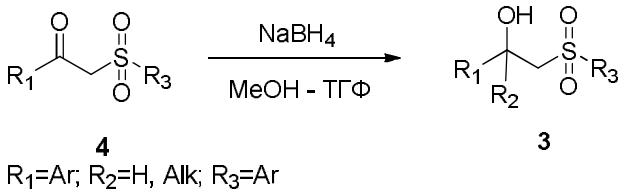


Рис. 2. Восстановление кетосульфонов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00693).

Список литературы

1. H. Eto, Y. Kaneko, S. Takeda, M. Tokizawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **2001**, *49*, 173.

2. B. Furr, *Horm. Res*., **1989**, *32*, 69.

3. T. Sato, Y. Okumura, J. Itai, T. Fujisawa, *Chem. Lett*., **1988**, 1537.

4. M. Julia, J. Paris, *Tetrahedron Lett*., **1973**, *14*, 4833.

5. S. Narayana Murthy, B. Madhav, P. Reddy, R. Rao, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 5009.

6. P. Bertus, P. Phansavath, J. Genêt, A. Touati, T. Homri, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 3175.

7. A. Moure, G. Arrayás, J. Carretero, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 6701.

8. X. Tang, L. Huang, J. Yang, W. Wu, H. Jiang, *Angew. Chem.*, *Int. Ed.*, **2014**, *53*, 4205.

9. V. Nair, A. Augustine, T. George, G. Nair, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 6763.

10. Y. Gao, W. Wu, Y. Huang, K. Huang, H. Jiang, *Org. Chem. Front.*, **2014**, *1*, 361.

11. W. Wei, J. Wen, D. Yang, J. Du, J. You, H. Wang, *Green Chem.*, **2014**, *16*, 2988.

12. L. Zhang, S. Chen, Y. Gao, P. Zhang, Y. Wu, G. Tang, Y. Zhao, *Org. Lett.*, **2016**, *18*, 1286.

13. F. Xiao, H. Xie, S. Liu, G. Deng, *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, *356*, 364.

14. J. Qiu, W. Hao, D. Wang, J. Sun, B. Jiang, S. Tu, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 14782.

ОСОБЕННОСТИ ФОТОКОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ 10-ФЕНИЛФЕНОТИАЗИНА

Н. А. Князева, И. Д. Гришин

Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
E-mail: knyaseva2012@yandex.ru

Целью данной работы является получение 10-фенилфенотиазина и исследование его каталитической способности в процессе фотоконтролируемой полимеризации мономеров метакрилового ряда. Проведен сравнительный анализ эффективности предложенной системы для проведения полимеризации широкого круга метакриловых мономеров. Исследовано влияние длины волны источника УФ-излучения и природы растворителя на особенности протекания процесса.

Ключевые слова: metal-free ATRP; фенотиазины; мономеры метакрилового ряда.

Важным и актуальным направлением современной химии полимеров является синтез высокомолекулярных соединений по механизму с переносом атома – Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), который основан на использовании комплексов переходных металлов в стадиях полимеризации. Несмотря на значимые достоинства указанного метода, его существенным недостатком является присутствие остатков металла в структуре полимера, что ограничивает применение получаемых продуктов в электронике и медицине. Преодолеть отмеченные недостатки позволяет методика фотоконтролируемой полимеризации с переносом атома (metal-free ATRP), основанная на применении органических катализаторов, которые не содержат в своем составе металлов.

Широким классом эффективных катализаторов для процессов данного типа являются производные фенотиазина [1]. Данная работа посвящена изучению процессов полимеризации метакриловых мономеров в условиях metal-free ATRP с использованием 10-фенилфенотиазина (PTH) в качестве органического катализатора.

Для синтеза PTH была проведена реакция арилирования фенотиазина йодбензолом в среде N,N-диметилформамида (ДМФА) (схема 1). В качестве катализатора был использован хлорид меди (I). Реакцию проводили в дегазированной ампуле при нагревании до 170 °C и перемешивании.

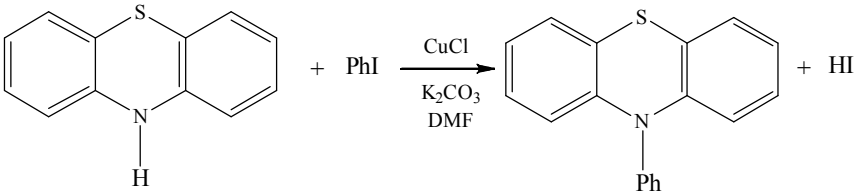


Схема 1

Полимеризацию метилметакрилата, этилметакрилата, глицидилметакрилата, *трет*-бутилметакрилата проводили в дегазированных ампулах с использованием в качестве растворителя ДМФА. Растворителем в процессе полимеризации изоборнилметакрилата являлся бензол, так как использование ДМФА в этом случае приводит к гетерогенной полимеризации ввиду нерастворимости в нем мономера. Роль инициатора во всех экспериментах выполнял этил-α-бромоизобутират (EBiB). Мольное соотношение реагентов для всех экспериментов сохраняли постоянным – мономер : EBiB : PTH = 100 : 1 : 0,1.

Облучение УФ-светом осуществлялось с использованием источников излучения с длинами волн ~ 360 и ~ 400 нм в течение 4 и 10 часов.

Таблица 1. Результаты экспериментов по полимеризации метакриловых мономеров в присутствии РТН при разных длинах волн

Растворитель	λ, нм	Время, ч	Конверсия, %	M_n	M_w	PDI
Глицидилметакрилат						
ДМФА	360	4	50.4	8800	13000	2.06
ДМФА	400	4	37.4	9700	19300	1.99
Этилметакрилат						
ДМФА	360	10	55.0	10200	27600	2.70
ДМФА	400	10	35.8	17400	36100	2.07
трет-бутилметакрилат						
ДМФА	360	4	45.0	11200	24600	2.18
ДМФА	400	4	26.3	12400	23300	1.88
Изоборнилметакрилат						
Бензол	360	4	67.6	15000	34900	2.32
Бензол	400	4	27.3	18300	29800	1.63

Проведенные исследования показали, что все используемые метакриловые мономеры полимеризуются под действием систем на основе 10-фенилфенотиазина. Протекание полимеризации сопровождается ростом молекулярной массы образцов в соответствии с механизмом metal-free ATRP. Выявлено, что процесс, который протекает при использовании источника УФ-излучения с длиной волны ~360 нм, идет с более высокой скоростью, чем при использовании светодиода с длиной волны ~400 нм, но при этом увеличивается коэффициент полидисперсности образцов.

Список литературы

1. N. J. Treat, B. P. Fors, J. W. Kramer, M. Christianson, C. Y. Chiu, J. R. de Alaniz, C. J. Hawker, *ACS Macro Lett.,* **2014**, *3*, 580.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РЫБНОГО КОЛЛАГЕНА И ГИДРОКСИАПАТИТА

М. А. Козина, Л. Л. Семенычева

Нижегородский национальный исследовательский университет им. Н. И. Лобачевского
E-mail: kozinamarina1@yandex.ru

По результатам работы была разработана методика получения композита наногидроксиапатита с морским коллагеном. Получили композит на основе наногидроксиапатита кальция с рыбным коллагеном, а также был проведен сравнительный анализ его физико-химических свойств. Подобный материал может выступать в роли костного имплантата.

Ключевые слова: рыбный коллаген; гидроксиапатит; костный имплантат; соосаждение.

В настоящее время большое внимание уделяется созданию биокомпозитных материалов, предназначенных для использования в медицине, косметологии, пищевой и легкой промышленности [1]. В частности, в последнее время всё чаще обращаются к материалам с рыбным коллагеном, который имеет целый ряд преимуществ по сравнению с аналогом животного происхождения: в первую очередь, это большее структурное сходство с коллагеном человека, обеспечивающее более высокий уровень биосовместимости [2]. Кроме того, поиск новых способов повышения эффективности приживаемости костных имплантатов является одной из важнейших задач в ортопедии, хирургии и стоматологии.

Также стоит отметить, что проблема разработки новых аналогов композиционных материалов является весьма актуальной. Кроме того, подобные материалы представляют собой интерес с экологической точки зрения, т.к. сырьем для морского коллагена являются отходы рыбного производства.

В рамках данной работы на основе аналитического обзора и систематизации современной мировой литературы разрабатывали методику получения биосовместимого композита наногидроксиапатита на основе коллагена, анализ и усовершенствование свойств полученных образцов. Процесс получения композита проводили по следующей схеме:

$$5Ca(NO_3)_2{\bullet}4H_2O + 3H_3PO_4(\text{Коллаген}) + 10NaOH \rightarrow Ca_5(PO_4)_3OH(\text{Коллаген}) + 10NaNO_3 + 29H_2O$$

Была проведена серия работ по получению нового композита на основе наногидроксиапатита кальция и морского коллагена. В качестве основного способа образования композита была выбрана реакция соосаждения компонентов в реакторе периодического действия. Исследование получаемых соединений проводили с использованием современных методов химического и физико-химического анализа, таких, как ИК-, СН-, ГПХ-анализы и электронная микроскопия.

Полученный композит представляет собой интерес в хирургии и стоматологии [3]. Подобный материал может выступать в роли костного имплантата. Все процессы данной работы проводятся в технически доступных условиях.

В данной работе опирались на запатентованные методики получения исходного материала изучения. (патенты №2614772 и №2567171).

Список литературы

1. В. И. Воробьев, *Изв. КГТУ (Казань)*, **2008**, 13.

2. I. S. Novikova, S. A. Storublevtsev, *Usp. Sovremennogo Estestvoznanya*, **2012**, 6.

3. M. Kikuchi, T. Ikoma, S. Itoh, H. N. Matsumoto, Y. Koyama, K. Takakuda, K. Shinomiya, J. Tanaka, *Compos. Sci. Technol.*, **2004**, *64*, 819.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКИЛОВЫХ АКРИЛАТОВ С ВИНИЛОВЫМ ЭФИРОМ ПО ПСЕВДОЖИВОМУ РАДИКАЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ

Т. А. Козина, Ю. О. Часова, Ю. О. Маткивская

Нижегородский национальный исследовательский университет им. Н. И. Лобачевского
E-mail: kozina.tanya.t98@gmail.com

В ходе работы была проведена радикальная (со)полимеризация алкилакрилата с винилбутиловым мономером компенсационным методом в присутствии триэтилборана. Был отмечен ряд признаков протекания процесса по псевдоживому механизму, в том числе проведена постполимеризация. Метод компенсационной полимеризации позволил получить сополимеры эквимольного состава из мономеров с существенно различающимися активностями, а синтез проводился без вакуумирования.

Ключевые слова: псевдоживая полимеризация; постполимеризация; триалкилбораны; компенсационный метод.

Исследование механизма роста полимерных цепей «живой» полимеризации в системах остается актуальным в современном научном мире. По литературным данным [1] большие возможности в данном направлении открывают инициирующие системы, включающие триалкилбораны и соизмеримые количества кислорода в качестве окислителя.

Целью данной работы было изучение особенностей радикальной псевдоживой (со)полимеризации алкилакрилата с винилбутиловым мономером компенсационным методом в присутствии триэтилборана.

Метод компенсационной полимеризации дает возможность получить сополимеры эквимольного состава из мономеров с существенно различающимися активностями в технически простом режиме (без вакуумирования системы) [2].

Синтез проводили в присутствии триэтилборана, который согласно литературным данным [1] в присутствии кислорода является источником стабильных бороксильных радикалов, способных выступать агентами обратимого обрыва цепей. Определили состав и строение всех образцов с использованием методов ИК и ЯМР ^{13}C спектроскопии. Показали, что все образцы имеют практически эквимольный состав и близкое к чередующемуся строение сополимера, как наблюдалось и ранее [3]. Был отмечен ряд признаков протекания процесса по псевдоживому механизму, в том числе проведена постполимеризация.

Установлено, что при сополимеризации бутилакрилата с винилбутиловым эфиром формирование макромолекул происходит по двум центрам роста цепи – олигомерному и низкомолекулярному (рис. 1), причем с ростом конверсии кривая молекулярно-массового распределения первого смещается в область больших значений молекулярных масс. Также было показано, что при проведении пост-сополимеризации БА с ВБЭ происходит нарастание массы и среднечисленной ММ сополимеров, смещение кривых ММР в область больших значений ММ (рис. 2, 3). Это свидетельствует о том, что образцы сополимеров БА-ВБЭ проявляют свойства макроинициатора за счет лабильной связи, образующейся за счет взаимодействия бороксильного радикала с инициирующим или растущим радикалом.

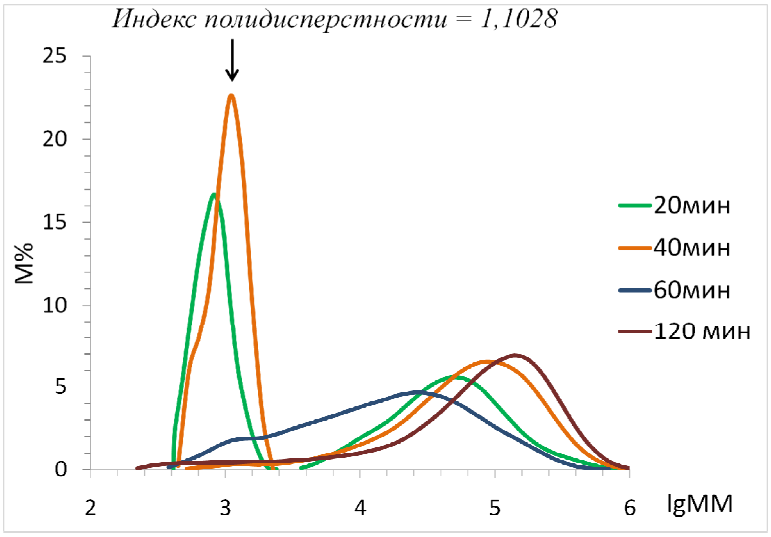


Рис. 1. Молекулярно-массовые характеристики полимеров БА с ВБЭ при радикальной певдоживой полимеризации

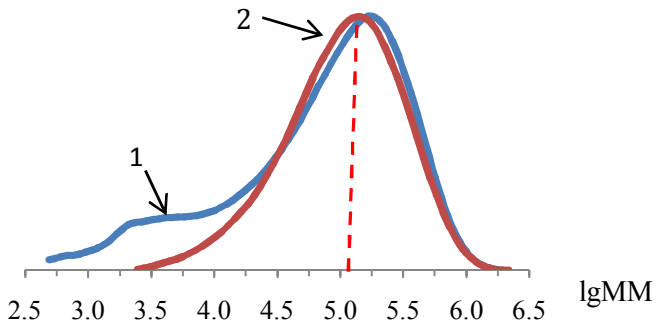


Рис. 2. Кривые ММР (1) – сополимера БА-ВБЭ, синтезированного в течение 20 мин; (2) – пост-сополимера после термостатирования с новой порцией БА в течение 5 ч.

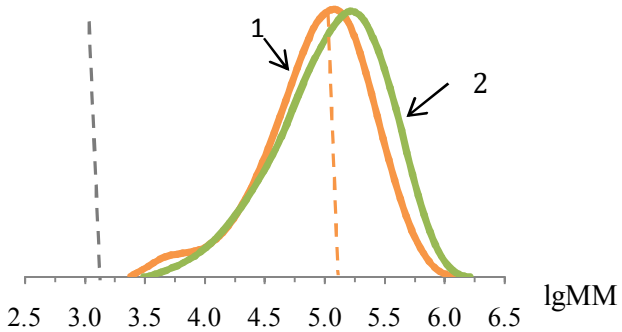


Рис. 3. Кривые ММР (1) – сополимера БА-ВБЭ, синтезированного в течение 40 мин; (2) – пост-сополимера после термостатирования с новой порцией БА в течение 5 ч.

Список литературы

1. М. Ю. Заремский, *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **2013**, *55*, 601.

2. Н. А. Бичуч, *Журн. прикл. химии*, **2003**, *76*, 629.

3. Ю. О. Маткивская, *дисс. канд. хим. наук*, **2017**, 165 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОНИЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ СО СВЯЗЬЮ Fe–Sn

А. В. Колос[1,2], С. С. Шаповалов[1], О. Г. Тихонова[1], И. В. Скабицкий[1], А. А. Пасынский[1]

[1] *Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН*

[2] *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*

E-mail: kolos.andreij@gmail.com

Обработка $Cp_2Fe_2(CO)_3(NHC)$ безводным $SnCl_2$ в бензоле при нагревании приводит к пяти гетерометаллическим комплексам, два из них содержат одну связь Fe–Sn, в остальных две связи Fe–Sn образуют уголковый фрагмент Fe–Sn–Fe. В результате реакции $Fe(CO)_4I_2$ с безводным $SnCl_2$ в тетрагидрофуране был выделен новый ионный комплекс состава $[Fe(THF)_6][Fe(CO)_3(SnCl_3)_2I]_2$ в котором присутствует линейный гетерометаллический фрагмент Sn–Fe–Sn. Структура всех полученных комплексов была подтверждена рентгеноструктурным анализом.

Ключевые слова: карбен; олово; железо; NHC; РСА.

Железо-оловянные карбонильные кластеры характеризуются укороченными связями Fe–Sn и способностью к обмену заместителей у атома олова другими нуклеофильными реагентами [1]. Внимание многих научных коллективов сосредоточено на станиловых производных переходных металлов, L_nMSnX_3 (X = галоген или органический заместитель), в основном из-за возможности их применения в гомогенном катализе [2] и получения неорганических материалов сложного состава путём термического разложения комплексов [3]. Углеродные нанотрубки могут быть селективно синтезированы на поверхности Al_2O_3 с использованием катализаторов с различными молярными соотношениями Fe–Sn методом CVD [4].

При обработке полученного ранее в нашей лаборатории железного комплекса $Cp_2Fe_2(CO)_3(NHC)$ безводным $SnCl_2$ были выделено пять комплексов со связью Fe–Sn, вместо единственного ожидаемого продукта $Cp_2Fe_2(CO)_3NHC(\mu\text{-}SnCl_2)$. Комплексы $Cp_2Fe_2(CO)_3NHC(\mu\text{-}SnCl_2)$, $[CpFe(CO)NHC]_2(\mu\text{-}SnCl_2)$ и $CpFe(CO)(NHC)SnCl_3$ имеют в своём составе NHC-карбен, и получены впервые. В зависимости от соотношения исходного железного комплекса и $SnCl_2$ получается варьировать соотношение продуктов. Комплексы $[CpFe(CO)_2]_2(\mu\text{-}SnCl_2)$ и $CpFe(CO)_2SnCl_3$ были описаны в литературе ранее (схема 1).

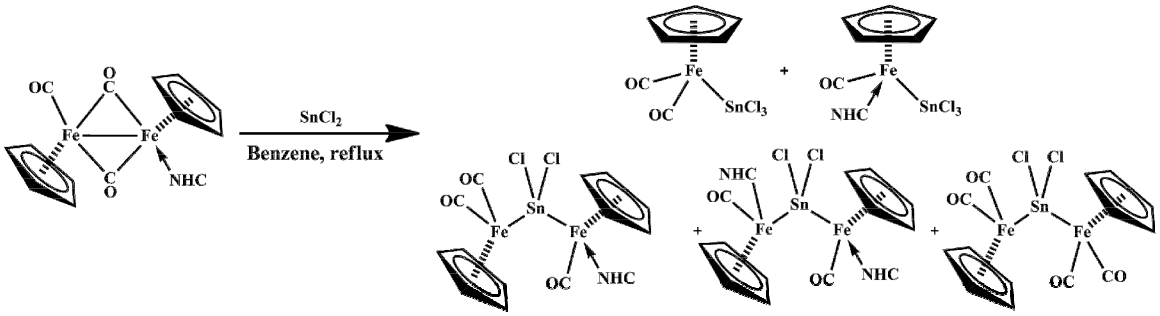


Схема 1. Получение комплексов $Cp_2Fe(CO)_3NHC(\mu\text{-}SnCl_2)$, $[CpFe(CO)NHC]_2(\mu\text{-}SnCl_2)$, $CpFe(CO)(NHC)SnCl_3$, $[CpFe(CO)_2]_2(\mu\text{-}SnCl_2)$.

Также был синтезирован ионныи комплекс $[Fe(THF)_6][Fe(CO)_3(SnCl_3)_2I]_2$ при взаимодействии $Fe(CO)_4I_2$ с безводным $SnCl_2$ в тетрагидрофуране при нагревании (схема 2). Строение полученных комплексов было доказано методом рентгеноструктурного анализа. В

структуре данного комплекса присутствует линейный фрагмент Sn–Fe–Sn, неописанный ранее в литературе.

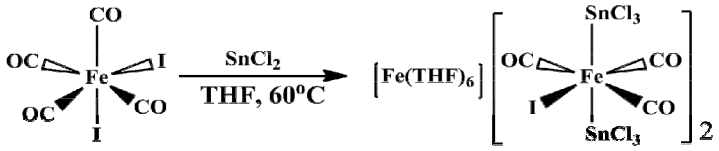


Схема 2. Получение $[Fe(THF)_6][Fe(CO)_3(SnCl_3)_2I]$.

В результате работы были выделены и охарактеризованы три новых комплекса, содержащих связь Fe–Sn и *N*-гетероциклический карбен в качестве лиганда: $Cp_2Fe_2(CO)_3NHC(\mu\text{-}SnCl_2)$, $[CpFe(CO)NHC]_2(\mu\text{-}SnCl_2)$, $CpFe(CO)(NHC)SnCl_3$. Также был синтезирован и структурно охарактеризован новый карбонильный кластер с линейным фрагментом Sn–Fe–Sn.

Список литературы

1. P. Hackett , A. R. Manning, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans*., **1972**, 1487.

2. R. V. Lindsey, G. W. Parshall, U. G. Stolberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 658.

3. A. A. Pasynskii, Yu. V. Torubaev, F. S. Denisov, A. N. Grechkin, K. A. Lyssenko, S. E. Nefedov, V. M. Novotortsev, Zh. V. Dobrokhotova, *Russ. Chem. Bull.*, **1999**, *48*, 1744.

4. R. Cui, L. Pan, H. Ma, P. Wanga, M. Asifa, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 30125.

КИНЕТИКА ТРОЙНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ CO_2 С ЭПОКСИДАМИ

К. О. Коренков[1], О. М. Чуканова[2], И. В. Седов[2]

[1] *МГУ им. М. В. Ломоносова*
[2] *ИПХФ РАН*
E-mail: konstantinkorenkovkok@gmail.com

Исследована кинетика тройной сополимеризации CO_2 с пропиленоксидом и бутеноксидом, пропиленоксидом и циклогексеноксидом при изменении состава реакционной смеси. Получены зависимости скорости реакции, состава продуктов от соотношения эпоксидов в реакции.

Ключевые слова: *сополимеризация; кинетика; диоксид углерода; эпоксиды.*

Диоксид углерода является возобновляемым источником углерода, поэтому вовлечение его в реакции синтеза органических соединений является актуальной задачей. Одним из перспективных процессов, протекающих с участием CO_2, является синтез сополимеров при взаимодействии диоксида углерода с эпоксидами.

Эта реакция эффективно протекает в присутствии катализатора. На данный момент разработаны различные каталитические системы. Природа эпоксида оказывает значительное влияние на скорость реакции, и для процессов с различными эпоксидами могут применяться различные катализаторы [1].

Целью данной работы является изучение кинетики тройной сополимеризации CO_2 / пропиленоксид (ПО) / бутеноксид (БО) и CO_2 / ПО / циклогексеноксид (ЦГО) при изменении состава эпоксидов, а также исследование влияния состава реакционной смеси на состав формирующегося тройного сополимера.

Реакцию проводили с использованием двухкомпонентной каталитической системы. В её присутствии сополимеризация CO_2 с пропиленоксидом протекает с высокой скоростью [2]. Для определения скорости реакции измеряли поглощение CO_2 с течением времени на установке, спроектированной в ИПХФ РАН. Состав сополимера изучали, регистрируя спектры ЯМР.

Поглощение CO_2 длительное время протекает при постоянной скорости. Реакция постепенно замедляется при увеличении доли БО или ЦГО в реакционной смеси. Получены зависимости скорости протекания процесса от состава смеси эпоксидов. Скорость реакции изменялась чуть больше чем в два раза при реакциях с различными эпоксидами. Содержание бутеновых и циклогексеновых звеньев в полимере линейно растёт с увеличением доли соответствующего эпоксида в реакционной смеси. Температура стеклования тройных сополимеров закономерно изменяется при варьировании состава сополимеров.

Полученные результаты подтверждают возможность получения тройных сополимеров разных составов при использовании активной двухкомпонентной каталитической системы. Состав сополимера легко регулируется путём изменения мольного соотношения эпоксидов в реакции.

Список литературы

1. X.-B. Lu, W.-M. Ren, G.-P. Wu, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, 1721.

2. О. М. Чуканова, Е. В. Буховец, Е. О. Перепелицина, Г. П. Белов, *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **2015**, *57*, 209.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНЛИНА И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

И. А. Костюков, О. А. Пышкина

МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: elikosst@mail.ru

Получены композиты на основе полианилина (ПАНИ) и одностенных углеродных нанотрубок (ОНТ) при различном массовом соотношении исходных реагентов. Показано, что такие композиты обладают высокой электропроводимостью по сравнению с исходными соединениями, а также сохраняют относительно высокую электроемкость и термо-электрические свойства.

Ключевые слова: полианилин; одностенные углеродные нанотрубки; композиты, электро-химические свойства.

В настоящее время синтез композитов на основе проводящих полимеров и объектов с большой удельной площадью поверхности является перспективным способом получения новых высокопроводящих материалов. Эффективным подходом к получению таких материалов является полимеризация мономера в присутствии углеродной матрицы [1]. Данный подход обуславливает непосредственное взаимодействие между полимером и матрицей, что приводит к улучшению свойств полученного композита.

Одним из наиболее перспективных проводящих полимеров является полианилин за счет простоты синтеза, устойчивости к условиям внешней среды, достаточно высокой проводимости и электрохимической емкости, а также способности вступать как в кислотно-основные, так и окислительно-восстановительные взаимодействия [2].

За счет уникальных физических и механических свойств одностенных углеродных нанотрубок в комбинации с их высокой удельной площадью поверхности обуславливаются преимущества их применения в качестве матриц для разработки функциональных композитов, в частности, с полианилином [1, 3].

В настоящей работе композиционные материалы были получены матричной полимеризацией анилина (АНИ) в присутствии одностенных углеродных нанотрубок (ОНТ) в качестве матрицы. Полимеризацию проводили при различных массовых соотношениях *m*(ОНТ)/*m*(АНИ). Образование композитов подтверждали методом ИК-спектроскопии.

Для полученных композитов определяли значения электропроводимости, электроемкости, силового фактора и коэффициента Зеебека (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические свойства композита ПАНИ-ОНТ при соотношении *m*(ОНТ)/*m*(АНИ)=0.5 по сравнению со свойствами исходных реагентов

Образец	σ, См/см	С, Ф/г	Силовой фактор	Коэффициент Зеебека, мкВ/к
ПАНИ	5	148	1.87 [4]	5 [4]
ОНТ	300	0.4	0.1 [5]	0.5 [5]
ПАНИ-ОНТ	1000	65	27	17.2

Из таблицы 1 видно, что образование композита приводит к увеличению электропроводности более чем в 3 раза, а емкость уменьшается примерно в 2 раза по сравнению с ПАНИ, однако остается выше относительно величины для исходных ОНТ. Значения коэффициента Зеебека и силового фактора также увеличиваются по сравнению с величинами для ПАНИ и ОНТ.

В работе показано, что композиты ПАНИ-ОНТ, характеризующиеся чрезвычайно высокими величинами электропроводности, значительно превышающими величины электропроводности исходных ПАНИ и ОНТ, кроме того характеризуется термоэлектрическими свойствами, превышающими свойства исходных соединений, а также сохраняют достаточно высокую редокс ёмкость.

Список литературы

1. C. Oueiny, S. Berlioz, F. X. Perrin, *Prog. Polym. Sci*., **2014**, *39*, 707.

2. S. Palaniappan, A. John, *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, *33*, 732.

3. Q. Zhang, J.-Q. Huang, W.-Z. Qian, Y.-Y. Zhang, F. Wei, *Small*, **2013**, *9*, 1237.

4. L. Jun, Zh. Lian-Meng, H. Li, T. Xin-Feng, *J. Wuhan Univ. Technol.*, *Mater. Sci. Ed.*, **2003**, *18*, 53.

5. J.-W. Jiang, J.-S. Wang, B. Li, *J. Appl. Phys.,* **2011**, *109*, 014326.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ДИАМИННОГО УДЛИНИТЕЛЯ ЦЕПИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИ(УРЕТАН-ИМИД)ОВ

Д. А. Кузнецов, А. Л. Диденко, В. М. Светличный, В. Е Смирнова, Е. Н. Попова, Г. В. Ваганов, В. Е. Юдин, В. В. Кудрявцев

Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail: deraff@yandex.ru

В работе синтезированы новые сегментированные поли(уретан-имид)ы, содержащие гибкие сегменты полидиэтиленгликольадипината и жесткие сегменты бис(уретан-имида). Показано, что сополимеры обладают свойствами эластомеров: величины разрывного удлинения составляют от 800 до 2100%, значения Tg от –48 до –23 °C, на температурных зависимостях модуля накопления имеются плато высокоэластичности протяженностью от 50 до 250 °C. Исследовано влияние длинны жесткого сегмента и пара-/мета-замещения в диамином фрагменте на термические и механические свойства синтезированных поли(уретан-имид)ов.

Ключевые слова: поликонденсация; полиимиды; полиуретаны; блок-сополимеры.

Блок-сополимеры известны с середины прошлого века, но интерес к ним не пропадает, поскольку в результате их синтеза оказывается возможным комбинировать макроскопические свойства двух различных полимеров в одном материале. Особым классом блок-сополимеров являются сегментные блок-сополимеры.

Полиуретаны относятся к числу промышленно выпускаемых эластомеров и применяются во многих областях техники, на их основе получают материалы со свойствами от очень мягких пен до упругих эластомеров и износостойких покрытий [1]. Однако, практическое применение полиуретанов ограничивается их невысокой термостойкостью, термическая деструкция полиуретанов начинается уже около 200 °C [2]. Перспективным методом для повышения термостойкости и прочности полиуретановых эластомеров является их химическая модификация, заключающаяся во введении фрагментов гетероцепных высокотермостойких полимеров в структуру повторяющихся звеньев цепей. Введение имидных фрагментов обусловлено тем, что полиимиды обладают высокой термической, радиационной стабильностью, стойкостью к растворителям, а также высокой механической прочностью.

Целью данной работы является синтез и исследование свойств (термических и механических) новых поли(уретан-имид)ов, в химической структуре которых содержится один и тот же гибкий сегмент – полидиэтиленгликольадипинат и варьируются имидоароматические группировки, представляющие жесткий сегмент, в который входят ароматические диамины, различающиеся числом оксифениленовых фрагментов и структурной изомерией.

В работе синтезированы новые сегментированные поли(уретан-имид)ы, содержащие гибкие сегменты полидиэтиленгликольадипината и жесткие сегменты бис(уретан-имида). Сополимеры получены на основе полидиэтиленгликольадипината (Mn = 2500) терминированного 2,4-толуилендиизоцианатом, двух ароматических диангидридов и шести ароматических диаминов (рис. 1). Структуры синтезированных полимеров охарактеризованы и подтверждены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Термические свойства сополимеров охарактеризованы методами ТГА и ДСК. Деформационно-прочностные свойства пленок сополимеров определены в статическом (растяжение) и динамическом (ДМА) режиме испытаний. Показано, что сополимеры обладают свойствами эластомеров: величины разрывного удлинения составляют от 800 до 2100%, значения Tg от –48 до –23 °C, на температурных зависимостях модуля накопления имеются плато высокоэластичности протяженностью от 50 до 250 °C. Исследовано влияние длинны жесткого сегмента и пара-/мета- замещения в диамином фрагменте на термические и механические свойства синтезированных поли(уретан-имид)ов.

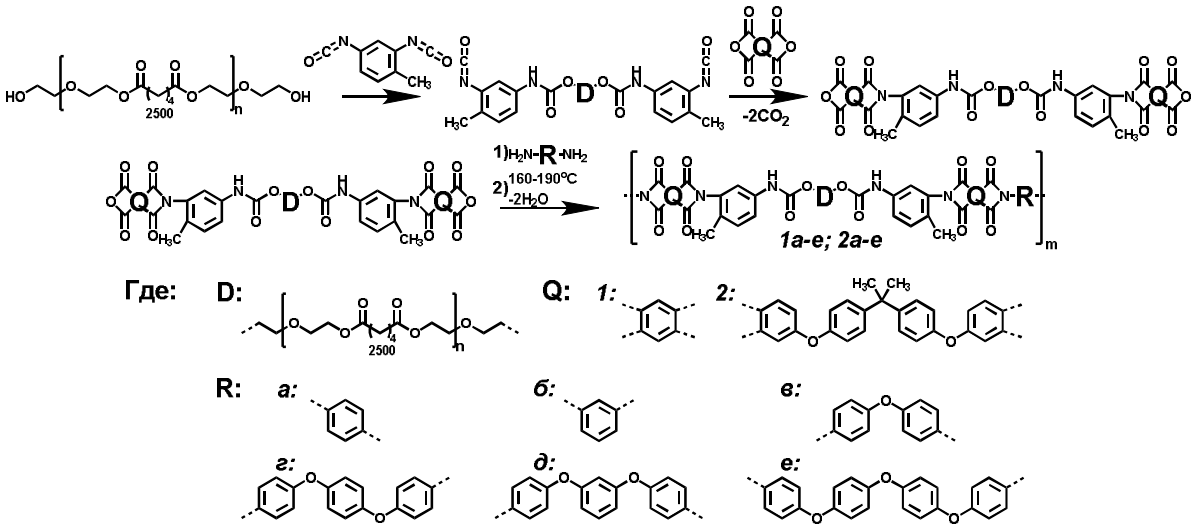


Рис. 1. Схема синтеза и структуры синтезированных поли(уретан-имид)ов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00501а).

Список литературы

1. R. M. Gerkin, B. L. Hilker, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, **2008**, 730.

2. I. Yilgör, E. Yilgör, G. L. Wilkes, *Polymer*, **2014**, *58*, 1.

АМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАЛЬЦИЯ И ДВВУХВАЛЕНТНЫХ ЛАНТАНОИДОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ГИДРОФОСФИНИРОВАНИЯ

И. В. Лапшин[1], А. А. Трифонов[1,2]

[1] *Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН*
[2] *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*
E-mail: student.unn@gmail.com

Синтезированы новые амидные комплексы кальция и двухвалентных лантаноидов, содержащие координированные нейтральные карбеновые лиганды. Проведены исследования каталитических свойств полученных комплексов в серии реакций фосфинов с непредельными субстратами, и на основе этого разработаны атом-экономные методы синтеза фосфорорганических соединений.

***Ключевые слова*:** гидрофосфинирование; карбеновые лиганды; кальций; лантаноиды.

Реакции гидрофосфинирования непредельных субстратов, то есть присоединения связи E−H по кратной связи C−C, являются атом-экономным синтетическим методом получения фосфорорганических соединений. Широко известные методы осуществления данных реакций, такие как свободнорадикальное присоединение фосфинов по кратной связи, а также суперосновный катализ, приводят к большому количеству побочных продуктов и уступают каталитическому гидрофосфинированию в селективности [1–2]. Важными проблемами в металлокомплексном катализе гидрофосфинирования является ограниченность списка субстратов, а также дороговизна катализаторов [3]. Перспективными направлениями в данной области являются переход от дорогих и токсичных катализаторов к более дешевым и экологичным, а также расширение перечня используемых субстратов [4].

В рамках исследований комплексов на основе редко- и щелочноземельных элементов в различных трансформациях непредельных субстратов были разработаны и синтезированы новые амидные комплексы кальция, иттербия(II) и самария(II), содержащие нейтральные карбеновые лиганды. Полученные комплексы позволяют проводить гидрофосфинирование широкого ряда ненасыщенных субстратов, таких как пара-замещённые стиролы, 2-винилпиридин, фенилацетилен, 1,4-дивинилбензол.

Осуществлен первый пример использования комплексов кальция, иттербия(II) и самария(II) в качестве катализаторов алкилирования фосфина (PH_3) стиролами различного строения и рядом других субстратов.

Реакция последовательного алкилирования фосфина протекает с высокой селективностью на всех стадиях, что позволяет селективно получать моно-, двух- и трёхзамещённые фосфины (рис. 1). В случае гидрофосфинирования алкинов, вне зависимости от соотношения субстратов происходит хемоселективное образование третичных фосфинов.

За счёт высокой хемоселективности процесса каталитического гидрофосфинирования последовательное алкилирование фосфина может быть использовано как удобный синтетический подход к получению несимметричных замещённых фосфинов, что и было продемонстрировано в работе.

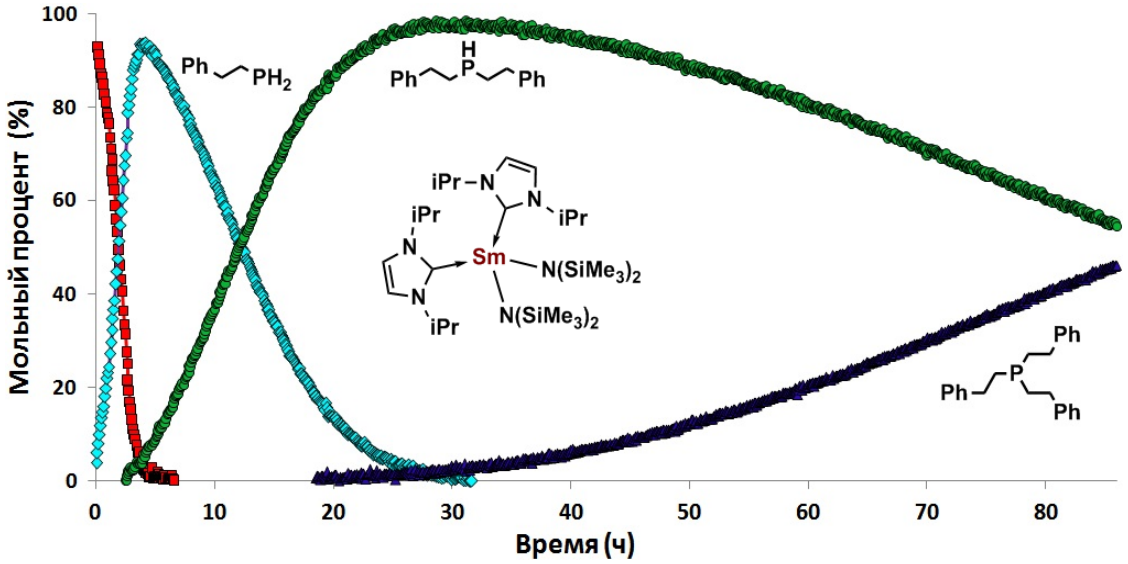


Рис. 1. Кинетический мониторинг реакции последовательного алкилирования фосфина стиролом.

Селективное гидрофосфинирование субстратов, содержащих две и более алкеновых, или алкиновых группы, таких как 1,4-дивинилбензол, 1,4-диэтинилбензол, открывает новый элегантный подход к синтезу функционализированных полимеров и дендримеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-20262).

Список литературы

1. Y. Moglie, M. J. González-Soria, I. Martín-García, G. Radivoy, F. Alonso, *Green Chem.*, **2016**, *18*, 4896.

2. S. N. Arbuzova, N. K. Gusarova, B. A. Trofimov, *ARKIVOC,* **2006,** *5*, 12.

3. M. B. Ghebreab, C. A. Bange, R. Waterman, *J. Am. Chem. Soc.,* **2014**, *136*, 9240.

4. C. A. Bange, R. Waterman, *Chem. Eur. J.,* **2016**, *22*, 12598.

КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ АМИДИНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В КАТАЛИЗЕ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА

О. А. Линникова[1], А. О. Толпыгин[1], А. А. Трифонов[1,2]

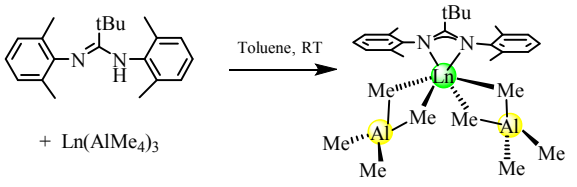
[1] *Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН*
[2] *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*
E-mail: lesek93@mail.ru

*Была получена серия новых бис(тетраметилалюминатных) и бис(N,N-диметил-о-толуидиновых) комплексов лантаноидов (La, Nd, Sm): 2,6-$Me_2C_6H_3NC(^tBu)$=N(2,6-$Me_2C_6H_3Ln[(\mu$-Me)$_2AlMe_2]_2$ (Ln = Nd (**1**), La (**2**)), 2-(P(X)Ph_2)PhNC(^{t}Bu)(2,6-$Me_2C_6H_3$)Ln[(μ-Me)$_2AlMe_2]_2$ (Ln = Sm (**3**), Nd (**4**), La (**5**), X=O), (Ln = Nd (**6**), La (**7**), X = S), 2-(MeO)PhNC(^{t}Bu)(2,6-$^i Pr_2C_6H_3$)Ln[(μ-Me)$_2AlMe_2]_2$ (Ln = Nd (**8**), La (**9**), 2,6-$Me_2C_6H_3NC(^tBu)$=N(2,6-$Me_2C_6H_3Y$(o-$CH_2C_6H_4NMe_2)_3Y$ (**10**) и 2-(P(O)Ph_2)PhNC(^{t}Bu)(2,6-$Me_2C_6H_3$)Nd(o-$CH_2C_6H_4NMe_2)_3$Nd (**11**). На их примере было изучено влияние природы донорных группировок в амидинатном лиганде, величины ионного радиуса центрального атома металла, вида вводимых в каталитические системы алюминийорганических сокатализаторов на активность и стереоселективность, образующихся систем в полимеризации изопрена.*

Ключевые слова: синтетический полиизопрен; редкоземельные элементы; бис(тетраметилалюминатные) комплексы лантаноидов; бис(N,N-диметил-о-аминобензильные) комплексы лантаноидов.

Разработка эффективных и селективных катализаторов полимеризации легкодоступных сырьевых мономеров с целью получения высококачественных полимерных материалов является предметом давних исследований научных коллективов. Получение синтетического полиизопрена является одним из перспективных направлений использования катализаторов на основе лантаноидов. Синтетический полиизопрен является важнейшим эластомером и находит широкое применение в создании искусственных резин и композиций на их основе. Оптимизация и разработка новых каталитических систем, полимеризации изопрена, представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес для создания материалов с заданными реологическими свойствами.

По реакции между трис(тетраметилалюминатными) производными лантаноидов $Ln(AlMe_4)_3$ (Ln = Nd, La) и бидентатным амидинатным лигандом 2,6-$Me_2C_6H_3NHC(^tBu)$=N(2,6-$Me_2C_6H_3$) была получена серия бис(тетраметилалюминатных) производных неодима и лантана 2,6-$Me_2C_6H_3NC(^tBu)$=N(2,6-$Me_2C_6H_3Ln[(\mu$-Me)$_2AlMe_2]_2$ (Ln = Nd (**1**), La (**2**)) с высокими выходами (схема 1). Строение комплексов **1** и **2** было охарактеризовано методом РСА.



Ln = Nd (**1**) 72%, La (**2**) 68%

Схема 1

По реакции $Ln(AlMe_4)_3$ (Ln = Sm, Nd, La) с эквимольными количествами тридентатных амидинов 2-(P(X)Ph_2)PhNHC(^{t}Bu)(2,6-$Me_2C_6H_3$) (X= O, S) и 2-(MeO)PhNHC(^{t}Bu)(2,6-$^i Pr_2C_6H_3$)

[1], была получена серия новых бис(тетраметилалюминатных) комплексов лантаноидов, содержащих объемные тридентатные амидинатные лиганды с донорными группами в боковой цепи 2-(P(X)Ph_2)PhNC(^{t}Bu)(2,6-$Me_2C_6H_3$)Ln[(μ-Me)$_2$AlMe$_2$]$_2$ (Ln = Sm (**3**), Nd (**4**), La (**5**), X=O; Ln = Nd (**6**), La (**7**), X = S), 2-(MeO)PhNC(^{t}Bu)(2,6-^{i}Pr$_2$C$_6$H$_3$)Ln[(μ-Me)$_2$AlMe$_2$]$_2$ (Ln = Nd (**8**), La (**9**) (схема 2). Строение комплексов **3–9** в кристаллическом состоянии было установлено методом РСА.

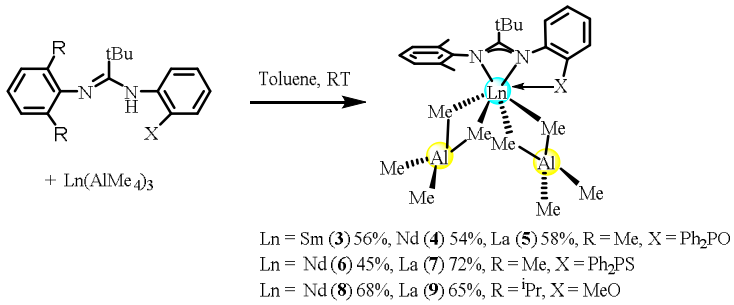


Схема 2

Было установлено что двух- и трехкомпонентные каталитические системы, состоящие из бис(тетраметилалюминатных) компексов лантаноидов **1–9**, алюминийорганического сокатализатора (Al*i*Bu$_3$, Al*i*Bu$_2$H, AlMe$_3$) и боратов ([Ph$_3$C][B(C$_6$F$_5$)$_4$], [PhNHMe$_2$][B(C$_6$F$_5$)$_4$]) проявляют чрезвычайно высокую каталитическую активность (количественная конверсия 1000 эквивалентов мономера достигается всего за 5 минут) и превосходную селективность (до 96% содержание цис-1,4 звеньев) в полимеризации изопрена.

Кроме того была исследована зависимость типа алкильной группы в амидинатных комплексах лантаноидов на их активность и селективность в полимеризации изопрена. Были проведены реакции эквимольных количеств амидина 2-[Ph$_2$P=O]C$_6$H$_4$NHC(*t*Bu)=N(2,6-Me$_2$C$_6$H$_3$) и 2,6-Me$_2$C$_6$H$_3$NHC(^{t}Bu)=N(2,6-Me$_2$C$_6$H$_3$) с трис(толуидиновыми) производными иттрия и неодима Ln(*o*-CH$_2$C$_6$H$_4$NMe$_2$)$_3$ (Ln = Y, Nd) (схема 3).

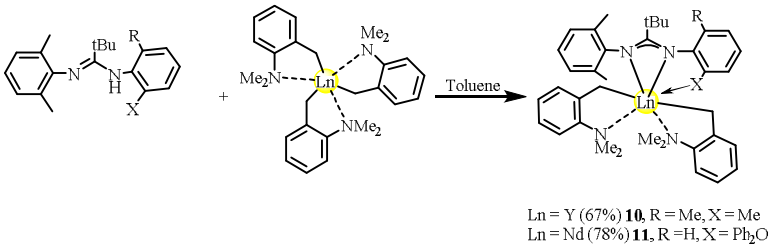


Схема 3

Бис(толуидиновые) комплексы Y (**10**) и Nd (**11**) были выделены в кристаллическом виде с высокими выходами и охарактеризованы методом РСА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-43-520036).

Список литературы

1. A. O. Tolpygin, T. A. Glukhova, A. V.Cherkasov, G. K.Fukin, D. V. Aleksanyan, D. Cui, A. A. Trifonov, *Dalton Trans*, **2015**, *44*, 16465.

МОНИТОРИНГ ЯВЛЕНИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ФАЗ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ В ПРЕДЕЛАХ ОДНОГО НАНОВОЛОКНА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

И. И. Никишин[1], Е. Р. Павлова[2]

[1] *МГУ им. М. В.Ломоносова, Биологический факультет*
[2] *Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины Федерального медико-биологического агентства*
E-mail: ii.nikishin@physics.msu.ru

Разные по химической структуре полимеры обычно плохо смешиваются друг с другом и проявляют тенденцию к фазовому расслоению. Это фундаментальное явление накладывает ограничения на разработку новых материалов и заставляет искать специальные способы изготовления полимер-полимерных смесей и, в частности, полимер-белковых смесей. В работе предлагается метод мониторинга явления разделения фаз полимеров в пределах одного волокна.

Ключевые слова: Рамановская спектроскопия; композитные волокна; аддитивные технологии.

В данной работе мы проверяли, насколько однородны по своей химической структуре волокна, сформированные методом электроспиннинга из смеси полилактида (PLA) и желатина. Волокна такого состава могут найти применения в разнообразных отраслях: изготовление фильтров и раневых покрытий; нанесение биосовместимых покрытий на металлические импланты; производство экологически безопасных упаковочных материалов. Для оптимизации состава и свойств исследуемых материалов необходимо знать распределение компонент в волокнах.

Изученная полимер-белковая пара была выбрана потому, что оба ее компонента используются в тканевой инженерии и легко поддаются электроспиннингу. PLA и желатин растворяли в 1,1,1,3,3,3-гексафторпропаноле и смешивали в соотношении 1:1, волокна из этой смеси формировали методом электроспининга на алюминиевой фольге, перед электроспиннингом смесь интенсивно перемешивали. Для исследования химического состава волокон использовали комбинацию метода микроскопии и рамановской спектроскопии. Измерения проводили на спектрометре ИНТЕГРА Спектра (ЗАО «Нанотехнология МДТ», Зеленоград, Россия). Задачи исследования состояли в том, чтобы зарегистрировать КР-спектры отдельных волокон полилактида, желатина и их смеси, сравнить их, и определить, содержат ли волокна, приготовленные из полимер-белковой смеси, оба вещества, или являются однокомпонентными.

Исследование образцов проводилось в два этапа. Мы выбирали область с размером от 20x20 до 40x40 мкм^2 и сканировали ее, записывая сигнал упругого рассеяния от каждого пикселя. На этом этапе мы получали информацию о расположении отдельных нановолокон на поверхности фольги. На втором этапе, мы собрали спектры комбинационного рассеяния от отдельных нановолокон (рис. 1). Мы использовали эти спектры для проверки того, состоит ли волокно из чистого PLA, желатина или представляет собой их смесь.

Хотя многие пики в рамановских спектрах желатина и PLA перекрываются, мы обнаружили несколько характеристических пиков, которые позволили однозначно идентифицировать исследуемые вещества. Для полилактида это были колебательно-вращательные спектры групп –CH3, C–H и C=O на 1295 см$^{-1}$, и 1370 см$^{-1}$ соответственно, а также пики при ~392 см$^{-1}$ и ~1765 см$^{-1}$, которые соответствуют колебаниям C=O группы (в

спектрах желатина эти пики практически не проявлялись). Для желатина – пик пролина ~922 см$^{-1}$, а также пик колебаний амидной связи на ~1662 см$^{-1}$. Пики были идентифицированы на основании литературных данных [2–4].

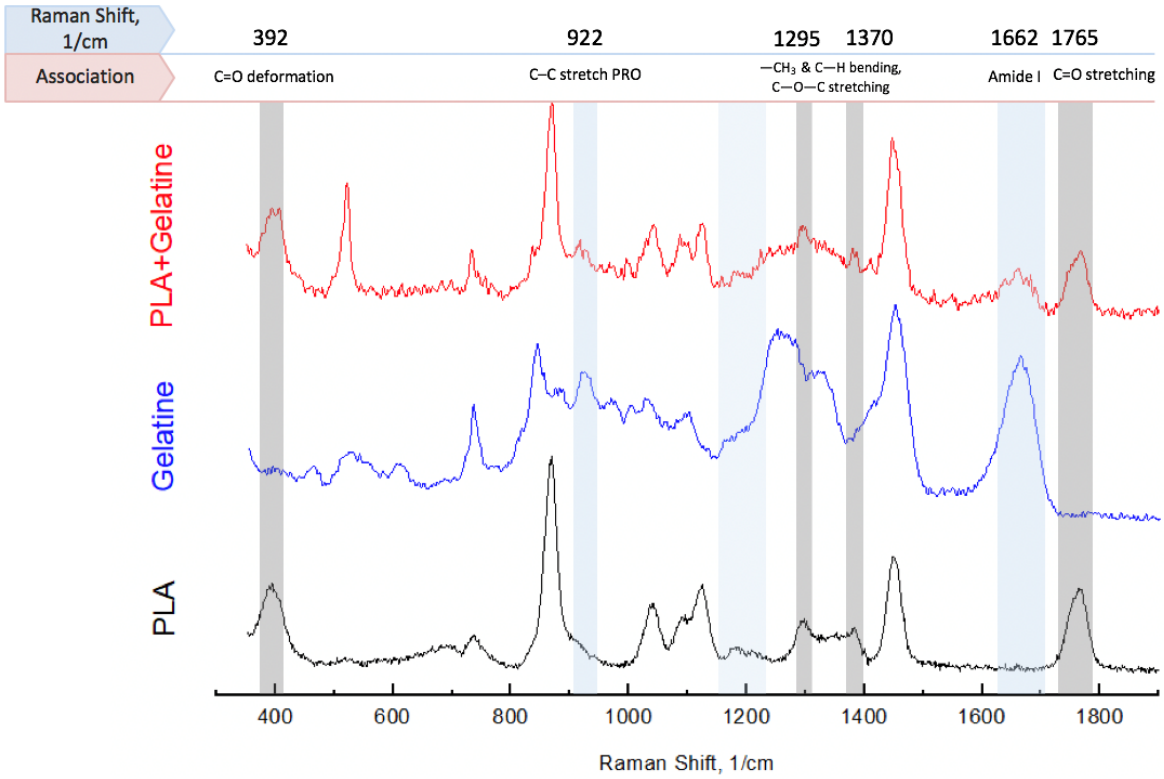


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния, полученные от отдельных волокон PLA, желатина и их смеси, полученных методом электроспининга.

В спектрах, зарегистрированных от волокон смеси полилактида и желатина, наблюдались пики обоих компонент. Было показано, что PLA и желатин образуют смешанные по составу, а не однокомпонентные волокна (рис. 1). В будущем мы планируем использовать предложенный здесь метод для исследования других полимер-белковых смесей.

Список литературы

1. E. R. Pavlova, D. V. Bagrov, M. N. Kopitsyna, D. A. Shchelokhov, A. P. Bonartsev, I. I. Zharkova, T. K. Mahina, V. L. Myshkina, G. A. Bonartseva, K. V. Shaitan, D. V. Klinov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, *134*, 45090.

2. A. D. Meade, F. M. Lyng, P. Knief, H. J. Byrne, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, *387*, 1717.

3. B. G. Frushour, J. L. Koenig, *Biopolymers*, **1975**, *14*, 379.

4. P. Vandenabeele, B. Wehling, L. Moens, H. Edwards, M. De Reu, G. Van Hooydonk, *Anal. Chim. Acta*, **2000**, *407*, 261.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОАРЕНОВ ПРИ КАТАЛИЗЕ НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НА ЦЕОЛИТЕ NaX

Е. В. Нищик, В. М. Мохов, С. Е. Латышова, Д. Н. Небыков, Т. М. Давыдова

Волгоградский государственный технический университет
E-mail: katya.nishchik@mail.ru

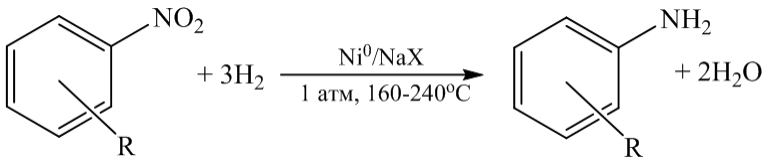
Изучены процессы восстановления ряда нитроаренов в газовой фазе в реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора, который представляет собой наночастицы никеля, стабилизированные на поверхности цеолита NaX. Данный катализатор показал высокую активность и селективность в изученных процессах.

***Ключевые слова*:** нанокатализ; гидрирование; нитроарены.

Основным способом получения ароматических аминов является гидрирование нитросоединений в газовой или жидкой фазе. Анилин и его производные широко применяются в производстве красителей, взрывчатых веществ, лекарственных средств, гербицидов и фунгицидов.

Ранее нами были изучены процессы гидрирования иминов, нитрилов, енаминов на катализаторе «никель, нанесенный на цеолит NaX» [1–2], поэтому мы изучили эффективность этого же катализатора в процессах гидрирования нитроаренов в газовой фазе при катализе стабилизированными на цеолите NaX наночастицами никеля, полученными химическим восстановлением ионов никеля (Ni^0/NaX) раствором боргидрида натрия в воде.

В качестве объектов исследования были выбраны нитробензол, 2-нитротолуол, 4-нитротолуол. Процесс проводили при атмосферном давлении водорода в интервале температур 160–240 °С в реакторе проточного типа.



R = H, *o*-CH_3, *p*-CH_3

При восстановлении нитроаренов достигается выход по анилину до 100%, по 2-метиланилину 97%, а по 4-метиланилину 98%.

Полученные результаты показали перспективность дальнейших исследований процесса восстановления нитроаренов в присутствии нанесенных наночастиц никеля, которые не только позволяют проводить данный процесс при атмосферном давлении, но и при этом повысить производительность по сравнению с имеющимися аналогами.

Список литературы

1. Ю. В. Попов, В. М. Мохов, К. В. Щербакова, Т. М. Давыдова, *Изв. ВолгГТУ*, **2017**, *11*, 44.

2. Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, Т. М. Давыдова, *Изв. ВолгГТУ*, **2017**, *11*, 61.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ ХИТОЗАНА: ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

С. У. Норбаев

Инситут химии и физики полимеров АН РУ
E-mail: polymer@academy.uz

Проведен компьютерный эксперимент моделирования свойсв хитина, хитозана и его производных. На основе расчета вакантных и заполненных молекулярных орбиталей для каждой из данных молекул была определена локализация группы наиболее реакционно-способных атомов. Установлено, что цепочки хитозана с высоким СДА (90%) имеют меньший разбег значений ΔЕ, что говорит о его большей реакционной способности, нежели образцы с низкой СДА.

Ключевые слова: хитин; хитозан; электронные характеристики; реакционная способность.

В настоящее время для получения полноценных результатов компьютерного моделирвания интегрируются методы и подходы различных дисциплин из нескольких областей знания (моделирование с использованием методов теории информации, квантово-химические методы, молекулярное моделирование, исследование пространственной конфигурации молекул) в целях построения и использования статистических моделей, связывающих молекулярные структуры с их физико-химическими свойствами и биологической активностью [1, 2].

Биополимер хитозан, получаемый из хитина, является одним из перспективных полисахаридов, который малотоксичен, совместим с тканями млекопитающих, низкотоксичен, деградируется гидролазами организма до олигосахаридов и глюкозамина. Значительным преимуществом хитозана по сравнению с прочими биополимерами является наличие многочисленных реакционно-способных групп (гидроксо- и аминогрупп), что позволяет получить необходимые характеристики с помощью химических модификаций [3].

Проведен компьютерный эксперимент моделирования свойсв хитина, хитозана и его производных. Получены энергетические кривые потенциальных энергий различных конформаций хитозана. Показано, что максимальное значение энергии для различных групп меняется в зависимости от наличия заместителей. В рассмотренных случаях характер потенциальных кривых очевиден, и конформацию, отвечающую минимальной энергии, можно было предсказать заранее. Определены конформации цепей, рассчитана их полная энергия, показана способность различных групп к образованию водородных связей. Установлено, что общий суммарный заряд макромолеку, соответственно, растворимость хитозана может быть изменен с изменением pH раствора.

На примере полученных моделей, показано, что все исследуемые структуры хитозана имеют отрицательные значения энергии связи, что говорит об их химической устойчивости. Полуэмпирическими методами с полной оптимизацией геометрии изучено пространственное и электронное строение хитозана.

Исследован ряд производных хитозана которые обладают характерной биологической активностью и препараты на их основе используются в различных отраслях. В исследуемых структурах электронная плотность верхней зянятой молекулярной орбитали (ВЗМО) практически полностью локализована на электронодонорных атомах, а нижняя свободная молекулярная орбиталь (НСМО) – электронакцепторных атомах. На основе расчета

вакантных и заполненных молекулярных орбиталей для каждой из данных молекул была определена локализация группы наиболее реакционно-способных атомов. На основе представленных результатов можно сделать следующие выводы: наличие различных заместителей изменяет электронную структуру соединения, изменение величины эффективного заряда на атомах говорит о том, что различные химические элементы могут быть как донорами, так и акцепторами электронов.

На основе электронно строения групп хитозана, показано, что группа -NH_2, является более реакционноспособной. Протонирование аминогрупп хитозана, ведет у уменьшению значения разницы ВЗМО и НСМО (ΔЕ). Установлено, что цепочки хитозана с высоким СДА (90%) имеют меньший разбег значений ΔЕ, что говорит о его большей реакционной способности, нежели образцы с низкой СДА, что и определяет биологическую активность хитозана и его влияние на биохимические процессы в живой клетке.

Представленный материал можно рассматривать лишь как первичную информацию об особенностях структуры, свойствах хитина, хитозана и их производных. Вне рамок рассмотрения остались пути предказания реакционной способности хитина и хитозана на основе взаимосвязи структра-свойство, проблемы взаимосвязи между характером распределения аминогрупп в цепи хитозана и реакционной способностью. Однако представленный материал позволяет сделать вывод о том, что теоретические исследования в данном направлении в ближайшем будущем весьма актуальны и результаты теоретических изысканий их могут внести весомый фундаментальный результат.

Список литературы

1. В. А. Блатов, А. П. Шевченко, Е. В. Пересыпкина, *Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии: учебное пособие*, Самара: Универс-групп, **2005**, 32.

2. М. А. Шилов, *Компьютерное моделирование молекулярных систем методом молекулярной динамики*, Иваново: ИГТА, **2010**, 168.

3. С. Ш. Рашидова, Р. Ю. Милушева, *Хитин и хитозан Bombyx mori*, Ташкент: ФАН, **2009**, 246.

СИНТЕЗ 4,7-ДИ-*ТРЕТ*-БУТИЛ-2-ТИОКСОБЕНЗО[D][1,3]ДИТИОЛ-5,6-ДИОНА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СЕМИХИНОЛЯТНЫХ И КАТЕХОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

С. В. Норков[1,2], В. А. Куропатов[2], В. К. Черкасов[1,2]

[1] *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского*
[2] *Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева РАН*
Email: x-outing-93@mail.ru

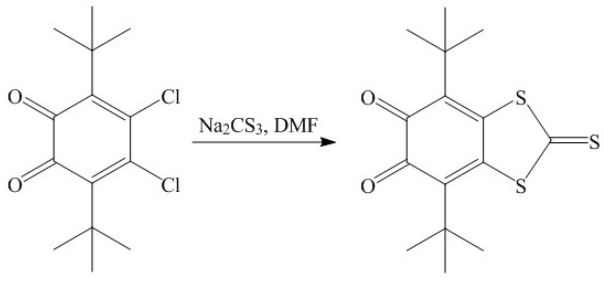
Синтез нового 2-тиоксо-1,3-дитиольного производного о-хинона, изучение его свойств и семихинолятных комплексов на его основе. Семихинолятные комплексы охарактеризованы при помощи ИК и ЭПР спектроскопии. Для ряда комплексов методом РСА установлена молекулярная структура.

Ключевые слова: о-хиноны; редокс-изомерия; семихинолятные комплексы.

Для нейтральных о-хинонов, а также комплексов на их основе характерно явление редокс-изомерии, вследствие чего данные соединения представляют интерес как лиганды в координационной химии. Функционализация о-хинонов способна решить задачи внедрения в молекулу дополнительных координационно-способных фрагментов, свободнорадикальных групп, а также расширить диапазон окислительно-восстановительных свойств. Функционализированные о-хиноны имеют перспективы использования в качестве структурных элементов при конструировании полиспиновых упорядоченных систем с управляемым переключением между различными магнитными состояниями.

В данной работе проведены следующие исследования: 1) осуществлен синтез 4,7-ди-*трет*-бутил-2-тиоксобензо[d][1,3]дитиол-5,6-диона; 2) получены и изучены семихинолятные и катехолатные комплексы с переходными и непереходными металлами.

Дигалогенированный о-хинон[1] был использован впервые для получения 2-тиоксо-1,3-дитиольного производного в реакции с тритиокарбонатом натрия. В отличие от аналогичного о-хинона, содержащего в 1,3-дитиольном цикле карбонильную группу, синтез данного о-хинона осуществляется в одну стадию. Условия проведения данной реакции были оптимизированы путем подбора растворителя, времени взаимодействия и температуры, препаративный выход процесса составляет около 65%.



1 **2**

Продукт **2** ведет себя как классические о-хиноны, способны восстанавливаться до катехолатов через образование семихинолятов, существование которых было зарегистрировано методом ЭПР спектроскопии. Поскольку в структуре лиганда отсутствуют магнитные ядра, контактирующие с π-системой, в спектрах ЭПР наблюдается узкий

синглетный сигнал. Данная особенность может быть полезна для интерпретации сложных спектров ЭПР с многочисленными расщеплениями на металле и дополнительных лигандах.

Полученные семихинолятные комплексы охарактеризованы при помощи ИК и ЭПР спектроскопии. Для ряда комплексов методом РСА установлена молекулярная структура. Для изученных комплексов не найдено случаев координации тиокарбонильного фрагмента на атом металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-43-520025 р_а).

Список литературы

1. В. А. Гарнов, В. И. Неводчиков, Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, Л. Г. Абакумова, Ю. А. Курский, *Изв. АН СССР*, **1985**, *12*, 2793.

УСАДКА В ЭТАНОЛЕ МАТРИКСОВ ИЗ ПОЛИЛАКТИДА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

Е. Р. Павлова[1], Д. В. Багров[1], К. З. Монахова[2], А. И. Соколова[1], Д. В. Клинов[1]

[1] *Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины Федерального медико-биологического агентства*

[2] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН*

E-mail: lizapavlova6@gmail.com

В работе исследован эффект усадки в этаноле матриксов из полилактида, полученных методом электроспиннинга. Определено, что уменьшение в размерах происходит в течение 100 секунд и не превосходит 55% по площади. С помощью механических испытаний определено действие спирта как пластификатора, а также подготовлены матриксы с ориентированными волокнами с помощью растяжения в этаноле для демонстрации контактного ориентирования кератиноцитов.

Ключевые слова: электроспиннинг; полилактид; усадка; контактное ориентирование.

Биосовместимые полимеры находят множество медицинских применений в качестве матриксов для тканевой инженерии, раневых повязок, матриц для доставки и пролонгированного действия лекарственных средств, а также в качестве хирургических материалов [1–3]. Одним из наиболее изученных и перспективных биосовместимых полимеров является полилактид (ПЛА) [4]. Неоднократно сообщалось об отсутствии токсичности и пригодности ПЛА для выращивания различных типов клеток [5–6]. Наряду с природой полимера важную роль в создании материала медицинского назначения играет способ его формирования. В данной работе ПЛА был сформирован методом электроспиннинга, который также получил большое распространение в биомедицине [7], поскольку позволяет получать матриксы из нано- и микроволокон, имитирующих структуру естественного внеклеточного матрикса [8]. Для быстрой дезинфекции медицинских материалов обычно используют этиловый спирт. Было обнаружено, что матриксы из полилактида, сформированные методом электроспиннинга, претерпевают усадку (уменьшаются в размерах) при погружении в этанол [9]. Причем этот эффект сопровождается изменениями в морфологии, механических и физических свойствах матриксов [9, 10].

В настоящей работе мы детально изучили процесс усадки волокнистых матриксов из ПЛА в этиловом спирте. Определили кинетику и численный эффект усадки: оказалось, что уменьшение в размерах составляет 30-55% по площади, а сам процесс занимает не более 100 секунд с последующим выходом на плато, при этом волокна приобретают волнистую морфологию. Аналогичный эффект возникает в изопропаноле и бутаноле, однако занимает большее количество времени, что мы связываем с большей продолжительностью диффузии этих спиртов в полилактид. Эффект волнистых волокон может быть использован для улучшения цитосовместимости матриксов, о чем сообщают авторы [10]. В процессе электроспиннига полимерные волокна способны ориентироваться, поэтому эффект усадки может быть связан с увеличением подвижности полимерных цепей в волокнах при добавлении спирта, являющегося пластификатором для полилактида. Последнее утверждение было доказано с помощью механических испытаний: относительное удлинение матрикса при разрыве в этаноле достигает 300%, в то время как на воздухе оно не превышает 60%. Примечательно то, что после удаления этанола полилактидные матриксы сохраняют

значение предельного удлинения на уровне 100–150% по крайней мере в течение двух недель.

При растяжении матриксов из полилактида в этаноле волокна ориентируются вдоль направления растяжения, при растяжении на воздухе волокна ориентируются значительно хуже. Электроспиннинг матриксов с выравненными волокнами по всему объему с помощью специальных коллекторов (параллельных ножей, вращающегося вала и др.) затруднен, поскольку обычно степень ориентации волокон падает с толщиной матрикса из-за влияния заряда волокон [11]. Получение высокоориентированных однородных матриксов является перспективной задачей для изучения контактного ориентирования клеток – изменения в форме и поведении клеток, спровоцированное рельефом субстрата, на котором они растут [12, 13]. В данной работе кератиноциты линии HaCaT были выращены на ориентированных матриксах из ПЛА, методом сканирующей микроскопии было доказано, что клетки ориентируются вдоль направления волокон.

Таким образом, с помощью этанола можно изменять и «подстраивать» механические свойства и морфологию матриксов из ПЛА, полученных методом электроспиннинга, для биомедицинских применений.

Список литературы

1. A. Teo, A. Mishra, I. Park, Y. J. Kim, W. T. Park, Y. J. Yoon, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **2016**, *2*, 454.

2. F. Asghari, M. Samiei, K. Adibkia, A. Akbarzadeh, S. Davaran, *Artif. Cells*, *Nanomed.*, *Biotechnol.*, **2017**, *45*, 185.

3. A. P. Kröger, N. Hamelmann, A. Juan, S. Lindhoud, J. M. J. Paulusse, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 30946.

4. A. J. R. Lasprilla, G. A. R. Martinez, B. H. Lunelli, A. L. Jardini, R. M. Filho, *Biotechnol. Adv.*, **2012**, *30*, 321.

5. K. Vuornos, M. Björninen, E. Talvitie, K. Paakinaho, M. Kellomäki, H. Huhtala, S. Miettinen, R. Seppänen-Kaijansinkko, S. Haimi, *Tissue Eng.*, *Part A*, **2016**, *22*, 513.

6. J. W. Chon, I. K. Jang, J. W. Bae, S. W. Suh, I. K. Chung, Y. J. Song, J. H. Kim, D. J. Chung, *Macromol. Res.*, **2017**, *25*, 648.

7. S. Thenmozhi, N. Dharmaraj, K. Kadirvelu, H. Y. Kim, *Mater. Sci. Eng.*, *B*, **2017**, *217*, 36.

8. N. Bhardwaj, S. C. Kundu, *Biotechnol. Adv.*, **2010**, *28*, 325.

9. C. Gualandi, M. Govoni, L. Foroni, S. Valente, M. Bianchi, E. Giordano, G. Pasquinelli, F. Biscarini, M. L. Focarete, *Eur. Polym. J.*, **2012**, *48*, 2008.

10. W. Liu, J. Lipner, C. H. Moran, L. Feng, X. Li, S. Thomopoulos, Y. Xia, *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 2583.

11. L. Liu, Y. A. Dzenis, *Nanotechnology*, **2008**, *19*, 355307.

12. X. Li, M. Li, J. Sun, Y. Zhuang, J. Shi, D. Guan, Y. Chen, J. Dai, *Small*, **2016**, *12*, 5009.

13. A. T. Nguyen, S. R. Sathe, E. K. F. Yim, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2016**, *28*, 183001.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ C–S СОЧЕТАНИЕ АЛКЕНОВ И СУЛЬФОНИЛ ГИДРАЗИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ KI

В. Д. Паршин[1], Д. А. Пиргач[1], Т. А. Климова[1], О. М. Мулина[2], А. О. Терентьев[1,2]

[1] *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*
[2] *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*
E-mail: vadim.230798@yandex.ru

Осуществлен электросинтез винилсульфонов из алкенов и сульфонил гидразидов; процесс проводят в неподеленной электрохимической ячейке с использованием графитового анода и железного катода в присутствии KI в качестве редокс катализатора и поддерживающего электролита. Целевые продукты получены с выходами от умеренных до высоких.

Ключевые слова: электросинтез; сульфонил гидразиды; винилсульфоны; алкены.

Соединения, содержащие винилсульфоновый фрагмент, занимают значительное место в современной органической и медицинской химии. Такие структуры обладают различными видами биологической активности: антибактериальной, антипротозойной, анти-ВИЧ и нейропротекторной [1, 2]. Винилсульфоны также активно применяются в качестве реагентов в реакции Михаэля [3] и в синтезе природных соединений [4]. Традиционно винилсульфоны получают окислением винилсульфидов [5] и конденсацией Кневенагеля сульфонилуксусных кислот с ароматическими альдегидами [6]. В связи с важностью винилсульфонов, в течение последних нескольких лет пристальное внимание уделяется реакциям сульфонильных производных с алкенами [7] или алкинами [8] как эффективным способам получения винилсульфонов.

В настоящее время реакции окисления находят широкое применение в получении связей C–S. Среди применяемых для этой цели окислителей как соли и комплексы переходных металлов [9], NBS [10], $K_2S_2O_8$ [11], системы I_2/ TBHP и TBAI / TBHP [12], электрический ток является одним из самых экологичных и простых в использовании. Именно по этой причине в настоящее время реакции окисления с участием органических соединений проводятся с использованием электрохимических методов.

Нами был обнаружен электрохимический метод синтеза винил сульфонов из сульфонил гидразидов и алкенов. Поиск оптимальных условий реакции получения винилсульфона **3a** проводился с использованием *n*-толуолсульфонил гидразида **1a** и стирола **2a** (схема 1).

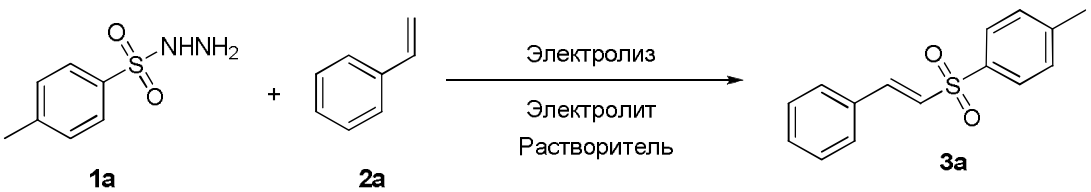


Схема 1

Было исследовано влияние поддерживающего электролита и его количества, молярного соотношения исходных реагентов, типа растворителя, количества пропускаемого электрического тока и его плотности, а также материалов электродов.

Для расширения круга используемых субстратов электросинтез винилсульфонов **3** проводили с использованием сульфонил гидразидов **1** и алкенов **2** в неподеленной

электрохимической ячейке с использованием графитового анода и железного катода (схема 2).

R = Me, OMe, I,Br, Cl, NO_2.
R' = Ph, 3-MeC_6H_4, 4-$iPrC_6H_4$, 4-ClC_6H_4, 3-BrC_6H_4, 3-$MeOC_6H_4$,4-$O_2NC_6H_4$, 2-MeC_6H_4, 4-$tBuC_6H_4$, 4-FC_6H_4, 4-$MeOC_6H_4$, 2-$MeOC_6H_4$, C_6F_5, n-C_6H_{13}
R"= H, Me

Схема 2

Процесс протекал при плотностях тока 60-270 мА/см^2. Целевые продукты получены с выходами от умеренных до высоких [13].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00693).

Список литературы

1. B. A. Frankel, M. Bentley, R. G. Kruger, D. G. McCafferty, *J. Am. Chem. Soc*., **2004**, *11*, 3404.

2. E. Dunny, W. Doherty, P. Evans, J. P. Malthouse, D. Nolan, A. J. Knox, *J. Med. Chem.*, **2013**, *56*, 6638.

3. S. Sulzer-Mosse, A. Alexakis, J. Mareda, G. Bollot, G. Bernardinelli, Y. Filinchuk, *Chem. Eur. J.,* **2009**, *15*, 3204.

4. O. Arjona, R. Menchaca, J. Plumet, *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 107.

5. B. M. Trost, D. P. Curran, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, *22*, 1287.

6. S. Chodroff, W. F. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc*., **1950**, *72*, 1073.

7. B. Das, M. Lingaiah, K. Damodar, N. Bhunia, *Synthesis*, **2011**, 2941.

8. Y. Xu, J. Zhao, X. Tang, W. Wu, H. Jiang, *Adv. Synth. Catal.*, **2014**, *356*, 2029.

9. X. Tang, L. Huang, Y. Xu, J. Yang, W. Wu, H. Jiang, *Angew. Chem.*, *Int. Ed.*, **2014**, *53*, 4205.

10. Y. Gao, W. Wu, Y. Huang, K. Huang, H. Jiang, *Org. Chem. Front.*, **2014**, *1*, 361.

11. T. Keshari, R. Kapoorr, L. D. S. Yadav, *Eur. J. Org. Chem*., **2016**, 2695.

12. Z. Yang, W. J. Hao, S. L. Wang, J. P. Zhang, B. Jiang, G. Li, S. J. Tu, *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 9224.

13. A. O. Terent'ev, O. M. Mulina, D. A. Pirgach, A. I. Ilovaisky, M. A. Syroeshkin, G. I. Nikishin, *Tetrahedron Lett.*, **2017**, *73*, 6871.

СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ БЕНЗОАЗАКРАУН-ЭФИРОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

А. В. Пашанова, А. Д. Зубенко, О. А. Федорова

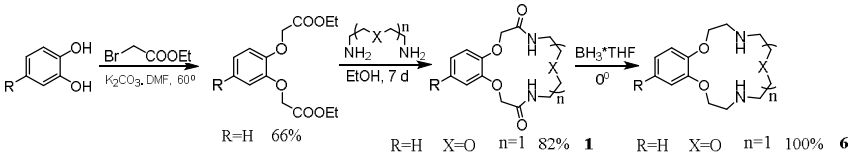
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
E-mail: 1404an99@mail.ru

Синтезирована серия бензоазакраун-эфиров с различными хелатирующими группами (карбоксильными, пиридильными и пиколинатными). С помощью рентгеноструктурного анализа ус тановлены особенности строения полученных соединений и их комплексов с катионами металлов.

***Ключевые слова**:* бензоазакраун-эфир; макроциклизация; хелатирующие группы; комплексообразование.

Азакраун-соединения широко применяются во многих областях: в качестве контрастных агентов для МРТ [1], флуоресцентных зондов [2], компонентов радиофармпрепаратов [3], агентов для хелатотерапии [4] и хемосенсоров [5]. Такое многообразие практического применения азакраун-соединений обусловлено их способностью растворяться как в органических, так и в водных средах, а также возможностью настройки свойств комплексона путем введения различных координирующих групп.

Целью нашей работы является синтез бензоазакраун-эфиров с различными хелатирующими группами и изучение их комплексообразующих свойств. Была предложена схема синтеза 15- и 18-членных соединений (схема 1) по реакции макроциклизации между диэтиловым эфиром 1,2-фенилендиоксидиэтановой кислоты с различными аминами в этаноле с последующим восстановлением комплексом борана с ТГФ.



R=H	X=O	n=1	82%	**1**	R=H	X=O	n=1	100%	**6**
		n=2	62%	**2**			n=2	100%	**7**
	X=NH	n=1	69%	**3**		X=NH	n=1	100%	**8**
		n=2	71%	**4**			n=2	100%	**9**
$R=NO_2$	X=O	n=1	43%	**5**	$R=NO_2$	X=O	n=1	61%	**10**

Схема 1

В полученные соединения путем алкилирования были введены различные хелатирующие группы – карбоксильные, пиридильные и пиколинатные (схема 2).

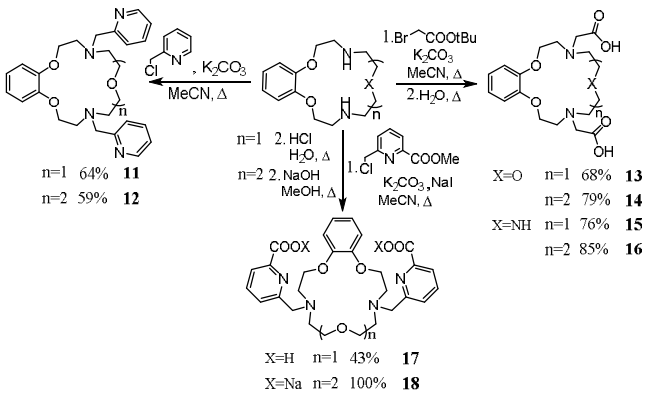


Схема 2

Также поводился синтез симметричных и несимметричных соединений, содержащих как пиридильные, так и карбоксильные группы в макроцикле (схема 3).

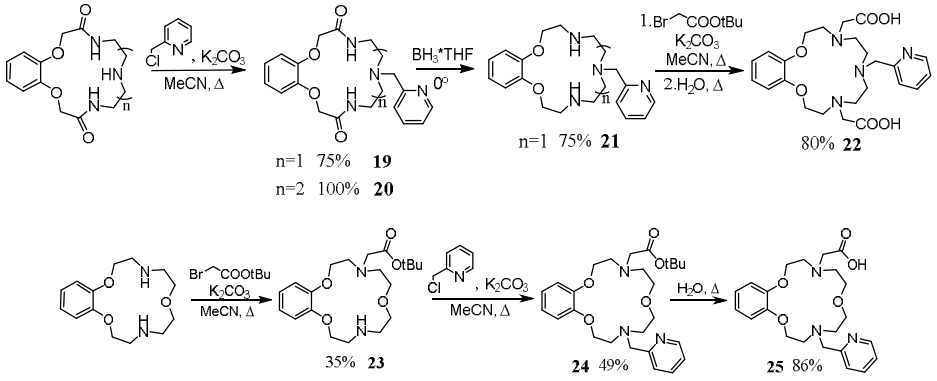


Схема 3

Структура полученных соединений была доказана с помощью ^{1}H, ^{13}C, COSY, HSQC, HMBC ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Для полученных производных бензоазакраун-эфиров была исследована структура свободных лигандов и их комплексов с катионами металлов методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что лиганды 1 и 2 имеют открытую для связывания иона металла макроциклическую полость, что обусловлено наличием ароматического фрагмента и амидных групп, придающих жесткость структуре. Изучение строения комплексов $11 \cdot Ni^{2+}$, $13 \cdot Pb^{2+}$ и $17 \cdot Na^{+}$ показало, что катион располагается внутри полости, координируясь со всеми гетероатомами макроцикла и хелатирующими группами. Таким образом, устойчивость образуемых комплексов обусловлена макроциклическим и хелатным эффектом.

В настоящее время проводится исследование устойчивости комплексов бензоазакраун-соединений с катионами тяжелых металлов методом потенциометрического титрования. Результаты позволят охарактеризовать влияние размера полости и природы донорных атомов, а также наличия различных хелатирующих групп на комплексообразующие свойства бензоазакраун-эфиров.

Список литературы

1. F. Oukhatar, S. Meme, W. Meme, F. Szeremeta, N. K. Logothetis, G. Angelovski, E. Toth, *ACS Chem. Neurosci*., **2015**, *6*, 219.

2. I. Takashima, A. Kanegae, M. Sugimoto, A. Ojida, *Inorg. Chem*., **2014**, *53*, 7080.

3. B. V. Egorova, E. V. Matazova, A. A. Mitrofanov, G. Yu. Aleshin, A. L. Trigub, A. D. Zubenko, O. A. Fedorova, Yu. V. Fedorov, S. N. Kalmykov, *Nucl. Med. Biol*., **2018**, *60*, 1.

4. M. Regueiro-Figueroa, D. Esteban-Gomez, A. de Blas, T. Rodriguez-Blas, C. Platas-Iglesias, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3974.

5. C. Chen, W. Huang, *J. Am. Chem. Soc*., **2002**, *124*, 6246.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРБОРАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(III) АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ КАК МЕТОД СИНТЕЗА НОВЫХ МЕТАЛЛАКАРБОРАНОВ

А. М. Пенкаль, И. Д. Гришин

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
E-mail: asya669pn@gmail.com

Разработана новая методика синтеза диамагнитных карборановых кластеров Ru (II), основанная на восстановлении соответствующих аналогов Ru (III) аминами. Взаимодействие парамагнитного 17-электронных комплексов [3-Cl-3,3,8-{$Ph_2P(CH_2)_nPPh$-μ-(C_6H_4-орто)}-клозо-3,1,2-$RuC_2B_9H_{10}$] (n = 3, 4) с алифатическими аминами в хлористом метилене при 40 °С приводит к образованию соответствующих 16-электронных кластеров, которые могут быть стабилизированы с помощью двухэлектронных лигандов с образованием стабильных соединений типа 3-L-3,3,8-{$Ph_2P(CH_2)_4PPh$-μ-(C_6H_4-орто)}-клозо-3,1,2-$RuC_2B_9H_{10}$, (L = PPh_3,CH_3CN, CH_2CHCN,C_6H_5CN).

***Ключевые слова**:* рутенакарбораны; нитрильный лиганд; электрохимия; синтез.

В последние годы в различных областях катализа и медицины интенсивно возрастает интерес к химии металлакарборанов, что непосредственно связано с необычным строением рассматриваемых кластеров, а также широкими перспективами их практического применения. В частности, карборановые комплексы рутения (III) с хелатными дифосфиновыми лигандами нашли применение в контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома [1, 2]. В основе указанного процесса лежит обратимый перенос атома галогена между растущей полимерной цепью и комплексом рутения, сопровождающийся обратимым окислением последнего. Особый интерес для использования в катализе указанного процесса, а также широкого спектра иных органических реакций представляют комплексы металлов с лабильными лигандами, способные за счет легкого отщепления последних генерировать координационно-ненасыщенные частицы, принимающие непосредственное участие в каталитических циклах. Такими лабильными лигандами являются фосфины, а также нитрилы. Известные методы синтеза ацетонитрильных комплексов рутения в основном базируются реакциях лигандного обмена в комплексах двухвалентного рутения. В данной работе предложен оригинальный подход к синтезу новых производных Ru(II) путем восстановления соответствующих комплексов Ru(III) алифатическими аминами [3]. Была получена серия новых металлакарборанов рутения (II) с хелатными дифосфиновыми лигандами, содержащих лабильные нитрильные и фосфиновые лиганды, стабилизирующие атом металла.

В качестве исходных соединений для синтеза комплексов Ru(II) были использованы их парамагнитные хлорсодержащие комплексы рутения (III). Взаимодействие указанных комплексов с изопропиламином в смеси растворителей хлористый метилен/нитрил при 40 °С приводило к образованию новых соединений с выходами до 80%. Новые рутенакарбораны выделены в виде ярко-желтых или оранжевых кристаллических веществ. Чистота полученных продуктов подтверждена методом ВЭЖХ. Строение новых комплексов было подтверждено методами двумерной спектроскопии ЯМР на ядрах водорода и углерода, а также ИК-спектроскопией, времяпролетной масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

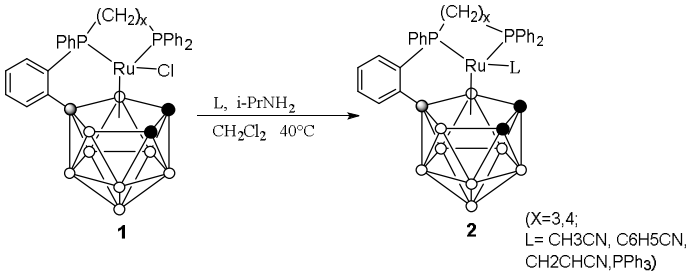


Схема 1. Синтез новых карборановых кластеров рутения(II).

Согласно предложенному механизму роль амина заключается в восстановлении исходных соединений Ru(III) до соответствующих 16-электронных комплексов Ru(III), которые в дальнейшем стабилизируются за счет присоединения двухэлектронных лигандов. Показано, что растворение полученных соединений в слабополярных растворителях сопровождается диссоциацией нитрильного лиганда. Образующиеся при этом 16-электронные частицы способны взаимодействовать с кислородом воздуха, образуя соответствующие кислородсодержащие комплексы. Показано, что стабильность полученных соединений зависит от длины метиленового мостика в дифосфиновом лиганде, а также наличия орто-фениленциклоборированных фрагментов.

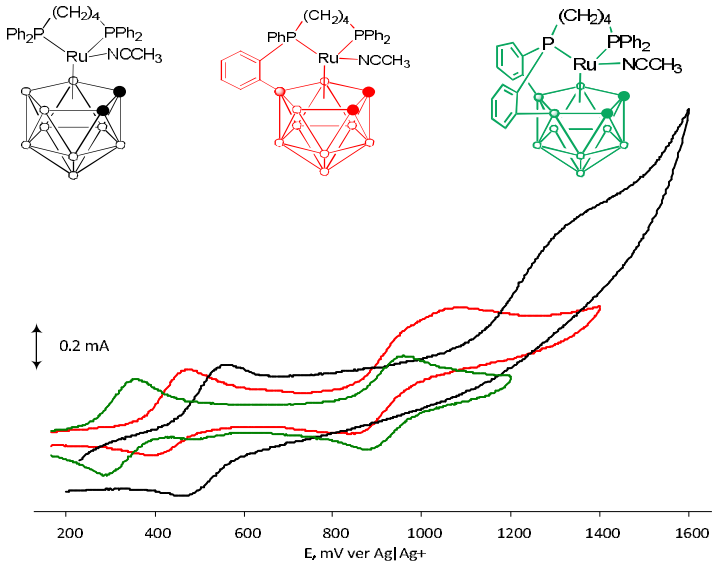


Рис. 1. Кривые циклической вольтамперометрии для полученных соединений.

Электрохимическое исследование полученных комплексов показало обратимый характер перехода Ru(II) – Ru(III), что создает благоприятные предпосылки для их применения в катализе полимеризационных процессов по механизму с переносом атома.

Список литературы

1. Е. В. Колякина, И. Д. Гришин, Д. Н. Чередилин, Ф. М. Долгушин., И. Т. Чижевский, Д. Ф. Гришин, *Изв. Акадю наук. Сер. хим.*, **2006**, *1*, 1.

2. И. Д. Гришин, Н. Е. Киселева, Д. И. Дьячихин, И. Т. Чижевский, Д. Ф. Гришин, *Изв. Акад. наук. Сер. хим.*, **2015**, *8*, 1942.

3. A. M. Penkal', D. I. D'yachihin, N. V. Somov, E. S. Shchegravina , I. D. Grishin, *J. Organomet. Chem.,* **2018**, *872*, 63.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ КЛАССА СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ НЕСЕМИТРИЧНОГО 1,2,3-ТРИАЗОЛ-1,3,5-ТРИАЗИНА

А. О. Петров[1,2], Г. В. Малков[1], Н. А. Люденцан[2], А. В. Шастин[1,2]

[1] *Институт проблем химической физики РАН*

[2] *МГУ им. М. В. Ломоносова, Факультет фундамнтальной физико-химической инженерии*

E-mail: artyom2212@yandex.ru

Данная работа посвящена синтезу представителя класса триазин-триазольных сверхразветвленных полимеров на основе несимметричного азидо-ацетиленового мономера типа AB_2.. Изучены кинетические особенности синтеза в растворе с помощью реакции CuAAC и расплаве. Также изучены свойства полученного полимера (структура, степень разветвленности, энергоемкие свойства и т.д.)

Ключевые слова: сверхразветвленные полимеры; триазин-триазольные полимеры, полимеризация в блоке; CuAAC.

В последние время в области фундаментальных и прикладных исследований материаловедения все больший интерес приобретают полимеры со сложной core-shell («ядро-оболочка») структурой. В качестве таких материалов перспективно рассматривать сверхразветвленные полимеры (СРП) – полимеры со структурой, напоминающих структуру коралла или дерева [1]. Активное исследование этих полимеров обусловлено рядом уникальных свойств: древоподобное ветвление высокой степени, большое количество функциональных групп и возможность их модификации для решения различных задач, лучшая, по сравнению с полимерами линейного строения, растворимость в гидрофильных и амфифильных растворителях и более низкая вязкость растворов.

СРП получают различными реакциями полиприсоединения и поликонденсации. Среди них представляют интерес реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азидов к алкинам с образованием 1,2,3-триазольных циклов благодаря высоким выходам, селективности, мягким условиям проведения реакции и доступности реагентов. На этой реакции основано получение перспективного класса триазин-триазольных СРП [2] реакцией полиприсоединения азид-ацетиленовых мономеров AB_2.

С одной стороны, благодаря уникальным свойствам СРП можно использовать в качестве безопасных и селективных носителей для контролируемого транспорта (активного или пассивного) различных биологически активных молекул. До настоящего времени значительные успехи были уже сделаны для СРП в решении некоторых проблем в биологических системах [3].

С другой стороны, полимеры, содержащие азольные циклы, потенциально интересны для использования в качестве энергоемких соединений [4]. Поэтому полимеры, объединяющие физико-химические свойства, обусловленные особенностями как химического строения (азольные/азиновые циклы), так и пространственной сверхразветвленной структуры, должны представлять собой перспективный класс соединений с уникальными свойствами и относительно простой методикой синтеза.

Ранее были получены полимеры на основе симметричных кислородсодержащих азидо-ацетиленновых мономеров, разработаны методикой получения полимеров в блоке и в

растворе реакцией CuAAC, изучены кинетические особенности синтеза, изучены свойства (энергоемкость, термическая стабильность, степень разветвлённости и т.д.) полимеров [2]. Следующий шаг исследования: замена одной из ацетиленовых групп и получение СРП на основе несимметричного мономера. Данная работа посещена синтезу и изучению свойств нового представителя данного класса полимеров: триазин-триазольного СРП на основе несимметричного мономера 2-азидо-4-(пропин-2-иламино)-6-(пропин-2-илоси)-1,3,5-триазина (АПАПОТ) (рис. 1).

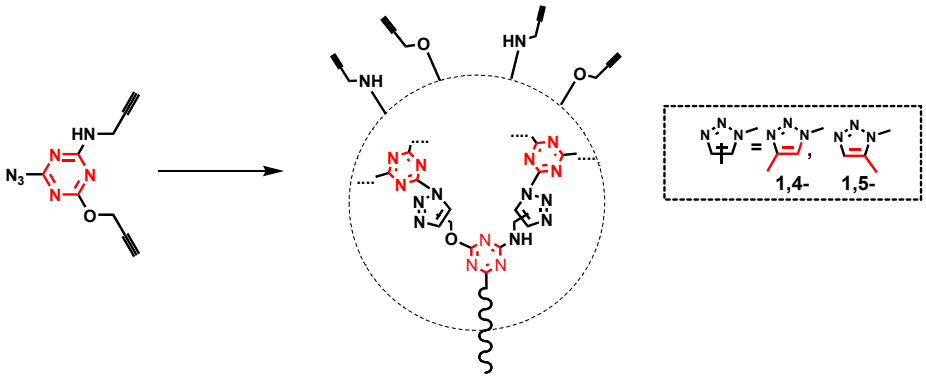


Рис. 1. Схема синтеза триазин-триазольного СРП на основе мономера АПАПОТ/

В ходе исследования были изучены кинетические особенности синтеза в блоке мономера с помощью метода неизотермической ДСК и в растворе с помощью метода ИК спектроскопии. Определены следующие параметры: энергия активации, предэкспоненциальный множитель и модель реакции для полициклоприсоединения в блоке, константа скорости для полициклоприсоединения в растворе. Целевой продукт был охарактеризован с помощью методов ^{1}H и $_{13}$C ЯМР и ИК спектроскопии. Энергоемкие свойства полимера показали, что его перспективно использовать, как энергоемкий компонент ВВ вместо лабильных связующих.

Список литературы

1. А. А. Кузнецов и др., *Структура и динамика молекулярных систем*, **2017**, 13–19.

2. G. V. Malkov, A. V. Shastin, Y. I. Estrin, E. R. Badamshina, Y. M. Mikhailov, *Propellants*, *Explos.*, *Pyrotech.*, **2008**, *33*, 431.

3. Y. Zhou, W. Huang, J. Liu, X. Zhu, D. Yan, *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 4567.

4. V. A. Ostrovskii, E. A. Popova, R. E. Trifonov, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **2017**, *123*, 1.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО C–S КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

Д. А. Пиргач[1], В. Д. Паршин[1], Т. А. Климова[1], О. М. Мулина[2], А. О. Терентьев[1,2]

[1] *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*
[2] *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН*
E-mail: dimapirgach@yandex.ru

В результате работы был предложен новый вариант окислительного сульфонилирования 1,3-дикарбонильных соединений сульфинатами натрия. Отличительной особенностью данной реакции является возможность получать сульфонилмонокарбонильные- или β-сульфонилдикарбонильные соединения, применяя один и тот же окислитель и S-реагент в различных реакционных условиях. В оптимальных условиях был проведен синтез широкого структурного ряда сульфонилмонокарбонильных- и β-сульфонилдикарбонильных соединений с выходом от умеренных до высоких.

Ключевые слова: окисление; сульфонилирование; кетосульфоны; кетоэфиры; дикетоны; сульфинаты.

Сульфоны применяются в различных сферах человеческой деятельности. В текстильной и бумажной промышленности их используют в качестве красителя для окраски целлюлозных волокон, в медицинской химии они применяются, например, как антилепрозные [1], противоопухолевые [2] и антибактериальные препараты [3], в органическом синтезе многие сульфоны представляют собой важные интермедиаты и структурные фрагменты [4]. Таким образом, эффективное образование связи C–S на сегодняшний день является важной задачей для химической промышленности и лабораторных исследований.

Одним из наиболее перспективных из современных подходов в органическом синтезе является кросс-сочетние. В настоящее время термин "кросс-сочетание" объединяет в себе большую группу реакций, в результате протекания которых две органические молекулы сочетаются между собой, образуя продукт их сочетания – более сложную структуру. По причине большого разнообразия способов сочетания, эти реакции нашли широкое применение в различных областях, таких как фармацевтическая, агрохимическая и пищевая промышленность.

Однако с развитием современных синтетических методов большее внимание стало уделяться требованиям зеленой химии и экономической эффективности, которым традиционные методы кросс-сочетания не могли полностью соответствовать. Это связано с низкой атомной эффективностью, а также образованием значительных количеств неприменимых побочных продуктов. Альтернативой традиционным методам стали реакции окислительного кросс-сочетания, лишенные этих недостатков. Их отличительной особенностью является то, что активная частица, участвующая в реакции, генерируется *in situ* под действием окислителя. В последнее десятилетие этим методам уделяется значительное внимание, поскольку для них характерна высокая атомная эффективность, а также отсутствие необходимости предварительной функционализации исходных соединений, что является необходимым в традиционных подходах к реакциям кросс-сочетания. Кроме того, во многих случаях реакции окислительного сочетания являются экологически безопасными и соответствуют требованиям зеленой химии [5].

Уникальность используемых в настоящем методе сульфонил радикалов обусловлена легкостью генерации сульфонил радикалов, их необычными химическими свойствами и высокой селективностью процессов с их участием. Для проведения таких превращений применяются окислители различной природы, такие как соли металлов переменной валентности, окислительно-восстановительные системы на основе I_2/TBHP, TBAI/TBHP.

В настоящей работе обнаружен процесс окислительного C-S кросс-сочетания под действием солей металлов переменной валентности (схема 1). В качестве C-реагентов были использованы стиролы, а также различные дикарбонильные соединения: кетоэфиры и дикетоны.

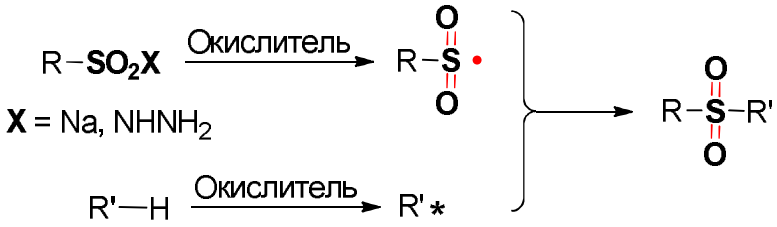


Схема 1

Основными параметрами оптимизации являлись: природа соли металла переменной валентности, мольная доля окислителя, характер растворителя, а также температура. В оптимальных условиях был получен широкий структурный ряд продуктов окислительного C-S кросс-сочетания с выходами от 34 до 94%.

Несомненным достоинством данного типа реакций является применимость к большому числу типов исходных соединений, например, к замещенным и незамещенным ацетоуксусным эфирам, бензоилэтилацетатам, бензоилацетонам, а также ацетилацетону. Данный метод открывает большие возможности синтеза различных гидрокси-, монокарбонил- и β-дикарбонилсульфонов, которые находят широкое применение как в органическом синтезе [6], так и в медицинской химии [7]. Мягкие условия и высокая селективность протекающих реакций позволят использовать обнаруженные процессы в качестве принципиально новых окислительных методов образования связей углерод-сера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00693).

Список литературы

1. Y. Zhu, M. Stiller, *J. Am. Acad. Dermatol.*, **2001**, *45*, 420.

2. E. Dole, M. Holdsworth, *Ann. Pharmacother.*, **1997**, *31*, 65.

3. D. Edwards, *J. Antimicrob. Chemother.*, **1993**, *31*, 9.

4. M. Julia, J. Paris, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, *14* , 4833.

5. C. Li, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 335.

6. S. Sengupta, D. Sen Sarma, S. Mondal, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1998**, *9*, 2311.

7. W. Wolf, *J. Mol. Struct.*, **1999**, *474*, 113.

ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИАЛКИЛФОСФИТОВ С КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ 6 ГРУППЫ. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ, ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ

А. В. Плотникова, А. И. Курамшин, Е. В. Колпакова, В. И. Галкин

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А. М. Бутлерова
E-mail: anezka_93@mail.ru

Обнаружено, что взаимодействие диалкилфосфита с гексакарбонильными комплексами металлов группы хрома приводит к образованию σ^4,λ^4-(диалкилфосфит)пентакарбонилметаллов(0), содержащих в координационной сфере гидрокси-таутомерную форму диалкилфосфита. Значительная кислотность ОН-группы фосфита приводит к тому, что σ^4,λ^4-(диалкилфосфит)пентакарбонилметаллы(0) являются интермедиатами электрофильной версии реакции Пудовика.

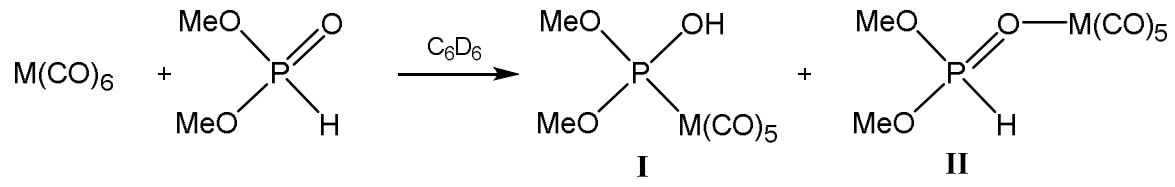
Ключевые слова: гексакарбонильные комплексы металлов группы хрома; гидрофосфорильные соединения; фосфометаллоорганические соединения; каталитическое гидрофосфорилирование; фосфонаты.

В последнее время металлоорганические соединения все чаще используется для синтеза элементоорганических соединений, в частности – фосфорорганических. Одним из вариантов является применение гомогенного металлокомплексного катализа для образования связей P–C в реакциях гидрофосфорилирования непредельных соединений, инертных к гидрофосфорильным соединениям в классических условиях реакции Пудовика. Следует отметить, что каталитические процессы присоединения к кратным связям отвечают таким принципам зеленой химии, как атомная экономия.

В последние два десятилетия появилось значительное количество работ, посвященных образованию связи P–C с помощью кросс-сочетания алкенов или алкинов и гидрофосфорильных соединений $R_2P(O)H$ [1], ключевой стадией этой реакции является окислительное внедрение металла в связь P–H [2] и образование каталитически активного производного $R_2P(O)ML_x$. Тем не менее, можно отметить, что использование металлокомплекса для стабилизации гидрокси-формы гидрофосфорильного соединения и участия последней в электрофильном варианте реакции Пудовика [3] недооценивалось.

В настоящей работе мы более детально описываем синтез, спектральные характеристики и реакционную способность фосфаметаллоорганических соединений – продуктов стабилизации гидрокси-таутомерной формы диметилфосфита атомом переходного металла группы хрома – σ^4,λ^4-(диметилфосфит)пентакарбонилметаллов(0), зафиксированных нами с помощью ^{31}P ЯМР спектроскопии в разбавленных растворах, содержащих гексакарбонилметаллы(0) и диалкилфосфиты [4].

Для получения более исчерпывающей информации взаимодействие диметилфосфита и гексакарбонилметалла проводили в реакционной смеси, состоящей из эквимолярных количеств комплекса $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) и диметилфосфита, растворенных в дейтеробензоле-d_6 таким образом, чтобы процентная концентрация диметилфосфита в полученном растворе составляла 3–4% (по массе). Полученную реакционную смесь кипятили в течение 2 часов, после чего изучали ее с помощью ^{1}H, ^{13}C и ^{31}P ЯМР и ИК спектроскопии [5].



M = Cr (a), Mo (b), W (c)

Изучение полученных реакционных смесей с помощью ^{13}C ЯМР спектроскопии показывает, что в условиях эксперимента происходит замещение только одного карбонильного лиганда CO из состава $M(CO)_6$ на диметилфосфит. Такое заключение можно сделать, наблюдая в спектрах ^{13}C ЯМР полученных реакционных смесей уширенные сигналы, согласующиеся с описанными в литературе результатами спектрального исследования комплексов состава $LM(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) [6].

Результаты исследования полученной реакционной смеси методом ^{31}P ЯМР показывают, что продуктами взаимодействия гексакарбонилметаллов с диметилфосфитом являются металлоорганические соединения двух типов – σ^4,λ^4-(диметилфосфит)пентакарбонилметалл (**I**), в котором координация диметилфосфита с металлоцентром реализуется за счет неподелённой электронной пары атома фосфора, и σ^4,λ^5-(диметилфосфит)пентакарбонилметалл (**II**), в котором диметилфосфит связывается с металлом группы хрома через атом кислорода фосфорильной группы. На это указывает наличие в спектре ^{31}P ЯМР реакционных смесей двух сигналов – слабопольного (для соединения **I**) и сильнопольного (для соединения **II**).

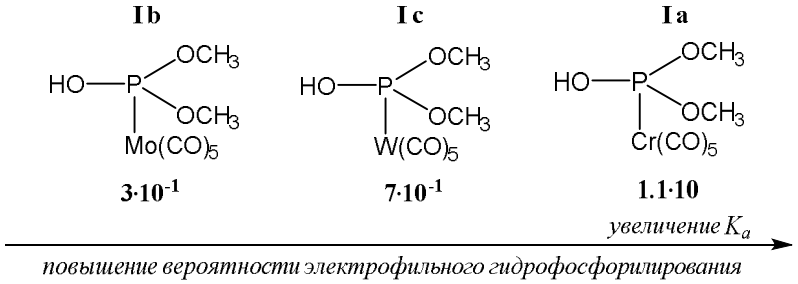
В соответствии с интегральной интенсивностью сигналов в спектре ^{31}P ЯМР преимущественно происходит образование продукта стабилизации гидрокси-таутомерной формы диметилфосфита: соотношение сигналов хром-, молибден- и вольфрамсодержащих соединений I и II составляет 3:2, 3:1 и 6:1 соответственно, что может быть связано с увеличением эффективного отрицательного заряда на атоме металла в ряду Cr–Mo–W и, как следствие, меньшей благоприятности координации металла с отрицательно заряженным атомом кислорода фосфорильной группы.

В спектрах ПМР полученных реакционных смесей нами также зарегистрированы сигналы, соотношение интегральной интенсивности которых соответствует соотношению интенсивности слабо- и сильнопольных сигналов в фосфорных спектрах. Величина химического сдвига дуплетных сигналов со значениями КССВ 688–696 Гц (соответствует $^1J_{HP}$) практически не зависит от металла и лежит в пределах 6.6–6.9 м.д. Характер расщепления этих сигналов наряду с близостью их химических сдвигов химическому сдвигу протона P–H диметилфосфита (6.77 м.д.) позволил соотнести их с сигналами протона P–H диметилфосфита в соединениях **II**.

Качественно иная картина наблюдается для ^1H ЯМР сигналов протонов P–OH в составе соединений **I**, положение и форма которых существенно зависит от металла. В общем случае это слабопольные синглетные уширенные сигналы, однако, если для фосфаметаллорганических соединений **II** значение химического сдвига сигнала P–H для разных металлов различается на 0.4 м.д., в продуктах I различие значений химических сдвигов атома водорода группы P–OH достигает 3.0 м.д.

Столь высокое значение химического сдвига может говорить о значительном (в случае **I a** практически полном) дезэкранировании атома водорода группы P–OH, а уширение сигнала – о подвижности этого протона, что, в совокупности, позволяет утверждать о значительной кислотности соединений **I**. Так, значение химического сдвига для соединений **I a** и **I c**

сравнимо со значением химических сдвигов протонов, регистрируемых в водных растворах сильных минеральных кислот. Кислотность соединений **I a–c**, оцененная на основании значений химических сдвигов этих соединений, коррелирует со значением эффективного положительного заряда атома водорода P-OH в этих же соединениях, рассчитанного с помощью квантовохимического моделирования методом функционала плотности (B3LYP/LANL2DZ).



Таким образом, экспериментальное и теоретическое исследование σ^4,λ^4-(диметилфосфит)пентакарбонилметаллов позволяет говорить о значительном электрофильном характере этих соединений и, следовательно, возможности их применения в качестве интермедиатов электрофильного варианта реакции Пудовика.

То обстоятельство, что, в соответствии с полученными нами результатами, комплексы **I** достаточно легко получаются *in situ*, позволяло надеяться на возможность проведения реакции присоединения диметилфосфита к кратным связям олефинов, неактивных в классических условиях реакции Пудовика, катализируемой гексакарбонильными комплексами металлов группы хрома. Экспериментально и теоретически полученный нами ряд кислотности соединений **I a–c** позволял надеяться на то, что $Cr(CO)_6$ будет наилучшим катализатором такой реакции.

Список литературы

1. Q. Xu, Y.-B. Zhou, Ch.-Q. Zhao, Sh.-F. Yin, L.-B. Han, *Mini Rev. Med. Chem.*, **2013**, *6*, 824.

2. T. Chen, C.-Q. Zhao, L.-B. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 3139.

3. И. В. Коновалова, Л. М. Бурнаева, *Реакция Пудовика*, Казань: Изд-во Казанского университета, **1991**, 147 с.

4. A. V. Plotnikova, A. I. Kuramshin, V. I. Galkin, *Phosphorus*, *Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **2016**, *191*, 1568.

5. А. В. Плотникова, А. И. Курамшин, Е. В. Колпакова, В. И. Галкин, *Журн. общ. химии*, **2018**, *88*, 1538.

6. G. M. Bodner, M. P. May, L. E. Mckinney, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 1951.

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-(НОРБОРНАНИЛ)-2-НОРБОРНЕНА

С. В. Шорунов[1], Е. С. Пискунова[1,2], М. В. Бермешев[1,2], Д. А. Алентьев[1]

[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН*

[2] *Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева*

E-mail: kate.piscunova@gmail.com

Исследована возможность гидрирования эндоциклической двойной связи 5-винил-2-норборнена до 2-винилнорборнана гидразин-гидратом в присутствии окислителя и катализатора разложения гидразин-гидрата с селективностью до 95% при конверсии выше 99%. Подобраны оптимальные условия для проведения реакции Дильса-Альдера между 2-винилнорборнаном и дициклопентадиеном. Проведено классическое гидрирование норборнанил-норборнена до 2,2'-биснорборнана с высоким выходом.

Ключевые слова: 5-винил-2-норборнен; селективное гидрирование; гидразин-гидрат; реакция Дильса-Альдера; 2,2`-биснорборнан.

Цель: синтез и полимеризация (аддитивная и метатезисная) 5-(норборнанил)-2-норборнена (схема 1):

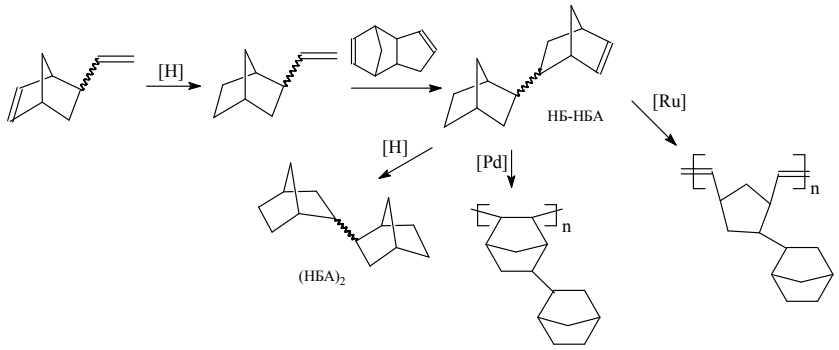


Схема 1

Норборнен и его производные широко используются в народном хозяйстве для изготовления синтетического каучука, эпоксидных смол, лекарственных препаратов, душистых веществ, синтеза олигомеров, полимеров [1], а также в качестве высокоплотных компонентов ракетных и моторных топлив [2–3]. С синтетической точки зрения особенно привлекательным исходным соединением для получения напряженных каркасных углеводородов норборнанового ряда является 2-винилнорборнан, содержащий, с одной стороны, объемный и напряженный норборнановый фрагмент, с другой стороны наличие легко функционализируемой винильной группы открывает широкий потенциал разнообразных химических превращений таких как, например, полимеризация, олефиновый метатезис, различные реакции циклоприсоединения, фотохимические превращения и др.

1. Проведенный анализ литературы показал, что общим недостатком большинства методов гидрирования 5-винил-2-норборнена до 2-винилнорборнана является использование металлов платиновой группы в качестве катализаторов, а также проведение процесса под давлением водорода, что требует использования специального оборудования, при этом выход целевого 2-винилнорборнана и селективность процессов были недостаточно высокими. В данной работе нами предложен простой подход для селективного гидрирования 5-винил-2-норборнена до 2-винилнорборнана, который основан на использовании гидразин-гидрата в качестве восстановителя, при этом процесс может катализироваться переходными металлами или их солями (опробованы Pd/C и соли меди), способствующих окислительному

разложению гидразина до диимида в присутствии окислителя (кислорода, кислорода воздуха, перекиси водорода и др.) [4].

2. Конденсация 2-винилнорборнана с побочным продуктом пиролиза нефти дициклопентадиеном приводила к получению 5-(норборнанил)-2-норборнена с выходом 55%. Анализ методом хромато-масс спектрометрии позволил установить, что продуктом реакции являются три изомера 5-(норборнанил)-2-норборнена, образующиеся в соотношении 33/47/20 (схема 2). Эти соединения имеют близкие времена удерживания и практически одинаковые масс-спектры. Мы предполагаем, что полученные изомеры являются смесью *экзо/эндо, эндо/экзо* и *эндо/эндо* изомеров, при этом *экзо/экзо* изомер, как наиболее напряженный, в процессе реакции не образуется.

Схема 2

3. При гидрировании полученной смеси изомеров 5-(норборнанил)-2-норборнена водородом в присутствии Pd на активированном угле при комнатной температуре и без растворителя образуется смесь уже двух изомеров 2,2`-биснорборнана в соотношении 69/31 (выход 92%) (схема 3). Данный напряженный каркасный углеводород можно рассматривать как компонент высокоэнергоёмких топлив.

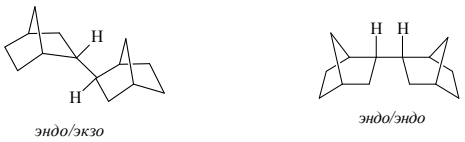


Схема 3

4. Еще одной задачей настоящей работы являлось исследование аддитивной и метатезисной полимеризации 5-(норборнанил)-2-норборнена. Наличие в данном мономере объёмного норборнанильного заместителя может придать получаемым полимерам привлекательные газотранспортные свойства (например, как в случае объёмных триметилсилильных групп, может наблюдаться существенный рост газопроницаемости). \

В докладе планируется представить данные по синтезу и свойствам полученных полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI60417X0181, соглашение №14.604.21.0181 от 26.09.2017).

Список литературы

1. K. J. Ivin, J. C. Mol, in: *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, *Acad. Press*, **1997**, 224.

2. P. Eychenne, E. Perez, I. Rico, M. Bon, A. Lattes, A. Moisand, *Colloid Polym. Sci.*, **1993**, *271*, 1049.

3. У. М.Джемилев, Б. И. Кутепов, Н. Г. Григорьева и др., Патент РФ 2012136669A, **2012**.

4. С. В. Шорунов, Е. С. Пискунова, В. А. Петров, В. И. Быков, М. В. Бермешев, *Нефтехимия*, **2018**, *58*, 655.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ(IV)

А. С. Попова[1], Д. А. де Векки[2], Е. В. Доброхотова[1], Е. К. Култышкина[1], Т. А. Терёшина[1]

[1] *Российский университет дружбы народов, кафедра неорганической химии*

[2] *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), кафедра химической технологии полимеров*

E-mail: a.popova1701@gmail.com

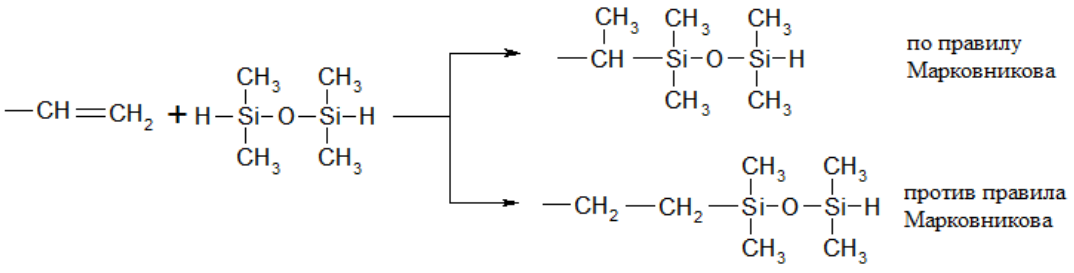
Изучено взаимодействие ацетофенона, 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, аллилглицидилового эфира и α-метилстирола с 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии диметилсульфоксидных комплексов осмия(IV) общей формулы $[H(dmso)_2]_{2-n}[Os(dmso)_nX_{6-n}]$ (n=0, 1; X=Cl, Br). Реакционная способность субстратов при гидросилилировании убывает в ряду: Ph-CO-Me > $(ViMe_2Si)_2O$ > AllOGlyc. Каталитическая активность диметилсульфоксидных комплексов осмия зависит от природы анионного лиганда, способа координации и местоположения диметилсульфоксида в комплексе.

Ключевые слова: гидросилилирование; комплексы осмия; силоксаны; ацетофенон; аллилглицидиловый эфир.

Каталитическое гидросилилирование широко используется для получения разнообразных кремнийорганических соединений. В качестве катализаторов традиционно применяют платиновые металлы, однако в последнее время существенно возрос интерес к каталитическим свойствам неблагородных металлов [1]. Комплексам осмия при гидросилилировании уделяют недостаточное влияние ввиду их склонности направлять процесс в сторону образования побочных продуктов [2].

Целью настоящей работы является установление закономерностей каталитического гидросилилирования 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, аллилглицидилового эфира, ацетофенона и α-метилстирола 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии диметилсульфоксидных комплексов осмия(IV) с различным строением внутренней и внешней координационных сфер: $[H(dmso)_2]_2[OsCl_6]$, $[H(dmso)_2][Os(dmso)Cl_5]$, $[H(dmso)_2]_2[OsBr_6]$ и $[H(dmso)_2][Os(dmso)Br_5]$.

Гидросилилирование связи C=C 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии диметилсульфоксидных комплексов осмия характеризуется в основном антимарковниковским типом присоединения [3, 4]; оптимальная температура – 120 °C при $C_к$ $=10^{-3}$ моль/л.



Основным побочным процессом при гидросилилировании связи C=C является диспропорционирование гидросилоксана.

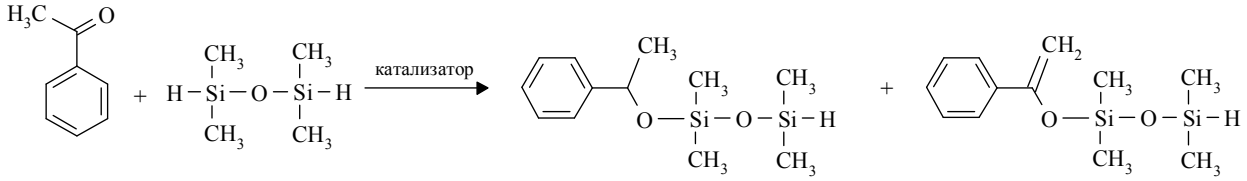
В результате гидросилилирования дивинилсилоксана образуются моноаддукты с реакционноспособными группами, которые вступают в дальнейшее присоединение, сохраняя

закономерности первичного процесса. Выход продуктов как моно- так и двойного присоединения максимален для $[H(dmso)_2][Os(dmso)Cl_5]$ и убывает в ряду комплексов: $[H(dmso)_2][Os(dmso)Cl_5]$ > $[H(dmso)_2][Os(dmso)Br_5]$ > $[H(dmso)_2]_2[OsCl_6]$ > $[H(dmso)_2]_2[OsBr_6]$.

Гидросилилирование аллилглицидилового эфира характеризуется образованием продуктов только моноприсоединения, при этом помимо диспропорционирования гидросилоксана наблюдается изомеризация аллилглицидилового эфира в пропенилглицидиловый (до 40 %) и в результате побочные процессы преобладают над основным. Максимальная скорость реакции наблюдается в присутствии $[H(dmso)_2][Os(dmso)Br_5]$; активность катализаторов убывает в ряду: $[H(dmso)_2][Os(dmso)Br_5]$ > $[H(dmso)_2]_2[OsBr_6]$ > $[H(dmso)_2][Os(dmso)Cl_5]$ > $[H(dmso)_2]_2[OsCl_6]$.

Гидросилилирование α-метилстирола 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии диметилсульфоксидных комплексов осмия при 120 °С не протекает, а происходит его восстановление до кумола, наибольший выход которого наблюдается при использовании $[H(dmso)_2][Os(dmso)Br_5]$.

Гидросилилирование ацетофенона 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном протекает активнее и в более мягких условиях (80 °С), чем гидросилилирование связи С=С. Продуктами реакции являются соответствующие силиловые эфиры енола и спирта.



Селективность присоединения гидросилоксана составляет (98-100 %, превалирует спирт). Активность катализаторов при гидросилилировании убывает в ряду: $[H(dmso)_2]_2[OsBr_6]$ > $[H(dmso)_2][Os(dmso)Br_5]$ > $[H(dmso)_2][Os(dmso)Cl_5]$ > $[H(dmso)_2]_2[OsCl_6]$. Данный ряд сохраняется для селективности реакции.

Таким образом, реакционная способность ацетофенона при гидросилилировании выше, чем дивинилсилоксана и аллилглицидилового эфира, в случае α-метилстирола происходит его восстановление до кумола. Наличие броманиона положительно сказывается на активности катализаторов, однако существенное влияние на селективность реакции и выход целевого продукта оказывает природа субстрата. В любом случае диметилсульфоксидные комплексы осмия можно рекомендовать для гидросилилирования связи С=О.

Список литературы

1. R. J. Hofmann, M. Vlatkovic, F. Wiesbrock, *Polymers,* **2017**, *9,* 534.

2. Л. И. Копылова, Э. Лукевиц, М. Г. Воронков, *Журн. общ. химии*, **1984**, *54, 1*, 115.

3. Д. А. де Векки, Н. К. Скворцов, *Изв. СПбГТИ(ТУ)*, **2009**, *6(32)*, 13.

4. Д. А. де Векки, М. А. Ильина, Н. К. Скворцов, *Изв. СПбГТИ(ТУ)*, **2016**, *32*, 54.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛКИЛЬНЫХ И АМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИТТРИЯ И КАЛЬЦИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ТРИДЕНТАТНЫМ АМИДИНАТНЫМ ЛИГАНДОМ С ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ДОНОРНОЙ ГРУППОЙ

Н. Ю. Радькова[1], А. А. Трифонов[1,2]

[1] *Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН*
[2] *Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*
E-mail: udilova.n@mail.ru

*Реакции элиминирования алкана и амина были использованы как синтетический метод для получения диалкильного комплекса иттрия о-$MeOC_6H_4NC(t\text{-}Bu)N(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)Y(CH_2C_6H_4NMe_2)_2$ (**2**) и амидных производных кальция о-$MeOC_6H_4NC(t\text{-}Bu)N(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)CaN(SiMe_3)_2$ (**3**) и иттрия $[o\text{-}MeOC_6H_4NC(t\text{-}Bu)N(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)]_2YN(SiMe_3)_2$ (**4**), стабилизированных тридентатным амидинатным лигандом содержащим в боковой цепи дополнительную донорную группу о-$MeOC_6H_4NC(t\text{-}Bu)NH(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)$ (**1**). Комплексы **2**–**4** проявляют каталитическую активность в полимеризации олефинов, диенов и rac-лактида.*

Ключевые слова: амидинатный лиганд; комплексы; синтез; строение; полимеризация.

Амидинатные лиганды $[RC(NR')_2]^-$ принадлежат к моноанионным четырехэлектронным лигандам, в которых отрицательный заряд делокализован по фрагменту NCN, и на протяжении последних трех декад привлекают внимание благодаря многообразию своих координационных свойств [1–3]. Высоко реакционноспособные алкильные и амидные комплексы редкоземельных элементов продемонстрировали способность катализировать ряд превращений ненасыщенных субстратов, таких как полимеризация олефинов [4, 5] и диенов [6], гидроборирование [7], гидросилилирование [8] и гидроаминирование [9] олефинов.

Ранее в нашей лаборатории были получены бис(алкильные) комплексы иттрия и лютеция $[2\text{-}MeOC_6H_4NC(tBu)N(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)]Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)$, которые являются эффективными катализаторами полимеризации изопрена [10]. С целью изучения влияния природы алкильных групп на каталитическую активность металлокомплекса, нами был проведен синтез нового алкильного комплекса иттрия *о*-$MeOC_6H_4NC(t\text{-}Bu)N(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)Y(CH_2C_6H_4NMe_2)_2$ (**2**), содержащего N,N-диметиламинобензильные группы. Синтез комплекса **2** проводили по реакции **1** с одним эквивалентом $Y(CH_2C_6H_4\text{-}o\text{-}NMe_2)_3$ в толуоле при комнатной температуре (схема 1).

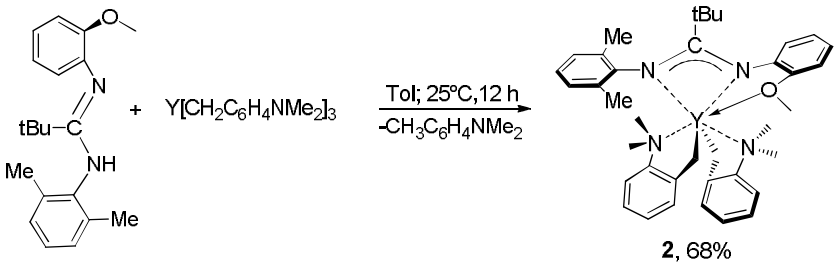


Схема 1

После удаления летучих продуктов реакции в вакууме и последующей перекристаллизации твердого остатка из смеси Tol/Hex бис(алкильный) комплекс иттрия **2** был получен с выходом 68%. Было установлено, что трехкомпонентная каталитическая

система **2** /$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$/ $AlBu^i_3$ (мольное соотношение 1:1:10) катализирует полимеризацию изопрена.

Амидные комплексы кальция *o*-$MeOC_6H_4NC(t\text{-}Bu)N(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)CaN(SiMe_3)_2$ (**3**) и иттрия [*o*-$MeOC_6H_4NC(t\text{-}Bu)N(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)]_2YN(SiMe_3)_2$ (**4**), содержащие амидинатный лиганд [*o*-$MeOC_6H_4NC(t\text{-}Bu)N(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)]^-$, были синтезированы по реакции **1** с $Ca[N(SiMe_3)_2]_2THF_2$ и $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ в толуоле при комнатной температуре (схема 2).

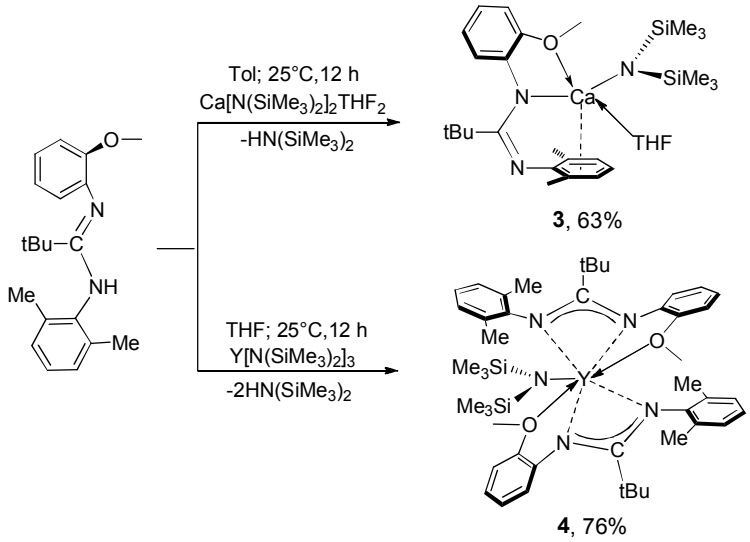


Схема 2

Бесцветные кристаллы комплексов **3** и **4**, подходящие для РСА, были получены при медленном охлаждении концентрированных растворов соединений в смеси Tol/Hex до –20 °C. Полученные амидные производные **3** и **4** проявляют каталитическую активность в полимеризации рац-лактида и ε-капролактона, образующиеся полимеры характеризуются узким молекулярно-массовым распределением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17_03_00253).

Список литературы

1. F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *137*, 403.

2. F. T. Edelmann, *Adv. Organomet. Chem.*, **2008**, *57*, 183.

3. F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 2253.

4. S. Bambirra, D. Van Leusen, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Chem. Commun.*, **2003**, 522.

5. S. Bambirra, M. W. Bouwkamp, A. Meetsma, J. H. Hessen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 9182.

6. L. Zhang, M. Nishiura, M. Yuki, Y. Luo, Z. Hou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, *47*, 2642.

7. E. A. Bijpost, R. Duchateau, J. H. Teuben, *J. Mol. Catal.*, **1995**, *95*, 121.

8. S. Ge, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics*, **2008**, *27*, 3131.

9. S. Bambirra, H. Tsurugi, D. van Leusen, B. Hessen, *Dalton Trans.*, **2006**, 1157.

10. V. Yu. Rad'kov, G. G. Skvortsov, D. M. Lyubov, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. S. Shavyrin, D. Cui, A. A. Trifonov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 2289.

ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ НЕПОЛНЫХ НИТРАТОВ ЦИКЛОДЕКСТРИНА И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ

М. Д. Родин

МГУ им. М. В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии
Институт проблем химической физики РАН
E-mail: maxrodin2011@gmail.com

Синтезированы полиуретановые гидрогели на основе неполных нитратов β-циклодекстрина (НЦД) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) с различной молекулярной массой, и исследована зависимость их термических, физико-механических свойств и способности к набуханию от длины цепи ПЭГ и соотношения ПЭГ/НЦД. Показано, что уменьшение густоты сшивки повышает степень кристалличности образцов и понижает температуру стеклования, а также резко увеличивает индекс набухания. Физико-механические характеристики зависят только от длины цепи ПЭГ.

Ключевые слова: циклодекстрины; гидрогели; температура стеклования; набухание.

В настоящее время остро стоит вопрос разработки агентов доставки лекарственных средств, которые могут обеспечить адресность его действия и пролонгировать эффект. Одними из наиболее распространённых соединений, на основе которых создаются агенты доставки, являются циклодекстрины (ЦД) – циклические олигомеры глюкозы, молекулы которых представляют собой тор с гидрофобной внутренней полостью и гидрофильной наружной поверхностью [1, 2]. Многие лекарственные вещества являются гидрофобными и образуют комплексы включения с ЦД по типу «гость-хозяин». В литературе не имеется сведений о создании гидрогелей на основе неполных нитратов циклодекстрина (НЦД), хотя органические нитраты способны проявлять кардиологическую активность [3]. Кроме того, нитраты ЦД являются гидрофобными, что позволяет проводить синтез гидрогелей по реакции уретанообразования в неводных средах и избежать протекания побочной реакции мочевинообразования. Полиэтиленгликоль (ПЭГ) также широко применяется при создании биосовместимых соединений и агентов доставки лекарственных средств [4]. Таким образом, целью настоящей работы было создание полиуретанов на основе НЦД и ПЭГ, потенциально пригодных для адресной доставки лекарств, и исследование их свойств.

Синтез проводили в две стадии: 1) получение макродиизоцианата по реакции ПЭГ с гексаметилендиизоцианатом (ГМДИ) и 2) его сшивка с помощью НЦД. Обе стадии проводились в ТГФ при 55°C. Были проведены две серии опытов: в первой серии опытов изменялось соотношение ПЭГ/НЦД от 0,5 до 6,5 (образцы ПУ-М-ОН), во второй серии соотношение сохранялось постоянным (ПЭГ/НЦД = 1 или ПЭГ/НЦД = 4) и изменялась молекулярная масса (ММ) ПЭГ от 0,4 до 20 кДа (образцы ПУ-М-1 и ПУ-М-4). Для сравнения синтезировали полиуретаны, не содержащие НЦД (образцы ПУ-М).

С помощью ДСК было выявлено влияние соотношение ПЭГ/НЦД и длины цепи ПЭГ на температуру стеклования (T_c) (рис. 1, а) и степень кристалличности (X_c) (рис. 1, б). Температура стеклования резко падает при возрастании ММ ПЭГ до 2 кДа, а далее практически не меняется, при этом для ПЭГ одной ММ T_c тем выше, чем выше густота сетки. Степень кристалличности рассчитывалась по энтальпии плавления кристаллической фазы, которая появляется у ПУ с ММ ПЭГ > 1 кДа. Для X_c прослеживается аналогичная

тенденция: X_c растёт с увеличением ММ ПЭГ, но для одной и той же ММ X_c тем ниже, чем выше степень сшивки.

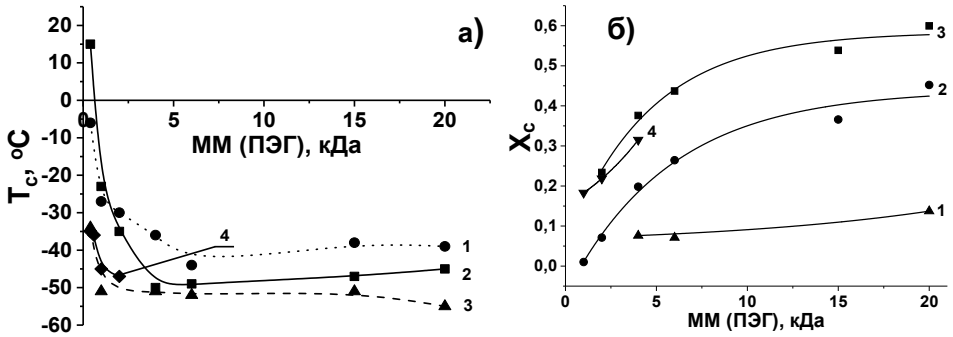


Рис. 1. а) Зависимость T_c от длины цепи ПЭГ; б) зависимость степени кристалличности от длины цепи ПЭГ. 1 – серия ПУ-М-1; 2 – серия ПУ-М-ОН; 3 – серия ПУ-М; 4 – серия ПУ-М-4.

Исследование физико-механических свойств позволило определить, что на основные характеристики оказывает влияние только длина цепи ПЭГ, а к соотношению ПЭГ/НЦД они практически нечувствительны. Модуль Юнга увеличивается на 2 порядка, предел прочности – на 1 порядок, удлинение на разрыв – с 100% до 700%.

На способность к набуханию оказывает воздействие только соотношение ПЭГ/НЦД, т.е. густота сшивки: индекс набухания (SR) увеличивается с 1.1 до 11.8 (рис. 2). При фиксированном соотношении ПЭГ/НЦД SR достигает только 3.0. Исследование влияния температуры на набухание показало, что вне зависимости от значения SR разница ΔSR между опытами при 0 °C и 50 °C составляет от 0.4 до 0.7.

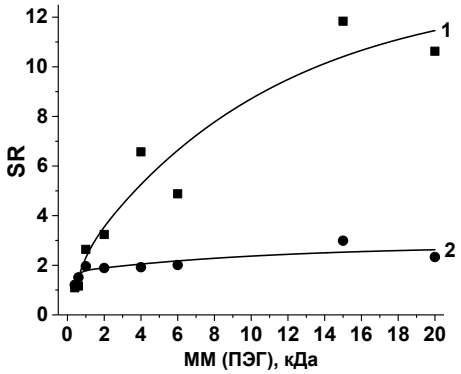


Рис. 2. Зависимость SR от длины цепи ПЭГ. 1 – серия ПУ-М-ОН; 2 – серия ПУ-М-1.

Таким образом, были получены и охарактеризованы полиуретановые гидрогели, содержащие в своём составе ПЭГ и НЦД. Свойства гидрогелей: эластичность и способность к набуханию – находятся в соответствии с литературными данными для соединений, которые планируется использовать как агенты адресной доставки лекарственных средств.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-01041 офи-м).

Список литературы

1. S. Tan, K. Ladewig, Q. Fu, A. Blencowe, *Macromol. Rapid Commun.*, **2014**, *35*, 1166.

2. G. Liu, Q. Yuan, G. Hollett, W. Zhao, Y. Kang, J. Wu, *Polym. Chem.*, **2018**, *9*, 3436.

3. P. S. Y. Wong, J. M. Fukuto, *Drug Metab. Dispos.*, **1999**, *27*, 502.

4. E. Mauri, F. Cappella, M. Masi, F. Rossi, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, **2018**, *46*, 87.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА НА ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИ(2-ИЗОПРОПИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ) РАЗЛИЧНОЙ АРХИТЕКТУРЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

С. В. Родченко[1], А. И. Амирова[1], С. А. Миленин[2], М. П. Курлыкин[1], А. В. Теньковцев[1], А. П. Филиппов[1]

[1] *Институт высокомолекулярных соединений РАН*
[2] *Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН*
E-mail: srfm.rodchenko@gmail.com

В работе были изучены звездообразные поли(2-зопропил-2-оксазолины) с гидрофильными лучами и гидрофобными карбосилановыми ядрами. Была получена концентрационная зависимость температур фазового расслоения и продемонстрировано влияние архитектуры макромолекул на поведение термочувствительных полизопропилоксазолинов.

Ключевые слова: термочувствительные полимеры; карбосилановые дендримеры; фазовое расслоение; полиалкилоксазолины.

Последние десятилетия пристальное внимание исследователей привлекают термочувствительные полимеры, что обусловлено широкими возможностями их практического использования. Одними из приоритетных направлений применения таких высокомолекулярных соединений являются медицина и биотехнология. После того, как была продемонстрирована перспективность использования в этих областях термочувствительных полимеров сложной архитектуры, активизировались исследования в области синтеза и установления свойств многолучевых звезд. Однако на сегодняшний день взаимосвязь между структурными и молекулярно-массовыми характеристиками, с одной стороны, и поведением в водных растворах звездообразных систем, с другой, до конца не установлена.

Целью работы являлось установление влияния архитектуры макромолекулы и концентрации раствора на поведение звездообразных и линейных термочувствительных поли(2-изопропил-2-оксазолинов) (ПИПОЗ) в воде. Особенностью таких систем является дифильность макромолекул, обусловленная сочетанием компонентов, принципиально различающихся по химической структуре и гидрофобности. В качестве ядра использовались карбосилановые дендримеры первой и второй генерации. Выбор указанных макроинициаторов определяется возможностями получения звезд, компоненты которых селективно сольватируются водой, что может способствовать самоорганизации и приводить к образованию надмолекулярных структур.

Изучены звездообразный четырех- ($ПИПОЗ_4$) и восьмилучевой ($ПИПОЗ_8$) поли(2-зопропил-2-оксазолины) (рис. 1 (а)), различающиеся числом лучей при их одинаковой длине и мольной доле гидрофобной части. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики образцов были получены ранее методами молекулярной оптики и гидродинамики в хлороформе и нитрометане, в которых отсутствуют ассоциативные явления [1, 2]. Также были изучены линейные ПИПОЗ с метильной концевой группой ($ПИПОЗ_{Me}$) (рис. 1 (б)) и с ундецильной концевой группой ($ПИПОЗ_{Und}$) (рис. 1 (в)), которые представляют собой, соответственно, аналог гидрофильного луча и луча с гидрофобным спейсером, соединяющим луч и ядро.

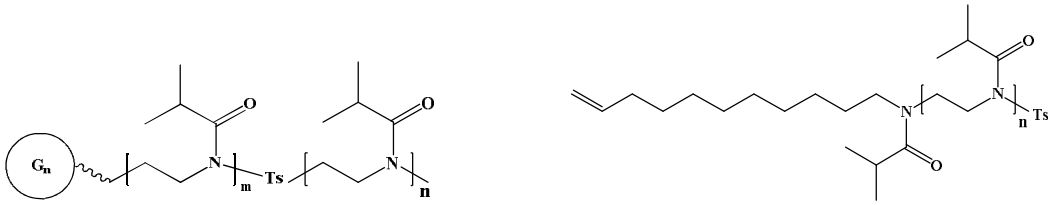


Рис. 1. Структурные формулы звездообразных ПИПОЗ (а) и линейных образцов: $ПИПОЗ_{Me}$ (б) и $ПИПОЗ_{Und}$ (в).

Поведение термочувствительных звездообразных и линейных ПИПОЗ в водных растворах исследовано методами динамического и статического светорассеяния, а также турбидиметрии в интервале температур от 15 до 65 °С. Все исследованные образцы были изучены в стократном интервале концентраций.

Показано, что по поведению в водных растворах звездообразные ПИПОЗ сильно отличаются от линейных аналогов. В растворах звездообразных образцов зафиксировано образование унимолекулярных мицелл, ядром которых является карбосилановый дендример, а оболочкой – полиоксазолиновые лучи. Кроме того, гидрофобные взаимодействия между ядрами приводят к образованию мицеллоподобных и рыхлых агрегатов. Как и в случае для других термочувствительных полимеров, фазовое расслоение при нагревании растворов сопровождается агрегацией макромолекул, однако в случае $ПИПОЗ_4$ и $ПИПОЗ_8$ этому процессу предшествовала компактизация макромолекул и надмолекулярных образований, чего не наблюдалось для других звездообразных ПИПОЗ [3].

Для всех исследованных образцов температуры фазового расслоения увеличиваются с разбавлением. Однако если при больших концентрациях температуры фазового расслоения для $ПИПОЗ_4$ выше, чем для $ПИПОЗ_8$, в силу лучшего экранирования компактного гидрофобного ядра, то в области сильного разбавления температуры фазового расслоения для обеих систем почти совпадают. Как и следовало ожидать, температуры фазового расслоения для звездообразных образцов находятся ниже, чем для гидрофильного луча $ПИПОЗ_{Me}$, однако превышают таковые для $ПИПОЗ_{Und}$. Это может быть связано с формированием мицелл в растворах $ПИПОЗ_{Und}$ и недостаточным экранированием их ядра полиоксазолиновой цепью.

Данные, полученные в ходе выполнения работы, имеют фундаментальную и практическую значимость. Установлена корреляция «структура–свойства» для звездообразных ПИПОЗ, которая позволила выявить зависимость процессов самоорганизации и фазового расслоения от деталей архитектуры макромолекулы. Это, в свою очередь, дает возможность вносить необходимую корректировку в структуру макромолекул при разработке новых полимерных систем для биомедицинских приложений. Кроме того, дифильность полимерных систем, как правило, приводит к сужению фазовых переходов, делая такие полимеры более перспективными для применения в различных областях.

Список литературы

1. A. Amirova, S. Rodchenko, Z. Makhmudova, G. Cherkaev, S. Milenin, E. Tatarinova, M. Kurlykin, A. Tenkovtsev, A. Filippov, *Macromol. Chem. Phys.*, **2017**, *218*, 1600387.

2. A. Amirova, S. Rodchenko, S. Milenin, E. Tatarinova, M. Kurlykin, A. Tenkovtsev, A. Filippov, *J. Polym. Res.*, **2017**, *24*, 124.

3. A. Amirova, O. Golub, T. Kirila, A. Razina, A. Tenkovtsev, A. Filippov, *Colloid Polym. Sci.*, **2017**, *295*, 117.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ СОМОНОМЕРА НА ТЕРМО- И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА, ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

А. Р. Розанова[1], Е. Б. Тарабукина[2], А. П. Филиппов[2]

[1] *Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, Институт технологии*
[2] *Институт высокомолекулярных соединений РАН*
E-mail: ann-rozanova@mail.ru

Статистические сополимеры N-изопропилакриламида (N-ИПААм) с катионным (4-винилпиридин) и цвиттерионным (D,L-аллилглицин) сомономерами изучены методами молекулярной гидродинамики, светорассеяния и турбидиметрии в водных растворах в широком интервале температур и pH. Молекулярные массы сополимеров получены светорассеянием в органических растворителях. Показано, что уже при комнатной температуре во всех исследованных растворах, помимо индивидуальных макромолекул, присутствуют агрегаты. Состав и размеры рассеивающих частиц в растворе данного сополимера при комнатной температуре определяется кислотностью среды. Показано, что строение ионогенного сомономера влияет на термочувствительный отклик сополимера N-ИПААм и на характер его зависимости от pH.

Ключевые слова: термо- и pH-чувствительные сополимеры; сополимеры N-изопропилакриламида; фазовые переходы; светорассеяние и турбидиметрия.

Полимеры с термо- и pH-чувствительностью перспективны для создания «умных» материалов для различных областей науки и техники. В биомедицинских приложениях их можно использовать для доставки лекарственных веществ [1, 2]. Важнейшей особенностью таких полимеров является нелинейный отклик на небольшиевариации температуры и pH окружающей среды. Вследствие обратимого изменения гидрофильно-гидрофобного баланса в их растворах происходят конформационные перестройки на молекулярном уровне, приводящие к формированию или разрушению надмолекулярных структур и внутримолекулярной самоорганизации. Для контролируемого управления процессами ассоциации таких полимеров с низкомолекулярными соединениями необходимо систематическое изучение их поведения при изменении условий внешней среды.

Среди термочувствительных биосовместимых полимеров особое место занимает поли-N-изопропилакриламид. В водных растворах этого полимера установлена нижняя критическая температура растворения (НКТР) около 32 °C, выше которой макромолекулы теряют растворимость [3, 4]. pH-Чувствительные макромолекулы изменяют размеры вследствие электростатических взаимодействий между ионными группами. Сополимеризация N-изопропилакриламида с ионогенными мономерами позволяет получить полимеры с термо- и pH-чувствительностью. Изменяя строение и заряд ионогенных сомономеров, можно варьировать параметры термочувствительности материалов [2].

С целью изучения влияния сомономера на термочувствительность сополимеров N-ИПААм в настоящей работе исследовано поведение линейных статистических сополимеров N-изопропилакриламида с 4-винилпиридином (поли(НИПААм-4ВП)) и с D,L-аллилглицином (поли(НИПААм-АГ)). Звенья 4-ВП имеют катионный характер, а звенья АГ

содержат одновременно катионную аминогруппу и анионную карбоксильную группу (цвиттерионный мономер) (рис.1).

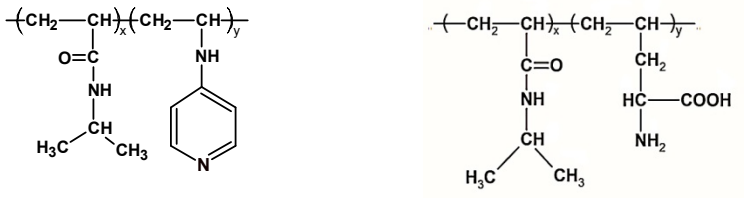


Рис. 1. Химическая структура сополимеров N-ИПААм с 4-винилпиридином (слева) и аллилглицином (справа).

Сополимеры были предоставлены проф. Г. Фундуеану из Института полимерной химии им. Петру Пони Румынской Академии (г. Яссы). Содержание 4ВП в поли(НИПААм-4ВП) составило 12 мол.%. В сополимере поли(НИПААм-АГ) присутствовало 2.3 мол.% АГ. Исследования проводилиметодами статического и динамического светорассеяния и турбидиметрии в широком диапазоне температур (от 15 до 60 °С) и pH (от 1.7 до 12.0) при постоянной концентрации полимера c = 1.5 г/100 см^{3}в водном растворе.

Изучение растворов сополимера поли(НИПААм-4ВП)показало, что уже при комнатной температуре в них присутствуют три типа растворенных объектов: макромолекулы, мицеллоподобные структуры и агрегаты, размеры которых зависят от pH. При нагревании выше температуры T_1 наблюдается резкий рост размеров и количества агрегатов, что приводит к фазовому расслоению раствора. Температуры начала (T_1) и завершения (T_2) фазового расслоенияфиксировали по измерениям температурных зависимостей интенсивности рассеяния света и оптического пропускания. Было показано, что с повышением pH от кислых до щелочных значений T_1 и T_2 растворов поли(НИПААм-4ВП) понижаются. Это обусловлено тем, что в кислой среде звенья 4-ВП ионизованы, что обеспечивает их растворимость. С переходом в щелочную область атомы азота 4-ВП депротонируется и растворимость сополимера понижается. Для сополимера поли(НИПААм-АГ) было обнаружено практическое отсутствие зависимости T_1 (pH). Тем не менее, интервал фазового расслоения $\Delta T = T_2 – T_1$ при высоких pH оказался значительно шире, чем при низких, как это наблюдалось для сополимеров НИПААМ с анионными сомономерами [5, 6].

Результаты работы подтверждают, что различный характер зависимости термочувствительности изучаемых сополимеров от pH позволяет регулировать интервал температур фазового расслоения соответствующим выбором ионогенного сомономера.

Список литературы

1. (a) I. Dimitrova, B. Trzebicka, A. H. E. Muller, A. Dworak, C. B. Tsvetanov, *Polym. Sci.*, **2007**, 32, 1275; (b) E. S. Gil, S. M. Hudson, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, *29*, 1173.

2. M. Heskins, J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1968**, *2*, 1441.

3. J. H. Priest, S. L. Murry, R. J. Nelson, A. S. Hoffman, *ACS Symp.*, **1986**, *350*, 255.

4. E. Tarabukina, E. Seyednov, A. Filippov, M. Constantin, V. Harabagiu, G. Fundueanu, *Macromol. Res.*, **2017**, *25*, 680.

5. A. P. Filippov, E. B. Tarabukina, M. A. Simonova, T. U. Kirila, G. Fundueanu, V. Harabagiu, M. Constantin, I. Popescu, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **2015**, *54*, 1105.

УПРАВЛЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ КРАСИТЕЛЬ-ДНК ПОСРЕДСТВОМ КАПСУЛИРОВАНИЯ В ПОЛОСТЬ МОЛЕКУЛЫ-КОНТЕЙНЕРА

А. Ю. Рулева[1], Е. Ю. Черникова[1], В. Б. Цветков[2], Ю. В. Федоров[1], О. А. Федорова[1]

[1]*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН*
[2]*ФГБУ «НИИ гриппа» Минздрава России*
E-mail: annabell_li@mail.ru

Получен и охарактеризован ряд моно- и бисстириловых красителей пиридинового ряда, содержащих оксо- и азакраун-эфирные фрагменты. Синтезированные стириловые красители демонстрируют способность к связыванию в малой бороздке ДНК, бисстириловые красители агрегируют в ДНК. Капсулирование красителя в полость кукурбитурила приводит к образованию тройного комплекса ДНК-краситель-кукурбитурил и разрушению его агрегатов в бороздке ДНК.

***Ключевые слова*:** стириловые красители; ДНК; залегание в бороздку; кукурбитурил; комплексы гость-хозяин.

Изучение закономерностей взаимодействия органических молекул с нуклеиновыми кислотами, представляет значительный интерес с точки зрения медицинской химии. Подобные исследования помогают понять механизм действия лекарственных препаратов, а также способствуют созданию широкого круга флуоресцентных маркеров для визуализации биологических молекул в методах флуоресцентной микроскопии, гель-электрофореза, цитометрии и др. [1]. Кроме того, ДНК-связывающие агенты обладают высоким потенциалом использования в качестве химиотерапевтических препаратов, которые могут подавить репликацию гена или транскрипцию в опухолевых клетках [2]. Таким образом, разработка молекул, способных связываться с ДНК с высокой селективностью и большой константой ассоциации является одной из самых важных и сложных задач в этой области.

На сегодняшний день стириловые красители являются одними из наиболее чувствительных флуоресцентных меток. Благодаря тому, что при взаимодействии с ДНК флуоресценция данных красителей может разгораться в сотни раз, а также благодаря способности стириловых красителей проникать через клеточную мембрану такие красители успешно применяются для визуализации внутриклеточной ДНК [3]. Таким образом, целью данного исследования является получение новых стириловых красителей, а также изучение их взаимодействия с ДНК.

В ходе исследования были получены и охарактеризованы моно- и бисстириловые красители, содержащие в своей структуре оксо- и азакраун-эфирные фрагменты. Для оценки связывания красителей с ДНК нами были проведены исследования с помощью методов спектрофотометрического, флуориметрического титрований, кругового дихроизма, а так же молекулярного моделирования. Лабораторией физической химии полимеров ИНЭОС РАН были определены параметры связывания красителей и ДНК при использовании метода высокочувствительной сканирующей калориметрии, что позвонило рассчитать константы связывания стириловых красителей с ДНК.

На основании полученных результатов был сделан вывод, что данные красители связываются с малой бороздкой ДНК. Кроме того, было предположено, что при низких концентрациях ДНК бисстириловые красители образуют агрегаты, залегающие в малой бороздке. Увеличение концентрации ДНК приводит к разрушению агрегатов, что

способствует появлению интенсивной флуоресценции бисстирильного красителя в комплексе с ДНК.

Агрегация осложняет общую картину связывания и не позволяет получить точные количественные характеристики взаимодействия лиганд-ДНК. Кроме того, другим побочным эффектом от агрегации является тушение флуоресцентного сигнала лиганда в присутствии ДНК, что критично для соединений, которые предполагалось использовать для визуализации биологических объектов. Одним из вариантов устранения нежелательной агрегации является инкапсулирование, т.е. помещение молекулы лиганда в полость молекулы-контейнера. Одними из наиболее перспективных молекул-контейнеров являются кукурбит[n]урилы (CB[n], органические макроциклические кавитанды, построенные из нескольких ($5 \le n \le 10$) гликольурильных фрагментов, соединенных через метиленовые мостики). Такие молекулы-контейнеры привлекают внимание исследователей с целью разработки средств направленной доставки лекарственных препаратов. Они обеспечивают пролонгированное действие лекарственных средств, улучшают их растворимость, защищают от биодеградации и снижают токсический эффект [4–5]. В рамках работы с помощью методов оптической спектроскопии, кругового дихроизма и молекулярного моделирования были изучены как бинарные комплексы лиганд-кукурбитурил, так и образование тройного комплекса ДНК-краситель-кукурбитурил. Показано, что инкапсуляция приводит к изменению способа связывания лиганд–ДНК: наблюдается разрушения агрегатов красителей в бороздке ДНК.

Таким образом, в данной работе показано, что синтезированные стириловые красители демонстрируют способность к связыванию с ДНК. Процесс координации бисстириловых производных включает при больших избытках красителя его агрегацию в ДНК, а при равных концентрациях – укладывание в малую бороздку ДНК. Установлено, что бисстириловые красители способны к образованию тройных комплексов ДНК-краситель-кукурбитурил (рис. 1). В присутствии кукурбитурила не наблюдается агрегация красителя в ДНК.

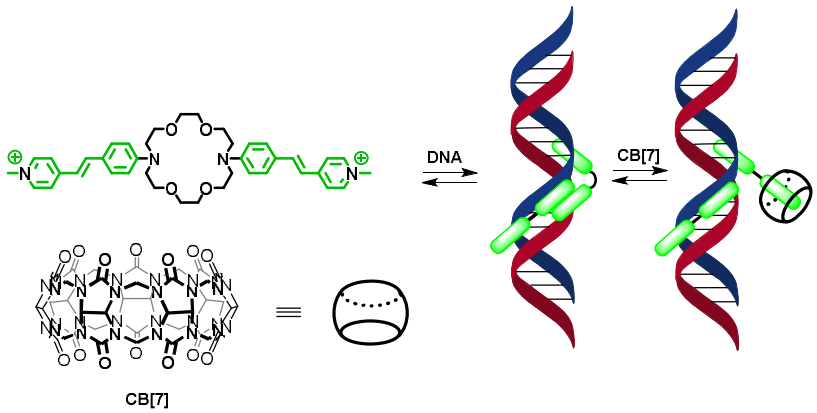


Рис. 1.

Список литературы

1. P. Prento, *Biotech. Histochem.*, **2001**, *76*, 137.

2. L. H. Hurley, *Nat. Rev. Cancer*, **2002**, *2*, 188.

3. V. B. Kovalska, D. V. Kryvorotenko, A. O. Balanda, M. Yu. Losytskyy, V. P. Tokar, S. M. Yarmoluk, *Dyes Pigm.*, **2005**, *67*, 47.

4. E. A. Appel, M. J. Rowland, X. J. Loh, R. M. Heywood, C. Watt, O. A. Scherman, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 9843.

5. N. J. Wheate, *J. Inorg. Biochem.*, **2008**, *102*, 2060.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ИОНОМЕРНЫХ ПОЛИЛОВ

О. О. Сазонов, С. Э.Дулмаев, А. А. Коробкина, И. М. Давлетбаева

ФГБОУ ВО «КНИТУ»

E-mail: sazonov.oleg1995@yandex.ru

Исследованы полиуретановые покрытия на основе гиперразветвленных иономерных полиолов, выявлена лучшая технология лакокрасочного материала. Установлено, что получаемое покрытие обладает высоко механическими характеристиками.

Ключевые слова: лакокрасочный материал; защитное покрытие; полиуретаны.

В настоящее время все более широкое применение находят защитные покрытия, проявляющие высокие механические, адгезионные характеристики и стойкость к воздействию сред различной природы [1–2]. Эти материалы могут использоваться в самых различных условиях окружающей среды для защиты поверхностей от влаги, солевого тумана, химических веществ и воздействия предельных температур, предотвращая, в том числе, коррозию, образование плесени и т.д.

В данной работе рассмотрены технические характеристики полиуретановых (ПУ) защитных покрытий, получаемых на основе разрабатываемых гиперразветвленных иономерных полиолов и ароматических полиизоцианатов.

Адгезионные характеристики измерялись с использованием прибора ПСО-10МГ4С, предназначенного для контроля прочности сцепления керамической плитки, фактурных покрытий, штукатурки, защитных, лакокрасочных покрытий с основанием, методом нормального отрыва стальных дисков (пластин) по ГОСТ 28089, 28574, 31356, 31376.

В качестве материала подложки были использованы алюминий марки AISI 304 и Сталь Ст3 по ГОСТ 380-2005 и керамическая плитка для полов ГОСТ 6787-2001. В качестве сцепляющего материала использовался цианакрилатный секундный клей COSMO CA-500.200.

Полиуретановые покрытия могут быть изготовлены как из расплава, так и в качестве лакокрасочного материала (ЛКМ). Наиболее высокие адгезионные характеристики наблюдаются для ПУ, полученного без использования растворителя.

Выявлена наилучшая технология и состав ЛКМ. Установлено, что полиуретановые клеевые швы и покрытия являются прочными. Так, предельная прочность пленочных образцов на разрыв достигают 30 МПа. Для покрытий, нанесенных на пластинки из алюминиевого сплава и стали, прочность при прямом и обратном ударе составил 50 см. При использовании в виде раствора клеевые составы проявляют адгезию к стали 5 МПа, а в виде расплава адгезия к керамической плитке составляет 3,5 МПа, а к стали достигает 8 МПа. Для примера адгезия промышленной полиуретановой мастики к керамической плитке составляет 1,5 МПа, а к стали 4 МПа. Полиуретановые покрытия проявляют стойкость к термоокислительной деструкции, характерную для полиуретановых материалов. При этом, в отличие от обычных ПУ материалов, с повышением температуры (после 50%-ной потери массы) скорость термоокислительного распада полиуретанов заметно падает, а содержание коксового остатка достигает 7%. Покрытия проявляют высокие значения масло-

бензостойкости, практически не набухая в минеральном масле и уайт-спирите в течение одного месяца.

На адгезионные характеристики влияет также режим отверждения покрытий Так, для предварительно подвергнутых дополнительному нагреванию в течение 10 минут при 100 °С покрытия значения адгезии возрастают. Это обстоятельство может быть следствием усиления межмолекулярных взаимодействий в полиуретановых иономерах.

Список литературы

1. М. Л. Кербер, *Полимерные композиционные материалы. Структура, свойства, технология*, СПб.: Профессия, **2008**, 557.

2. А. Д. Яковлев, *Химия и технология лакокрасочных покрытий*, СПб.: Химиздат, **2010**, 445.

СИНТЕЗ И ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИИМИДА СОДЕРЖАЩЕГО СУЛЬФОКИСЛОТНЫЕ ГРУППЫ

Д. А. Сапегин[1], Е. В. Кручинина[2], Г. Н. Губанова[2], С. В. Кононова[2]

[1] *ООО «Эс энд Ар Системы» (S&R Systems LLC)*
[2] *Институт высокомолекулярных соединений РАН*
E-mail: dasapegin@sr-systems.ru

Пленкообразующий гибкоцепной сополиимид получен методом совместной поликонденсации 4,4'-Диаминобисбифенил-2,2'-дисульфокислоты, 4,4'-Оксидианилина и 5,5'-[1,3-Фениленби(окси)] бис(2-бензофуран-1,3-диона) в системе м-крезол:триэтиламин. Полученный полимер был охарактеризован с помощью методов ЯМР-спектроскопии и термогравиметрического анализа. Пленки из полученного сополиимида были исследованы в условиях процесса первопорационного разделения смесей вода-этанол и показали аномально высокую для данного класса полимеров удельную проницаемость по воде при высоких значениях селективности разделения в интервале концентраций 10-20 масс. % этанола.

***Ключевые слова*:** мембраны; первапорация; сульфополиимиды; термостойкие полимерные материалы.

Введение

Первапорация – диффузионный процесс транспорта жидких пенетрантов через мембрану, сопряженный с фазовым переходом проникающих веществ из жидкости в пар. Для описания процесса первапорации широко используется модель растворения-диффузии [1]. Гидрофильные первапорационные мембраны, использующиеся в промышленности для обезвоживания органических растворителей и разделения реакционных смесей имеют ограничения в применении, так как часто теряют селективные свойства при первапорации смесей, содержащих более 20% воды, в силу того, что высокая концентрация гидрофильного компонента способствует черезмерному набуханию, и как следствие, увеличению свободного объема материала селективного слоя. Тем не менее, в промышленности востребованы процессы концентрирования и селективного выделения воды из жидких смесей содержащих более 50% воды. В силу своей упорядоченной надмолекулярной структуры полигетероарилены не склонны к потере селективных свойств при первапорации смесей с высоким массовым содержанием воды. В то же время, упорядоченная укладка цепей полигетероариленов приводит к увеличению селективности разделения и уменьшению удельной производительности данного класса материалов по сравнению с другими материалами, использующимися в качестве материалов первапорационных мембран. Согласно принципам модели растворения-диффузии, наличие полярных групп на поверхности мембранного материала положительно влияет на характеристики процесса первапорационного разделения при выделении гидрофильных компонентов из смеси [2], поэтому введение сильнополярных сульфо-групп в структуру полиимидов должно способствовать увеличению производительности данного класса материалов по отношению к другим полигетероариленам, при сохранении селективных свойств в средах с высоким массовым содержанием воды.

Результаты и их обсуждение

Методом совместной поликонденсации 4,4'-Диаминобисбифенил-2,2'-дисульфокислоты (70 масс. %), 4,4'-Оксидианилина (30 масс. %) и 5,5'-[1,3-Фениленби(окси)]бис(2-

бензофуран-1,3-диона) с последующей термической имидизацией в системе м-крезол: триэтиламин был получен сополиимид, содержащий сульфокислотные группы (рис. 1).

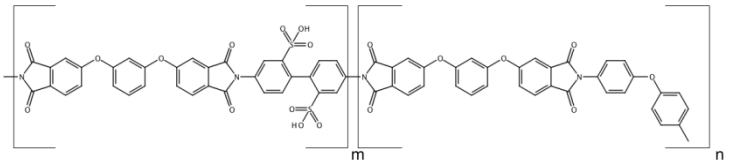


Рис. 1. Химическая структура полученного сополиимида.

Загрузку диаминов в процессе синтеза производили одновременно для получения статистической структуры сополимера, несмотря на это, данные термогравиметрического анализа образцов свидетельствуют о блочном строении сополимера. На термограмме присутствуют две различные ступени разложения с максимумами скорости потери массы при 350 ^{o}C и 570 ^{o}C, предположительно соответствующие разложению двух различных фаз, образованных блоками различного строения. Введение 30 масс. % 4,4'-Оксидианилина в полимерную матрицу привело к появлению пленкообразующих свойств, не наблюдавшихся для гомополимера 4,4'-Диаминобисбифенил- 2,2'-дисульфокислоты [3]. ЯМР спектр С13 был зарегистрирован при комнатной температуре на приборе Bruker Avance 400 в растворе дейтерированного диметилсульфоксида d6. Пленки, полученные из 10 масс. % растворов полимера в N-метил-2-пирролидоне, были протестированы в условиях процесса первапорационного разделения смесей вода-этанол и первапорации воды, результаты первапорационных испытаний приведены в таблице.

Таблица 1. Результаты первапорационных испытаний пленок из сульфо-сополиимида

Состав питающей смеси	Коэффициент проницаемости, кг/м^{2}ч*мкм	Фактор разделения α
H_2O	245.1	–
EtOH/H_2O (10% масс. EtOH)	72.9	EtOH не обнаружен в пермеате
EtOH/H_2O (20% масс. EtOH)	81.51	6

Выводы

Получен новый пленкообразующий сополиимид, содержащий сульфокислотные группы, его химическое строение доказано методом ЯМР ^{13}C спектроскопии. Полученный сополиимид имеет две ступени потери массы, регистрируемые методами термогравиметрического анализа, что может свидетельствовать о его блочном строении. Результаты первапорационных испытаний показывают, что полученный полимер является перспективным в качестве материала селективного слоя гидрофильных первапорационных мембран для работы с водными средами с высокой массовой долей воды.

Список литературы

1. A. Heintz, W. Stephan, *J. Membr. Sci.*, **1994**, *89*, 143.

2. T. Uragami, *Compr. Membr. Sci. Eng.*, **2010**, *2*, 273.

3. D. A. Sapegin, E. V. Kruchinina, K. A. Romashkova, *Modern problems of polymer science*, Program and Abstract Book of 13th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists, **2017**, 102.

КОМБИНИРОВАННОЕ ДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРА И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ И ПОЛИЭТИЛЕН

К. Д. Семавин, И. А.Фролов, Р. С. Аллаяров

Институт проблем химической физики РАН
E-mail: Frolov000@gmail.com

Исследовано влияние комбинированного действия гамма-облучения и лазера на скорость лазерной абляции поливинилового спирта и полиэтилена. Начальная скорость лазерной абляции поливинилового спирта почти на порядок выше, чем в полиэтилене. При удлинении времени облучения лазером наблюдается эффект трехкратного снижения скорости абляции ПВС, увеличение дозы предварительного гамма-облучения также приводит к повышению скорости лазерной абляции исследованных полимеров.

***Ключевые слова*:** поливиниловый спирт; полиэтилен; лазерная абляция; γ-облучение.

Введение

По природе ИК-излучение и излучение высоких энергий имеют разные принципы действия на макромолекулы, поэтому, их совместное воздействие – совершенно новый способ модификации полимеров. Наглядным примером этому служат образующиеся при комбинированном воздействии γ-радиации и ИК-лазера на поликетон (чередующийся сополимер этилена и монооксида углерода) наноструктурных порошков и кластерных образований в виде «покрытия», химический состав которых аналогичен исходному полимеру [1]. Можно привести и другие особенности радиационно-лазерной обработки полимеров, обнаруженные недавно [2–8] и имеющие перспективу практического применения. В настоящей работе исследование комбинированное действие радиации и лазера на промышленный полиэтилен и поливиниловый спирт.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были использованы промышленный ПЭ и ПВС. Эксперименты по абляции проводились на вакуумной установке. Вакуумная камера откачивалась до давления не более 2 мПа, после чего на мишень из пластинок полимеров подавалось излучение CO_2 лазера ЛГН-703 мощностью около 40 Вт. Радиолиз полимеров гамма-лучами ^{60}Co проводили на установке УНУ «Гамматок-100» ИПХФ РАН при 300 К. Мощность дозы γ-облучения 15 кГр/сек.

Результаты работы и их обсуждение

При воздействии лазерного луча происходит разогрев поверхностного слоя полимера, начинается его расплавление и вытравливание с формированием характерного микрорельефа (кратера). Кратер и расплав вокруг него имеют слегка желтый цвет, т.е. в исследованных полимерах под лучом лазера не происходит заметной карбонизации и, в основном наблюдается деструкция основной цепи. Начальная скорость лазерной абляции ПЭ почти на порядок ниже, чем для ПВС (рис. 1). С увеличением времени лазерного облучения скорость абляции первых трех полимеров растет незначительно. В ПВС обнаружен эффект снижения (трехкратного) скорости абляции при удлинении времени облучения лазером (рис. 1). В полимерах после γ-облучения наблюдается повышение скорости лазерной абляции.

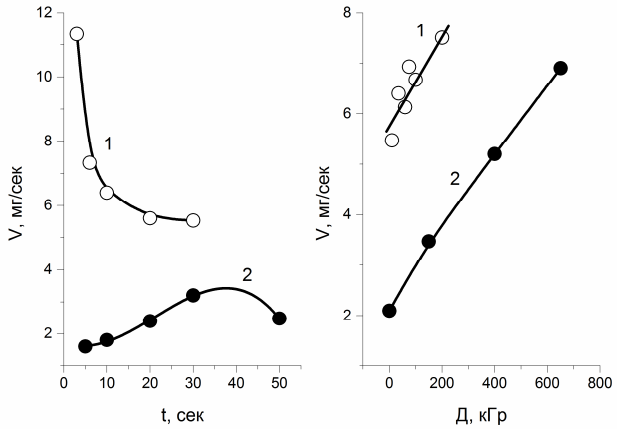


Рис. 1. Зависимость потери массы от времени облучения лазером до (слева) и после гамма-облучения (справа) ПВС (1) и ПЭ (2).

Выводы

1. Исследовано влияние гамма-радиации на кинетику лазерной абляции ПЭ и ПВС. Начальная скорость лазерной абляции ПВС на порядок выше, чем при абляции ПЭ. Обнаружен эффект трехкратного снижения скорости абляции ПВС при удлинении времени облучения лазером.

2. Низкая скорость деструкции цепи свидетельствует об устойчивости ПЭ к ИК-лазеру и гамма-радиации. Гамма-радиолиз может использоваться для ускорения лазерной абляции ПЭ, обладающего низкой скоростью лазерной абляции без предварительного γ-облучения.

Список литературы

1. О. Н. Голодков, Ю. А. Ольхов, С. Р. Аллаяров, П. Н. Гракович, Г. П. Белов, Л. Ф. Иванов, Л. А. Калинин, Д. А. Диксон, *Химия высоких энергий*, **2013**, *47*, 171.

2. Л. Ф. Иванов, Ю. А. Ольхов, С. Р. Аллаяров, Е. М. Толстопятов, П. Н. Гракович, Л. А. Калинин, *Химия высоких энергий*, **2014**, *48*, 148.

3. E. M. Tolstopyatov, P. N. Grakovich, L. F. Ivanov, S. R. Allayarov, Yu. A. Olkhov, D. A. Dixon, *J. Russ. Laser Res.*, **2015**, *36*, 485.

4. S. R. Allayarov, Yu. A.Olkhov, V. G. Nikolskii, P. N. Grakovich, D. A. Dixon, *Russ. J. Phys. Chem. B*, **2014**, *8*, 574.

5. S. R. Allayarov, L. A. Kalinin, E. M. Tolstopyatov, P. N. Grakovich, L. F. Ivanov, D. A. Dixon, *J. Russ. Laser Res.*, **2017**, *38*, 364.

6. S. R. Allayarov, E. M. Tolstopyatov, D. A. Dixon, L. A. Kalinin, P. N. Grakovich, L. F. Ivanov, G. P. Belov, O. N. Golodkov, *J. Russ. Laser Res.*, **2017**, *38*, 369.

7. О. Н. Голодков, Ю. А. Ольхов, С. Р. Аллаяров, П. Н. Гракович, Г. П. Белов, Л. Ф. Иванов, Л. А. Калинин, Д. А. Диксон, *Химия высоких энергий*, **2013**, *47*, 171.

8. Ю. А. Ольхов, С. Р. Аллаяров, Е. М. Толстопятов, П. Н. Гракович, Л. А. Калинин, Ю. А. Добровольский, Д. А. Диксон, *Химия высоких энергий*, **2010**, *44*, 65.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ЛИЗОЦИМОМ И ХИТОЗАНОМ

А. В. Синолиц, М. Г. Чернышева, А. Г. Попов, Т. Б. Егорова, А. В. Егоров, Г. А. Бадун

МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: mighty-mouser@yandex.ru

С помощью меченных тритием хитозана и лизоцима исследована их адсорбция на наноалмазах детонационного синтеза. Исследовано влияние заряда поверхности наноалмазов на адсорбцию биополимеров и устойчивость комплексов в водной среде и в системах, моделирующих взаимодействие с биологическими жидкостями.

Ключевые слова: наноалмазы детонационного синтеза, лизоцим, хитозан, меченные тритием соединения.

Потенциальная возможность использовать наноалмазы детонационного синтеза (ДНА) в качестве носителей лекарственных средств обусловлена их низкой токсичностью и биосовместимостью [1–4]. Благодаря развитой поверхности ДНА способны адсорбировать различные органические молекулы, в том числе биополимеры. Однако при попадании в физиологическую среду ДНА агрегируют с образованием крупных частиц. Для предотвращения коагуляции используют химическую модификацию поверхности (отжиг), а также нековалентную модификацию поверхности [5].

В данной работе для стабилизации ДНА в водных суспензиях использовали белок лизоцим и хитозан. Для определения количества биополимера, сорбировавшегося на поверхность ДНА, использовали меченные тритием лизоцим и хитозан, полученные с помощью метода термической активации трития [6, 7].

Эксперимент проводили с наноалмазами производства Aldrich, PlasmaChem и AdamasNano. С помощью метода БЭТ показано, что удельная поверхность ДНА составляет 280, 268 и 255 $м^2/г$ для образцов Aldrich, AdamasNano и PlasmaChem соответственно. По данным просвечивающей электронной микроскопии диаметр первичных частиц всех образцов ДНА составлял 6–8 нм.

Для выявления влияния поверхностных групп на адсорбцию биополимеров ДНА дополнительно подвергали отжигу на воздухе при 450 °C в течение 1 часа. Такая процедура приводит к изменению знака электрокинетического потенциала частиц ДНА в водной суспензии, который определяли с помощью динамического рассеяния света: ζ-потенциал исходных ДНА в воде составлял 26 ± 5 мВ, после отжига значение ζ-потенциала становилось –45 ± 7 мВ. Изменение знака заряда поверхности обусловлено увеличением количества карбоксильных групп на поверхности в результате отжига, что подтвердили с помощью метода ИК-спектрометрии.

Адсорбционные эксперименты проводили в диапазоне концентраций лизоцима от 0.4 до 4 г/л и хитозана от 0.02 до 1 г/л. К водной суспензии ДНА добавляли раствор меченного тритием биополимера, при этом адсорбцию лизоцима вели из водных растворов, а при исследовании адсорбции хитозана использовали его растворы в 0.01 н соляной кислоте. После инкубирования суспензий в течение 2 суток при комнатной температуре проводили центрифугирование и измерение радиоактивности раствора и осадка для определения равновесной концентрации и адсорбированного количества вещества [8].

Для сопоставления результатов изотермы были описаны уравнением, аналогичным уравнению Лэнгмюра. Показано, что предельная величина адсорбции обоих полимеров на отожженных наноалмазах в 3–4 раза выше, чем на исходных ДНА. Следует отметить, что адсорбция лизоцима и хитозана на положительно заряженных ДНА не приводила к существенным изменениям электрокинетического потенциала, но для отрицательно заряженных происходила нейтрализация заряда поверхности. Однако модифицированные полимерами образцы ДНА показали большую устойчивость в суспензиях, содержащих электролит.

Показано, что десорбция хитозана при 37 °С с положительно заряженных ДНА возрастает в ряду десорбирующих агентов вода < 0.01 н соляная кислота ≈ 0.16 М фосфатно-солевой буфер < раствор альбумина в 0.16 М фосфатно-солевом буфере, что позволяет предположить преимущественно электростатический механизм образования композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00985).

Список литературы

1. R. Eldawud, M. Reitzig, J. Opitz, Y. Rojansakul, W. Jiang, S. Nangia, C. Z. Dinu, *Nanotechnology*, **2016**, *27*, 085107.

2. A. M. Schrand, S. A. Ciftan Hens, O. A. Shenderova, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **2009**, *34*, 18.

3. K.-K. Liu, C.-C. Wang, C.-L. Cheng, J.-I Chao, *Biomaterials*, **2009**, *30*, 4249.

4. M. Das, D. Mishra, T. K. Maiti, A. Basak, P. Pramanik, *Nanotechnology*, **2008**, *19*, 415101.

5. Yu. V. Kulvelis, A. V. Shvidchenko, A. E. Aleksenskii, E. B. Yudina, V. T. Lebedev, M. S. Shestakov, A. T. Dideikin, L. O. Khozyaeva, A. I. Kuklin, Gy. Török, M. I. Rulev, A. Ya. Vul, *Diamond Relat. Mater.*, **2018**, *87*, 78.

6. G. A. Badun, M. G. Chernysheva, A. L. Ksenofontov, *Radiochim. Acta*, **2012**, *100*, 401.

7. M. O. Gallyamov, I. S. Chaschin, M. A. Khokhlova, T. E. Grigorev, N. P. Bakuleva, I. G. Lyutova, J. E. Kondratenko, G. A. Badun, M. G. Chernysheva, A. R. Khokhlov, *Mater. Sci. Eng. C*., **2014**, *37*, 127.

8. M. G. Chernysheva, I. Yu. Myasnikov, G. A. Badun, *Diamond Relat. Mater*., **2015**, *55*, 45.

ЭЛЕКТРО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИЛИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИАНИЛИНА

Е. В. Скоробогатов, О. А. Новоскольцева, О. А. Пышкина

МГУ им. М. В. Ломоносова
E-mail: skorobogatoveg@gmail.com

В представленной работе были получены композиты на основе фосфорилированного поливинилового спирта и полианилина (фПВС-ПАНИ) и изучены их электро-химические свойства.

Ключевые слова: фосфорилированный поливиниловый спирт; полианилин; композиционные материалы; редокс емкость; электро-химические свойства.

Полианилин (ПАНИ) представляет собой один из наиболее перспективных проводящих полимеров вследствие простоты и дешевизны его синтеза, а также высокой электропроводности и стабильности в окружающей среде. Однако, как и все проводящие полимеры, он плохо растворяется в большинстве известных растворителей, в том числе в воде. Одним из способов решения данной проблемы является получение композитных материалов на основе ПАНИ и водорастворимых полимеров. Одним из таких полимеров является частично фосфорилированный ПВС, перспективность которого заключается в том, что он придает ПАНИ придает ПАНИ интересные электро-химические свойства, такие как, например, улучшенную антикоррозионную активность. Однако работ, посвященных исследованию физико-химических и электро-химических свойств композитов ПАНИ-фПВС, чрезвычайно мало [1]. Поэтому цель настоящей работы заключалась в получении и исследовании электро-химических свойств композитов ПАНИ-фПВС при различных соотношениях ПАНИ и фПВС.

Исследуемые в данной работе композиты были получены матричной полимеризацией анилина в растворах фПВС (степень фосфорилирования 17%). Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что в результате полимеризации АНИ в растворе фПВС образуется композитный материал ПАНИ-фПВС, так как основные полосы, характерные для ПАНИ, в составе композита сдвинуты в область меньших волновых чисел. Аналогичные результаты были получены для всех мольных соотношений ПАНИ-фПВС.

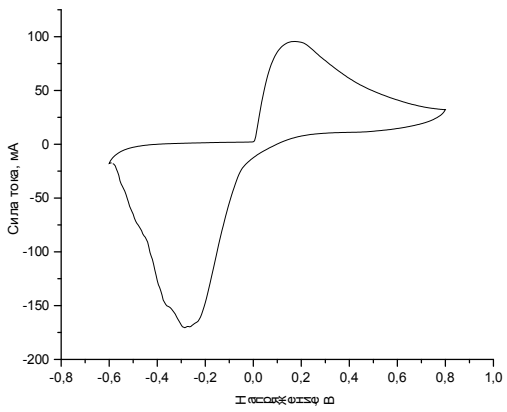


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма композита ПАНИ-фПВС с мольным соотношением ПАНИ/фПВС = 1:1.

Были изучены электро-химические свойства композитов ПАНИ-фПВС. На рисунке 1 приведена типичная циклическая вольтамперограмма композита ПАНИ-фПВС при ПАНИ/фПВС = 1:1. Из рис. 1 видно, что на ЦВА композита присутствует пик при ~0.2 В, отвечающий переходу из лейкоэмеральдина в эмеральдин, а отсутствие второго пика при ~0.6 В может быть связано со стерическими затруднениями перехода эмеральдина, включённого в состав композита с фПВС, в пернигранилин. ЦВА аналогичной формы наблюдаются и для остальных композитов. Таким образом, композиты ПАНИ-фПВС характеризуются электроактивностью. На основании таких циклических вольтамперограмм, полученных на планарных электродах для 5 композитов с различным мольным соотношением ПАНИ к фПВС, равным 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2, были рассчитаны редокс емкости композиционных материалов фПВС-ПАНИ и построена зависимость емкости от соотношения ПАНИ-фПВС (рис. 2).

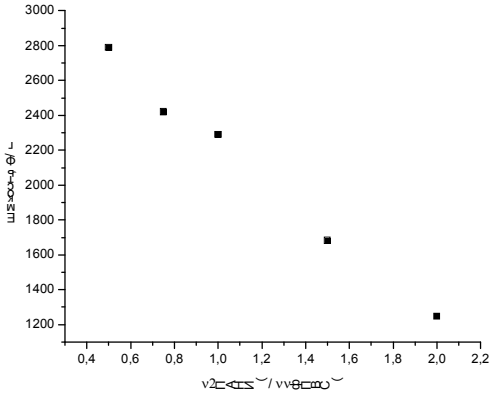


Рис. 2. Зависимость редокс емкости композита от мольного соотношения ПАНИ/фПВС.

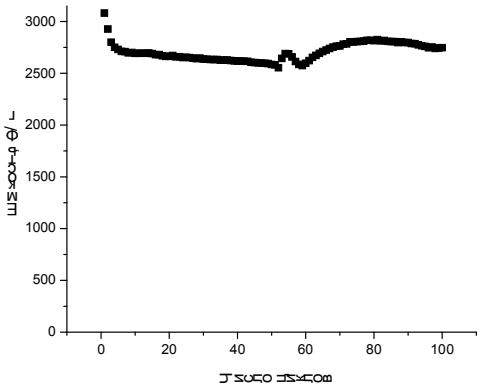


Рис. 3. Зависимость емкости композита (при соотношении ПАНИ/фПВС=2:1) от числа циклов.

Из представленной на рисунке 2 зависимости следует, что все композиты фПВС-ПАНИ обладают высокой редокс емкостью по сравнению с литературными данными (~300 Ф/г для ПАНИ [1], ~1000 Ф/г для ПАНИ в составе композиционных материалов с другими матрицами [2]).

Кроме того, были проведены исследования стабильности емкости композита фПВС-ПАНИ (число циклов = 100) с мольным соотношением ПАНИ/фПВС = 2:1. Из рисунка 3 следует, что ёмкость данного композита остается стабильной при большом количестве циклов.

Таким образом, в представленной работе было показано, что композиты фПВС-ПАНИ обладают очень высокой и стабильной redox емкостью, что может быть использовано в дальнейшем при изготовлении суперконденсаторов.

Список литературы

1. H. Zhu, S. Peng, W. Jiang, *Sci. World J.*, **2013**, *1*, 8.

2. H. Wang, J. Lin, Z. X. Shen, *J. Sci.: Ad. Mat. Dev.*, **2016**, *1*, 225.

ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛ- И ИЗОПРОПИЛОКСАЗОЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А. В. Смирнова, Т. Ю. Кирилэ, М. П. Курлыкин, А. В. Теньковцев, А. П. Филиппов

Институт высокомолекулярных соединений РАН
E-mail: av.smirnova536@gmail.ru

Методами светорассеяния и турбидиметрии исследованы свойства водных растворов линейного и звездообразного градиентных сополимеров этил- и изопропилоксазолина. Набор частиц, существующих в растворах исследуемых сополимеров при комнатной температуре, существенно различается, для полимерной звезды характерно образование агрегатов. Показано, что архитектура макромолекул в исследуемой области концентраций не влияет на температуры фазового расслоения, однако от неё сильно зависит скорость процессов самоорганизации макромолекул.

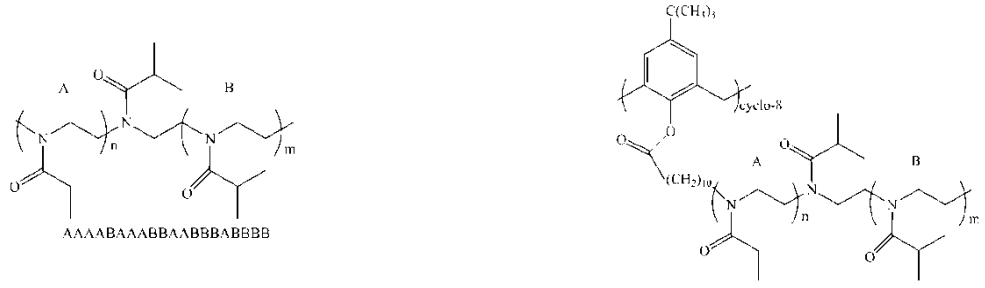
Ключевые слова: термочувствительные поли-2-алкил-2-оксазолины; линейные и звездообразные градиентные сополимеры; фазовые переходы; светорассеяние и турбидиметрия.

Полиалкилоксазолины нашли широкое применение в медицинских приложениях, в частности для адресной доставки лекарств. Это обусловлено тем, что многие представители этого класса являются биосовместимыми, биодеградируемыми, малотоксичными и стабильными в биологических средах. При этом их использование в медицине в значительной степени определяется их термочувствительностью. Повышенная внутримолекулярная плотность и большое количество концевых функциональных групп делает привлекательными звездообразные полиоксазолины. Их свойства можно регулировать, варьируя строение, число и длину лучей. В подавляющем большинстве работ синтезируются и исследуются звездообразные гомополимеры оксазолинов, в то время как использование сополимеров резко расширяет возможности изменения характеристик полимерного материала. Соответственно актуальной задачей будет изучение звездообразных полиаксазолинов, лучами которых являются сополимеры. При этом важным является как установление особенностей поведения звездообразных сополимеров по сравнению с линейными, так и выявление зависимости свойств звёзд от строения полиоксазолиновых мономеров и их распределения по длине луча [1].

В настоящей работе исследованы водные растворы линейного (Л-П(Э-град-И)) и звездообразного (З-П(Э-град-И)) градиентных сополимеров этил- и изопропилоксазолина (рис. 1). Ядром звездообразных полимеров служит каликс[8]арен. Каликс[n]арены обладают высокой способностью к комплексообразованию с низкомолекулярными веществами, и наличие такого ядра обеспечивает способность звездообразного полимера к образованию мицелл с узким распределением по размерам, что является перспективным для доставки лекарственных средств. Молекулярная масса Л-П(Э-град-И) M = 3800 Да, а З-П(Э-град-И) M = 21000 Да. Следовательно, отличие длины лучей звездообразного полимера от контурной длины линейного полиоксазолина составляет около 40%.

При комнатной температуре растворы Л-П(Э-град-И) молекулярно дисперсны, а в растворах З-П(Э-град-И) присутствуют индивидуальные макромолекулы, мицеллоподобные структуры и крупные рыхлые агрегаты. В интервале концентраций от 0.053 до 1.569 г/дл для обоих сополимеров получены значения и температурные зависимости интенсивности

светорассеивания, оптического пропускания, гидродинамических радиусов рассеивающих объектов и их доли в растворах. По этим зависимостям определены температуры фазового расслоения. Как видно на рисунке 2, температуры начала T_1 и окончания T_2 интервала фазового расслоения для обоих полимеров снижается при увеличении концентрации, что характерно для разбавленных растворов термочувствительных полимеров.



(а) (б)

Рис. 1. Структура линейного Л-П(Э-град-И) (а) и звездообразного З-П(Э-град-И) (б) сополимеров.

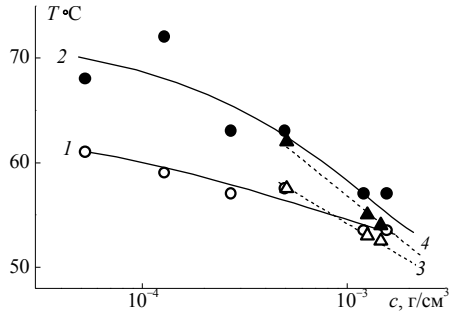


Рис. 2. Концентрационные зависимости температур T_1 (*1*, *3*) и T_2 (*2*, *4*) для Л-П(Э-град-И) (1, 2) и звездообразного З-П(Э-град-И) (3, 4) сополимеров.

Достаточно неожиданным представляется то, что не наблюдается существенного различия в температурах фазового расслоения для исследованных линейного и звездообразного полимеров. Большинство авторов склоняются к тому, что при переходе от линейных полимеров к полимерам сложной архитектуры происходит снижение T_1 и T_2. Существенным отличием в поведении З-П(Э-град-И) по сравнению с Л-П(Э-град-И) является большая длительность процессов самоорганизации макромолекул после изменения температуры. Для звездообразного полимера она достигала 12000 с в близи интервала фазового расслоения, тогда как для линейного полимера не превышала 2000 с. Такое поведение обусловлено повышенной внутримолекулярной плотностью макромолекул звездообразного полиоксазолина. Качественно поведение звездообразного З-П(Э-град-И) соответствует тому, что наблюдалось для звезды, лучами которой случили блок-сополимеры полиэтил- и полиизопропилоксазолина [1, 2], что связано с тем, что в сравниваемых полимерах около ядра превалируют звенья этилоксазолина.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00153 мол_а).

Список литературы

1. Т. Ю. Кирилэ, М. П. Курлыкин, А. В. Теньковцев, А. П. Филиппов, *Высокомолек. соедин. Сер. А*, **2017**, *59*, 523.

2. A. V. Smirnova, T. U. Kirila, M. P. Kurlykin, A. V. Tenkovtsev, A. P. Filippov, *Int. J. Polym. Anal. Char.,* **2017**, *22*, 677.

СИНТЕЗ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ γ- и δ-ГИДРОКСИ-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФИНОКСИДОВ С РЕГУЛЯЦИЕЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ШИРОКИМ СПЕКТРОМ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Н. В. Терехова, Д. А. Татаринов, В. Ф. Миронов

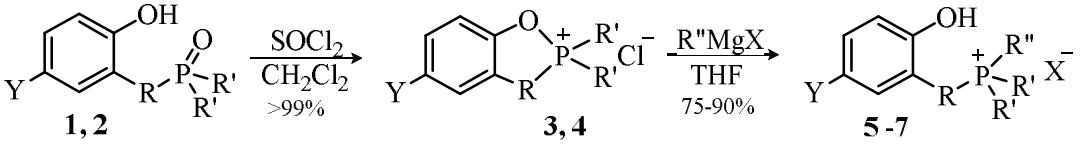
Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН
E-mail: nataliia.terek@gmail.com

Синтезированы новые γ- и δ-гидроксиарилзамещенные фосфониевые соли с варьированием природы и размера заместителя у атома фосфора. Произведена оценка антимикробной активности полученных солей и отмечена зависимость биологической активности от ряда параметров.

Ключевые слова: фосфониевые соли; антимикробная активность; фосфиноксиды.

Фосфониевые соли представляют собой объект всё возрастающего интереса в области биомедицинских исследований [1]. Одним из развивающихся направлений является исследование зависимости биологических свойств молекул от структуры фосфониевого фрагмента [2, 3].

Задачей данной работы является синтез рядов гидроксиарилзамещенных фосфониевых солей с различными заместителями у атома фосфора для оценки их антимикробной активности. Ранее в нашей группе был разработан метод получения фосфониевых солей из 2-гидроксиарилфосфиноксидов, позволяющий варьировать заместители при атоме фосфора в широких пределах [2]. Исходные фосфиноксиды (**1**, **2**) [4–6] под действием тионилхлорида циклизуются в соединения (**3**, **4**), в которых атом фосфора доступен для нуклеофильной атаки и при обработке RMgX превращающихся в фосфониевые соли (**5**–**7**) (схема 1).



R = CH_2; Y = H; R' = Ph (**1, 3, 5**); R = (Ph)C=CH; Y= Cl; R' = Alk, Ar (**2, 4, 6, 7**); X = Hlg

Схема 1. Общая схема синтеза γ- и δ-гидроксиарилфосфониевых солей.

Таблица 1. Полученные фосфониевые соли (**6-7**) были исследованы на антимикробную активность[1]

Соединение			*Sa**		*Bc*		*Ca*	
N	R’	R’’	МИК/МБК, мкг/мл				МИК/МФК, мкг/мл	
6а	Ph	Ph	15.6±1.2	15.6±1.4	15.6±1.3	125±12	250±22	—
6б	Ph	C_7H_{15}	3.9±0.3	15.6±1.3	3.9±0.2	7.8±0.6	125±11	125±12
6в	Ph	C_8H_{17}	3.9±0.2	15.6±1.2	3.9±0.2	62.5±5.6	62.5±5.3	62.5±5.4
6г	Ph	C_9H_{19}	3.9±0.3	7.8±0.7	1.9±0.1	3.9±0.2	62.5±5.6	62.5±5.3
6д	Ph	$C_{10}H_{21}$	31.3±2.5	31.3±2.7	15.6±1.3	31.3±2.5	15.6±1.2	31.3±2.5
6е	Ph	$C_{12}H_{23}$	125±10	250±21	62.5±5.4	125±22	62.5±5.2	62.5±5.5
6е’	Ph	$C_{12}H_{23}$	62.5±5.2	62.5±5.6	15.6±1.4	31.3±2.7	31.3±2.6	250±21
7а	Me	C_5H_{11}	125±10	125±11	125±11	125±12	—	—
7б	Bn	C_5H_{11}	7.8±0.7	15.6±1.3	31.3±2.6	125±13	15.6±1.4	31.3±2.6

[1] Выполнено в лаб. ХБИ ИОФХ А. Д. Волошиной, А. С. Сапуновой и А. П. Любиной

7в	2-$MeOC_6H_4$	C_5H_{11}	3.9±0.2	7.8±0.6	31.3±2.7	31.3±2.8	125±11	250±22
Норфлоксацин			2.4 ± 0.2	2.4 ± 0.1	7.8 ± 0.7	15.6 ± 1.5		
Кетоконазол							3.9 ± 0.2	

МИК/МБК/МФК – минимальная ингибирующая/бактерицидная/фунгицидная концентрация **Sa* – *Staphylococcus aureus, Ba – Bacillus cereus, Ca – Candida albicans.* ** >500

В качестве предварительного параметра оценки биологической активности был выбран logP, доступный для расчета программой ALOGP 2.1 [7, 8]. Соотнесение значения липофильности, с определенной бактериостатической активностью в отношении Sa и Bc представлено в виде диаграмм (рис. 1). Синяя кривая отражает изменение свойств для солей (6б-е), а также ранее опубликованных гомологов [2]. Видно нарастание биологической активности до перегиба, появление которого может быть связано с влиянием агрегационных свойств молекул или ухудшения растворимости.

Красным отмечены значения для фосфониевых солей различных рядов с пентильным заместителем, а также трифенилфосфониевого производного. Несмотря на то, что наибольшим значением logP соль (7б), её активность уступает солям (6а) и (7в), что показывает, приблизительный характер такой оценки. Однако, позволяет отсеять наименее перспективные серии, которой в данном случае является триалкилфосфониевые производные (7а).

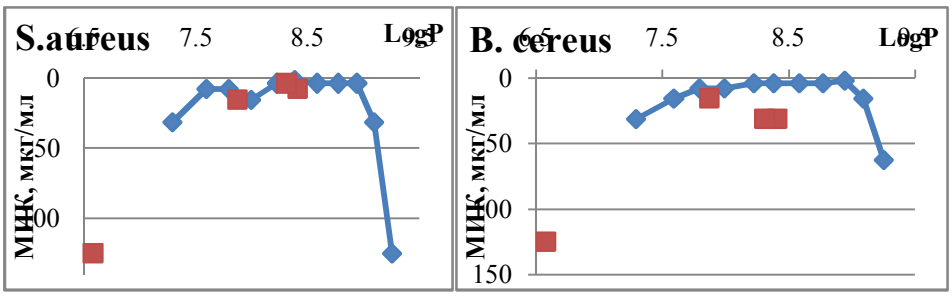


Рис. 1. Диаграммы зависимости МИК в отношении грамположительных бактерий от LogP.

Таким образом, проведенный на основе полученных соединений анализ данных показал, что параметризация бактериостатических свойств при помощи значения липофильности обладает зависимостью только в отношении грам-положительных бактерий, тогда как для всех остальных групп микроорганизмов чётких взаимосвязей не обнаружено.

Список литературы

1. J. Zielonka, J. Joseph, A. Sikora, M. Hardy, O. Ourai, J. Vasquez-Vivar, G. Cheng, M. Lopez, B. Kalyanaraman, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 10043.

2. D. A. Tatarinov, D. M. Kuznetsov, A. D. Voloshina, A. P. Lyubina, A. S. Strobykina, F. K. Mukhitova, F. M. Polyancev, V. F. Mironov, *Tetrahedron*, **2016**, *72*, 8493.

3. Z. Hu, Y. Sim, O. L. Kon, W. H. Ng, A. J. M. Ribeiro. M. J. Ramos, P. A. Fernandes, R. Ganguly, B. Xing, F. Garcia E. K. L. Yeow, *Bioconjugate Chem.*, **2017**, *28*, 590.

4. В. Ф. Миронов, Д. А. Татаринов, Е. Н. Вараксина, Т. А. Баронова, И. Я. Загидуллина, А. Р. Мустафина, Патент РФ № 2329271, **2008**.

5. Д. А. Татаринов, В. Ф. Миронов, Е. Н. Вараксина, А. И. Коновалов, *Журн. общ. химии*, **2008**, *78*, 1049.

6. Д. А. Татаринов, Д. М. Кузнецов, А. А. Костин, В. Ф. Миронов, *Журн. общ. химии*, **2016**, *86*, 386.

7. I. V. Tetko, J. Gasteiger, R. R. Todeschini, A. Mauri, D. Livingstone, P. Ertl, V. A. Palyulin, E. V. Radchenko, N. S. Zefirov, A. S. Makarenko, V. Yu. Tanchuk, V. V. Prokopenko, *J. Comput.-Aided Mol. Des.*, **2005**, *19*, 453.

8. VCCLAB. Virtual Computational Chemistry Laboratory, http://www.vcclab.org, **2005**.

ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ(IV): $[H(dmso)_2]_2[OsX_6]$ и $[H(dmso)_2][OsX_5(dmso\text{-}O)]$ (X = Cl, Br) РАЗЛИЧНЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Т. А. Терёшина, Е. В. Доброхотова, Е. К. Култышкина, О. В. Рудницкая, В. Н. Хрусталев

Российский университет дружбы народов
E-mail: tereshina_ta@pfur.ru

Взаимодействием $H_2[OsX_6]$ с ДМСО синтезированы комплексы осмия(IV): $[H(dmso)_2]_2[OsX_6]$, $[H(dmso)_2][OsX_5(dmso)]$ (X = Cl, Br), состав и строение которых подтверждены методами химического и рентгенофазового анализов, ИК, ЯМР, электронной и EXAFS/XANES спектроскопии и РСА.

***Ключевые слова**:* осмий; диметилсульфоксид; ИК спектроскопия; ЭСП; ЯМР; РСА; РФА; EXAFS/XANES; каталитическая активность.

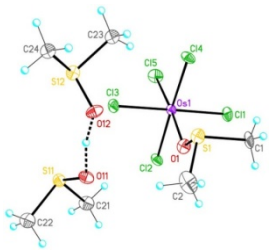
Из металлов платиновой группы осмий является самым редким и рассеянным. Сочетание уникальных физических и химических свойств, простое перечисление которых не даёт полного представления о неисчерпаемых возможностях этого удивительного металла, сделало его незаменимым практически во всех сферах жизни и деятельности человека.

Важное место в химии занимают устойчивые комплексы с органическими серусодержащими лигандами, одним из которых является диметилсульфоксид. Молекула диметилсульфоксида – амбидентный лиганд, поскольку содержит неподеленные электронные пары на атомах кислорода и серы, поэтому ДМСО может координироваться через оба этих атома к ионам металлов, особенно платиновых.

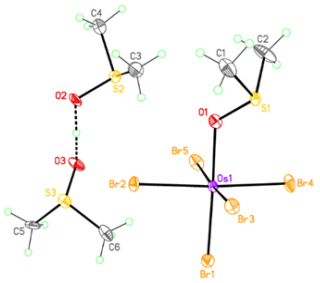
В работе представлены результаты синтеза и исследования комплексов осмия(IV): $[H(dmso)_2]_2[OsX_6]$ (**1** и **2**) и $[H(dmso)_2][OsX_5(dmso\text{-}O)]$ (**3** и **4**) (X = Cl (**1**, **3**), Br (**2**, **4**)) методами: ИК, ЭСП, ЯМР, РСА, РФА, EXAFS/XANES, а также проведен термический анализ и исследована каталитическая активность синтезированных комплексов.

Комплексы были синтезированы по известным методикам [1, 2]. Вещества идентифицировали по данным ЭСП и ИК спектроскопии. Полученные характеристики совпадают с приведенными в литературе [1, 2]. На основании проведенной работы были получены следующие результаты:

1) Впервые методом РСА установлено строение $[H(dmso)_2][OsCl_5(dmso\text{-}O)]$ ($Pca2_1$) и выявлена новая полиморфная модификация $[H(dmso)_2][OsBr_5(dmso\text{-}O)]$ (Cmcm).



Оба комплекса во внешней сфере содержат катион $[H(dmso)_2]^+$, в котором атом водорода расположен эквидистантно по отношению к двум атомам кислорода.



Анионами являются $[OsX_5(dmso)]^-$, координация молекул ДМСО к металлу осуществляется через атом кислорода. Искаженное октаэдрическое окружение атома осмия характеризуется существенной вариацией длин связей Os–X, причем длина связи между атомом металла и атомом галогена в *транс*-положении к координированному диметилсульфоксиду (2.323 **3**; 2.4427 **4**) короче, чем длины связей Os–X, составляющих экваториальную плоскость (*транс*-эффект) (2.342 **3**; 2.489 **4**). Комплекс **3** был

исследован методом спектроскопии поглощения рентгеновских лучей EXAFS/XANES. Из экспериментальных спектров следует, что для соединения и в твердой фазе и в растворе ближайшее окружение металла одинаково, то есть описывается одним атомом кислорода и пятью атомами хлора. Степень окисления металла и геометрия локального атома металла не изменяются.

2) Впервые методами ЭСП и ЯМР (^{1}H и ^{13}C) изучено поведение полученных соединений осмия(IV) с ДМСО в ацетоновых растворах. Показано, что катион $[H(dmso)_2]^+$ и анионы $[OsX_5(dmso)]^-$ во времени сохраняют свое строение, в анионах $[OsX_6]^{2-}$ происходит замещение атома галогена с образованием устойчивых монозамещённых форм $[OsX_5(L)]^-$ (X = Cl, Br; L= dmso, $(CH_3)_2CO$) (табл. 1).

Таблица 1. ЯМР спектры свежеприготовленных растворов комплексов осмия(IV), м.д.

Растворитель / Соединение	$(CD_3)_2SO$ ^{1}H	$(CD_3)_2SO$ ^{13}C	$(CD_3)_2CO$ ^{1}H	$(CD_3)_2CO$ ^{13}C	D_2O ^{1}H	Отнесение
$[H(dmso)_2]_2[OsCl_6]$ (**1**)	2.54				2.75	своб. ДМСО
			2.97			ДМСО в катионе
$[H(dmso)_2]_2[OsBr_6]$ (**2**)	2.54				2.75	своб. ДМСО
			3.06			ДМСО в катионе
$[H(dmso)_2][OsCl_5(dmso)]$ (**3**)	2.54	40.4			2.76	своб. ДМСО
			3.08	42.3		ДМСО в катионе
	3.87	87.8	4.03	89.0	4.05	коорд. ДМСО
$[H(dmso)_2][OsBr_5(dmso)]$ (**4**)	2.54	40.4			2.75	своб. ДМСО
			3.06	41.4		ДМСО в катионе
	3.49	93.2	3.60	93.9		коорд. ДМСО

В ЯМР спектрах диметилсульфоксидных растворов **1–4** наблюдаются сигналы свободного и в случае **3** и **4** координированного через кислород ДМСО, т.е. происходит диссоциация катиона и сохранение аниона.

3) Впервые проведен термический анализ комплексов $[H(dmso)_2][OsX_5(dmso)]$ в квазиизотермическом режиме. Основным продуктом является комплекс осмия(IV) состава: $[OsX_4(dms)_2]$ (X = Cl, Br), однако, для комплекса **3** были получены кристаллы, отличные от основного продукта [4].

4) Обнаружена каталитическая активность синтезированных комплексов в реакциях гидросилилирования 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и ацетофенона 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном, достигаются достаточно высокие значения конверсии, которые увеличиваются в ряду $[H(dmso)_2]_2[OsBr_6]$ < $[H(dmso)_2][OsBr_5(dmso)]$ < $[H(dmso)_2][OsCl_5(dmso)]$.

Список литературы

1. О. В. Рудницкая, Е. К. Култышкина, Е. В. Доброхотова, И. В. Ананьев, *Коорд. химия*, **2014**, *40*, 741.

2. Е. В. Доброхотова, *дисс. канд. хим. наук*, **2014**, 145 с.

3. Т. А. Терёшина, Е. В. Доброхотова, Е. К. Култышкина, О. В. Рудницкая, *Сборник трудов II Всероссийской Байкальской школы-конференции*, **2018**, 154.

4. Т. А. Терёшина, О. В. Рудницкая, Е. К. Култышкина, Е. В. Доброхотова, В. Н. Хрусталев, *Сборник тезисов XII International Scientific Conference of postgraduates, masters and young researches on «ACTUAL PROBLEMS OF CHEMISTRY» dedicated to 95th anniversary of National Lider HEYDAR ALIYEV,* Baku, **2018**, 204.

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ОЗОНА

П. М. Тюбаева[1], А. А. Ольхов[1,2], В. В. Подмастерьев[3], А. А. Попов[1,2]

[1] *Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова*
[2] *Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН*
[3] *Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН*
E-mail: polina-tyubaeva@yandex.ru

Электроформование – эффективный метод получения нетканых материалов медицинского назначения на основе ультратонких волокон из биополимеров. В работе были установлены и классифицированы макрофизические характеристики волокнистого слоя, также были определены физико-механические характеристики материалов и их изменение под воздействием газа озона в качестве стерилизующего агента. В работе показаны принципиальные особенности нетканых материалов на основе поли-3-гидроксибутирата, получаемых методом электроформования, которые способствуют их пренению в качестве эффективных медицинских материалов.

Ключевые слова: ультратонкие волокна; электроформование; поли-3-гидроксибутират; озонирование; физико-механические характеристики.

В настоящее время большой практический интерес представляет разработка и исследование нетканых волокнистых материалов медицинского назначения на основе биополимеров. Одним из наиболее перспективных методов получения нетканых материалов с высоко развитой поверхностью является электроформование (ЭФ). Целью данной работы было рассмотрение особенностей структуры ультратонких волокон на основе поли-3-гидроксибутирата (ПГБ), которые формируют слой материала, и установление закономерностей их влияния на физико-механические свойства. Исследование позволило обобщить несколько ключевых факторов, обуславливающих структурную организацию в материале на уровнях: макроструктуры – укладки и взаимного расположения в пространстве элементов нетканого полотна (волокон); микроструктуры – ориентации полимерных молекул в материале.

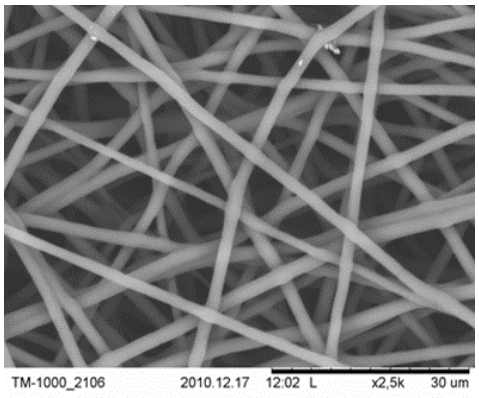


Рис. 1. Микрофотография нетканого волокнистого материала, полученного методом ЭФ.

Большое значение имеют макрофизические характеристики материалов, позволяющие детально описать особенности волокнистого слоя и установить взаимосвязь между процессом волокнообразования и рядом свойств, обусловленных параметрами, как отдельных волокон, так и всего материала. Подавляющая часть полимерных материалов, полученных методом ЭФ, состоит из достаточно сухих волокон, которые практически не способны к обратимым упругим деформациям [1]. Одним из важнейших параметров при оценке механических свойств подобных материалов является противодействие одноосному растяжению.

Также большой интерес представляет исследование влияния озона на материалы и изделия медицинского назначения, в виду того, что метод озонирования является одним из эффективных способов стерилизации и обеззараживания медицинских изделий [4]. Особенно важна оценка изменения механических свойств материала под влиянием озона.

Анализ механических характеристик показал увеличение эластических свойств нетканых полотен по сравнению с пленочными аналогами, что важно при формировании качества изделий медицинского назначения. В работе были установлены зависимости между параметрами структуры материала и показателями разрывной нагрузки, прочности, относительного разрывного удлинения, модуля упругости, что позволило сделать вывод о возможности задавать значения механических свойств еще на стадии изготовления нетканого. Неравномерность полученных в данной работе материалов не превышала 10%. В зависимости от распределения волокон разрывное напряжение варьировалось в интервале от 1.4 до 2.2 Н; а относительная деформация: от 1.1 до 4%.

Исходя из медицинского назначения материалов было выбрано равномерное распределение волокон, как наиболее оптимальное для оценки механических свойств нетканых волокнистых полотен на основе ПГБ, а также их изменения в случае стерилизационной обработки озоном. Причем объем газа, поглощенного в течение озонирования зависел от характера распределения волокон в структуре материала и составлял 300–330 моль/м2 для равномерного распределения; 400–440 моль/м2 для среднего и 450–480 моль/м2 для хаотичного.

В результате серии экспериментов было установлено, что под влиянием озона разрывная нагрузка нетканых волокнистых материалов на основе ПГБ увеличивается в 2 раза, заметно увеличиваются и такие механические характеристики, как модуль упругости, относительная деформация и максимальное удлинение материала до момента разрыва. В качестве важной причины увеличения прочности материала после озонирования можно отметить окисление макромолекул ПГБ. Механизм окисления озоном характеризуется увеличением числа функциональных групп.

Полученный и обработанный массив данных подтверждает высокую перспективность и эффективность производства высокотехнологичных защитных, фильтрующих, перевязочных текстильных материалов для медицинских целей.

Список литературы

1. U. N. Filatov, *Electrospinning of Fibrous Materials (FES Process)*, Moscow, Neft' i Gaz, **1997**.

2. A. A. Olkhov, P. M. Tyubaeva, O. V. Staroverova, E. E. Mastalygina, A. A. Popov, A. A. Ischenko, A. L. Iordanskii, *AIP Conf. Proc.*, **2016**, *1736*, 020098-1–020098-4.

3. A. A. Olkhov, P. M. Tyubaeva, A. V. Lobanov, O. A. Mokerov, S. G. Karpova, A. L. Iordanskii, *Herald Technol. Univ. (Kazan),* **2017**, *17*, 5.

4. M. I. Shtilman, *Technology for Obtaining Polymers for Medical and Biological Purposes*, Moscow, IKC Academkniga, **2006**, 312.

5. J. D. Schiffman, C. A. Schauer, *Polym. Rev.*, **2008**, *48*, 317.

САМООРГАНИЗАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЛИНЕЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-(ДИМЕТИЛАМИНО)ЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

В. О. Тюрина[1], М. А. Симонова[2], А. Р. Хайруллин[2], А. П. Филиппов[2]

[1] *Высшая школа технологии и энергетики*
[2] *Институт высокомолекулярных соединений РАН*
E-mail: Valeriya01996@mail.ru

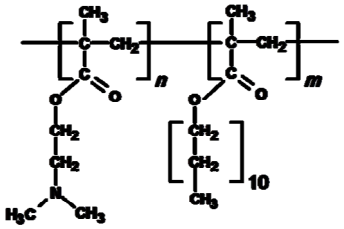
Методами светорассеяния и турбидиметрии исследованы процессы самоорганизации макромолекул линейного сополимера на основе 2-(диметиламино)этилметакрилата в водных растворах. Установлено, что с повышением температуры в растворах сополимера наблюдается структурно-фазовый переход. Температуры начала и окончания фазового расслоения, так же как и ширина этого интервала, увеличиваются с уменьшением концентрации и pH растворов.

Ключевые слова: термочувствительные полимеры; самоорганизация; температура фазового расслоения; светорассеяние и турбидиметрия.

Введение

Термочувствительные полимеры на основе аминосодержащих замещенных метакрилатов перспективны для применения в медицине. Введение в полимерную матрицу гидрофобных фрагментов усиливает степень удерживания цитостатиков, а термо- и pH-чувствительные свойства обеспечивают прогнозируемое высвобождение лекарственных средств. Его сополимеры на основе 2-(диметиламино)этилметакрилата (ДМАЭМА) применяются для получения флокулянтов, мембран, для целенаправленной доставки лекарственных средств. Влияние роли природы и содержания гидрофобного мономера является предметом исследований многих научных групп. Так, для сополимеров ДМАЭМ и поли(пропиленгликоль)метакрилата (ППГМ) было установлено, что введение звеньев более гидрофобного ППГМ приводит к снижению нижней критической температуры растворения (НКТР), а увеличение pH среды снижает температуры фазового перехода. Для гомо- и блок-сополимеров ДМАЭМА и метилэтилметакрилата (МЭМА) установлено влияние роли гидрофильного мономера, показано, что увеличение его в блок-сополимере приводит к росту температур фазового перехода [1–3].

Цель работы установления влияния концентрации и pH раствора на характеристики линейных сополимеров ПДМАЭМА с гидрофобным лаурилметакрилатом ЛМА.



Результаты и их обсуждение

Буферные растворы со-(ДМАЭМА-ЛМА) исследованы методами светорассеяния и турбидиметрии на установке Photocor Complex. Источником света служил диодный лазер Photocor-DL с длиной волны $\lambda = 659.1$ нм.

При комнатной температуре методом динамического рассеяния света (ДРС) для водных растворов со-(ДМАЭМА-ЛМА) зафиксировано существование одной моды, то есть одного типа частиц. При этом гидродинамические радиусы макромолекул не изменяются при переходе от одной концентрации к другой. Отметим, что среднее значение R_f = 3.9 нм практически совпадает с радиусом макромолекул со-(ДМАЭМА-ЛМА) $R_{h\text{-}D}$ = 4.2 нм, определенным в хлороформе. Следовательно, можно заключить, что эти частицы являются изолированными макромолекулами. Зависимости относительных интенсивностей имеют вид, типичный для термочувствительных полимеров. При нагревании раствора до температуры T_1 значения I и I^* не изменяются. В этом температурном интервале гидродинамические радиусы R_f не зависят от T. Поведение растворов со-(ДМАЭМА-ЛМА) резко изменяется выше температуры T_1 начала интервала фазового расслоения T_1. При $T > T_1$ в растворах начинают формироваться агрегаты. Возрастает и их вклад S_s в суммарную интенсивность светорассеяния, а вклад макромолекул S_f в интегральную величину светорассеяния снижается, и при $T = T_2$ макромолекулы перестают фиксироваться методом ДРС. При температуре окончания фазового расслоения T_2 начинается спад интенсивности светорассеяния I, а оптическое пропускание $I^* = 0$. Возрастание размеров надмолекулярных структур связано с ухудшением термодинамического качества растворителя при увеличении температуры и усилением гидрофобных взаимодействий. Для всех исследуемых растворов со-(ДМАЭМА-ЛМА) с уменьшением концентрации и pH среды температуры фазового расслоения T_1 и T_2 увеличиваются, также как и ширина этого интервала. Это объясняется изменением при повышении температуры средней степени протонизации аминных групп, содержащихся в цепях сополимера.

Выводы

1. Анализ полученных результатов позволяет заключить, что в щелочных средах исследованные статистические сополимеры со-(ДМАЭМ-ЛМА) с различным содержанием гидрофобных сомономеров ЛМА проявляют термочувствительность.

2. При комнатной температуре в буферных растворах всех исследованных полимеров существуют только изолированные макромолекулы.

3. Установлено, что с уменьшением концентрации раствора температуры фазового расслоения увеличиваются, что обусловлено изменением средней степени протонизации аминных групп, содержащихся в цепях сополимеров.

Синтез исследованных объектов выполнен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00576 мол_а).

Список литературы

1. W. Menglian, G. Yongfeng, Li Xue, J. Michael, *Polym. Chem.*, **2017**, *8*, 127.

2. G. Nieves, E. Carlos, J. Román, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 9298.

3. A. Kumar, A. Srivastava, I. Y. Galaev, B. Mattiasson, *Prog. Polym. Sci.,* **2007**, *32*, 1205.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АМФИФИЛЬНЫХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА НА СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНИЗОЦИАНУРАТОВ

З. З. Файзулина[1], И. М. Джаббаров[1], И. Ф. Исхаков[1], Р. С. Давлетбаев[2]

[1] *Казанский национальный исследовательский технологический университет*
[2] *Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева*
E-mail: faizulina.alin@yandex.ru

Исследовано модифицирующее воздействие амфифильных частиц кремнезема на физико-механические свойства полиуретанов и полиуретанизоцианурат. Установлено, что в области содержания амфифильных частиц кремнезема 0.05–0.1 мас.% наблюдается значительный рост физико-механических свойств модифицированных полиуретанов и полиуретанизоцианурат. Высказано предположение, что изменение свойств модифицируемых полиуретанов и полиуретанизоцианурат обусловлено усилением микрофазного разделения гибкоцепной и жесткоцепной составляющей полимера.

Ключевые слова: полиуретаны; полиуретанизоцианураты; модификация; амфифильные частицы кремнезема; физико-механические свойства.

На сегодняшний день большой интерес исследователей привлекают наноразмерные частицы кремнезема, содержащие на поверхности привитые ответвления гидрофобного и гидрофильного характера. Такие ответвления благодаря их термодинамической несовместимости по поверхности кремнезема располагаются по двум сторонам частиц. Наличие в амфифильных полимерах функциональных групп или макромолекулярных ответвлений с различным сродством к полярным и неполярным средам обуславливает их спонтанную самоорганизацию и способность приводить к повышению совместимости между несовместимыми фазами. Перспективными для использования в качестве модификаторов сегментированных полимеров, изменения свойств которых могут быть обусловлены процессами микрофазного разделения, являются амфифильные частицы кремнезема [1-2]. Синтез их базируется на реакциях переэтерификации с участием термодинамически несовместимых олигомеров и одновременно протекающих реакций гидролиза с последующей конденсацией.

Целью настоящей работы является исследование влияния амфифильных частиц кремнезема (АЧК) на физико-механические свойства полиуретанов и полиизоцианурат.

Амфифильные частицы кремнезема оказывают значительное влияние на физико-механические характеристики полиуретановых материалов на основе лапрола 503 (Л-503) и 2,4-толуилендиизоционата (ТДИ). Так, прочность на разрыв увеличивается с 30 до 40 МПа, а модуль упругости возрастает в 6 раз при содержании АЧК 0.1–0.15 % масс. Оказалось, что расходования изоцианатных групп не происходит даже при увеличении содержания в уретановом преполимере АЧК до 5%, что показывает отсутствие его каталитического воздействия на реакцию уретанообразования. Для последующей модификации были изучены полиуретанизоцианураты, получаемые на основе полиоксиэтиленгликоля (ПЭГ-400), $CuCl_2$ и полиизоционата (ПИЦ) в среде ацетона. В работах [3–4] было показано, что при взаимодействии ПИЦ и ПЭГ-400 в присутствии 0.1 % $CuCl_2$ в среде ацетона наряду с уретанообразованием протекают реакции раскрытия изоцианатных групп по анионному механизму с последующим формированием полиуретанизоцианурат. Диапазон

концентраций АЧК, вводимого в качестве модифицирующего агента в полимеробразующую систему, находился в области 0.02–1.5 мас.%. Увеличение содержания амфифильных частиц кремнезема до 0.1 мас.% приводит к возрастанию значений модуля упругости с 300 до 750 МПа и росту значений предельной прочности при растяжении до 50 МПа при экстремуме в области концентраций АЧК 0.1 % масс. Дальнейшее увеличение его содержания ведет к падению физико-механических показателей.

Полиуретанам характерны процессы сегрегации доменов различной природы, которые могут приводить к микрофазному разделению. Это может быть причиной проявления дополнительных межмолекулярных взаимодействий и возникновения дополнительных физических узлов в полимерной сетке. Поэтому наиболее вероятная причина изменения свойств, модифицируемых амфифильными частицами кремнезема полиуретанов и полиуретанизоцианураторов связана с усилением микрофазного разделения гибкоцепной и жесткоцепной составляющей полимера за счет их физической модификации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-43-160002).

Список литературы

1. S. S. Sheiko, B. S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, *33*, 759.

2. A. Krasova, E. Belyaeva, E. Tarabukina, A. Filippov, T. Meleshko, D. Ilgach, N. Bogorad, A. Yakimansky, *Macromol. Symp.*, **2012**, *316,* 32.

3. Р. С. Давлетбаев, А. И. Ахметшина, Д. Н. Авдеева, А. М. Гумеров, И. М. Давлетбаева, *Вестн. технологического университета*, **2012**, *20*, 131.

4. И. М. Давлетбаева, И. И. Зарипов, Г. Р. Нургалиева, Р. С. Давлетбаев, Р. Р. Шарифуллин, *Вестн. технологического университета*, **2014**, *15*, 26.

ПОВЕДЕНИЕ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА С ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ ПОЛИ-2-ЭТИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Э. И. Фатуллаев[1], Е. Б. Тарабукина[2], М. П. Курлыкин[2], А. В. Теньковцев[2], А. П. Филиппов[2]

[1] *Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики*
[2] *Институт высокомолекулярных соединений РАН*
E-mail: ximik53@yandex.ru

Методами светорассеяния и турбидиметрии в широком интервале концентраций и pH исследованы водные растворы термочувствительного привитого сополимера, основной цепью которого является ароматический полиэфир, а боковыми – поли-2-этил-2-оксазолин. При комнатной температуре в растворах АПЭ-прив-ПАОЗ существует индивидуальные макромолекулы и агрегаты, причем размеры последних увеличиваются с возрастанием pH. Температуры фазового расслоения увеличиваются с разбавлением и уменьшаются с ростом основности среды.

***Ключевые слова**:* молекулярные щетки; термочувствительные поли-2-алкил-2-оксазолины; фазовое расслоение; светорассеяние и турбидиметрия.

В настоящее время молекулярные щетки и звезды, дендритные и сверхразветвленные и звездообразные полимеры привлекают пристальное внимание исследователей. Сложная архитектура обусловливает появление новых свойств, отличающих такие полимеры от «обычных» линейных высокомолекулярных соединений [1–2]. Отдельный интерес представляют термо- и pH-чувствительные полимеры сложной архитектуры, находящие применение в медицине, энергетике, автопромышленности, военной технике, нефтедобыче и т.д. К настоящему времени синтезировано большое количество разнообразных по химической структуре термочувствительных полимеров сложной архитектуры [3–5], однако число систематических исследований свойств таких систем остается ограниченным, а полученная информация часто противоречива. В частности, для привитых сополимеров в литературе практически отсутствуют количественные данные о влиянии параметров архитектуры на самоорганизацию молекулярных щеток. Соответственно, актуальным представляется установление роли молекулярной массы основной цепи, плотности прививки и длины боковых цепей в формировании свойств растворов привитых сополимеров.

В данной работе исследованы водные растворы привитого сополимера АПЭ-*прив*-ПАОЗ, основной цепью которого является ароматический полиэфир (АПЭ), а боковыми – термочувствительный поли-2-этил-2-оксазолин (ПАОЗ) (рис. 1). Изучен образец АПЭ-*прив*-ПАОЗ с молекулярной массой M_w = 75000 г/моль, плотностью прививки боковых цепей $z = n/(m + n) = 0.7$ и степенью полимеризации основной цепи $N_{АПЭ}$ = 27 [6]. Концентрация растворов варьировалась от 0.0004 до 0.0052 г/см^3, а pH – от 5.5 до 12.5.

Методами светорассеяния и турбидиметрии получены температурные зависимости интенсивности рассеянного света, оптического пропускания, гидродинамических размеров и доли присутствующих в растворах частиц. С использованием этих зависимостей определены температуры начала T_1 и окончания T_2 фазового расслоения.

При комнатной температуре в растворах АПЭ-*прив*-ПАОЗ существует два типа частиц – индивидуальные макромолекулы и агрегаты. Гидродинамические радиусы макромолекул R_f и их доля в растворе не зависят ни от концентрации, ни от pH. Размеры агрегатов R_s также не

изменяются при вариации концентрации, но увеличиваются с уменьшением кислотности среды. Возрастает с pH и вклад агрегатов в суммарную величину светорассеяния. Нагревание растворов АПЭ-*прив*-ПАОЗ приводит к компактизации агрегатов, продолжающейся до T_1, выше которой превалирующим процессом является агрегация, что проявляется при увеличении R_s.

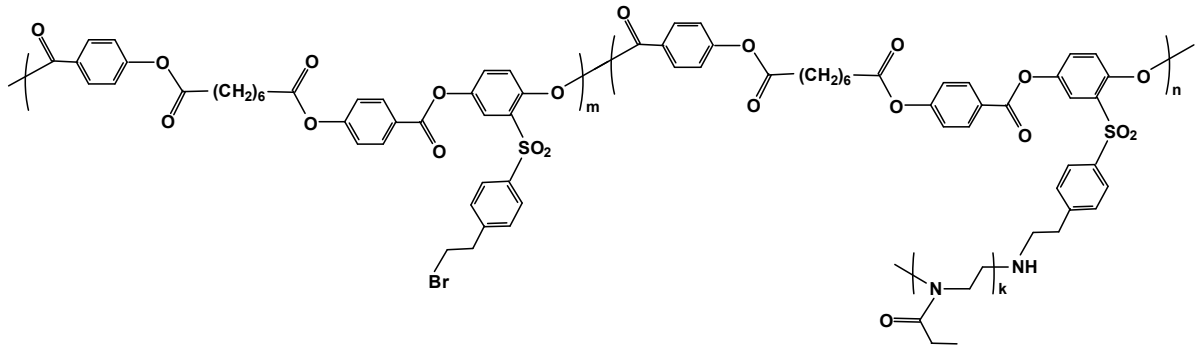


Рис. 1. Структура АПЭ-*прив*-ПАОЗ.

Для исходных растворов АПЭ-*прив*-ПАОЗ (pH = 5.6) получены типичные концентрационные зависимости температур фазового расслоения (рис. 2), при этом температура окончания фазового перехода была очень высокой, и ни при какой концентрации ее не удалось достичь. Увеличение pH снижает растворимость привитого сополимера, и при pH = 12.5 для всех растворов удалось надежно зафиксировать T_2.

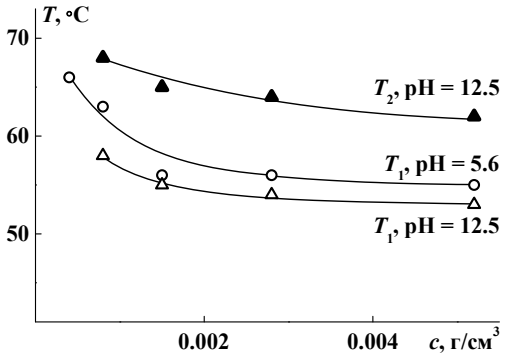


Рис. 2. Концентрационные зависимости температур T_1 и T_2 для растворов АПЭ-*прив*-ПАОЗ.

Существенная отличительная особенность АПЭ-*прив*-ПАОЗ – большое время t_{eq} установления «равновесных», постоянных во времени характеристик растворов после изменения температуры, что характерно для полимеров сложной архитектуры [7]. Время t_{eq} снижается с ростом pH, что связано с большей долей агрегатов при низких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00356_а).

Список литературы

1. S. S. Sheiko, B. S. Sumerlin, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, *33*, 759.

2. K. Ishizu, K. Tsubaki, A. Mori, S. Uchida, *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, *28*, 27.

3. D. Kuckling, A. Wycisk, *J. Polym. Sci.*, *Part A: Polym. Chem.*, **2013**, *51*, 2980.

4. H.-i. Lee, J. Pietrasik, S. S. Sheiko, M. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, *35*, 24.

5. M. Motornov, Y. Roiter, I. Tokarev, S. Minko, *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, *35*, 174.

6. A. Amirova, S. Rodchenko, A. Filippov, *J. Polym. Res.*, **2016**, *23*, 221.

7. A. A. Kudryavtseva, M. P. Kurlykin, E. B. Tarabukina, A. V. Tenkovtsev, A. P. Filippov, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **2017**, *22*, 526.

КИНЕТИКА ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ CO_2 ЛАЗЕРОМ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО γ-ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИАМИДА

И. А. Фролов, К. Д. Семавин

Институт проблем химической физики РАН
E-mail: frolov000@gmail.com

Исследовано влияние предварительного γ-облучения полиамида на кинетику абляции полимера при облучении CO_2-лазером. Скорость лазерной абляции линейно возрастает с дозой предварительного γ-облучения. Морфология поверхности кратера, образовавшегося при лазерной абляции γ-облученного полимера, характеризуется более разнообразной структурой.

Ключевые слова: полиамид; предварительное γ-облучение; лазерная абляция; CO_2-лазер.

Введение

Исследования лазерной абляции предварительно γ-облученного политетрафторэтилена [1–4], поливинилиденфторида [5], полиэтилена [6], сополимера этилена с пропиленом [6] и тройного сополимера этилена с пропиленом и монооксидом углерода [7]) показали возможность управления процессом лазерной абляции путем предварительного γ-облучения, а также возможность получения новых типов лазерных модификаций полимерных материалов. Радиолиз, инициируя химические и физические превращения в полимерах [9], вносит существенные изменения в процесс послерадиационной абляции [1–7], оптимизируя процесс, направляет его на получение радиационно-лазерных модификаций с новыми свойствами (наноструктурные порошки [1, 7] , волокнистые образования [1], кластерные образования в виде «покрытия» [7]). Однако влияние γ-излучения на лазерную абляцию термопластов недостаточно изучено и требует детального изучения на примере других полимеров. В настоящей работе исследовано влияние дозы предварительного γ-облучения на скорость лазерной абляции полиамида.

Экспериментальная часть

В работе использовали полимерные мишени из промышленного полиамида-6 (ПА) в виде цилиндров диаметром 14 мм и высотой 10 мм. Процесс лазерной абляции проводили в вакуумной камере установки, подробно описанной ранее [1–3]. Использовался CO_2-лазер непрерывного излучения «LGN-703» (длина волны 10,6 мкм, мощность 40 Вт и диаметр пучка на поверхности мишени составляет 9 мм). Предварительное γ-облучение полимера проводилось на установке УНУ «Гамматок-100» ИПХФ РАН с источниками ^{60}Co. Мощность дозы γ-облучения составляла 15 кГр/ч.

Результаты работы и их обсуждение

При ИК излучении CO_2-лазера преобразование энергии пучка в ПА реализуется непосредственно через возбуждение тепловых колебаний. При достаточном значении плотности мощности, поглощенной полимером, макромолекулы полимера фрагментируются на фрагменты цепи. Фрагменты макромолекул ПА, образованные в результате термохимической диссоциации, приобретают способность к испарению, когда они достигают определенной молекулярной массы, и выделяются вместе с газовым потоком.

При лазерном облучении первичный нагрев поверхности ПА и начало разложения макромолекул в слое расплавленного полимера происходят очень быстро. В результате чего

на кривой потери массы полимера в зависимости от времени лазерного облучения отсутствует период индукции (рис. 1), что обеспечивает мгновенный абляционный поток продуктов разложения полимера. Скорость потери массы полимера при облучение лазером до 10 сек. происходит с ускорением 0.22 мг/сек^2. В ходе дальнейшего облучения скорость абляции постепенно замедляется и после 40 сек. облучения лазером приобретает значение, равное 3.7 мг/сек.

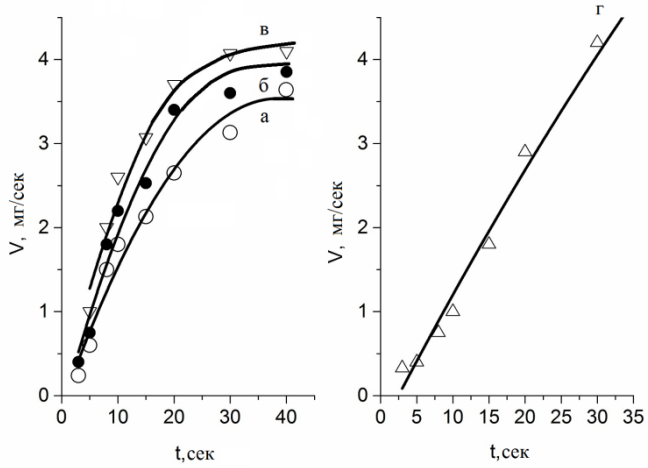


Рис. 1. Зависимость потери массы полимера в ПА во время лазерного облучения нативных (а) и γ-облученных (б-г) полимеров. Доза предварительного γ-облучения (кГр): 35 (б), 80 (в) и 3500 (г).

Результаты экспериментов показывают, что повышая дозу предварительного γ-облучения можно ускорить лазерную абляцию ПА.

Выводы

Предварительное γ-облучение ПА увеличивает скорость лазерной абляции полимера. Наибольшее ускорение скорости лазерной абляции в зависимости от дозы γ-облучения происходит на участке до 10–20 кГр.

Список литературы

1. Ю. А. Ольхов, С. Р. Аллаяров, Е. М. Толстопятов, П. Н. Гракович, Л. А. Калинин, Ю. А. Добровольский, Д. А. Диксон, *Химия высоких энергий*, **2010**, *44*, 65.

2. Л. Ф. Иванов, Ю. А. Ольхов, С. Р. Аллаяров, Е. М. Толстопятов, П. Н. Гракович, Л. А. Калинин, *Химия высоких энергий,* **2014**, *48*, 148.

3. E. M. Tolstopyatov, P. N. Grakovich, L. F. Ivanov, S. R. Allayarov, Yu. A. Olkhov, D. A. Dixon, *J. Russ. Laser Res.*, **2015**, *36*, 485.

4. S. R. Allayarov, Yu. A.Olkhov, V. G. Nikolskii, P. N. Grakovich, D. A. Dixon, *Russ. J. Phys. Chem. B*, **2014**, *8*, 574.

5. S. R. Allayarov, L. A. Kalinin, E. M. Tolstopyatov, P. N. Grakovich, L. F. Ivanov, D. A. Dixon, *J. Russ. Laser Res.*, **2017**, *38*, 364.

6. S. R. Allayarov, E. M. Tolstopyatov, D. A. Dixon, L. A. Kalinin, P. N. Grakovich, L. F. Ivanov, G. P. Belov, O. N. Golodkov. *J. Russ. Laser Res.*, **2017**, *38*, 369.

7. О. Н. Голодков, Ю. А. Ольхов, С. Р. Аллаяров, П. Н. Гракович, Г. П. Белов, Л. Ф. Иванов, Л. А. Калинин, Д. А. Диксон, *Химия высоких энергий*, **2013**, *47*, 171.

ГАЛОИДНАЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СКЭПТ(Э) ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

В. А. Хазова[1], Ю. О. Андриасян[1], А. А. Попов[1,2]

[1] *Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН*

[2] *Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова*

В работе рассмотрена механохимичекая галоидная модификация СКЭПТ(Э) фторсодержащими реагентами, инициируемая сдвиговыми напряжениями в резиносмесительном оборудовании. Показано, как изменяются свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизатов на их основе при модификации.

Ключевые слова: галоидная модификация эластомеров; механохимическая модификация; галогенирование полимеров.

Объектом исследования является этилен-пропиленовый каучук, ставший популярным продуктом на рынке эластомерных материалов. Он обладает невысокой стоимостью при достаточно широком комплексе свойств, таких как: озоно-, кислородо-погодо- и морозостойкость, стойкость к действию спиртов, гликолей, эфиров, кислот и щелочей, воды и водяного пара, обладает диэлектрическими свойствами, высокой прочностью при растяжении, сопротивлением истиранию [1].

Целью работы является получение и изучение высокофункционального материала на базе ЭПДК с расширенным комплексом свойств (повышенной масло- бензо- стойкостью, стойкостью к действию агрессивных сред, термостойкостью) с помощью галоидной модификации фторсодержащими реагентами.

Механохимическая галоидная модификация инициируется сдвиговыми напряжениями в резиносмесительном оборудовании, которые приводят к механодеструкции и механоактивации макромолекул полимера с образованием радикалов, которые, в свою очередь, инициируют распад фторсодержащего модификатора на радикальные фторсодержащие фрагменты, которые способны к реакциям рекомбинации с макрорадикалами каучука и функциональными группами механически активированных макромолекул каучука [2].

На основе литературных источников [3] выбран оптимальный режим для механохимической модификации галогенсодержащим реагентом 20 минут с введением модификатора на 2 минуте.

Модификация проводилась в скоростном лабораторном закрытом двухроторном резиносмесителе с фрикцией 1:5 в режиме саморазогрева с модификаторами (10 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука) М1 и М2, представляющими из себя фторсодержащие углеводороды, различающиеся по молекулярной массе.

Температура каучуков при загрузке в резиносмеситель 23 °С, выгрузке: МФ1 – 140 °С, МФ2 – 97 °С.

Для определения наличия фтора в структуре каучука использован метод ЭПР спектроскопии с использованием долгоживущего нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксил (ТЕМПО-1), который вводили в образцы из паров при 30 ºС. Результаты испытания приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытания методом ЭПР на определение времени корреляции

Шифр каучука	СКЭПТ(Э)	СКЭПТ(Э)+М1	СКЭПТ(Э)+М2
Время корреляции, [$*10^{-10}$ с]	2,9	3,0	3,4

Далее в работе были изготовлены резиновые смеси на основе исходного и модифицированных каучуков по стандартной рецептуре [1] с помощью двухстадийного смешения.

Для определения вулканизационных характеристик резиновые смеси на основе исходного и модифицированных каучуков исследовали на реометре Монсанто. Результаты математической обработки кинетических кривых, снятых на реометре, приведены в таблице 2.

В оптимуме вулканизации изготовлены резины на основе изучаемых каучуков.

Физико-механические испытания, результаты которых приведены в таблице 2, проводились в соответствии с ГОСТ 269-66.

Таблица 2. Вулканизационные характеристики резиновых смесей, физико-механические характеристики вулканизатов на основе исходного (МФ-0) и модифицированных (МФ-1, МФ-2) каучуков

Показатели	МФ-0 (исх)	МФ-1	МФ-2
Кинетика вулканизации:			
Mmin [дН*м]	19	18	18
Mmax, [дН*м]	82	84	81
$t_{нач}$ [мин]	2	2	2
Опт. время вулк-ции [мин]	15	18	16
Скорость вулк-ции S [%/мин]	7.69	6.25	7.14
Твердость по Шору, усл.ед. (Δ∓3 ед.)	77	77	80
Истираемость [м3/ТДж] (Δ∓0.5 м3/ТДж)	54.5	79.0	64.5
Эластичность по отскоку, % (Δ∓3%)	44	43	42
Усл. прочность, МПа (Δ∓0,05 МПа)	8.3	8.7	10.5
Отн. удлинение, % (Δ∓15%)	130	150	140

Обсуждение результатов

Из литературных источников [5] известно, что при присоединении фтора к макромолекулам каучука, их сегментальная подвижность уменьшается, что увеличивает показатель времени корреляции. Исследование каучуков методом ЭПР (табл. 1) показало, что для образцов (СКЭПТ(Э)+М2) время корреляции возросло, что может говорить о более эффективной модификации фторсодержащим реагентом М2 по сравнению с М1.

Анализ кинетических кривых, снятых на реометре Монсанто, показывает, что модификация существенно не влияет на оптимальное время и скорость вулканизации.

Из полученных данных по физико-механическим испытаниям резин на основе исследуемых каучуков видно, что в случае модификации каучука фторсодержащим

реагентом М2 наблюдается более существенное увеличение твердости, прочности и уменьшение эластичности по отскоку, что может говорить о более эффективном присоединении фторсодержащих фрагментов модификатора к макромолекулам каучука.

Более эффективный процесс механохимической галоидной модификации каучука фторсодержащим реагентом М2, вероятно, обусловлен более низкой температурой переработки. Из литературных источников [4] известно, что время жизни образовавшихся при механической переработке радикалов существенно сокращается при повышении температуры, что способствует реакциям рекомбинации макромолекул каучука. Возможно, это послужило причиной малой эффективности модификации реагентом М1. Столь высокая температура композиции (каучук+модификатор М1) при переработке, вероятно, связана с его более высокой молекулярной массой и температурой плавления, что препятствовало более эффективному присоединению радикалов маодификатора к макромолекулам каучука.

Список литературы

1. А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев, *Технология эластомерных материалов*, Москва, **2001**.

2. К. В. Сухарева, Ю. О. Андриасян, И. А. Михаийлов, К. В. Тарелко, А. А. Попов, *Некоторые особенности механизма механохимической галоидной модификации эластомеров*, Сборник тезисов «Конференция-конкурс научных работ молодых ученых по химии элементоорганических соединений и полимеров», с. 71–73.

3. Ю. О. Андриасян, А. А. Попов, Г. М. Ронкин, А. Е. Корнев, С. Г. Карпова, *Каучук и резина*, **2002**, *6*, 13.

4. Н. К. Барамбойм, *Механохимия высокомолекулярных соединений*, М: Химия, **1978**, 384 с.

5. З. Н. Нудельман, *Фторкаучуки: основы, переработка, применение*, М.: ООО «ПИФ РИАС», **2007**, 384 с.

НОВЫЕ α-ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛИРУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ: (α-ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛ)КАРБОНАТЫ

Е. В. Шевалдина, С. К. Моисеев

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
E:mail: keit-pro@mail.ru

Разработан метод ферроценилалкилирования различных C-, O-, S- и N-нуклеофилов в нейтральных условиях с использованием генерируемых in situ (α-ферроценилалкил)карбонатов общей формулы FcCH(R)OCOR.

Ключевые слова: ферроценилалкилирование; производные ферроцена; карбокатион; карбонат; нуклеофилы.

Введение ферроценилалкильного фрагмента в различные органические молекулы с помощью реакций ферроценилалкилирования является одним из важнейших методов получения ферроценовых производных, находящих практическое применение во многих областях науки, медицины и техники [1]. Большинство методов ферроценилалкилирования заключаются в генерации высоко реакционноспособных α-ферроценилкарбокатионов в присутствии кислот Бренстеда [2] или катализаторов [3] и дальнейшем их взаимодействии с нуклеофилами. Возможности этого метода ограничены доступностью катализаторов, способностью субстратов сохранять устойчивость в кислой среде и возможностью их протонирования в данных условиях. Например, гетероциклы азольного типа с pK_a>5.5 (имидазол, бензимидазол) и аминокислоты, входящие в состав многих лекарственных препаратов и агрохимикатов, в кислых средах протонируются и не алкилируются, либо их алкилирование затруднено.

В связи с этим, целью данного исследования являлась разработка метода, позволяющего проводить реакции ферроценилалкилирования широкого круга нуклеофилов различной природы в *нейтральных условиях* и в отсутствие катализатора. Поставленная цель была достигнута использованием (α-ферроценилалкил)карбонатов [4]. Такие соединения ранее не были описаны по причине их нестабильности. Действительно, можно ожидать их легкого гетеролитического распада на α-ферроценилкарбокатион и карбонат-анион, обладающих относительно низкой энергией.

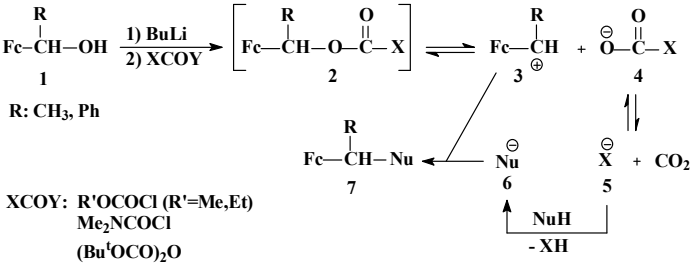


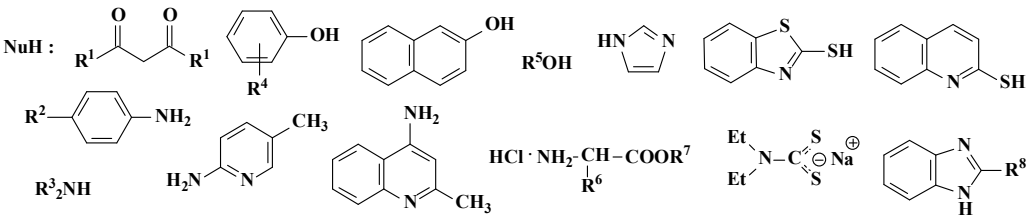
Схема 1

Нами было показано, что (α-ферроценилалкил)карбонаты (**2,** X=OEt, OMe, OBu^t) могут быть легко генерированы *in situ* из доступных α-ферроценилкарбинолов (**1**) последовательным действием *n*-BuLi и карбонильного соединения (хлорформиатов, карбамоилхлоридов, ангидридов кислот) (схема 1). Возможность применения карбонатов **2** для осуществления ферроценилалкилирования основано на том, что они самопроизвольно разлагаются уже при комнатной температуре на α-ферроценилкарбокатион (**3**) и карбонат-анион (**4**), из которого при выбросе CO_2 образуется анион X^- (**5**). Анион **5** способен депротонировать вводимый в реакционную смесь предшественник нуклеофила NuH,

генерируя нуклеофильную частицу **6**. Финальное взаимодействие нуклеофила **6** с карбокатионом **3** приводит к образованию целевого продукта α-ферроценилалкилирования **7**. В отсутствие внешнего нуклеофила NuH присутствующий в смеси анион **5** может сам взаимодействовать с карбокатионом **3**, образуя FcCH(R)X (X=OEt, OMe, OBu^t, NMe_2).

В работе была определена скорость разложения карбонатов при комнатной температуре и показано, что с понижением устойчивости образующегося карбокатиона в ряду $FcCH(Ph)^+$ > $FcCH(CH_3)^+$ > $FcCH_2^+$, возрастает устойчивость соответствующего карбоната. Были получены экспериментальные доказательства генерации карбокатиона **3** и алкоголят-иона **5** в реакционной смеси.

Общность предложенного метода α-ферроценилалкилирования показана на реакциях таких NuH, как β-дикарбонильные соединения, ароматические и алифатические спирты и амины, гетероциклы азольного типа, серосодержащие гетероциклы, производные аминокислот и др.; выходы продуктов достигали 98%:



$R^1 = CH_3, OCH_3$; $R^2 = H, NO_2, OCH_3, CN, C(O)Ph$; $R^3 = Me, Et$; $R^4 = o\text{-}OCH_3, o\text{-}All$; $R^5 = Pr^i, Bu^t$
$R^6 = H, CH_3, CH_2CH(CH_3)_2, CH_2C_6H_4OH, CH_2OH, CH_2Ph$; $R^7 = Me, Et, Pr^i$; $R^8 = CH_2Ph$

Наибольший интерес, с точки зрения синтеза соединений с потенциальной биологической активностью, представляют реакции с азолами и аминокислотами. Было показано, что метод успешно применяется для ферроценилалкилирования имидазола, бензимидазола и их производных (выходы от 33 до 79%). Реакцией карбонатов **2** с гидрохлоридами эфиров аминокислот (глицина, аланина, фенилаланина, лейцина, тирозина, серина) был получен ряд соответствующих ферроценмодифицированных эфиров аминокислот с выходами от 22 до 54%. Образовавшиеся смеси диастереомеров в некоторых случаях удалось разделить с помощью колоночной хроматографии. Структура полученных соединений (позиции алкилирования) была установлена методами двумерной ЯМР спектроскопии (COSY, NOESY, HMBC, HMQS).

В работе рассмотрена возможность протекания побочных процессов при осуществлении реакций ферроценилалкилирования под действием (α-ферроценилалкил)карбонатов и экспериментально доказано присутствие соответствующих побочных продуктов в реакционных смесях. Побочные процессы связаны, в основном, с возможностью присутствия в реакционной смеси одновременно нескольких нуклеофилов и их атакой на ферроценилкарбокатион **3** или на карбонильную группу еще не вступившего в реакцию карбоната **2**. Продемонстрированы пути минимизации вклада нежелательных побочных процессов.

Список литературы

1. D. R. van Staveren, N. Metzler-Nolte, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5931.

2. В. И. Боев, Л. В. Снегур, В. Н. Бабин, Ю. С. Некрасов, *Успехи химии*, **1997**, *66*, 677.

3. X. M. Su, S. J. Ji, *Chin. J. Chem.,* **2008**, *26*, 19.

4. E. V. Shevaldina, A. D. Shagina, V. N. Kalinin, A. B. Ponomaryov, A. F. Smol'yakov, S. K. Moiseev, *J. Organomet. Chem.*, **2017**, *1–7*, 836.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ СО СМЕШАННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИ(2,6-ДИМЕТИЛ-1,4-ФЕНИЛЕНОКСИДА) И ПОЛИ(3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА)

А. С. Шепелева, В. О. Бодаев, А. В. Кубарьков, О. А. Пышкина, В. Г. Сергеев

МГУ им. М. В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: sasha.shepeleva95@gmail.com

В настоящей работе исследованы строение и физико-химические свойства композиционных материалов на основе поли(3,4-этилендиокситиофена) (ПЭДОТ) и сульфированного поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (СПФО). Композиты получали путем окислительной полимеризации 3,4-этилендиокситиофена (ЭДОТ) в растворах СПФО. Показано, что несмотря на нерастворимость ПЭДОТ и СПФО со степенью сульфирования менее 60% (СПФО$_{<60}$) в воде, композитные материалы на их основе хорошо растворяются в воде в результате окисления метильных групп в составе СПФО до карбоксильных в процессе окислительной полимеризации ЭДОТ. Определены условия, при которых водорастворимые композиты ПЭДОТ-СПФО характеризуются наличием смешанной электронно-ионной проводимости.

Ключевые слова: смешанные проводники; поли(3,4-этилендиокситиофен), сульфированный поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид).

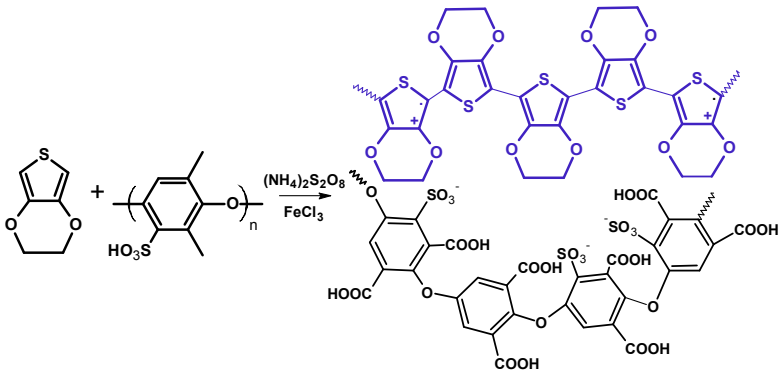
Материалы, обладающие смешанной электронной и ионной проводимостью, находят широкое применение в качестве электродных материалов в аккумуляторах и рабочих электродов в химических и биохимических сенсорах [1–2]. Наиболее перспективными смешанными проводниками являются композиционные материалы на основе электронпроводящих и ионпроводящих полимеров [3]. Однако отсутствие растворимости электропроводящих полимеров в большинстве известных растворителей в значительной степени ограничивает область применения композиционных материалов на их основе.

Одним из способов получения таких композиционных материалов заключается в матричной полимеризации мономера ЭДОТ в растворе ионпроводящей составляющей, например, полистиролсульфоновой кислоты (ПСС) [4]. Однако ПСС и получаемые комплексы ПЭДОТ-ПСС не обладают пленкообразующими свойствами. Поэтому в настоящее время исследования посвящены пленкообразующей и недорогой ионпроводящей матрице – СПФО [5], которая может выступать в качестве стабилизатора заряда для ПЭДОТ. Однако только одна статья посвящена композиционным материалам ПЭДОТ-СПФО [6], которые получены с использованием СПФО с только одной степенью сульфирования – 88%. Поэтому целью настоящей работы является получение и исследование свойств композиционных материалов на основе ПЭДОТ и СПФО с разными степенями сульфирования.

Композиты ПЭДОТ-СПФО получали путем матричной полимеризации 3,4-этилендиокситиофена (ЭДОТ) под действием смешанного окислителя на основе персульфата аммония и $FeCl_3$ в растворах СПФО с различными степенями сульфирования с последующим отливом мембран. Образование композиционных материалов ПЭДОТ-СПФО подтверждено ИК-спектроскопией.

Известно, что ни ПЭДОТ, ни СПФО со степенью сульфирования менее 60% (СПФО$_{<60}$) не растворяются в воде. Однако оказалось, что при проведении полимеризации ЭДОТ в

присутствии СПФО$_{<60}$ в водно-спиртовых средах полученные продукты растворяются в воде. Иными словами, комплексы на основе двух нерастворимых в воде компонентов становятся водорастворимыми. Возникновение растворимости у таких комплексов объясняется окислением метильных групп в составе СПФО до карбоксильных групп, характерные полосы поглощения для карбоксильных групп (1700 см$^{-1}$, C=O(вал.)) присутствуют в ИК-спектрах композитов.



Комплексы ПЭДОТ-СПФО$_{70}$ (со степенью сульфирования СПФО 70%)обладают более высокой растворимостью в воде по сравнению с ПЭДОТ-СПФО$_{<60}$, что можно объяснить бóльшим содержанием в их составе свободных сульфогрупп, не взаимодействующих с положительными зарядами в ПЭДОТ.

Увеличение степени сульфирования СПФО от 40 до 70% увеличивает скорость полимеризации ЭДОТ примерно в три раза и увеличивает выход ПЭДОТ в два раза. Скорость полимеризации ЭДОТ также увеличивается в 1.5 раза в растворе СПФО$_{70}$, если водно-спиртовую среду заменить на воду. Композиционный материал ПЭДОТ:СПФО, синтезированный в водной среде, характеризуется более высокими уровнями допирования ПЭДОТ и увеличением выхода ПЭДОТ, по сравнению с материалами, полученными в водно-спиртовых растворах. Мембраны ПЭДОТ:СПФО$_{70}$, полученные отливом из водных растворов, характеризуются как высокой электронной проводимостью (до 3 См/см), так и высокой протонной проводимостью (до 0.008 См/см).

Таким образом, окислительная полимеризация ЭДОТ в водно-спиртовых растворах СПФО$_{20\text{-}70}$ приводит к образованию водорастворимых композитов ПЭДОТ-СПФО со смешанной электронно-ионной проводимостью. Растворимость в воде композитов на основе СПФО$_{<60}$ обеспечивается в результате окисления метильных групп в их составе до карбоксильных под действием смеси окислителей. Повышение степени сульфирования СПФО и повышение диэлектрической проницаемости полимеризационной среды приводит к увеличению скорости полимеризации ЭДОТ, выхода ПЭДОТ и возрастанию уровня его допирования.

Список литературы

1. J. Maier, *Nat. Mater.*, **2005**, *4*, 805.

2. A. E. Javier, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, 9848.

3. Z. A. Boeva, V. G. Sergeyev, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 56677.

4. F. Louwet, *Synth. Met.*, **2003**, *135–136*, 115.

5. C. Li, *J. Membr. Sci.*, **2007**, *287*, 180.

6. J. Liu, P. T. Hammond, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 15534.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ И МЕДИ

П. М. Ширханян, Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, К. В. Щербакова

Волгоградский государственный технический университет
E-mail: tons@vstu.ru

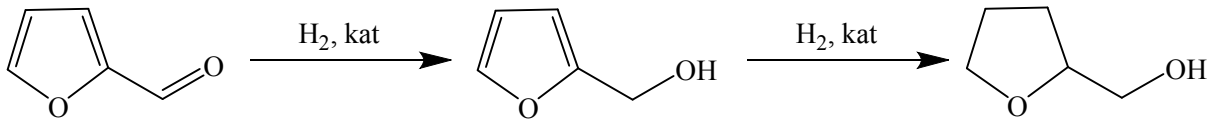
Изучены процессы гидрирования производных фурана при катализе наночастицами никеля и меди в реакторе вытеснения в газовой фазе или в трехфазной системе, протекающие при атмосферном давлении водорода.

***Ключевые слова*:** нанокатализ; гидрирование; фурфурол.

Фурфуриловый спирт является важным промежуточным продуктом для производства лизина, аскорбиновой кислоты и многочисленных смазочных материалов, а также применяется в производстве резины [1]. В промышленности фурфуриловый спирт получают гидрированием фурфурола в присутствии медно-хромовых катализаторов при температуре 150–250 °С и давлении до 30 атм [2, 3].

В настоящее время активно разрабатываются новые каталитические процессы гидрирования фурфурола, проводимые в более мягких условиях с использованием малотоксичных каталитических систем на основе платины и меди [4, 5]. Известно, что нанокатализаторы за счет большой удельной поверхности имеют более высокую каталитическую активность по сравнению с традиционными гетерогенными катализаторами, и тем самым позволяют значительно интенсифицировать протекающие в их присутствии химические процессы, а также повысить их энергоэффективность без потери производительности.

Нами были проведены исследования процесса гидрирования фурфурола в реакторе непрерывного действия при атмосферном давлении и температуре 120–200 °С. В качестве катализаторов использовали наночастицы никеля или меди, иммобилизованные на поверхности MgO (катализаторы Ni^0/MgO и Cu^0/MgO соответственно). Катализаторы изготавливались посредством пропитки MgO водным раствором предшественника ($NiCl_2$ или $CuCl_2$), с последующей сушкой и обработкой восстановителем ($NaBH_4$) в воде.



В результате проведенных исследований было обнаружено, что в присутствии Cu^0/MgO полная конверсия фурфурола достигается при 200 °С и удельном расходе фурфурола 0.3 мл/$г_{кат}$·ч с селективностью по фурфуриловому спирту 99.5%. В то же время, в присутствии Ni^0/MgO, наряду с восстановлением карбонильной группы, протекает гидрирование двойных углерод-углеродных связей в фурановом кольце, что позволяет получать одновременно фурфуриловый спирт и тетрагидрофурфуриловый спирт с выходом 43% и 53% при полной конверсии сырья в аналогичных условиях.

Полученные результаты показали перспективность дальнейших исследований процесса гидрирования фурфурола в присутствии нанесенных наночастиц никеля и меди, которые не только позволяют проводить данный процесс при атмосферном давлении, но и при этом повысить производительность по сравнению с имеющимися аналогами.

Список литературы

1. Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *ACS Catal.*, **2013**, *3*, 2655.

2. B. M. Nagaraja, V. S. Kumar, V. Shasikala, A. H. Padmasri, B. Sreedhar, B. D. Raju, K. S. Rama Rao, *Catal. Commun.*, **2003,** 4, 287.

3. B. M. Nagaraja, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, *265*, 90.

4. K. Yan, J. Liao, X. Wu, X. Xie, *Adv. Mater. Lett.*, **2013**, *4*, 702.

5. M. J. Taylor, L. J. Durndell, M. A. I. Christopher, M. A. Parlettb, K. Wilsonb, A. F. Leeb, G. Kyriakoua, *Appl. Catal.*, *B*, **2016**, 180, 580.

СОДЕРЖАНИЕ

Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров

Конкурсные работы

стр.

АРОМАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛАЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМ ЭЛЕМЕНТОВ 4-Й И 14-Й ГРУППЫ — 1

Р. Р. Айсин, Л. А. Лейтес, С. С. Букалов

МЕЗОПОРИСТЫЕ И НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ВОЛОКОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА — 5

О. В. Аржакова, А. А. Долгова, А. Л. Волынский

КАК [60]ФУЛЛЕРЕН ПРЕВРАЩАЕТСЯ ИЗ ИНГИБИТОРА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЕЕ «ИНИЦИАТОР» — 9

Е. Г. Атовмян

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК СТАБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ КОНТРАСТНЫХ АГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ — 12

Б. С. Ахмадеев, Ю. Г.Елистратова, В. С. Коренев, С. Н. Подъячев, И. Р. Низамеев, А. Д. Волошина, К. А. Брылев, М. А. Шестопалов, А. Т.Губайдуллин, М. Н. Соколов, А. Р. Мустафина

СВЯЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ — 15

Н. В. Борносуз, И. Ю. Горбунова, И. С. Сиротин, Д. В. Онучин

НОВЫЕ САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ — 18

О. В. Борщев, Е. В. Агина, М. С. Полинская, А. С. Сизов, А. А. Труль, С. А. Пономаренко

ФТАЛОНИТРИЛЬНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ — 21

Б. А. Булгаков, А. В. Бабкин, А. В. Кепман, В. В. Авдеев

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫЕ СОЛИ BEDT-TTF С ПАРАМАГНИТНЫМИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ АНИОНАМИ $[ReBr_6]^{2-}$ и $[ReBr_4(C_2O_4)]^{2-}$ — 26

Н. Б. Вежняев, К. Д. Семавин, А. В. Казакова

ТЕТРАПИРРОЛО-СШИТЫЕ КЛЕТОЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ(II). ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА — 28

С. В. Дудкин, А. С. Белов, С. А. Савкина, Е. Г. Лебедь, Г. Е. Зелинский, Я. З. Волошин

АКТИВНЫЕ ЧАСТИЦЫ БИОМИМЕТИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ И ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ АЛКАНОВ И АРЕНОВ — 31

А. М. Зима, О. Ю. Лякин, К. П. Брыляков, Е. П. Талзи

НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ НАДМОЛЕКУЛЯРНО ОРГАНИЗОВАННЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ — 35

Н. М. Селиванова, М. В. Зимина, Ю. Г. Галяметдинов

РАЦИОНАЛЬНЫЙ ДИЗАЙН ИЗОЦИАНИДНЫХ И ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ И СОЗДАНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ — 37

М. А. Кинжалов

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОДНОСТЕННЫМИ НАНОТРУБКАМИ 41

И. Ю. Клюев, А. М. Куперман, В. И. Солодилов

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ НЕТРАДИЦИОННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ 43

С. Н. Конченко, Н. А. Пушкаревский

ПЕРВЫЙ ПРИМЕР СИНТЕЗА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ (Re – Ru) И ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ (Re – Ni – Ru) ОКСОАЛКОКСОПРОИЗВОДНЫХ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ 47

Е. С. Куликова, Д. В. Дробот, А. В. Чистяков, Е. Г. Ильин, В. Г. Яжремский

КОНСТРУИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ПИВАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(III)–$M^{s,d,f}$ 51

И. А. Луценко, М. А. Кискин

БИС(АЛКИЛЬНЫЕ) КОМПЛЕКСЫ Ln(II) И Ca – УНИВЕРСАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕКЦИЙ ГИДРОФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АЛКЕНОВ И АЦЕТИЛЕНОВ 56

Д. М. Любов, Д. О. Христолюбов, А. А. Трифонов

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ С ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЗАРЯДА ДЛЯ ОЧИСТКИ И ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ 60

А. В. Марясевская, Д. В. Анохин, Е. Берсенев, Д. А. Иванов, A. Benlahoues, J. Penelle

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ УНИКАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА IN SITU МЕТОДОВ, ОСНОВАННЫХ НА НАНОКАЛОРИМЕТРИИ И НАНО- И МИКРОФОКУСНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ 62

А. П. Мельников, А. И. Родыгин, А. А. Рычков, Д. А. Иванов

ДИНАМИЧЕСКАЯ КОВАЛЕНТНАЯ ХИМИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОМЕТИЛФОСФИНОВ 66

Э. И. Мусина, Ю. А. Николаева, А. С. Балуева, А. А. Карасик

РАЗРАБОТКА ИННОВАЦИОННЫХ ПОДХОДОВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ГАЛЛИЯ В ХИМИИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ И АЛКЕНОВ 70

Р. А. Новиков, Ю. В. Томилов

ПОЛИМЕРНЫЕ АНАЛОГИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ– ИОНПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ПСЕВДОКОНДЕНСАТОРОВ 74

Д. О. Понкратов, А. С. Шаплов, Е. И. Лозинская, F. Vidal, P.-H. Aubert, C. Plesse, Я. С. Выгодский

МЕТАЛЛЫ ЖИЗНИ ИДУТ НА РЫНОК: СИНТЕЗ НОВЫХ МАГНИТНО- И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(II) 77

А. Н. Проценко, О. Г. Шакирова

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА TiO_2/Cr_2O_3 81

А. О. Рогачева, Т. В. Ларина, А. С. Бричков, Е. А. Паукштис, В. В. Козик

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫМ РЕЖИМОМ СМАЧИВАНИЯ 85

Е. В. Саломатина, О. А. Рябкова, А. Ю. Шарова, Л. А. Смирнова

ПРИВИТЫЕ И БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ХИТОЗАНА С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ – ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ФЛОКУЛЯНТЫ И СОРБЕНТЫ 89

Д. С. Скотникова, А. Е. Мочалова, Л. А. Смирнова

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ АНИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ МАГНИТОАКТИВНОГО КАТИОНА Fe(III) SALTRIEN-ТИПА С ДИТИОЛЕНОВЫМИ АНИОНАМИ Au(III) 92

Н. Г. Спицына, Ю. Н. Швачко, Д. В. Стариченко, Л. В. Зорина, С. В. Симонов, М. А. Благов, Э. Б. Ягубский

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НИДО-КАРБОРАНА И БИС(ДИКАРБОЛЛИДОВ) КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА 95

М. Ю. Стогний, С. А. Ерохина, И. Б. Сиваев, В. И. Брегадзе

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЙ СПИН-КРОССОВЕР НА ОСНОВЕ КАТИОННОГО КОМПЛЕКСА MN(III) С ОСНОВАНИЕМ ШИФФА 99

А. В. Тиунова, А. В Казакова, Э. Б. Ягубский

ФЕРРОЦЕНИЛГИДРАЗОН 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-ФОРМИЛ-5-ГИДРОКСИПИРАЗОЛА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ 101

Ю. О. Ткачева, Е. А. Распопова, С. И. Левченков, Я. С. Ширяева, А. Н. Морозов

РОДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕГИО- И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЙ РЕАКЦИИ СН-АКТИВАЦИИ 103

Е. А. Трифонова, Н. М. Анкудинов, А. А. Михайлов, Д. С. Перекалин

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТОРАЛКАНСУЛЬФОНИЛБРОМИДОВ 105

А. А. Тютюнов

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОЛИГОМЕРНЫХ БЕНЗОКСАЗИНОВ 109

В. В. Хмельницкий, А. А. Шимкин

СИНТЕЗ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ЛИГАНДОВ 111

С. С. Шаповалов

МЕТОД РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В ИССЛЕДОВАНИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ 113

К. И. Шефер, Э. М. Мороз

О МЕХАНИЗМЕ ФОТООКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВТОРИЧНУЮ N-H-СВЯЗЬ: ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ С ОБРАЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ОКСИМОВ 117

Е. М. Чайникова, С. Л. Хурсан, А. Р. Юсупова, А. Н. Лобов, М. Ф. Абдуллин, Р. Л. Сафиуллин

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕМЕНТНОГО (БЕЛОГО) ФОСФОРА И КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ – ПУТЬ К НОВЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ, МАТЕРИАЛАМ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ 122

Д. Г. Яхваров, О. Г. Синяшин

ИНЭОС OPEN APPLIED – конкурсные работы

СИНТЕЗ И АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БИС(3-(3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПРОПИЛ)ФОСФИТА - ПЕРСПЕКТИВНОГО АНТИОКСИДАНТА ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ И ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ 126

М. Ф. Галиев, Р. М. Ахмадуллин, Г. Н. Нугуманова, Е. Н. Черезова

МОДЕЛЬНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ТОЧНОГО ЛИТЬЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ОТВЕТСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ 128

Е. И. Гапанькова, И. А. Латышевич

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ СКАФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С ЖЕЛАТИНОМ, ИММОБИЛИЗОВАННЫМ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ 132

Р. О. Гуляев, С. И. Горенинский, К. С. Станкевич, Н. В. Даниленко, В. Д. Филимонов, С. И. Твердохлебов

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И ФОРМЫ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА 134

Н. М. Кузнецов, Д. Ю. Столярова, А. В. Бакиров, С. И. Белоусов, С. Н. Чвалун

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТЕРПЕНОИДНОМАЛЕИНОВЫЕ АДДУКТЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОТВЕРДИТЕЛИ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ 139

И. А. Латышевич, Е. И. Гапанькова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ КАТАЛИЗЕ НАНЕСЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ 142

Д. Н. Небыков, К. В. Щербакова, Т. М. Давыдова

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННОГО ПОЛИКЕТОНА 144

О. И. Сидоров, Н. Е. Евсеев, К. А. Дубков, Д. В. Плешаков[3]

НАНОПОРИСТЫЕ СЕТЧАТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА. ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ 148

Н. В. Фадеева, С. В. Курмаз

НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ОМНИФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА 150

И. В. Эльманович, М.С. Кондратенко, В. В. Зефиров, А. И. Стаханов, Н. А. Любимцев, М. О. Галлямов

Ежегодный конкурс-конференция научно-исследовательских работ молодых ученых и специалистов

Пленарный доклад

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ХИМИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ К РЕАЛЬНОМУ ПРАКТИЧЕСКОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ 154

В. В. Виноградов

Конкурсные работы (устные доклады)

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ТРИЦИКЛОНОНЕНОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ТРИАЛКОКСИСИЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ 155

Д. А. Алентьев, М. В. Бермешев, Л. Э. Старанникова, М. А. Топчий, А. Ф. Асаченко, П. С. Грибанов, М. С. Нечаев, Ю. П. Ямпольский, Е. Ш. Финкельштейн

ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ СИНТЕЗА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРРОЛО[3,4-С]ПИРИДИНОВ НА БАЗЕ 2-АРОИЛ-ТЕТРАЦИАНОПРОПЕНИДОВ 157
А. А. Григорьев, С. В. Карпов, Я. С. Каюков

РАЗРАБОТКА ХЕЛАТОРОВ НА ОСНОВЕ АЗАКРАУН-СОЕДИНЕНИЙ КАК КОМПОНЕНТОВ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ 159
А. Д. Зубенко, Б. В. Егорова, О. Ф. Федорова

НОВЫЕ ТИПЫ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ ГАЛОГЕНМЕТАН-ГАЛОГЕНИДНЫЙ КОМПЛЕКС 161
Д. М. Иванов

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ И РЕГИОИЗОМЕРИЯ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ К БИФУНКЦИОНАЛЬНОМУ О-ХИНОНУ, АННЕЛИРОВАННОМУ ДИТИЕТНЫМ ЦИКЛОМ 163
К. А. Мартьянов, В. А. Куропатов, В. К. Черкасов

НОВЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРИСТЫХ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ 165
И. Н. Мешков, М. С. Никольский, Е. А. Гусарова, М. Р. Соколов, А. Г. Нугманова, А. И. Звягина, Ю. Ю. Енакиева, А. А. Ширяев, М. А. Калинина

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ 167
А. С. Михердов, М. А. Кинжалов, А. С. Новиков, В. П. Боярский

N-ОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ В СЕЛЕКТИВНОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ АЛКЕНОВ 169
С. А. Павельев, А. С. Будников, В. Р. Кузьмичева, И. Б. Крылов, А. О. Терентьев

УСТОЙЧИВЫЕ АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ LN(II, III) С БЕНЗГИДРИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ГИДРОФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СУБСТРАТОВ 172
А. Н. Селихов, А. А. Трифонов

НОВЫЕ СКЕЛЕТНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ЕНОЛЯТНОГО ТИПА В СИНТЕЗЕ ПИПЕРИДИНОНОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ 174
Р. М. Тихов, Н. Ю. Кузнецов, Ю. Н. Бубнов

КОМПЛЕКСЫ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДАЗО-1,10-ФЕНАНТРОЛИНОВ С КАТИОНАМИ РУТЕНИЯ (II): ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ГАЗОВЫЕ СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА 176
С. Д. Токарев, О. А. Федорова, Ю. В. Федоров, Ю. А. Сотникова, М. Н. Румянцева, А. Ф. Насриддинов, G. Jonusauskas

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ 1,2,5-ХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛЫ: СИНТЕЗ НА ИХ ОСНОВЕ КОМПОНЕНТОВ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕМ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК 178
Т. Н. Чмовж

Конкурсные работы (стендовые доклады)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ДИОКСАНОНА 180
А. И. Ахмедова, А. В. Лисин, А. Н. Федорчук, Р. Р. Спиридонова

УДОБНЫЙ И ТЕХНОЛОГИЧНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА МОСТИКОВЫХ 1,2,4-ТРИОКСОЛАНОВ (ОЗОНИДОВ) БЕЗ ОЗОНА 182
Ю. Ю. Белякова, А. Е. Виликотский, П. С. Радулов, И. А. Ярёменко, А. О. Терентьев

СИНТЕЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АЛКОГОЛЯТОВ
В. В. Бердников 183

ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЛАКТИДА, ПРИМЕНЯЕМОГО В 3D-ПЕЧАТИ
В. В. Биловус, М. С. Щербакова 185

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА
Е. А. Варламова 187

СИНТЕЗ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГМЕНТНЫХ ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИН РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
Б. В. Васильев, А. Н. Бугров, В. М. Светличный, В. В. Кудрявцев 189

ОЗОНИДЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КЛАСС ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕДИЦИНСКИХ И АГРОХИМИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ
А. Е. Виликотский, Ю. Ю. Белякова, П. С. Радулов, И. А. Яременко, А. О. Терентьев 191

ЛИНЕЙНЫЕ И КАРДОВЫЕ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНЫ КАК ОБЪЕКТЫ ТРИБОЛОГИИ
М. В. Горошков, А. П. Краснов, В. В. Шапошникова, А. А. Аскадский 193

ИЗУЧЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ АЛКИЛИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛАМИДА МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ И ОПТИКИ
А. А. Гостева, Г. Ф. Колбина, О. А. Доммес, О. В. Окатова, Г. М. Павлов 195

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И СПОСОБНОСТЬ К БИОРАЗЛОЖЕНИЮ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА
Е. А. Григорьева, А. А. Попов, А. А. Ольхов, Н. Н. Колесникова 197

ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛНИКЕЛЯ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ КАРБЕНОМ
М. О. Григорьева, О. Г. Тихонова, С. С. Шаповалов, А. А. Пасынский 199

ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНЫ – ОРГАНОСЕЛЕКТИВНЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
Е. А. Грушевенко, И. А. Подтынников, А. В. Волков, И. Л. Борисов 201

ОДНОСТАДИЙНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ НОРБОРНЕНОВ. ИХ АДДИТИВНАЯ И МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
М. А. Гусева, М. В. Бермешев, П. П. Чапала, Е. В. Бермешева 203

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ ПРИ КАТАЛИЗЕ НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ
Т. М. Давыдова, В. М. Мохов, Ю.В. Попов, С. Е. Латышова, А. Н. Папутина 205

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИГЛИЦИДОЛОВ И ИХ НИТРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
Ю. М. Михайлов, Л. Б. Романова, А. В. Даровских 206

СИНТЕЗ И МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИЦИКЛОНОНЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО СИЛАТРАНОВЫЙ ФРАГМЕНТ
Д. М. Джапаридзе, Д. А. Алентьев, М. В. Бермешев, Н. А. Белов, Р. Ю. Никифоров, Л. Э. Старанникова, Е. Ш. Финкельштейн 208

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В ЦЕПЯХ ЛИНЕЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
N-МЕТИЛ-N-ВИНИЛАЦЕТАМИДА 210

О. А. Доммес, А. А. Гостева, О. В. Окатова, Г. М. Павлов

СНИЖЕНИЕ ГОРЮЧЕСТИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ N-,P-СОДЕРЖАЩИМИ
АНТИПИРЕНАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ПО РЕАКЦИИ КАБАЧНИКА-ФИЛДСА 212

Е. С. Дудина, Е. Н. Черезова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ
АМИНОЭФИРОВ БОРНОЙ КИСЛОТЫ 214

С. Э. Дулмаев, О. О. Сазонов, А. Р. Давлетбаева, И. М. Давлетбаева

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА В КОМПЛЕКСАХ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ
ИМИДАЗО-1,10-ФЕНАНТРОЛИНОВ С КАТИОНАМИ МЕДИ(II) 216

Н. Д. Дьяченко, С. Д. Токарев, О. А. Федорова, Ю. В. Федоров

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПАВ ДЛЯ СИНТЕЗА УСТОЙЧИВЫХ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНЫХ СУСПЕНЗИЙ 218

А. А. Ежова, Г. А. Помфа, Н. Е. Артамонова, И. А. Грицкова

ГЕТЕРОСКОРПИОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА (+2) – ПРЕКАТАЛИЗАТОРЫ
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ 220

С. В. Зубкевич, Д. Сарачено, К. Ф. Магомедов

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ НАНОКЛАСЕТРОВ МЕТАЛЛОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ БЕЛКОМ
БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА 222

Е. А. Ивлева, Е. А. Образцова, Д. В. Клинов

КОАГУЛЯЦИЯ КАТИОННЫХ ЛАТЕКСОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОЛИАНИОНОВ РАЗЛИЧНОЙ
АРХИТЕКТУРЫ И ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ 224

Л. О. Ильясов

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИАЗАФОСФОЛОВ НА БАЗЕ
ФЕНАНТРЕНДИИМИНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАРБОНИЛАМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 226

Г. Г. Казаков, Н. О. Дружков, В. К. Черкасов

МОДУЛИРОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III)
С 2-АРИЛФЕНАНТРОИМИДАЗОЛАМИ 228

П. Калле, А. А. Билялова, С. В. Татарин, В. Д. Долженко, С. И. Беззубов

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИТРИЦИКЛОНОНЕНЫ-7:
СИНТЕЗ, МЕТАТЕЗИСНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА 230

Г. О. Карпов, И. Л. Борисов, В. В. Волков, С. Р. Стерлин, М. В. Бермешев, Е. Ш. Финкельштейн

САМООРГАНИЗАЦИЯ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИ-2-АЛКИЛ-2-
ОКСАЗОЛИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ВАРЬИРУЕМЫМ СТРОЕНИЕМ ЛУЧЕЙ 232

Т. Ю. Кирилэ, М. П. Курлыкин, А. В. Теньковцев, А. П. Филиппов

КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ
ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ C–C И C–SI 234

А. А. Кисель, А. А. Трифонов

КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ СОЛЯМИ МЕДИ (I) СИНТЕЗ β-ГИДРОКСИ-СУЛЬФОНОВ ИЗ СТИРОЛОВ И СУЛЬФОНИЛГИДРАЗИДОВ 236

Т. А. Климова, Д. А. Пиргач, В. Д. Паршин, О. М. Мулина, А. О. Терентьев

ОСОБЕННОСТИ ФОТОКОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ 10-ФЕНИЛФЕНОТИАЗИНА 238

Н. А. Князева, И. Д. Гришин

ПОЛУЧЕНИЕ БИОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РЫБНОГО КОЛЛАГЕНА И ГИДРОКСИАПАТИТА 240

М. А. Козина, Л. Л. Семенычева

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКИЛОВЫХ АКРИЛАТОВ С ВИНИЛОВЫМ ЭФИРОМ ПО ПСЕВДОЖИВОМУ РАДИКАЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ 241

Т. А. Козина, Ю. О. Часова, Ю. О. Маткивская

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОНИЛЬНЫХ КЛАСТЕРОВ СО СВЯЗЬЮ Fe–Sn 243

А. В. Колос, С. С. Шаповалов, О. Г. Тихонова, И. В. Скабицкий, А. А. Пасынский

КИНЕТИКА ТРОЙНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ CO_2 С ЭПОКСИДАМИ 245

К. О. Коренков, О. М. Чуканова, И. В. Седов

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНЛИНА И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 246

И. А. Костюков, О. А. Пышкина

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ДИАМИННОГО УДЛИНИТЕЛЯ ЦЕПИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИ(УРЕТАН-ИМИД)ОВ 248

Д. А. Кузнецов, А. Л. Диденко, В. М. Светличный, В. Е Смирнова, Е. Н. Попова, Г. В. Ваганов, В. Е. Юдин, В. В. Кудрявцев

АМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАЛЬЦИЯ И ДВВУХВАЛЕНТНЫХ ЛАНТАНОИДОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ГИДРОФОСФИНИРОВАНИЯ 250

И. В. Лапшин, А. А. Трифонов

КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ АМИДИНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В КАТАЛИЗЕ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА 252

О. А. Линникова, А. О. Толпыгин, А. А. Трифонов

МОНИТОРИНГ ЯВЛЕНИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ФАЗ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ В ПРЕДЕЛАХ ОДНОГО НАНОВОЛОКНА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ 254

И. И. Никишин, Е. Р. Павлова

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОАРЕНОВ ПРИ КАТАЛИЗЕ НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НА ЦЕОЛИТЕ NaX 256

Е. В. Нищик, В. М. Мохов, С. Е. Латышова, Д. Н. Небыков, Т. М. Давыдова

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ ХИТОЗАНА: ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 257

С. У. Норбаев

СИНТЕЗ 4,7-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-2-ТИОКСОБЕНЗО[D][1,3]ДИТИОЛ-5,6-ДИОНА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СЕМИХИНОЛЯТНЫХ И КАТЕХОЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ 259

С. В. Норков, В. А. Куропатов, В. К. Черкасов

УСАДКА В ЭТАНОЛЕ МАТРИКСОВ ИЗ ПОЛИЛАКТИДА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА 261
Е. Р. Павлова, Д. В. Багров, К. З. Монахова, А. И. Соколова, Д. В. Клинов

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ C–S СОЧЕТАНИЕ АЛКЕНОВ И СУЛЬФОНИЛ ГИДРАЗИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ KI 263
В. Д. Паршин, Д. А. Пиргач, Т. А. Климова, О. М. Мулина, А. О. Терентьев

СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ БЕНЗОАЗАКРАУН-ЭФИРОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ 265
А. В. Пашанова, А. Д. Зубенко, О. А. Федорова

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРБОРАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ(III) АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИКАК МЕТОД СИНТЕЗА НОВЫХ МЕТАЛЛАКАРБОРАНОВ 267
А. М. Пенкаль, И. Д. Гришин

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ КЛАССА СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ НЕСЕМИТРИЧНОГО 1,2,3-ТРИАЗОЛ-1,3,5-ТРИАЗИНА 269
А. О. Петров, Г. В. Малков, Н. А. Люденцан, А. В. Шастин

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО C–S КРОСС-СОЧЕТАНИЯ 271
Д. А. Пиргач, В. Д. Паршин, Т. А. Климова, О. М. Мулина, А. О. Терентьев

ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИАЛКИЛФОСФИТОВ С КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ 6 ГРУППЫ. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ, ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ 273
А. В. Плотникова, А. И. Курамшин, Е. В. Колпакова, В. И. Галкин

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-(НОРБОРНАНИЛ)-2-НОРБОРНЕНА 276
С. В. Шорунов, Е. С. Пискунова, М. В. Бермешев, Д. А. Алентьев

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ(IV) 278
А. С. Попова, Д. А. де Векки, Е. В. Доброхотова, Е. К. Култышкина, Т. А. Терёшина

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛКИЛЬНЫХ И АМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИТТРИЯ И КАЛЬЦИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ТРИДЕНТАТНЫМ АМИДИНАТНЫМ ЛИГАНДОМ С ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ДОНОРНОЙ ГРУППОЙ 280
Н. Ю. Радькова, А. А. Трифонов

ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ НЕПОЛНЫХ НИТРАТОВ ЦИКЛОДЕКСТРИНА И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ 282
М. Д. Родин

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА НА ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИ(2-ИЗОПРОПИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ) РАЗЛИЧНОЙ АРХИТЕКТУРЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 284
С. В. Родченко, А. И. Амирова, С. А. Миленин, М. П. Курлыкин, А. В. Теньковцев, А. П. Филиппов

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ СОМОНОМЕРА НА ТЕРМО- И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА, ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ 286
А. Р. Розанова, Е. Б. Тарабукина, А. П. Филиппов

УПРАВЛЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ КРАСИТЕЛЬ-ДНК ПОСРЕДСТВОМ КАПСУЛИРОВАНИЯ В ПОЛОСТЬ МОЛЕКУЛЫ-КОНТЕЙНЕРА 288
А. Ю. Рулева, Е. Ю. Черникова, В. Б. Цветков, Ю. В. Федоров, О. А. Федорова

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ИОНОМЕРНЫХ ПОЛИЛОВ 290
О. О. Сазонов, С. Э. Дулмаев, А. А. Коробкина, И. М. Давлетбаева

СИНТЕЗ И ПЕРВАПОРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИИМИДА СОДЕРЖАЩЕГО СУЛЬФОКИСЛОТНЫЕ ГРУППЫ 292
Д. А. Сапегин, Е. В. Кручинина, Г. Н. Губанова, С. В. Кононова

КОМБИНИРОВАННОЕ ДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРА И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ И ПОЛИЭТИЛЕН 294
К. Д. Семавин, И. А.Фролов, Р. С. Аллаяров

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ЛИЗОЦИМОМ И ХИТОЗАНОМ 296
А. В. Синолиц, М. Г. Чернышева, А. Г. Попов, Т. Б. Егорова, А. В. Егоров, Г. А. Бадун

ЭЛЕКТРО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИЛИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИАНИЛИНА 298
Е. В. Скоробогатов, О. А. Новоскольцева, О. А. Пышкина

ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛ- И ИЗОПРОПИЛОКСАЗОЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 300
А. В. Смирнова, Т. Ю. Кирилэ, М. П. Курлыкин, А. В. Теньковцев, А. П. Филиппов

СИНТЕЗ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ γ- и δ-ГИДРОКСИ-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФИНОКСИДОВ С РЕГУЛЯЦИЕЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ШИРОКИМ СПЕКТРОМ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ 302
Н. В. Терехова, Д. А. Татаринов, В. Ф. Миронов

ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ОСМИЯ(IV): $[H(dmso)_2]_2[OsX_6]$ и $[H(dmso)_2][OsX_5(dmso\text{-}O)]$ (X = Cl, Br) РАЗЛИЧНЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ 304
Т. А. Терёшина, Е. В. Доброхотова, Е. К. Култышкина, О. В. Рудницкая, В. Н. Хрусталев

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ОЗОНА 306
П. М. Тюбаева, А. А. Ольхов, В. В. Подмастерьев, А. А. Попов

САМООРГАНИЗАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЛИНЕЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-(ДИМЕТИЛАМИНО)ЭТИЛМЕТАКРИЛАТА 308
В. О. Тюрина, М. А. Симонова, А. Р. Хайруллин, А. П. Филиппов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АМФИФИЛЬНЫХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА НА СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНИЗОЦИАНУРАТОВ 310
З. З. Файзулина, И. М. Джаббаров, И. Ф. Исхаков, Р. С. Давлетбаев

ПОВЕДЕНИЕ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИЭФИРА С ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМ ПОЛИ-2-ЭТИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 312
Э. И. Фатуллаев, Е. Б. Тарабукина, М. П. Курлыкин, А. В. Теньковцев, А. П. Филиппов

КИНЕТИКА ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ CO_2 ЛАЗЕРОМ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО γ-ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИАМИДА 314

И. А. Фролов, К. Д. Семавин

ГАЛОИДНАЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СКЭПТ(Э) ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ 316

В. А. Хазова, Ю. О. Андриасян, А. А. Попов

НОВЫЕ α-ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛИРУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ: (α-ФЕРРОЦЕНИЛАЛКИЛ)КАРБОНАТЫ 319

Е. В. Шевалдина, С. К. Моисеев

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ СО СМЕШАННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИ(2,6-ДИМЕТИЛ-1,4-ФЕНИЛЕНОКСИДА) И ПОЛИ(3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА) 321

А. С. Шепелева, В. О. Бодаев, А. В. Кубарьков, О. А. Пышкина, В. Г. Сергеев

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ И МЕДИ 323

П. М. Ширханян, Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, К. В. Щербакова

Лабораторное оборудование BUCHI
Решения для научных исследований

Ротационный испаритель

- Русский язык, сенсорный дисплей 7″.
- Датчик пены и датчик уровня обеспечивают автоматическую дистилляцию.
- Уведомления на телефон о статусе процесса.

Препаративный хроматограф

- Флэш-хроматография и препаративная ВЭЖХ.
- Встроенные ELSD и UV-Vis детекторы.
- Распознавание хромофоров и нехромофоров.
- Давление до 120 бар.

Распылительная сушилка

- Одностадийное получение порошка из водных, органических или кислотных растворов.
- Сушка термолабильных соединений.
- Подбор размера частиц.

Контакты представительства BUCHI в России/СНГ:
Тел. +7 495 36 36 495
russia@buchi.com | www.buchi.ru

www.buchi.ru

Quality in your hands