

VII Всероссийская конференция-школа

**"Высокореакционные интермедиаты
химических и биохимических
реакций"**

ChemInt2012

Программа и тезисы докладов

15-18 октября 2012 года
Московская область

Российский фонд фундаментальных исследований
Научный совет по химическому строению и реакционной способности
РАН

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
НОЦ «Химия высоких энергий»
НОЦ «Химическая физика биохимических и биологических процессов»
Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН

VII Всероссийская конференция-школа
"ВЫСОКОРЕАКЦИОННЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ
ХИМИЧЕСКИХ И БИОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ"

Организационный комитет

академик	Егоров М.П. (Председатель)
профессор	Мельников М.Я. (Зам. председателя)
профессор	Шуб Б.Р. (Зам. председателя)
академик	Абакумов Г.А.
академик	Алдошин С.М.
член-корр. РАН	Анаников В.П.
академик	Берлин А.А.
академик	Бучаченко А.Л.
профессор	Кондаков С.Э.
академик	Коновалов А.И.
член-корр. РАН	Кукушкин В.Ю.
академик	Минкин В.И.
академик	Нефедов О.М.
академик	Синяшин О.Г.
член-корр. РАН	Чиби́сов А.К.
член-корр. РАМН	Шимановский Н.Л.
к.х.н.	Лобанов А.В. (Ученый секретарь)
к.х.н.	Чумакова Н.А. (Ученый секретарь)

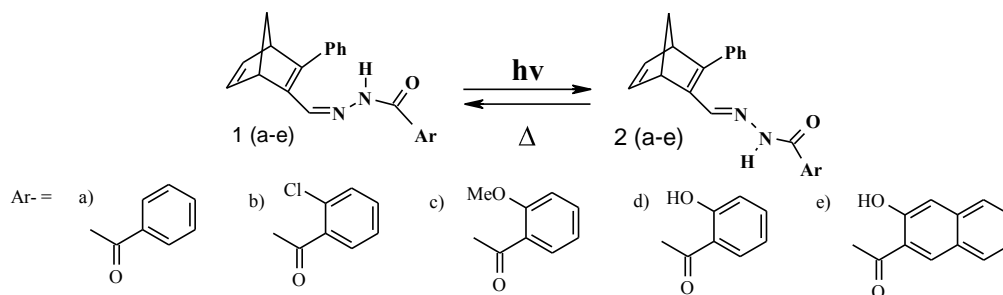
Z-E ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НОВЫХ ГИДРАЗОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНАДИЕНА

Акулиничева А.М., Черноиванов В.А., Попова О.С., Ревинский Ю.В.,
Бумбер А.А.

НИИ физической и органической химии Южного федерального
университета г. Ростов-на-Дону, e-mail: boom@ipros.rsu.ru

Установлено, что для новых гидразоновых производных норборнадиена 1 (а-е), синтезированных конденсацией норборнадиенового альдегида с соответствующим амином. Для этих соединений первичным фотохимическим процессом является превращение устойчивой цис-формы в неустойчивый транс-изомер при $Z \leftrightarrow E$ изомеризации азометиновой связи гидразонового фрагмента (схема 1).

Схема 1



На основании спектров поглощения норборнадиенов (1) и квадрицикланов (2) были рассчитаны константы скорости фотохимической прямой и темновой обратной реакции. Установлена линейная корреляция между сдвигами потенциалов восстановления гидразонов в цис- и транс-формах и логарифмами константы скорости прямого процесса. Процесс изомеризации по схеме 1 протекает в возбужденном состоянии, предположительно, с линейной конфигурацией заместителя – гидразона, подобно тому, как это было предложено ранее расчетными методами для производных азометинов [1].

[1] В.И. Минкин, Ю.А. Жданов, Е.А. Медянцева, Ю.А. Остроумов «Взаимодействие электронных факторов строения в молекулах ароматических азометинов», сб. Азометины. Строение, свойства, применение. Изд. Ростовского Университета 1967.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Белинская Н.С.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, ns_belinskaya@sibmail.com

Задача определения эффективных кинетических параметров для всех типов реакций в схеме превращений углеводородов в процессе алкилирования бензола этиленом является достаточно сложной ввиду невозможности проведения соответствующих экспериментов на действующей установке. Для решения задачи поиска кинетических параметров в данной работе была применена теория переходного состояния. В случае процесса алкилирования с активным комплексом хлористого алюминия реакция алкилирования идет очень быстро, сильно ускоряется при механическом перемешивании или интенсивном барботировании газообразных олефинов через реакционную массу и протекает в диффузной или близкой к ней области. Ее скорость повышается при росте давления, но мало зависит от температуры, имея низкую энергию активации. В отличие от этого, переалкилирование идет значительно медленнее и существенно ускоряется при повышении температуры. Следовательно, скорость реакции переалкилирования лимитирует скорость всего процесса. Поэтому для определения переходного состояния был подробно рассмотрен механизм данной реакции, который состоит из нескольких стадий: образование карбокатиона, стадия атаки субстрата (бензола) с образованием π -комплекса, стадия образования σ -комплекса и образование конечного продукта с распадом σ -комплекса. Принято считать, что лимитирующей стадией в механизме ароматического электрофильного замещения является стадия образования σ -комплекса, возможность других стадий определять скорость процесса алкилирования экспериментально не доказана. Для оценки значения энергии активации были рассчитаны термодинамические характеристики реакции образования переходного состояния для данной элементарной стадии механизм с применением квантово-химических методов расчета. Полученные в результате расчетов значения кинетических параметров (энергии активации и предэкспоненциальные множители, входящие в уравнение Аррениуса) были положены в основу математической модели процесса, предназначенной для оптимизации и повышения ресурсоэффективности производства этилбензола.

РАЗМЕРНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИИ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ ДИАРИЛЭТИЛЕНОВ

Будыка М.Ф.

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
г. Черноголовка, E-mail: budyka@icp.ac.ru

Диарилэтилены (ДАЭ) существуют в двух термически стабильных формах, в виде *транс*- и *цис*-изомеров, между которыми возможен обратимый переход под действием света. Благодаря фотохимической активности, диарилэтилены являются удобными модельными соединениями при исследовании принципов действия фотонных молекулярных переключателей и логических вентилей. Для придания логическому вентилю необходимых свойств, таких как спектральный диапазон входного сигнала, спектральный диапазон и способ считывания выходного сигнала, необходимо изменять структуру диарилэтилена, при этом наблюдается ряд структурных эффектов, приводящих к изменению фотохимических свойств ДАЭ.

Например, для сдвига спектра поглощения и люминесценции ДАЭ в длинноволновую область необходимо увеличить размер арильных заместителей, при этом наблюдается размерный эффект: уменьшение квантового выхода *транс*-*цис* фотоизомеризации вплоть до полной потери фотохимической активности *транс*-изомером (односторонняя фотоизомеризация, "one-way photoisomerization"). Эффект связан с изменением механизма фотоизомеризации от (преимущественно) диабатического для простейшего ДАЭ – стильбена до адиабатического для стирилантрацена.

При неизменном размере π -системы конденсированных ароматических ядер фотохимические свойства ДАЭ существенно зависят от способа сочленения бензольных колец, т.е. наблюдается топологический эффект. Например, квантовый выход *транс*-*цис* фотоизомеризации производных фенантрена выше, чем соответствующих антраценовых аналогов.

Наблюдаемые эффекты можно объяснить в рамках общей концепции локально-возбужденных состояний, согласно которой направление и эффективность фотохимической реакции определяется относительным положением термов двух возбужденных состояний, "спектроскопического" и "реакционного", и барьером перехода между ними.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 10-03-00751).

АДДУКТЫ КАТИОНОВ ПИРИЛИЯ И ТРИЭТИЛФОСФИТА ИНТЕРМЕДИАТЫ В РЕАКЦИИ АРБУЗОВА

Бумбер А.А.^а, Андрюхина Е.Ю.^а, Лукова Г.В.^б, Абаев В.Т.^в

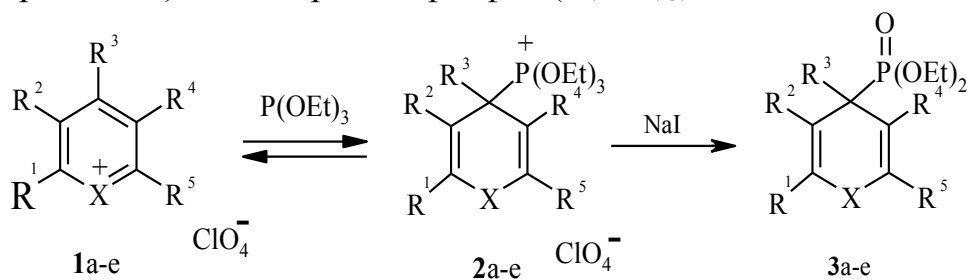
^а НИИ физической и органической химии ЮФУ, г. Ростов-на-Дону

^б Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

^в Северо-Осетинский государственный университет, г. Владикавказ

e-mail: boom@ipoc.rsu.ru

Экспериментальных фактов, подтверждающих существование σ -аддуктов в качестве интермедиатов реакции А.Е. Арбузова, известно мало. Методами УФ, ЯМР ^1H , ЯМР ^{31}P спектроскопии и циклической вольтамперометрии в ацетонитриле исследовалась реакция пирилиевая (тиапирилиевая) соль – триэтилфосфит ($\text{P}(\text{OEt})_3$) [1]:



a: X=O, R¹=R⁵=Ph, R²=R³=R⁴=H; **b:** X=S, R¹=R⁵=Ph, R²=R³=R⁴=H;

c: X=S, R¹=R⁵=Ph, R²=R⁴=H; R³=CH₃; **d:** X=O, R¹+R²= -CH=CH-CH=CH-, R³=R⁴=H, R⁵=Ph;

e: X=O, R¹+R²= -CH=CH-CH=CH-, R³=H, R⁴+R⁵= -CH=CH-CH=CH-

Для всех методов при введении в систему избытка триэтилфосфита сигналы, соответствующие пирилиевым солям **1a,b,d** исчезают и появляются сигналы, соответствующие **2a,b,d**. Для соединения **3e** наблюдается только пирановая форма, эта соль в ацетонитриле не диссоциирует. Таким образом, чем легче восстанавливается катион пирилия, тем прочнее соответствующий σ -комплекс. Для соединения **2c** наблюдается присутствие как пирилиевой, так и пирановой структур, это объясняется стерическим препятствием, создаваемым метильной группой в третьем положении.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проекты № 12-03-31130-мол_a, 12-03-00984-a).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕГУЛИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С УЧАСТИЕМ О-ИМИНОСЕМИХИНОНОВ ОЛОВА(IV)

Ваганова Л.Б.¹, Щепалов А.А.¹, Мещерякова И.Н.², Чегерев М.Г.²,
Пискунов А.В.², Гришин Д.Ф.¹

¹ ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», г. Нижний Новгород, e-mail: vaganova@ichem.unn.ru

² Учреждение РАН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород

Катехолатные комплексы олова позволяют синтезировать полимеры по механизму обратимого ингибирования благодаря образованию *in situ* ион-радикальных производных. В данной работе изучен процесс полимеризации (мет)акриловых эфиров и стирола с участием ряда стабильных комплексов состава $imSQSnR_2Cl$ (где $imSQ$ – анион-радикал 3,5-ди-*трет*-бутил-*N*-(2,6-диизопропилфенил)-аминофенола, R – Me, Et, Bu^t, Ph или Cl).

Полимеризация (мет)акрилатов при 50-90°C и стирола при 110°C в присутствии данных соединений протекает без гель-эффекта. При этом среднечисленная ММ полимеров линейно возрастает с увеличением конверсии, а полидисперсность полимерных образцов снижается. Установлено, что непосредственное введение каждого из указанных комплексов, кроме $imSQSnBu^t_2Cl$, в аналогичных условиях не приводит к получению высокомолекулярных продуктов. Комплекс же $imSQSnBu^t_2Cl$ выступает в качестве инифертера, позволяя синтезировать полимеры с относительно низкими коэффициентами полидисперсности (~ 1.3–1.5 для ПММА и ~ 1.4-1.9 для ПС).

Методом ЭПР в ходе полимеризации наблюдается снижение концентрации $imSQSnR_2Cl$, однако сигналов от *o*-иминосемихинонов олова, отличных от изначально вводимых, не зафиксировано.

Оценка энергетических эффектов возможных реакций образования диамагнитных продуктов проводилась с использованием квантово-химического моделирования. Показано, что наиболее выгодной реакцией взаимодействия $imSQSnR_2Cl$ с радикалом является присоединение его к атому азота редокс-активного лиганда. Образующееся производное, вероятно, способно к последовательным реакциям элиминирования и акцептирования макрорадикалов, что позволяет осуществить синтез поли(мет)акрилатов и полистирола в контролируемом режиме.

Работа выполнена при финансовой ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009-2013г.г.)

ДИНАМИКА НАПРАВЛЕННОГО ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ В КАСКАДНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Вайнштейн Ю.А., Будынина Е.М., Лобанов А.В., Сорокин И.Д.,
Смородинская Ж.Я., Мельников М.Я.*

МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские Горы 1/3, Москва
melnikov46@mail.ru

Возбужденные состояния с разделенными зарядами являются важнейшими интермедиатами в процессах конверсии энергии света. Одним из путей повышения эффективности этих процессов является увеличение времени жизни возбужденного состояния за счет пространственного разделения зарядов. Реализация такого подхода может быть достигнута путем модификации хромофорной группировки, в которой происходит первичный процесс фотоиндуцированного переноса электрона жертвенными донорами и/или акцепторами электрона. После фотохимической генерации состояния с разделенными зарядами в центральной хромофорной группе, вторичные термические процессы миграции заряда по цепи периферических донорных и акцепторных групп позволяют достичь разделения зарядов на расстояния от нескольких десятков до сотен Å. Принципиально важными элементами дизайна таких систем являются: организация Д и А групп в энергетический каскад, задаваемый потенциалами окисления/восстановления; выбор Д и А, окисленные и восстановленные формы которых обладают характерными спектральными характеристиками, позволяющими отслеживать процесс миграции заряда. Рассматриваемые в работе каскадные системы для фотоиндуцированного переноса заряда содержат имиды ароматических кислот и их производных в качестве акцепторов электрона, и фенотиазин в качестве донора электрона. В качестве центральной хромофорной группы используются (бис)ацетилидные дииминовые комплексы платины интенсивно поглощающие свет в видимой области спектра [1].

Динамика каскадного переноса электрона в этих системах исследована методами пикосекундной время-разрешенной ИК спектроскопии, а также время-разрешенной спектроскопией промежуточного поглощения в видимой области в диапазоне времен от 100 фс до миллисекунд. Направленная модификация хромофорной группировки, а также систематическое изменение расстояния между разделенными зарядами и свободной энергии реакции их рекомбинации позволила изменять время жизни состояния с разделенными зарядами от нескольких пикосекунд до сотен наносекунд. Рассматривается возможность использования данного класса соединений для фотохимического разложения воды.

Авторы благодарят РФФИ (проект 12-03-01081), EPSRC (UK) и STFC (UK) за финансовую поддержку.

[1]. S. Archer, J. A. Weinstein, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, **256**: 2530– 2561.

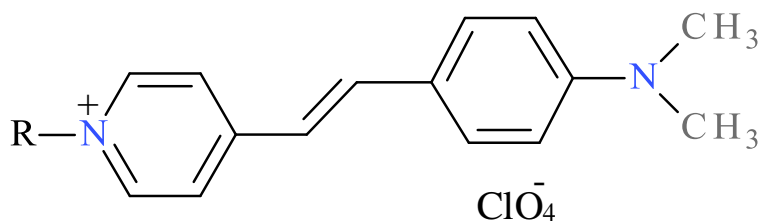
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РОТОРЫ НА ОСНОВЕ СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

*Волчков В.В., Ведерников А.И. *, Сазонов С.К. *, Громов С.П. *,
Мельников М.Я., Ужинов Б.М.*

Московский Государственный университет им. М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, uzhinov@light.chem.msu.ru

*Центр фотохимии РАН, Москва, spgromov@mail.ru

При изучении спектров и кинетики флуоресценции растворов 4-(4-диметиламиностирил)-1-этилпиридиниум перхлората (**I**) и 4-(4-диметиламиностирил)-1-октадецилпиридиниум перхлората (**II**) в интервале 293-77К в этаноле и бутиронитриле обнаружен аномально большой стоксов сдвиг спектра флуоресценции при 293К.



I - R = C₂H₅

II - R = C₁₈H₃₇

При понижении температуры (возрастании вязкости среды) наблюдается значительный сдвиг спектра флуоресценции исследованных флуорофоров в коротковолновую область, что свидетельствует о торможении процесса взаимного вращения анилинового и пиридиниевого фрагментов в возбужденном состоянии. Полученные результаты позволяют отнести исследованные катионы к молекулярным роторам. Наблюдаемые спектральные изменения при понижении температуры сопровождаются значительным возрастанием квантового выхода флуоресценции (до двух порядков величины). Оценены константы скорости образования возбужденного релаксированного состояния исследованных молекулярных роторов.

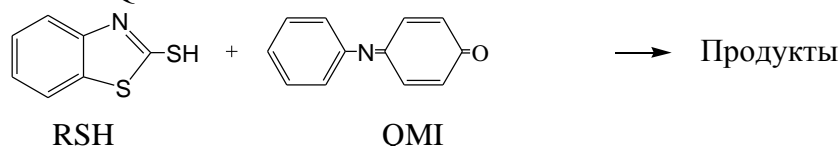
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 11-03-01206 и 12-03-00491), а также Программы Президиума РАН.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ РЕАКЦИИ N-ФЕНИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНА С 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛОМ

Гадомский С.Я., Гадомская А.В., Варламов В.Т.

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Черноголовка Моск. обл., e-mail: varlamov@icp.ac.ru

До недавнего времени считалось, что реакции хинонных соединений с тиолами протекают по гетеролитическому механизму нуклеофильного 1,4- присоединения тиола к хинону. Некоторое время тому назад на примере реакции N,N'-дифенил-1,4-бензохинондиимина $C_6H_5-N=C_6H_4=N-C_6H_5$ (**QDI**) с 2-меркаптобензотиазолом (**RSH**) нами было установлено, что при некоторых условиях указанные реакции протекают по радикально-цепному механизму. Чтобы установить влияние природы хинонимина на кинетику и механизм реакции, нами была изучена аналогичная реакция **RSH** с N-фенил-1,4-бензохинонмоноиминном $C_6H_5-N=C_6H_4=O$ (**QMI**), аналогом **QDI**:



Мы установили, что порядки реакции **QMI + RSH** ($n_{QMI} = 1$ и $n_{RSH} = 1.80 \pm 0.04$) практически совпадают с порядками изученной ранее реакции **QDI + RSH**. Однако при проверке гипотезы о цепном механизме реакции **QMI + RSH** выявилось существенное различие между механизмами обеих реакций. Оказалось, что в отличие от изученной ранее реакции **QDI + RSH** скорость реакции **QMI + RSH** в присутствии инициатора практически не меняется, что свидетельствовало о нецепном механизме. Наоборот, добавка одного из продуктов реакции **QMI + RSH**, 4-гидроксидифениламина $C_6H_5-NH-C_6H_4-OH$ (**H₂QMI**), вопреки ожиданиям, вызывает не торможение, а ускорение реакции, причем эффект ускорения возрастает с увеличением концентрации 2-меркаптобензотиазола. Нами был проведен кинетический анализ полученных результатов, в результате которого мы пришли к выводу, что реакция **QMI + RSH** протекает по радикальному нецепному механизму. Предложенный нами механизм реакции **QMI + RSH** хорошо согласовывался с экспериментальными данными, позволил количественно описать кинетические закономерности и получить численные значения важнейших кинетических параметров изученной реакции.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЛОГЕНА В БЕНЗИЛЦИКЛОПРОПАНАХ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ НИТРОЗИРОВАНИЯ

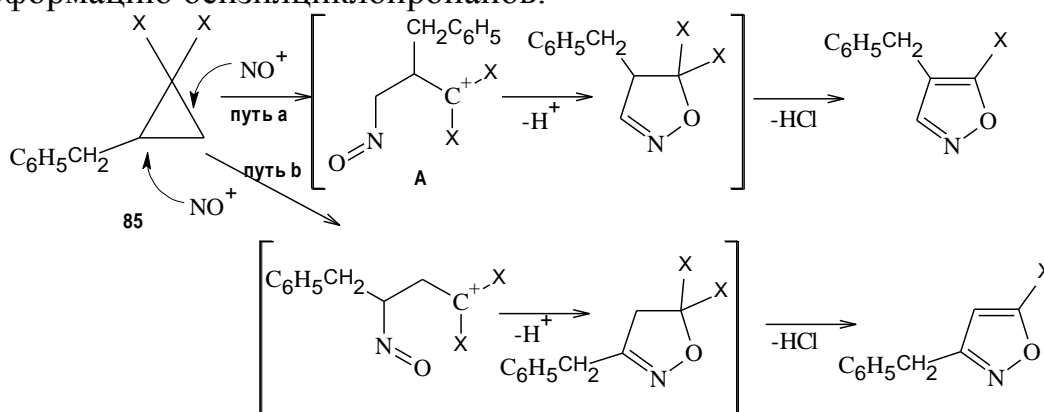
^aГаззаева Р.А., ^bФедотов А.Н., ^bМочалов С.С.

^aСеверо-Осетинский государственный университет имени К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия, gazzaevar@mail.ru

^bМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Циклопропаны играют важную роль в органическом синтезе. Все возрастающее значение среди прочих приобретает реакция нитрозирования циклопропанов, позволяющая получать широкий спектр азот- и [NO]-содержащих гетероциклических соединений. В частности, при нитрозировании арилциклопропанов с высокими выходами получают изоксазолины. При нитрозировании *гем*-дигалогенбензилциклопропанов различного строения азотистой кислотой, образующейся *in situ*, нами были получены региоизомерные алкил-4-галогенизоксазолы с высокими выходами. Представлялось интересным изучить поведение моноарил-*гем*-дигалогенбензилциклопропанов в реакции с азотистой кислотой, с целью выявления факторов, влияющих на хемоселективность и региохимию процесса, а также выяснения синтетических возможностей реагента и перспективы использования его для синтеза арилизоксазолов. Отметим, что производные изоксазолина и изоксазола являются удобными синтонами и важными структурными элементами ряда лекарственных препаратов.

Выявлена существенная зависимость природы галогена на трансформацию бензилциклопропанов.



[1]. Каджаева А.З., Газзаева Р.А., Трофимова Е.В., Потехин К.А., Федотов А.Н., Мочалов С.С., Зефиоров Н.С. // ХГС, **2009**, №5, с.753.

НЕОБЫЧНЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ В ГИДРОПЕРОКСИДНОМ ОКИСЛЕНИИ. ЭКСПЕРИМЕНТ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Гехман А.Е.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Разложение пероксида водорода в каталитических системах $\text{H}_2\text{O}_2/\text{V}(\text{V})/\text{CF}_3\text{COOH}$ и $\text{H}_2\text{O}_2/\text{V}(\text{V})/\text{AcOH}$ протекает по молекулярному механизму через последовательное образование пероксокомплексов, содержащих один, два или три пероксолиганда [1, 2]. При этом наряду с триплетным диоксигеном наблюдается выделение синглетного диоксигена $^1\Delta_g$ и озона.

Кинетические данные указывают, что в лимитирующей стадии трипероксокомплекс ванадия(V) превращается в такие комплексы, которые способны к передаче диоксигена в состоянии $^1\Delta_g$ на молекулу ненасыщенного субстрата, окисляя, например, антрацен и его производные в соответствующие эндопероксиды, или олефины в соответствующие карбонильные соединения [3]. Для образования озона в рамках этой же схемы был предложен механизм, включающий промежуточное образование до лимитирующей стадии комплекса ванадия (V) с триоксолигандом, O_3^{2-} [1]. Кроме того, в исследованных каталитических системах протекают реакции, в которых активированная пероксогруппа выступает в качестве одно-, двух- и трехэлектронного окислителя. Так, с алканами пероксокомплексы ванадия(V) реагируют, перенося на субстрат синглетный атом кислорода (двухэлектронное окисление) либо катион-радикал кислорода (трехэлектронное окисление). Перенос одного электрона от алкана на пероксокомплекс приводит к необычному расщеплению одинарной неактивированной связи C-C. Реакция пероксокомплексов ванадия(V) с молекулярным азотом приводит к образованию оксида азота(I) [4].

Обилие активных окисляющих агентов в системе $\text{V}^{\text{V}}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{AcOH}$ значительно усложняет изучение механизмов протекающих в ней реакций. С целью выяснения природы и структуры активных интермедиатов в

приближениях теории функционала плотности (B3LYP/6-31G**) и теории возмущений Меллера-Плессе (MP2/6-31G**) изучена внутрисферная изомеризация пероксокомплексов ванадия(V) общего состава $[VO_6]^-$. Наиболее стабильным изомером оказался комплекс $[V(=O)(\eta O_2)(O_3)]^-$, содержащий O_3 -группу в качестве бидентатного лиганда. Локализована область переходного состояния перегруппировки трипероксокомплекса $[V(\eta O_2)_3]^-$ в $[V(=O)(\eta O_2)(O_3)]^-$. Установлено, что активационный барьер (≈ 30 ккал/моль) обусловлен, в основном, разрывом связи O–O в пероксолиганде. Согласно расчетам, реакция протекает через два промежуточных комплекса, структуру которых, благодаря заметно укороченным связям O–O в ηO_2 -лиганде, можно трактовать (особенно в предельном случае) как содержащую координированный синглетный дикислород. Расчетная схема превращения $[V(\eta O_2)_3]^-$ в $[V(=O)(\eta O_2)(O_3)]^-$ качественно согласуется с полученными ранее кинетическими закономерностями образования озона и гидропероксидного окисления алканов, олефинов, аренов, а также ловушек синглетного дикислорода [5].

1. Гехман А.Е., Моисеева Н.И., Моисеев И.И. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1995, 605-618.
2. Гехман А.Е., Моисеева Н.И., Моисеев И.И. *Докл. РАН*, 1996, **349**, №1, 53.
3. A. E. Gekhman, N. I. Moiseeva, M. N. Vargaftik and I. I. Moiseev, *Kinet. Katal.*, 2001, **42**, 549 [*Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 2001, **42**, 496].
4. Гехман А.Е., Столяров И.П., Ершова Н.В., Моисеева Н.И., Моисеев И.И. *Кинетика и катализ*. 2004. Т. 45. №1. с. 45-66.
5. A.A.Markov, S.P.Dolin, N.I.Moiseeva, A.E.Gekhman, I.I.Moiseev. *Focus Article, Mendeleev Commun.*, 2009, 19, 175-181

ПРИРОДА СЕЛЕКТИВНОСТИ И МЕХАНИЗМ ЭВОЛЮЦИИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В РЕАКЦИЯХ ПОЛИХЛОРАЛКАНОВ

Голубева Е.Н.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

На основании экспериментальных данных по кинетическим закономерностям суммарного процесса и отдельных его стадий, строению интермедиатов, а также квантово-химических расчетов сформулирован механизм радикальных окислительно-восстановительных реакций полихлоралканов, катализируемых комплексами меди. На примере реакции метатезиса связи C-Cl показано, что наиболее активными центрами являются комплексы состава Cu(I)Cl_3^{2-} , а интермедиатами - органические радикалы, хлоридные комплексы меди (II). Применение нестандартного подхода к установлению закономерностей катализа – фотохимического синтеза интермедиатов в матрице замороженного растворителя и на поверхности кремнезёмов при низких температурах позволило стабилизировать активные частицы и высказать предположение, что в состав интермедиатов входят также лабильные органические соединения меди (II) с σ -связью Cu-C, включающие два или три атома хлора. Высокая селективность процессов объясняется быстрым, конкурирующим с реакцией обрыва, протеканием реакции переноса цепи с участием радикалов и комплексов меди (II), приводящей к образованию продуктов реакции или исходных веществ и восстановлению каталитически активных центров. Другой причиной избирательности может быть связывание органических радикалов в относительно прочные σ -комплексы с ионами меди. Обнаружено, что биядерные комплексы Cu(I) и Cu(II) различного состава и строения по крайней мере на порядок менее активны в термических и фотохимических одноэлектронных окислительно-восстановительных реакциях хлоруглеводородов. Причиной этого может быть низкая стабильность хлоридных гетеровалентных мостиковых комплексов меди, вследствие чего реакции их образования либо термодинамически не выгодны, либо окислительно-восстановительные процессы происходят по двухэлектронному механизму без образования гетеровалентных комплексов и радикалов. Установлена природа эволюции медьсодержащих каталитических систем в реакционных условиях. Показано, что в случае использования соединений Cu(II) в качестве прекурсоров на первой стадии происходит образование анионных хлоридных комплексов меди (II) либо в результате автоионизации частиц, имеющих в координационной сфере хлорид-анионы, либо за счет отрыва аниона хлора от хлорсодержащих реагентов по кислотно-основному механизму. Далее хлоридные комплексы меди (II) быстро восстанавливаются в условиях реакции с образованием каталитически активных центров Cu(I)Cl_3^{2-} . Предложен практически важный метод хлорирования алканов четыреххлористым углеродом в присутствии каталитической системы на основе тетрахлорокупратов четвертичного аммония в растворах и на поверхности неорганических оксидов с одновременным получением хлороформа и хлоралканов. Данный подход совмещает в себе преимущества квалифицированной переработки отходов производства и высокую, в 2-3 раза выше, чем в применяемой в настоящее время технологии, селективность.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 10-03-00603).

UV-Vis СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ Cu(II)-АЛКИЛЬНЫХ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ

*Громов О.И., Зубанова Е.М., Голубева Е.Н., Плюснин В.Ф.,
Жидомиров Г.М., Мельников М.Я.*

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
ИХКиГ СО РАН, Новосибирск
ИК СО РАН имени Г.К. Борескова, Новосибирск

Комплексы меди с алкильными фрагментами могут быть интермедиатами каталитических реакций. Они обладают высокой реакционной способностью, и их удается стабилизировать только в замороженных матрицах или на поверхности носителей при пониженных температурах. Так, в результате фотолиза тетрахлоорокупратов четвертичного аммония в замороженном растворе при 77 К образуются два парамагнитных комплекса меди (**1-Cu** и **2-Cu**) [1]. Состав и строение **1-Cu** были установлены путем сравнения экспериментальных значений g -тензора с аналогичными значениями, рассчитанными квантово-химически для ряда модельных соединений. Наилучшее соответствие наблюдали в случае комплексов, в которых в координационную сферу меди включены два атома хлора и алкильный фрагмент [2]. Спектр ЭПР **2-Cu** пока не проинтерпретирован. В UV-Vis спектрах продуктов фотолиза тетрахлоорокупрата четвертичного аммония при 77 К также наблюдали появление нового поглощения. На основе сравнения изменения интенсивности полос UV-Vis спектра и спектра ЭПР продуктов фотолиза в интервале температур 77К – 118К определены полосы в видимом спектре, принадлежащие **1-Cu** и **2-Cu**. **1-Cu** имеет полосы поглощения с максимумами при 18860 см^{-1} и 23700 см^{-1} , **2-Cu** - при 22070 см^{-1} . Произведен расчет энергий электронных переходов и соответствующих сил осцилляторов для модельных соединений $\text{Cu(II)Cl}_2\text{R}$ и $\text{Cu(II)Cl}_3\text{R}$, где R - $(-\text{C}_6\text{H}_{12})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3^+$, методом TD-DFT/B(38HF)P86/aug-def2-TZVPP. Совпадение расчетных спектров $\text{Cu(II)Cl}_2\text{R}$ и $\text{Cu(II)Cl}_3\text{R}$ с экспериментальными спектрами комплексов **1-Cu** и **2-Cu** соответственно подтверждает выводы о строении **1-Cu**, сделанные в работе [2], и позволяет приписать **2-Cu** общую формулу $\text{Cu(II)Cl}_3\text{R}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-03-00603-а и 12-03-31130 мол-а).

1. A. V. Lobanov, E. N. Golubeva, M. Ya. Mel'nikov, *Mendeleev Commun.*, 2010, **20**, 343.
2. E.N. Golubeva, O.I. Gromov and G.M. Zhidomirov *J. Phys. Chem. A* 2011, **115**, 8147–8154.

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОДУКТОВ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ ТИРОЗОЛА С (АУРОЛА)

*Гуреева Н.В., Халитов Р.А., Сторожок С.А.,
Глушков В.С., Крысин А.П., Сторожок Н.М.*

ГБОУ ВПО Тюменская медицинская академия Минздрава России,
Тюмень, НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск,
Nadinstor@mail.ru

Тонизирующие и адаптогенные свойства золотого корня - радиолы розовой (*Rhodiola rosea*) обусловлены присутствием тирозола С - 4-(2'-гидроксиэтил)фенола (I). Соединение в организме подвергается гидроксилированию с образованием катехина - 4-(2'-гидроксиэтил)1,2-дигидроксибензола (II), который связывается с адренорецепторами подобно адреналину и норадреналину, что и объясняет свойства растения. В НИОХ СО РАН синтезирован I, получивший название ауrol, а также II и их пространственно затрудненные аналоги III и IV, содержащие о-трет. бутильный заместитель. В настоящей работе изучена антирадикальная (АРА) и антиоксидантная активность (АОА) I - IV в сравнении с природным и синтетическим антиоксидантом (АО): α -токоферолом (α -ТФ) (V) и дибунолом (VI). Исследования АРА проводилось хемилюминесцентным методом, АОА – волюмометрически при иницированном азобисизобутиронитрилом окислении модельных субстратов (этилбензол, метилолеат) при 60°C. Было показано, что в реакции с радикалами RO_2 как I, так и его экранированный аналог III проявляют относительно невысокую АРА ($k_7 = 1,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \times \text{c}^{-1}$), сравнимую с VI. Введение в структуру I соседней –ОН-группы (II) приводит к увеличению скорости гибели свободных радикалов в 40 раз ($k_7 = 4,0 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \times \text{c}^{-1}$). Большая активность II обусловлена возможностью образования в процессе окисления семихиноновых радикалов, для которых характерны процессы гомо- и кросс-диспропорционирования, приводящие к образованию в системе более сильного ингибитора, эффективно обрывающего цепи окисления. Стехиометрический коэффициент ингибирования для всех соединений равен 2. Все соединения по величине k_7 существенно уступают важнейшему природному фенолу – α -ТФ (V) ($k_7 = 3,6 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \times \text{c}^{-1}$), АРА которого в 360 раз выше, чем у I и на порядок выше, чем у II. Показано, что АОА I невелика, что связано с образованием в процессе окисления достаточно активных радикалов АО, вступающих в реакцию с субстратом. Введение в структуру I о-трет. бутильного заместителя или ОН-группы устраняет побочные реакции и усиливает АОА: II – в 4 раза, III в 3,5 раза, IV - в 8 раз, эффективность последнего сравнима с дибунолом – одним из наиболее сильных АО. Следовательно, в результате гидроксирования I в организме образуются значительно более активные АО, направленной модификацией I получена группа новых эффективных ингибиторов, перспективных для стабилизации процессов окисления *in vitro*.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИН-АНТИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ В ЗАМЕЩЕННЫХ БИС(АЛЛИЛ)НИКЕЛЕВЫХ КОМПЛЕКСАХ

Данилов Ф.О., Дробышев А.В., Шамсиев Р.С.

Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Shamsiev.R@gmail.com

Аллильные комплексы переходных металлов участвуют во многих каталитических реакциях в качестве катализаторов или их прекурсоров. На состав и строение продуктов таких реакций заметно влияние может оказывать *син-анти* изомеризация аллильного лиганда. С целью исследования влияния заместителя при аллильном лиганде на характеристики *син-анти* перегруппировки выполнено квантово-химическое исследование.

Квантово-химические расчеты выполнены методе PBE/TZ2P. Сольватационные эффекты учитывались как в явном виде, так и с помощью континуальной модели PCM-SMD. В качестве объектов рассмотрены гомолигандные бис- η^3 -аллильные комплексы никеля. Расчеты показали, что во всех рассмотренных случаях изомеризации протекает в три стадии по схеме η^3 - η^1 - η^3 -механизма. Лимитирующей стадией этого механизма является вращение винильного фрагмента в η^1 -аллильном интермедиате. На энергетические барьеры заметное влияние оказывает положение заместителя в аллильном лиганде. Так, в незамещенном бис-(η^3 -C₃H₅)никеле величина максимальной свободной энергии активации составляет $\Delta G_{298, \text{PCM}}^\ddagger = 25.4$ ккал·моль⁻¹, а для Ni(2-CH₃C₃H₄)₂ – 26.3 ккал·моль⁻¹. Имеющиеся экспериментальные данные по изомеризации в Ni(η^3 -C₃H₅)₂ (23.5 ккал·моль⁻¹, 30°C, ТГФ) указывают на корректность полученных значений свободных энергий активаций.

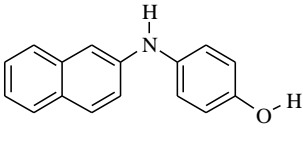
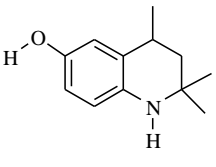
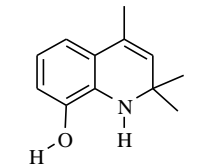
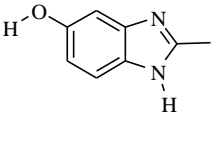
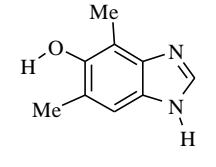
Наличие заместителя у терминального атома углерода аллильного лиганда понижает симметрию комплекса, что делает возможным существование у Ni(1-CH₃C₃H₄)₂ 12 изомеров. Кроме того, для Ni(1-CH₃C₃H₄)₂ возможно два маршрута протекания изомеризации в зависимости от типа разрываемой связи при формировании η^1 -аллильного интермедиата. Энергии активации в лимитирующей стадии равны 26.0 и 30.5 ккал·моль⁻¹. Энергетически наиболее благоприятен маршрут, включающий образование η^1 -аллильного интермедиата, в котором атом никеля связан с наименее замещенным атомом углерода.

ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ O–H и N–H СВЯЗЕЙ В БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТАХ

Денисова Т.Г., Денисов Е.Т.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка
denisova@icp.ac.ru

Бифункциональные (гибридные) антиоксиданты (ГА) используются для стабилизации каучуков и нефтепродуктов, применяются как лекарства. Значения энергии диссоциации O–H и N–H связей (ЭДС) таких антиоксидантов не определены [1]. Наше исследование посвящено оценке ЭДС ряда ГА. Соединения типа RNHArOH тормозят окисление, реагируя с RO_2^\bullet по параллельным реакциям: $RO_2^\bullet + RNHArOH \rightarrow ROOH + RNHArO^\bullet$ (k_{OH}) и $RO_2^\bullet + RNHArOH \rightarrow ROOH + RN^\bullet ArOH$ (k_{NH}). Экспериментальную константу скорости реакции RO_2^\bullet с ГА (k_i) можно представить как сумму: $k_i = k_{OH} + k_{NH}$. Для идентификации пути реакции для значения k_{NH} была использована реакция с алкилированным аналогом ГА: $RO_2^\bullet + AlkOArNHR \rightarrow ROOH + AlkOArN^\bullet R$ (k'_{NH}). Оценка ЭДС выполнена в рамках параболической модели (МПП) свободно-радикальных реакций [1-3]. Фенол сравнения - α -токоферол ($D_{O-H} = 330.0$ кДж/моль); амин сравнения - дифениламин ($D_{N-H} = 364.7$ кДж/моль) [2]. Ниже даны примеры значений k_{OH} и k_{NH} (333 К) в л/моль с, k_i [4-5], а D_{O-H} , D_{N-H} в кДж/моль.

				
$k_{OH} = 1.0 \times 10^5$ $k_{NH} = 5.6 \times 10^5$	$k_{OH} = 5.4 \times 10^6$ $k_{NH} = 2.0 \times 10^6$	$k_{OH} = 2.5 \times 10^6$ $k_{NH} = 3.0 \times 10^3$	$k_{OH} = 9.7 \times 10^4$ $k_{NH} = 1.2 \times 10^5$	$k_{OH} = 2.1 \times 10^5$ $k_{NH} = 2.7 \times 10^5$
$D_{O-H} = 335.4$ $D_{N-H} = 353.6$	$D_{O-H} = 324.4$ $D_{N-H} = 345.3$	$D_{O-H} = 329.7$ $D_{N-H} = 383.3$	$D_{O-H} = 351.3$ $D_{N-H} = 362.6$	$D_{O-H} = 346.7$ $D_{N-H} = 357.3$

Впервые рассчитаны ЭДС для 9 - аминофенолов, гидроксипиперидинов, гидроксипиперидинолов.

Работа выполнена при поддержке программы №1 ОХНМ РАН.

1. Denisov ET, Denisova TG. *Handbook of Antioxidants*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2000: 289.
2. Denisov E, Denisova T. Chap. 15. In: *Application of Thermodynamics to Biological and Materials Science*. (Ed. T. Mizutani). Rijeka, Croatia: INTECH, 2011; 405-40.
3. Денисов ЕТ. *Успехи химии*. 1997; 66: 859-76.
4. Карпухина ГВ и др. *Кинетика и катализ*. 1968; 9: 245-51.
5. Кондратович ВГ и др. *Нефтехимия*. 2004; 44: 226-31.

ИНТЕРМЕДИАТЫ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ ДИФТОРИДА КСЕНОНА С СУЛЬФАТАМИ ТЕРБИЯ(III) И ЕВРОПИЯ(III) И ИХ РОЛЬ В ГЕНЕРИРОВАНИИ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Итуллина А.Н., Масыгутова Г.А., Мамыкин А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии Уфимского научного центра Российской Академии наук, г. Уфа, mamykin@anrb.ru

Исследована хемилюминесценция (ХЛ), возникающая при твердофазном взаимодействии порошков безводного $Tb_2(SO_4)_3$ и $Eu_2(SO_4)_3$ с XeF_2 . Реакция протекает самопроизвольно при комнатной температуре.

Выявлено три эмиттера ХЛ: первый (480 нм) соответствует излучению атомарного ксенона, второй (540 нм) - интермедиата – Xe^+ , третий (545 нм и 590 нм) - излучению возбужденного $Tb(III)$. Свечение первых двух наблюдается в начале реакции (около 5 минут) и продолжается, пока в смеси присутствует XeF_2 . В этот промежуток времени по спектрам диффузного отражения (широкая полоса с максимумом 420 нм) зарегистрировано образование тербия (IV).

После расходования XeF_2 свечение соответствует излучению возбужденного $Tb^*(III)$, который образуется в результате последующего восстановления образовавшегося $Tb(IV)$ (в течение нескольких часов).

Смешивание порошков $Eu_2(SO_4)_3$ с XeF_2 также приводит к заметной ХЛ. В отличие от вышеописанной реакции, она протекает медленно. Излучение с максимумами длин волн 480, 540, 615 нм наблюдается на всём протяжении реакции. Эмиттер, излучающий фотоны 615 нм, отнесён к возбужденному $Eu^*(III)$. В спектрах диффузного отражения временно появляется полоса поглощения с максимумом 350 нм, которая может относиться к поглощению интермедиата – $Eu(IV)$.

Возможный механизм реакций включает образование ксенон-фторкатиона XeF^+ ($Xe_2F_3^+$) из XeF_2 вследствие акцептирования фторид-иона лантанидами. Для этого катиона, согласно квантово-химическим расчетам (литературные данные), сродство к электрону составляет $E_{A_{XeF^+}} = 10$ эВ, что достаточно для окисления тербия(III) и европия(III) до состояния окисления (IV).

Образование возбужденных $Tb^*(III)$ и $Eu^*(III)$ происходит в реакции восстановления образовавшихся лантанидов (IV) кислородной группой сульфат-аниона. Образование молекулярного кислорода зафиксировано масс-спектрометрически.

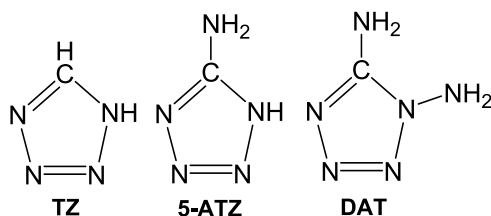
Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ РАН (1-ОХ) «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов».

РОЛЬ ТАУТОМЕРНЫХ РАВНОВЕСИЙ В МЕХАНИЗМАХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ БОГАТЫХ АЗОТОМ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Киселев В.Г., Грицан Н.П.

Институт Химической Кинетики и Горения СО РАН, Новосибирск
Новосибирский Государственный Университет,
vitaly.kiselev@kinetics.nsc.ru

Богатые азотом гетероциклические соединения и их производные представляют большой интерес в качестве экологически безопасных энергетических материалов. Тетразол (TZ), 5-аминотетразол (5-ATZ) и диаминотетразол (DAT) являются широко используемыми «строительными блоками» для синтеза большого семейства новых энергетических соединений [1-3].



С использованием квантовохимических методов высокого уровня (G3 и W1) нами были проведены исследования первичных процессов термического разложения гетероциклических соединений с высоким содержанием азота (см. схему): тетразола (TZ), 5-аминотетразола (5-ATZ) и диаминотетразола (DAT). Были изучены взаимные превращения таутомеров TZ и 5-ATZ и определены константы скорости первичных реакций термоллиза данных изомеров. Найдено, что различные таутомерные формы TZ и 5-ATZ образуют прочные комплексы с водородной связью, в которых происходят их быстрые взаимные превращения. Обнаружено, что ключевым интермедиатом термоллиза TZ является N-гетероциклический карбен ¹⁴N, не рассматривавшийся ранее в литературе. Кроме того, была установлена не предполагавшаяся ранее важная роль бимолекулярных реакций в механизме термического распада 5-ATZ. Установлено, что принятый в литературе механизм первичных процессов термоллиза TZ и 5-ATZ, включающий только мономолекулярные реакции и не учитывающий таутомерные равновесия, является неадекватным.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12-03-31363).

¹ R.P. Singh, H. Gao et al. *Struct. Bond.* **2007**, 125, 35

² T. M. Klapotke *Struct. Bond.* **2007**, 125, 85

³ H. Gao, J. Shreeve *Chem. Rev.* **2011**, 111, 7377

ГЕНЕРИРОВАНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ УЧАСТИИ БИМОЛЕКУЛ. РОЛЬ КИСЛОРОДА И ПЕРОКСИДОВ

Кругов Д.А.¹, Менгеле Е.А.², Алесенко А.В.¹, Касаикина О.Т.²

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119991 г.

Москва, ул. Косыгина, д. 4, kagur1982@mail.ru.

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119334 г. Москва,
ул. Косыгина, д. 4.

Гидропероксиды (ROOH) – первичные продукты окисления многих органических веществ молекулярным кислородом. В аэробных условиях небольшие количества ROOH всегда присутствуют в липидсодержащих материалах. Гидропероксиды являются амфифильными соединениями и обладают поверхностной активностью на межфазных границах. Индивидуальные гидропероксиды не образуют мицелл, но в сочетании с мицеллообразующими поверхностно-активными веществами (ПАВ) ROOH образуют смешанные мицеллы, существование и характеристики которых изучены и подтверждены разными методами. Нами установлено, что под действием катионных ПАВ, в частности солей тетраалкиламмония ускоряется радикальный распад гидропероксидов. Холин, содержащий тетраалкиламмониевую группу, ходит в состав ацетилхолина (ACh)-нейромедиатора периферической и центральной нервной системы, и фосфатидилхолина – одного из основных фосфолипидов клеточных мембран.

Системное исследование влияния ACh на распад различных органических гидропероксидов и пероксида водорода в воде и органических растворителях показало, что ACh ускоряет радикальный распад гидропероксидов и H₂O₂ только в липидной среде. На скорость генерирования радикалов в системе {ACh...ROOH} влияет кислород и магнитное поле. В водных растворах выход радикалов не наблюдается.

В фосфатидилхолине (PC) анионная фосфатная и катионная холиновая (тетраалкиламмониевая) группы объединены цвиттерионной связью, образуя нейтральную полярную головку. По этой причине PC не влияет на радикальный распад гидропероксидов. Однако ионы металлов могут разрушать эту связь, высвобождая холин и превращая PC в катионное ПАВ, которое стимулирует образование радикалов из гидропероксидов даже в случае непереходных металлов.

ВЛИЯНИЕ АЦЕТИЛХОЛИНА НА ГЕНЕРИРОВАНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Кругов Д.А.¹, Менгеле Е.А.², Алесенко А.В.¹, Касаикина О.Т.²

¹Институт Биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119991 г.

Москва, ул. Косыгина, д. 4, kagur1982@mail.ru.

²Институт Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119334 г. Москва, ул. Косыгина, д. 4.

Катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ) способны ускорять окисление углеводов и липидов, за счет ускорения радикального распада гидропероксидов. Ацетилхолин (ACh) относится к нейромедиаторам в периферической и центральной нервной системе. По своей структуре ACh сходен с многими КПАВ такими как цетилтриметиламмоний бромид и хлорид (СТАСІ и СТАВr), дицетилдиметиламмоний бромид (DCDMAVr), цетилпиридиний бромид (CPVr), ускоряющими радикальный распад гидропероксидов. Это позволило сделать предположение о его возможном каталитическом влиянии на окисление углеводов и радикальный распад гидропероксидов, аналогично наблюдаемому в случае КПАВ.

Влияние ACh на окисление углеводов изучали на модельной реакции жидкофазного окисления R(+)-лимонена. Установлено, что ACh ускоряет окисление лимонена, причем его каталитическое влияние сравнимо с КПАВ. Каталитический эффект ACh объясняется ускорение радикального распада гидропероксидов на свободные радикалы как и в случае с КПАВ.

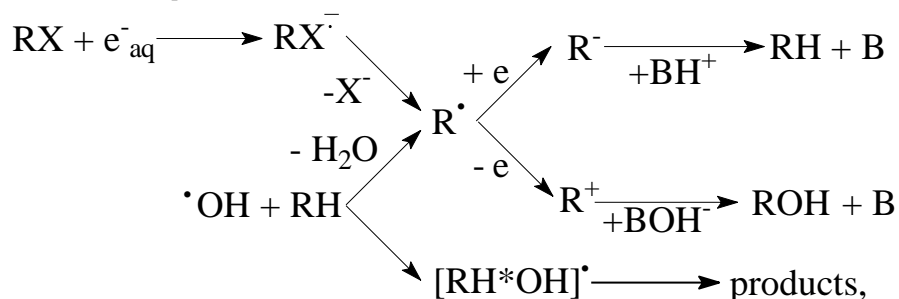
Изучено влияние ACh на распад различных органических гидропероксидов и пероксида водорода в воде и органических растворителях. Было установлено, что ACh ускоряет распад различных по своей природе гидропероксидов лишь в органических растворителях, в водных растворах подобных эффектов не наблюдается. При изучении влияния ACh на распад гидропероксидов в присутствии фосфолипидов, было обнаружено, что фосфатидилхолин образует с ACh совместные микроагрегаты в которых сольбилизируются гидропероксиды и другие полярные компоненты при этом затрудняет выход радикалов в объем органической фазы. Также было установлено, что при окислении фосфатидилхолина соли Ca (II) увеличивают инициирование радикалов из гидропероксида подобно ацетилхолину в аналогичных условиях.

ФОТОЭМИССИОННАЯ ГЕНЕРАЦИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРМЕДИАТОВ – ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЯДА ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ С ОН-РАДИКАЛОМ И ГИДРАТИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОНОМ

Коткин А.С., Курмаз В.А.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка,
kurmaz@icp.ac.ru

Методами лазерной фотоэмиссии исследовано электрохимическое поведение адсорбированных на ртутном электроде радикалов (R_{ads}), образовавшихся в результате захвата акцептором гидратированного электрона (e^-_{aq}) или фотоэмиссионно генерированного ОН-радикала [1]:



где R – органический остаток, X - галоген, BH^+/BOH^- - донор/акцептор протонов. В качестве акцепторов изучены органические растворители, широко используемые в электрохимических исследованиях, электросинтезе, источниках тока и коррозионной защите – линейные и циклические простые эфиры, алифатические спирты, гликоли. Особое внимание уделено интермедиатам диалкилсульфоксидов [2]. Предложен общий кинетический механизм электродных реакций интермедиатов с участием донора/акцептора протонов и без, предполагающей наличие двух параллельных каналов электронного переноса (ЭП): на R_{ads} с образованием карбаниона $R^{\cdot-}$ (I) либо на метастабильный комплекс радикала с донором протона $[R_{ads}^*BH^+]$ (или на электрод с комплекса $[R_{ads}^*BOH^-]$) (II). Установлено, что образование таких комплексов облегчается для радикалов с более активными функциональными группами, а конкретный путь электродной реакции при данном доноре (акцепторе) протонов, потенциале и рН в основном определяется разницей перенапряжений ЭП на R_{ads} и метастабильный комплекс R_{ads} с данным BH^+ (BOH^-). Получены количественные характеристики электродных реакций интермедиатов.

1. Кривенко А.Г., Коткин А.С., Курмаз В.А. // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 142.
2. Kurmaz V.A., Kotkin A.S., Simbirtseva G.V. // J Solid State Electrochem. 2011. V. 15. P. 2119.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ АССОЦИИ ГЕМИНА НА ЕГО УСТОЙЧИВОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ

Лобанов А.В., Градова М.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук, Москва;
e-mail: m.a.gradova@gmail.com

В природных гемсодержащих ферментах высокая стабильность и каталитическая активность протетической группы обеспечивается ее межмолекулярным взаимодействием с белковым окружением. Выяснение механизмов стабилизации кофакторов и природы интермедиатов в каталитическом акте необходимо для адекватного биомиметического моделирования редокс-процессов с участием изолированных кофакторов.

Ранее нами была выявлена зависимость скорости разложения пероксида водорода в присутствии гемина (Fe^{III} -протопорфирина IX, FePP) от степени ассоциации пигмента в водных растворах [1]. В данной работе приводятся результаты сравнения каталазной активности различных форм гемина и их устойчивости к окислительной деструкции активными интермедиатами, образующимися при взаимодействии пигмента с H_2O_2 .

Для димерной формы FePP, преобладающей в щелочных растворах, характерна максимальная каталазная активность и скорость окислительной деструкции под действием пероксида водорода за счет образования высокорекреакционных промежуточных частиц типа μ -оксодимеров $(\text{PPFe}^{\text{III}})_2\text{O}$. Мономерная форма гемина в нейтральных растворах характеризуется формированием еще более активных частиц феррильного типа $\text{PPFe}^{\text{IV}}=\text{O}$, способствующих окислительной деструкции пигмента. Для агрегированной формы гемина скорость обоих конкурирующих процессов крайне мала ввиду стерической затрудненности образования активных промежуточных частиц.

В мицеллярных растворах ПАВ с преобладающей мономерной формой FePP наблюдается отчетливая зависимость скорости окисления порфирина от знака заряда мицелл, что указывает на вклад ионных межмолекулярных взаимодействий в процесс стабилизации. Так, в среде катионного ПАВ (СТАВ) гемин обладает максимальной устойчивостью к окислению, тогда как в среде анионного ПАВ (SDS) стабильность гемина близка к таковой в щелочном растворе.

Работа выполнена при финансировании грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-227.2011.3, программой Президиума РАН № 28 и Ведущей научной школой (грант № 6605.2012.3).

[1]. Lobanov A.V. et al. *Macroheterocycles*, 2009, **2** (3-4), 268-270.

ДВУХПАЛУБНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ ФТАЛОЦИАНИНОВ В РАСТВОРАХ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

Лобанов А.В.¹, Горбунова Ю.Г.², Цивадзе А.Ю.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук; e-mail: avlobanov@mail.ru

Двухпалубные дифталоцианиновые комплексы металлов с большим ионным радиусом служат удобным объектом для выявления зависимости фотофизических свойств димеров от расстояния между макроциклами. Нами рассмотрены лантаноидные дифталоцианиновые комплексы $M\text{Pc}_2$ где $M = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$.

В ДМФА и хлороформе Q-полоса $M\text{Pc}_2$ имеет структуру и положение максимума, близкие к таковым для мономерных фталоцианинов. Кроме того в области 450-490 нм появляется полоса, соответствующая электронному переходу на однократно заполненную π -связывающую орбиталь (ОЗМО) с уровня, находящегося ниже ВЗМО. Нейтральные монорадикальные формы $M\text{Pc}_2$ характеризуются наличием поглощения в ближней ИК-области, относящегося к обменному донорно-акцепторному взаимодействию между Pc^{2-} и $\text{Pc}^{\bullet-}$. Установлены линейные корреляции ($R^2 = 0.987$) между положением новых полос и радиусом иона лантаноида. Батохромное смещение полос в электронных спектрах с увеличением расстояния между фталоцианиновыми макроциклами обусловлено ослаблением межлигандного π -электронного взаимодействия. Анионные формы $M\text{Pc}_2$ имеют полосу поглощения при 615-625 нм, проявляя себя как типичные H-димеры.

В супрамолекулярных системах на основе анионных $M\text{Pc}_2$ и катионного полиэлектролита хлорида поли(диаллилдиметил)аммония (ПДДА) наблюдается трансформация спектра поглощения, отвечающая компенсации отрицательного заряда $M\text{Pc}_2$ и формированию ассоциатов $M\text{Pc}_2$ по типу «кирпичной кладки», поглощающих при 715-720 нм.

Работа выполнена при финансировании грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-227.2011.3, программой Президиума РАН № 28 и Ведущей научной школой (грант № 6605.2012.3).

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА H- И J-НАНОАГРЕГАТОВ d^0 - И d^{10} -МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ

*Лобанов А.В.¹, Андреева Е.Р.², Буравкова Л.Б.², Шубенков А.Н.²,
Разина В.С.¹, Дмитриева Г.С.¹*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт медико-биологических проблем Российской академии наук;

e-mail: avlobanov@mail.ru

Комплексы фталоцианинов с d^0 - и d^{10} -элементами (MPC, где M = Mg, Zn, Cd, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb) обладают редкими долгоживущими триплетными возбужденными состояниями и поглощением в области прозрачности биотканей. Граничные орбитали ВЗМО и НСМО MPC, как показывают квантовохимические расчеты, локализованы исключительно на макрогетероциклическом лиганде и не затрагивают центральный ион металла, что делает невозможным дезактивацию возбужденных состояний из-за обменного взаимодействия d -электронов металла и электронов фоточувствительного лиганда. Межмолекулярная ассоциация MPC, затрагивающая π -системы макроцикла существенно влияет на тип фотохимической активности MPC (фотосенсибилизирующей (перенос энергии), фотокаталитической (перенос электрона) или люминесцентной).

Выявлена зависимость типа фотоактивности MPC от способа агрегации в наночастицах. В кислородсодержащих системах H-агрегаты MPC проявляют селективную фотоактивность в переносе электрона на O_2 с образованием АФК (триплет-триплетный перенос энергии и флуоресценция невозможны). Мономеры и J-агрегаты MPC флуоресцируют, а также могут участвовать в триплет-триплетном переносе энергии с образованием 1O_2 . Конкурирующий перенос электрона в этом случае практически подавлен. J-Агрегаты по спектральным свойствам ($\lambda_{abs}(MPC) = 740-830$ нм, $\tau(^1MPC) = 0.7$ мс) соответствуют требованиям к фотосенсибилизаторам. Показано, что J-агрегаты MgPC, ZnPC и AlPC не оказывают темнового цитотоксического действия (апоптоз, некроз, постапоптотический некроз) и не приводят к изменению гранулярности лимфоцитов, проявляя интенсивную флуоресценцию и фотодинамическую активность.

Работа выполнена при финансировании грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-227.2011.3, программой Президиума РАН № 28 и Ведущей научной школой (грант № 6605.2012.3).

ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ФОТОЛИЗ Cr_2MCl_2 (M = Ti, Zr, Hf) В РАСТВОРАХ

Лукова Г.В.,^a Васильев В.П.,^a Иванов В.Л.,^b Смирнов В.А.^a

^a Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

^b Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва

e-mail: vpvasiliev@mail.ru, gloukova@mail.ru

В настоящей работе методом импульсного фотолиза исследовано триплет – триплетное ($T-T$) поглощение d^0 -металлокомплексов на примере устойчивых металлоценов подгруппы титана Cr_2MCl_2 (M = Ti, Zr, Hf) в растворах при комнатной температуре, а также обнаружен в условиях эксперимента быстрый фотолиз этих немостичных металлокомплексов (данные Таблицы 1).

Таблица 1.

Среда	$T-T$ поглощение	Фотолиз	Особенности фотолиза
Cr_2HfCl_2			
толуол	*	да	Накопление продуктов с $\lambda_{\text{max}} \sim 390$ нм.
толуол + изопрен	нет	нет	Комплекс устойчив во время эксперимента и в ходе доп. облучения $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм (0.5 ч.)
гексен-1	*	да	Накопление продуктов в обл. $\sim 340-360$ нм.
Cr_2ZrCl_2			
толуол	*	да	Накопление продуктов с $\lambda_{\text{max}} \sim 410$ нм.
толуол + изопрен	нет	нет	Комплекс устойчив во время эксперимента и в ходе доп. облучения $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм (0.5 ч.)
гексен-1	*	да	Накопление продуктов с $\lambda_{\text{max}} \sim 400-410$ нм.
Cr_2TiCl_2			
толуол	*	да	Фотохимическая реакция медленная
толуол + изопрен	нет	нет	Комплекс устойчив во время эксперимента и в ходе доп. облучения $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм (0.5 ч.)
гексен-1	*	да	Фотохимическая реакция весьма медленная

Примечания: нет – не наблюдается $T-T$ поглощение; да – наблюдается фотолиз; нет – не наблюдается фотолиз; * – максимум не определяется в результате наложения спектра поглощения продуктов.

Немостичные комплексы 4 группы обладают $T-T$ поглощением, которое трудно количественно охарактеризовать в виду их фотохимической неустойчивости в жидких растворах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Президиума РАН, ОХНМ РАН и РФФИ (проекты № 12-03-31130-мол_a и 12-03-00984-а).

ТРИПЛЕТ- ТРИПЛЕТНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ОТ d^0 -МЕТАЛЛОЦЕНОВ НА ДИЕНЫ

Лукова Г.В.,^а Васильев В.П.,^а Смирнов В.А.,^а Мельничук Е.Е.^б

^а Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

^б Киевский национальный университет им. Т. Шевченко, г. Киев
e-mail: gloukova@mail.ru

Металлоорганические соединения подгруппы титана (Ti, Zr, Hf) являются перспективными в создании новых фото- и электролюминесцентных, фотосенсорных материалов и (нано)систем, а также катализаторов органических синтезов (например, полимеризации непредельных углеводородов).

Нами систематически исследуется перенос энергии по обменно-резонансному механизму между основными компонентами катализаторов полимеризации непредельных углеводородов. В данной работе изучен триплет – триплетный перенос энергии от прекурсоров катализаторов [d^0 металлоценов RCp_2MCl_2 ($M = Zr, Hf$)] на субстраты каталитических систем полимеризации диены (циклопентадиен, изопрен и 1,3-циклооктадин) в стеклообразных органических растворах. Перенос энергии в этих системах хорошо описывается уравнением Перрена. Обнаружено, что с увеличением эффективности сольватации d^0 металлоцена или диена (например, при переходе от неспецифического МЦГ к специфическому растворителю толуолу или 2-МеТГФ) критический радиус сферы переноса энергии по обменно-резонансному механизму R_0 заметно уменьшается. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что критический радиус сферы триплетного переноса энергии чувствителен к изменению состава сольватных оболочек молекул донора и акцептора энергии триплетного фотовозбуждения. Продемонстрировано, что модификация лигандов металлоценовых комплексов (доноров энергии) приводит к существенному изменению R_0 , при этом для изоструктурных комплексов с разным ионом металла значения R_0 одинаковы при прочих равных условиях.

Таким образом, показано, что R_0 зависит от многих факторов, включая архитектуру молекул донора и акцептора энергии и молекул среды, особенностей специфического взаимодействия между всеми компонентами гомогенных систем. Эти взаимодействия определяют как специфичность действия каталитических систем, так и особенности электронообменных взаимодействий и, соответственно, декстеровского переноса энергии.

Исследование выполнено в рамках работ НОЦ по химии высоких энергий Химического факультета МГУ при поддержке Президиума РАН, ОХНМ РАН и РФФИ (проекты № 12-03-31130-мол_а, 12-03-00984-а).

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ДОНОРА, АКЦЕПТОРА И СРЕДЫ НА ТРИПЛЕТНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ

Луков А.В.,^{a,b} Лукова Г.В.,^a Смирнов В.А.^a

^a Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

^b Химический факультет Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону

E-mail: gloukova@mail.ru

Триплет перенос энергии – один из важнейших типов переноса энергии в химических и биологических процессах. Одним из наименее изученных остаётся вопрос влияния строения донора и акцептора энергии на эффективность обменно-резонансного переноса энергии. В настоящей работе изучено тушение фосфоресценции ароматических аминов гексенон-1 и циклогексенон. Энергии 0-0 перехода ароматических аминов и величины критического радиуса обменно-резонансного переноса энергии от амина на C₆-олефин в стеклообразных этаноле и 2-метилтетрагидрофуране (МТГФ) при 77 К отражены в Таблице:

Донор энергии (амин)	E_{0-0} , см ⁻¹	R_0 (EtOH/ Γ -1), Å	R_0 (МТГФ/ Γ -1), Å	R_0 (этанол/ Γ -1), Å
Анилин	27300	10.8	~8.9	—
N,N-дибутиланилин	—	9.8	8.5	—
дифениламин	25800	7.8	6.9	6.8
карбазол	24900	6.9	5.9	5.9
N-этилкарбазол	24900	6.1	5.1	5.9
N-метилдифениламин	25300	6.6	6.5	6.2
дитолиламин	25000	6.4	5.9	6.2
трифениламин	24900	5.6	5.8	5.8
перманакс-49	25300	5.7	5.6	5.4
3,3'-диметилдифениламин	—	~7.5	6.2	6.5
3-метилдифениламин	25600	~7.7	~6.8	6.7

Наши данные свидетельствуют о том, что величина критического радиуса сферы переноса энергии R_0 существенно зависит как от структурных особенностей донора, так и акцептора энергии. Тенденция снижения радиуса переноса энергии с ростом стерических затруднений в молекуле донора энергии сохраняется при переходе от этанола к менее полярной, но более выраженной специфической эфирной среде.

Исследование выполнено в рамках работ НОЦ по химии высоких энергий Химического факультета МГУ при поддержке Президиума РАН, ОХНМ РАН и РФФИ (проекты № 12-03-31130-мол_a, 12-03-00984-a).

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ВЫСОКОСОПРЯЖЕННЫХ ТРИПЛЕТНЫХ КАРБЕНОВ - НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Мазитов А.А., Акимов А.В., Корчагин Д.В., Мисочко Е.Я.

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., mazitov@icp.ac.ru

Для характеристики делокализации неспаренных электронов в серии высокосопряженных триплетных карбенов **1** - **3** были экспериментально определены параметры тензора тонкой структуры D и E . Спектр ЭПР первого представителя гибридного этинилвинилкарбена, 5-метилгекса-1,2,4-триен-1,3-диила (**1**), зарегистрирован в твердой аргоновой матрице при 15 К. Найденные параметры $D = 0.5054 \pm 0.0006 \text{ см}^{-1}$, и $E = 0.0045 \pm 0.0002 \text{ см}^{-1}$ являются промежуточными между ранее определенными для карбенов пропагиленового C_3H_2 (**2**) и винильного C_3H_4 (**3**) типов. Выполненные квантово-химические расчеты параметров D и E показали, что многоконфигурационные *ab initio* методы (CAS и MRCI) необходимы для получения согласия между расчетными и экспериментальными данными. Эти методы использованы для характеристики распределения спиновой плотности по различным атомам в молекулах **1** – **3**.

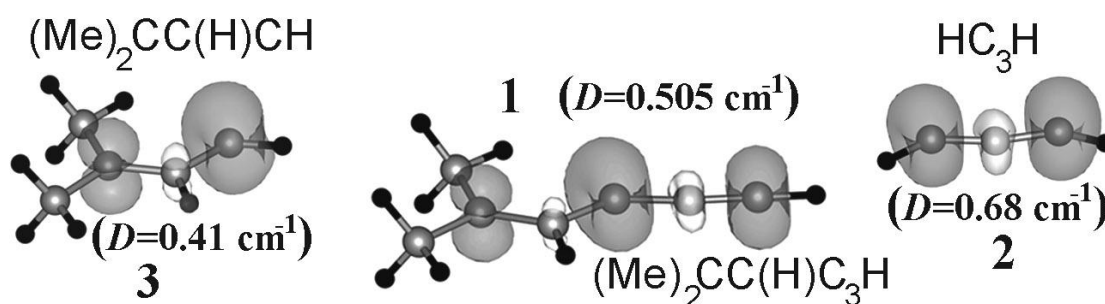


Рис. 1. Распределение спиновой плотности в карбенах **1** – **3**. Отрицательная спиновая плотность показана светлым цветом.

Исходя из полученных функций распределения спиновой плотности неспаренных электронов установлены основные особенности изученных карбеновых структур.

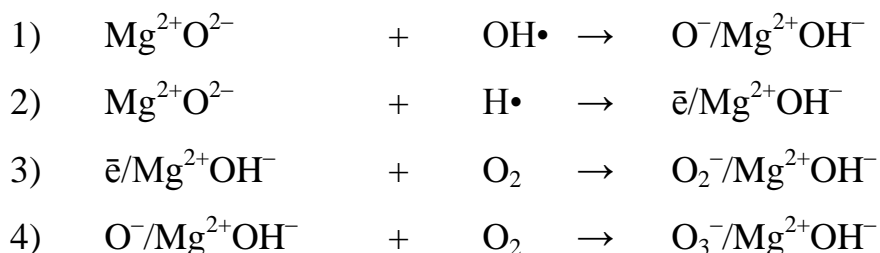
Работа выполнена при поддержке Программы ОХНМ РАН №1.

ТЕРМОХИМИЯ РАДИКАЛОВ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ MgO

Малыхин С.Е., Бедило А.Ф., Володин А.М., Жидомиров Г.М.
Институт катализа СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева 5,
E-mail: malykhin@catalysis.ru

Радикал кислорода O^- образуется при УФ-облучении оксида MgO в вакууме. В атмосфере O_2 этот процесс приводит к образованию радикалов O_2^- и O_3^- . Недавно нами был предложен механизм реакций образования радикалов кислорода на поверхности оксида MgO [1, 2].

Ключевую роль в формировании радикалов играют фрагменты гидроксильного покрова оксида, $H\bullet$ и $OH\bullet$ радикалы:



В докладе обсуждается термодинамика реакций 1-4 полученная в результате квантово-химического моделирования поверхности MgO. Для неё рассмотрены случаи расположения радикалов на углах, ребрах и ступеньках оксида.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку работы выполненную в рамках грантов 12-03-31701 мол_а, 11-03-12138-офи-м-2011, 10-03-00691.

Литература

- 1) Malykhin S. E., Volodin A. M., Bedilo A. F., Zhidomirov G. M. J. Phys. Chem. C 113 (2009) 10350–10353.
- 2) Володин А. М., Малыхин С. Е., Жидомиров Г. М. Кинетика и Катализ Т. 52, С. (2011) 615–629.

ИНТЕРМЕДИАТЫ ФОТОЛИЗА N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Медяник Н.П., Поздняков И.П., Сторожок Н.М.,
Гуреева Н.В., Крысин А.П., Борисенко В.Е.*

ГБОУ ВПО Тюменская государственная медицинская академия Минздрава
России, Тюмень, Институт кинетики и горения СО РАН, Новосибирск,
НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск, Nadinstor@mail.ru

Поиск новых антиоксидантов (АО), способных ограничить фотохимическую деструкцию природных и синтетических материалов, представляет несомненный интерес. Перспективны АО, способные ингибировать свободнорадикальное окисление и выполнять роль УФ-абсорберов. При фотоинициированном процессе показана высокая эффективность N-замещенных амидов салициловой кислоты (СК), включающих в своей структуре остаток пространственно затрудненного фенола. Соединения в отличие от других фенолов поглощают в УФ диапазоне (290-350 нм), проявляют антирадикальную и антиоксидантную активность, способны разрушать гидропероксиды. Целью настоящего исследования явилось изучение природы интермедиатов и продуктов фотохимического превращения амидов СК.

Методами УФ- и ИК-спектроскопии показано, что фотопревращению подвергается фенольный гидроксил и амидная группа. При импульсном возбуждении неодимовым лазером (308 нм) обескислороженных растворов амидов СК установлено появление промежуточного поглощения, состоящего из полос с максимумами на 380 нм и 510 нм, исчезающих с существенно разными скоростями. В присутствии кислорода время жизни полосы на 510 нм значительно уменьшается, что позволяет отнести ее к поглощению триплетного T₁ состояния молекул. Появление максимума на 380 нм связано с образованием высокоактивных интермедиатов - феноксильных радикалов, коэффициент поглощения которых составил $2,9 \times 10^3 \text{ моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$. Показано, что феноксилы «гибнут» по закону второго порядка с константой скорости $2,3 \times 10^8 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{с}^{-1}$. При стационарном облучении молекул неодимовым лазером на фоне снижения на УФ-спектрах интенсивности полосы поглощения исходного соединения (325 нм) выявлено появлением новых полос в области (255 нм), отнесенных к продуктам реакции – иминохинонам, образующимся в результате диспропорционирования пространственно затрудненных феноксиллов амидов СК. Наличие в УФ спектре изобестических точек, свидетельствует о низкой фотоактивности конечных продуктов реакции.

ЭФФЕКТ ТЯЖЕЛОГО АТОМА В СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР ВЫСОКОСПИНОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Мисочко Е.Я., Акимов А.В., Мазитов А.А., Корчагин Д.В., Чанышев С.В.

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Российская Федерация, 142432 Черноголовка Московской обл; E-Mail:
Misochko@icp.ac.ru.

Параметры магнитной анизотропии высокоспиновых органических молекул формируются анизотропными магнитными взаимодействиями между спинами неспаренных электронов. Поэтому магнитные характеристики таких молекул определяются пространственным распределением спиновой плотности по атомам молекулярной структуры. Традиционно, в качестве основных параметров магнитной анизотропии, рассматривают скалярные параметры тензора тонкой структуры \mathbf{D}

$$D = \frac{3}{2} D_{zz}, \quad E = \frac{D_{xx} - D_{yy}}{2}$$

Параметр D характеризует силу магнитных диполь-дипольных взаимодействий между неспаренными электронами. Чем больше величина $|D|$, тем сильнее магнитные свойства молекулы.

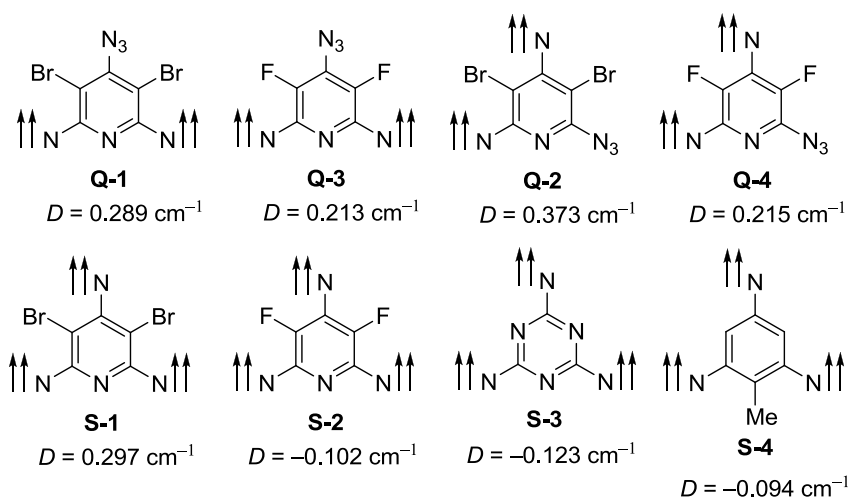
Среди всех органических полирадикалов высокоспиновые нитрены имеют наибольшие параметры магнитной анизотропии $|D|$. Обменное ферромагнитное взаимодействие между неспаренными электронами составляет ~ 3 -10 ккал/моль, что обеспечивает основное электронное состояние с максимальным полным спином S . Недавно параметры тензора \mathbf{D} были получены из спектров ЭПР матрично-изолированных квинтетных динитренов ($S = 2$) и септетных тринитренов ($S = 3$), в которых спин-содержащие нитренные центры присоединены к бензольному или пиридиновому циклам.¹ Установлено, что основной вклад в значения параметров тензора \mathbf{D} вносят диполь-дипольные спин-спиновые взаимодействиями двух неспаренных электронов, локализованных на одном и том же нитреновом центре. Максимальные величины параметра D , достигаемые за счет спин-спиновых взаимодействий составляют $|D| \approx 0.21 \text{ см}^{-1}$ для $S = 2$ и $|D| \approx 0.12 \text{ см}^{-1}$ для $S = 3$.

Другим источником молекулярной анизотропии являются анизотропные спин-орбитальные взаимодействия (SOC). В органических молекулах, состоящих из легких атомов, вклад SOC в параметры тензора \mathbf{D} не превышает 12%. Однако известно,² что внедрение тяжелых атомов в молекулы стимулирует рост спин-орбитального взаимодействия – “эффект тяжелого атома”, и соответственно, увеличение параметра магнитной анизотропии D . В качестве примера в Таблице 1 приведены вклады спин-спиновых (SS) и спин-орбитальных (SOC) взаимодействий в магнитную анизотропию в молекулах триплетных нитренов NX, которые показывают резкий рост параметра D при

переходе от легких атомов к тяжелым атомам галогенов за счет роста компоненты спин-орбитальных взаимодействий.

NX	Расчет, CASSCF(4,4), cm^{-1}			D (эксп.), cm^{-1}
	D_{SS}	D_{SOC}	D_{Tot}	
NH	1.70	0.16	1.86	1.8
NF	1.74	0.53	2.27	2.4
NCl	1.54	1.22	2.76	3.4
NBr	1.50	10.39	11.9	~17

В данной работе показана возможность значительного увеличения магнитной анизотропии в высокоспиновых органических полинитренах путем возрастания компоненты спин-орбитального взаимодействия, привнесенной атомами брома, присоединенными к пиридиновым нитренам. Зарегистрированы спектры ЭПР матрично-изолированных в твердом аргоне квинтетных (**Q-1**, **Q-2**) и септетного (**S-1**) полинитренов, содержащих два атома брома в качестве заместителей. Определенные из спектров ЭПР параметры тензора **D** показывают необычно высокие для такого типа органических молекул величины параметра $|D|$.³ Этот результат, в совокупности с квантово-химическими расчетами, позволяет рассматривать данные полинитрены в качестве органических молекул, в которых вклад спин-орбитального взаимодействия в магнитные параметры доминирует над спин-спиновой компонентой тензора **D**.



Литература

- 1) T. Sato, A. Nazaraki, Y. Kawaguchi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *130*, 7846.; E.Ya. Misochko, A.V. Akimov, S. V. Chapyshev, *J. Chem. Phys.*, **2008**, *129*, 4510; S. V. Chapyshev, D. Grote, C. Finke, W. Sander, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 7045; T. Koto, R. Sugisaki, K. Sato, *et al.*, *Appl. Magn. Res.* **2010**, *37*, 703.
- 2) Z. Havlas and J. Michl, *Collect. Czech. Chem. Comm.*, **1998**, *63*, 1485; **2003**, *68*, 2335.
- 3) E.Ya. Misochko, A.V. Akimov, A.A. Masitov, D.V. Korchagin I. Yakushchenko, S. V. Chapyshev, *J. Chem. Phys.*, **2012**, *137*, 064308.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-00065).

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ И ЗАРЯДА КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

*Мухамедзянова Д.Ф., Белецкая А.В., Сныга Ю.Г., Пичугина Д.А.,
Николаев С.А., Кузьменко Н.Е.*

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, г. Москва, e-mail: julia.g.snyga@gmail.com

Разработка эффективных катализаторов селективного гидрирования ацетилена в этилен является актуальной задачей полимерной промышленности. Композиты на основе наноразмерного золота являются перспективными катализаторами данной реакции [1]. Селективность гидрирования ацетилена определяется адсорбционными свойствами катализатора, поэтому выявление структурных и электронных факторов, влияющих на адсорбцию субстратов реакции на кластерах золота, представляет собой приоритетную задачу при моделировании новых золотосодержащих катализаторов.

В настоящей работе проведено моделирование адсорбции C_2H_2 и C_2H_4 на кластерах золота Au_n ($n = 10, 12, 20$), имеющих двумерное и трехмерное строение. Влияние заряда кластера на адсорбцию углеводородов изучали в присутствии Au_{12}^q ($q = 0, +1, -1$). Моделирование осуществляли методом DFT/PBE, используя скалярно-релятивистский подход, в программе Природа.

Показано, что наличие структурного дефекта (фрагмента Au_3) на поверхности катализатора способствует образованию адсорбированных ацетиленовых комплексов типа «мост», активации C_2H_2 и его селективной адсорбции в присутствии C_2H_4 . Найденные переходные состояния диссоциации C-H связи ацетилена соответствуют высоким энергетическим барьерам в независимости от строения и заряда кластера.

1. S.A. Nikolaev, D.A. Pichugina, D.F. Mukhamedzyanova, Gold Bull. (2012), DOI 10.1007/s13404-012-0066-5.

Работа поддержана грантами РФФИ 12-03-31011, РФФИ 11-01-00280-а, грант государственной поддержки ведущих научных школ РФ НШ-2724.2012.3. Расчеты проведены с использованием суперкомпьютеров «Ломоносов» и СКИФ МГУ «Чебышёв».

**УЧАСТИЕ КОНИЧЕСКОГО ПЕРЕСЕЧЕНИЯ В
ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ДИНАМИКЕ ЦИС-ТРАНС-
ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ ХРОМОФОРА ЗРИТЕЛЬНОГО
ПИГМЕНТА РОДОПСИНА**

*Надточенко В.А.****, Смитиенко О.А.*, Фельдман Т.Б.****,
Мозговая М.Н.*, Шелаев И.В.**, Гостев Ф.Е.**, Саркисов О.М.**,
Островский М.А.*****

- *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
- **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
- ***Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук
- ****Государственное учебно-научное учреждение Биологический факультет (кафедра молекулярной физиологии) Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Методом фемтосекундной поляризационной кинетической спектроскопии изучена динамика первичного акта фотоизомеризации родопсина. Этот метод используется для исследования динамики прохождения конического пересечения при переходе в состояние продукта. Изменение анизотропии во времени обусловлено поворотом дипольного момента при прохождении конического пересечения в переходе из электронно-возбужденного состояния родопсина в электронное состояние продукта. Экспериментально получены дифференциальные спектры поглощения и измерена анизотропия сигнала поглощения родопсина в спектральном диапазоне от 410 до 740 нм с временным разрешением близким к 25 фс. Установлено, что анизотропия поглощения претерпевает существенные изменения во временном диапазоне приблизительно до 100-120 фс и после 200 фс остается постоянной до 10 пс. Из анализа кинетических кривых анизотропии была получена оценка ~ 80 фс времени достижения конического пересечения поверхностей потенциальной энергии электронно-возбужденного состояния и первичного продукта. Значение анизотропии полосы поглощения первичного продукта после 200 фс равно 0.33 ± 0.01 , что соответствует повороту дипольного момента поглощения продукта на 20° относительно дипольного момента перехода поглощения родопсина.

ХЛОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОРФИРИНЫ Fe(III) ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Назарова С.В.¹, Исламова Р.М.^{1,2}, Койфман О.И.³

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, Уфа, e-mail: *rmislamova@mail.ru*

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный аграрный университет», Уфа

³ Институт макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново

Целью данной работы было исследование радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА), инициированной азодиизобутиронитрилом (АИБН), в присутствии хлорсодержащих комплексов 5,10,15,20-тетраakis(3',5'-дитретбутилфенил)порфирина (П-1), 5,10,15,20-тетраakis(3'-бутоксифенил)порфирина (П-2) и 5,15-бис(4'-третбутилфенил)-2,8,12,18-тетра(*n*-бутил)-3,7,13,17-тетраметилпорфирина (П-3) Fe (III), отличающихся заместителями в порфириновом макрогетероцикле.

Обнаружено, что использование комплексов порфиринов Fe (III) в полимеризации ММА, инициированной АИБН, при 60 и 80°C позволяет проводить процесс без гель-эффекта. Последовательное повышение концентрации добавки способствует снижению общей скорости полимеризации. Молекулярные массы полиметилметакрилата, полученного в присутствии железопорфиринов, уменьшаются примерно в 2-3 раза по сравнению с контрольными образцами. Среднечисленная молекулярная масса полимеров линейно зависит от степени превращения полимера. Значения коэффициентов полидисперсности составляют 1.4-1.7. Кривые молекулярно-массового распределения синтезированных образцов унимодальны и с ростом конверсии последовательно сдвигаются в область более высоких молекулярных масс. Показано, что влияние железопорфиринов П-1 – П-3 на процесс полимеризации принципиально не отличается.

Наиболее вероятным механизмом полимеризации ММА, инициированной АИБН, в присутствии изученных железохлорпорфиринов, является Reverse Atom Transfer Radical Polymerization [1].

1. Matyjaszewski K., Davis T.P. Handbook of radical polymerization. New-York: Wiley-Interscience. 2002.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г. (Заявка 2012-1.2.1-12-000-1006-004, Соглашение 8458).

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛФЕОФОРБИДА «А» И ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ В МАССЕ И РАСТВОРЕ

Назарова С.В.¹, Исламова Р.М.^{1,2}, Койфман О.И.³

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук, Уфа, e-mail: *rmislamova@mail.ru*

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Башкирский государственный аграрный университет», Уфа

³ Институт макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново

Целью данной работы было изучение радикальной сополимеризации метилфеофорбида «А» (МФФ) с мономерами винилового ряда, на примере стирола и метилметакрилата (ММА), в массе и в растворе бензола, инициированной азодиизобутиронитрилом при 60-90°C.

Обнаружено, что введение сомономера МФФ приводит к снижению общей скорости процесса по сравнению с гомополимеризацией стирола или ММА как в блоке, так и в растворе бензола, при всех исследованных концентрациях винилпорфирина. Сополимеризация ММА и МФФ в массе протекает до глубоких степеней превращения с гель-эффектом, в то время как в случае стирола наблюдается значительное замедление процесса и вырождение автоускорения. При увеличении температуры синтеза наблюдается закономерное ускорение процесса, а при уменьшении содержания инициатора – снижение общей скорости сополимеризации. Рассчитаны константы сополимеризации для стирола при 90°C и ММА при 60 и 80°C. Методом ЭСП определен состав полученных сополимеров. Обнаружено, что с увеличением концентрации МФФ в исходной реакционной смеси содержание порфириновых звеньев в сополимере растет. Снижение температуры синтеза и концентрации инициатора способствуют вхождению МФФ в полимерную цепь. Молекулярные массы синтезированных сополимеров уменьшаются с увеличением содержания МФФ в исходной реакционной смеси. Значения коэффициентов полидисперсности не превышают 2.0 и снижаются с ростом концентрации винилпорфирина в полимеризационной смеси. Кривые молекулярно-массового распределения сополимеров унимодальны и последовательно сдвигаются в область более низких молекулярных масс с ростом содержания МФФ в исходной реакционной смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г. (Заявка 2012-1.2.1-12-000-1006-004, Соглашение 8458).

О ПРИМЕНЕНИИ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И ЭПР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИЙ В ГАММА-ОБЛУЧАЕМЫХ ПРИ 77 И 298 К СИСТЕМАХ ФРЕОН/УГЛЕВОДОРОД

*Нэй Вин Тун¹, Щапин И.Ю.^{1,2}, Борисов Р.С.², Фионов А.В.³, Нехаев А.И.²,
Максимов А.Л.^{2,3}*

¹Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И.Менделеева,
г.Москва, e-mail: nau.win2011@yandex.ru

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, г.Москва

³Химический факультет Московского Государственного Университета
им. М.В.Ломоносова, г.Москва

Гамма-облучаемые при 77 К системы Фреон/Углеводород нашли широкое применение для изучения методом ЭПР стабильных в этих условиях катион-радикалов углеводородов. Работ, посвящённых изучению конечных продуктов реакций в таких системах, мало. Мы показали, что сочетание методов хроматомасс-спектрометрии и ЭПР позволяет получать дополнительные ценные сведения о структуре и реакциях катион-радикалов углеводородов во фреоне-11 (CFCl_3) и -113 ($\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$). На примере углеводородов ряда $(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})_2$, где $n=3-6$, и родственных соединений проанализированы различия в облучении таких систем в твёрдом (при 77 К) или жидком (298 К) состояниях. Найдено, что в ходе гамма-радиолиза часть радикалов фреона-113 перегруппировываются до их димеризации. С помощью хроматомасс-спектрометрии удалось наблюдать продукты: (1) изомеризации углеводородных катион-радикалов, их депротонирования, (2) рекомбинации и диспропорционирования нейтральных радикалов (углеводородных и фреоновых), (3) нейтрализации углеводородных катионов и анионов хлора, (4) ди- и тримеризации бициклических диенов и их производных. Поскольку ожидалось малые выходы продуктов реакций (сотые и тысячные доли молекул на 100 эВ), то были опробованы разные способы пробоподготовки: без и с предварительным (в 100 раз) концентрированием продуктов реакций. Найдено, что во многих случаях чувствительность масс-спектрального анализатора была достаточна для обнаружения и интерпретации по масс-спектрам продуктов реакций. Данный подход был продуктивен для изучения катион-радикальных перегруппировок цис- и транс-декалинов. Методом ЭПР эти два типа катион-радикалов не различимы. Напротив, цис- и транс-декалины хорошо разделились на капиллярной колонке хроматографа, что позволило следить за их перегруппировками. Показано, что катион-радикалы дициклогексила во фреоне-113 депротонируют, центральная С-С связь сохраняется (в отличие от газовой фазы).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ

*Опаркин А.В., Трифонова А.В., Ахметчин Э.С.,
Калинина Д.Ш., Терещенко К.А., Набиев Р.Р., Улитин Н.В.*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Казанский национальный
исследовательский технологический университет», Казань,
laexzzz@gmail.com

Молекулярная масса и коэффициент полидисперсности полистирола (ПС) плохо поддаются регулированию в рамках метода радикальной полимеризации. Решением этой проблемы может стать псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ-полимеризация), механизм которой включает образование в ходе процесса интермедиатов, перекрестно обрывающихся с радикалами, и позволяет получать узкодисперсный полимер с прогнозируемыми молекулярно-массовыми свойствами (ММС). Поэтому целью исследования стало изучение закономерностей ОПЦ-полимеризации стирола (Ст) в присутствии дибензилтретиокарбоната (ДБТК) как агента обратимой передачи цепи. В качестве инструмента для достижения поставленной цели выступил метод математического моделирования. Кинетика ОПЦ-полимеризации (рассматривались: вещественное иницирование – инициатор 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН), термоиницирование, рост цепи, передача цепи на мономер, ОПЦ, квадратичный обрыв радикалов, перекрестный обрыв радикалов и интермедиатов) математически формализована в рамках кинетического подхода. Температурные зависимости кинетических констант принимались либо по литературным данным, либо на основе экспериментального изучения кинетики на калориметре ДАК-1-1. ММС ПС получены из кинетической модели методом производящих функций. Экспериментально установлено, что этот формализм описывает ММС ПС, полученного при различных температурах и конверсиях мономера, с адекватностью 90%.

С помощью разработанной модели исследовано влияние управляющих факторов (температура, начальные концентрации инициатора, мономера, ОПЦ-агента) на ММС ПС.»

Результаты проведенного исследования могут в дальнейшем использоваться для разработки технологического процесса получения полистирола методом ОПЦ-полимеризации.

Исследования поддержаны РФФИ № 12-03-97050-р_Поволжье_а.

МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В СВЕРХНИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ.

Пальмина Н.П.

Институт биохимической физики имени Н.М.Эмануэля РАН, Москва
npalm@sky.chph.ras.ru

Действие биологически активных веществ (БАВ) в сверхмалых дозах (СМД) ($<10^{-11}$ М) на биологические объекты установлено для веществ самой различной химической природы и биологических механизмов действия: антиоксидантов, противоопухолевых агентов, радиопротекторов, ингибиторов и стимуляторов роста растений; нейротропных веществ различных классов, гормонов, адаптогенов, иммуномодуляторов, пептидов, детоксикантов и т.д.

Однако, несмотря на большое количество работ по данной тематике, механизм действия БАВ в СМД по-прежнему до конца не установлен. Анализ накопленных данных позволил выявить ряд общих закономерностей, характерных для всех БАВ, проявляющих активность в СМД на разнообразных биологических системах, наиболее важной из которых является нелинейная зависимость эффекта от концентрации БАВ.

Природа аналогии этих закономерностей может быть связана с общностью критических мишеней. На основании ряда работ можно полагать, что в качестве таких мишеней могут выступать клеточные и субклеточные мембраны, в которых локализованы важнейшие регуляторные системы, отвечающие за функционирование клетки и организма: системы вторичных посредников и пероксидного окисления липидов (ПОЛ).

В связи с этим цель нашей работы заключалась в выявлении закономерностей изменения ряда физико-химических свойств компонентов биологических мембран (липидов и белков) в ответ на действие БАВ различного происхождения в широком интервале концентраций. В работе были использованы как вещества, имеющие специфические рецепторы на биологических мембранах (форболовые эфиры, тиреотропин-рилизинг гормон-ТРГ), так и те соединения, у которых рецепторы не обнаружены (природный антиоксидант α -токоферол- α -ТФ, синтетический антиоксидант фенозан калия-ФК). Были получены концентрационные зависимости влияния этих БАВ на процессы пероксидного окисления липидов (ПОЛ) в биологических мембранах; структуру липидных регионов, расположенных на различной глубине мембраны, а также положения и количество термоиндуцированных структурных переходов в этих липидных областях; активность мембраносвязанного фермента протеинкиназы С.

Показано, что хотя в экспериментах были использованы БАВ с различным механизмом биологического действия, биологические мембраны, отличающиеся по своему происхождению, липидному составу и специфическим функциям, во всех случаях были получены формально однотипные зависимости ДОЗА-ЭФФЕКТ, характерные для БАВ, проявляющих эффект в СМД, а именно, нелинейные кривые с несколькими максимумами, сопоставимыми по абсолютной величине и разделёнными несколькими порядками концентраций, когда эффект отсутствовал или резко уменьшался («мёртвые» зоны).

Установлено, что характер дозовых зависимостей изменения микровязкости и ригидности липидных областей плазматических мембран (ПМ), а также количество и положение термоиндуцированных структурных переходов, появление дополнительного перехода при действии СМД не изменяются в том случае, когда эксперименты проводились на липосомах, приготовленных из липидных экстрактов этих мембран. СМД ФК (10^{-12} - 10^{-15} М) индуцировали изменение размеров и формы липосом, приготовленных из липидов ПМ, что зафиксировано методами атомно-силовой микроскопии и динамического рассеяния света. Эти изменения коррелировали с увеличением жёсткости поверхностных областей липидов липосом. Следовательно, именно липиды, а не белки являются мишенью действия БАВ в СМД.

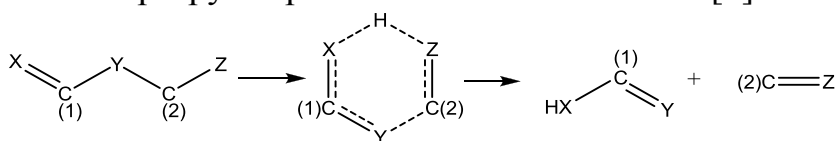
Изучена возможная роль водной среды в формировании эффекта СМД. Обнаружено исчезновение эффекта СМД в случае замены водного растворителя на неполярный реагент (вазелиновое масло) в экспериментах с α -ТФ. Именно СМД α -ТФ и ТРГ достоверно меняют изменения спектральных показателей ИК излучения среднего (800 - 3500 см^{-1}) и ближнего (5200 - 14000 см^{-1}) диапазонов. Дж. Поллаком развиваются представления о наличии у гидрофильных поверхностей и частиц, “приповерхностных” слоев воды, отличающихся от “объемной” воды по вязкости, плотности, диэлектрической проницаемости, электропроводности. Академиком Коноваловым А.И. с соавторами обнаружено, что многие БАВ (в том числе ФК, α -ТФ и ТРГ) с участием растворителя образуют в водных растворах наноассоциаты размером около 200 нм, причём концентрационные зависимости размеров наноассоциатов и удельной электропроводности растворов имеют полимодальный характер и взаимосвязаны. Сопоставление данных о размерах наноассоциатов этих веществ, удельной электропроводности их разбавленных растворов с влиянием на структуру мембраны позволило получить ряд прямых корреляций, позволяющих сделать заключение о том, что именно наноассоциатные комплексы БАВ с водой являются материальным носителем, обеспечивающим проявление их эффекта в СМД.

КОНЦЕРТНЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ РАСПАД НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ: ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Покидова Т.С, Денисов Е.Т., Шестаков А.Ф.

Институт проблем химической физики РАН, г.Черноголовка,
e-mail: det@icp.ac.ru

Молекулярный распад олефинов, непредельных спиртов и кислот, сложных и виниловых эфиров протекает через шестичленное переходное состояние (ПС) и представляет теоретический интерес как реакция с синхронной перегруппировкой нескольких связей [1]:



где X, Y, Z – атомы углерода С или кислорода О в зависимости от класса соединений. Для анализа таких реакций были предложены два способа. В первом - акт переноса атома Н рассматривался как *определяющий* весь процесс, расчет проводили с использованием модели пересекающихся парабол (МПП) [1]. Во втором- реакция рассматривалась как протекающие *синхронно* два элементарных акта: перенос атома Н и разрыв соответствующей связи. Кинетические параметры переноса атома Н вычислялись МПП, а разрыва связи – с использованием модели трех пересекающихся парабол (МЗПП) [1]. Сочетание эксперимента с моделями МПП и МЗПП и квантово-химическими расчетами позволило построить алгоритм расчета энергии активации таких реакций, выделить и количественно оценить структурные и термодинамические факторы, влияющие на энергию активации этих реакций. К ним относятся: энтальпия реакции, индуктивное влияние заместителей, наличие арильного заместителя у реакционного центра, стерический эффект, размер цикла ПС, число реагирующих связей [1].

1. Денисов Е.Т., Покидова Т.С. *Успехи химии*. 2012. Т. 81. N 5. С.415-434.

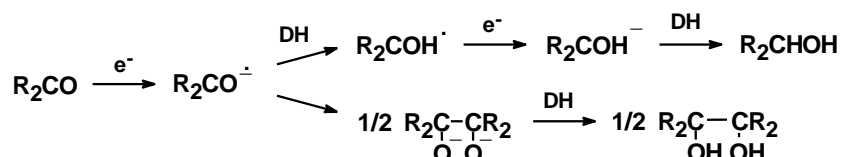
АНИОН-РАДИКАЛЫ ФЛУОРЕНОЛА И ФЛУОРЕНПИНАКОНА КАК ИНТЕРМЕДИАТЫ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ФЛУОРЕНОНА

*Ранчина Д.В.¹, Сыроешкин М.А.¹, Мендкович А.С.¹, Михальченко Л.В.¹,
Михайлов М.Н.¹, Русаков А.И.², Гультай В.П.¹*

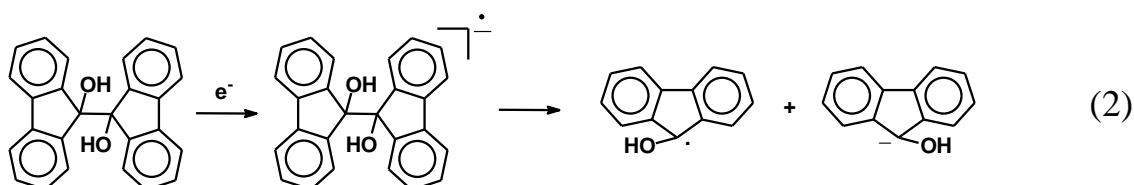
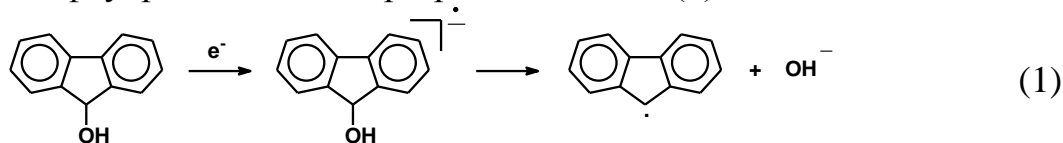
¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва,
guvp@ioc.ac.ru

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль

Образующиеся в результате электровосстановления (ЭВ) анион-радикалы (АР) карбонильных соединений способны вступать как в реакции димеризации с образованием пинаконов, так и в реакции присоединения протона с образованием соответствующих спиртов:



В случае ЭВ ароматических кетонов указанные продукты не являются конечными, так как также могут образовывать нестабильные АР, реакционная способность которых до настоящего времени не была изучена. Поэтому нами, было предпринято соответствующее исследование на примере АР флуоренола и флуоренпинакона. Методами циклической вольтамперометрии в сочетании с численным моделированием соответствующих функций отклика и неэмпирическими квантовохимическими расчетами было показано, что для АР флуоренола в апротонной среде характерно быстрое элиминирование гидроксид-аниона (1), а для АР флуоренпинакона – разрыв связи С-С (2):



Следует отметить, что обе упомянутые выше реакции не были описаны ранее в литературе.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного контракта 02.740.11.0636 ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

СОДЕРЖАНИЕ СФИНГОМИЕЛИНА, ЦЕРАМИДА И ФОСФАТИДИЛХОЛИНА В ПЛАЗМЕ КРОВИ ПАЦИЕНТОВ С БОЛЕЗНЬЮ АЛЬЦГЕЙМЕРА, ПРИНИМАВШИХ ЛЕЧЕНИЕ ПРЕПАРАТОМ АКАТИНОЛ МЕМАНТИН

Рыжкова О.В., Круговов Д.А., Алесенко А.В.

Институт Биохимической Физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

Болезнь Альцгеймера является наиболее частой причиной слабоумия, развивающегося у лиц пожилого и старческого возраста. Особое значение в патогенезе болезни Альцгеймера имеют сфинголипиды. Метаболизм сфинголипидов является динамическим процессом, который осуществляет образование ряда биоактивных метаболитов или вторичных мессенджеров, регулирующих сигнализацию клеточного деления и апоптоза (программируемой клеточной гибели). Церамид занимает центральное место среди продуктов ферментативной деградации сфингомиелина. В настоящее время его можно рассматривать в качестве биомаркера болезни Альцгеймера. Наиболее эффективными препаратами при лечении болезни Альцгеймера являются ингибиторы глутаматэргической системы, функция которой изменяется в ходе развития этого заболевания. Акатинол мемантин оказывает модулирующее действие на глутаматэргическую систему, являясь неконкурентным антагонистом NMDA-рецепторов. Однако редко исследуется влияние нейропротекторов на липидный метаболизм и возможную его коррекцию в процессе лечения.

Целью нашего исследования явилось определение влияния акатинола мемантина на содержание в плазме крови пациентов с болезнью Альцгеймера сфинголипидов (сфингомиелина и церамида) и фосфатидилхолина, который также включен в метаболизм сфинголипидов. Были исследованы липидные спектры плазмы крови пациентов с болезнью Альцгеймера средней тяжести до и после лечения акатинолом мемантином по истечении 6 месяцев с начала курса терапии. Содержание сфингомиелина, церамида и фосфатидилхолина в плазме крови определяли методом ВТСХ, а молекулярные виды соответствующих липидов - методом хромато-масс-спектрометрии. Обнаружено корректирующее влияние препарата на уровень сфингомиелина и фосфатидилхолина и соотношение церамида к сфингомиелину. Масс-спектрометрический метод анализа показал, что происходит снижение уровня молекулярных видов фосфолипидов, содержащих полиненасыщенные жирные кислоты, что подтверждает способность акатинола мемантина повышать антиоксидантные свойства липидов плазмы.

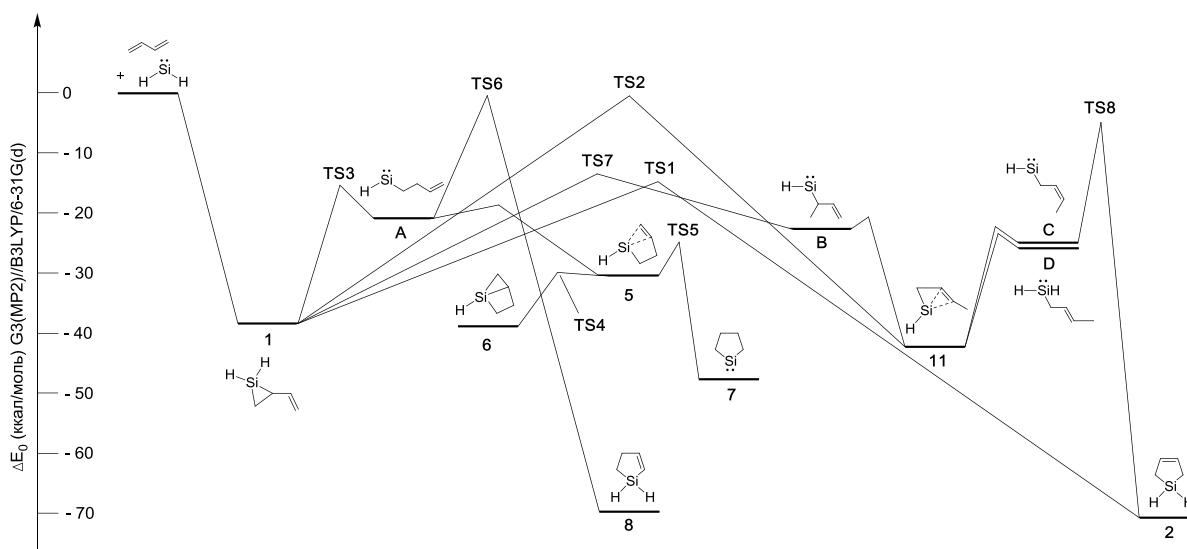
Таким образом, в нашей работе мы фактически обнаружили новое важное свойство акатинола мемантина, заключающееся в его способности влиять на липидный обмен, что может вносить существенную вклад в эффективность терапии, проводимой данным препаратом. Контроль уровня сфинголипидов в процессе лечения болезни Альцгеймера нейропротекторами, влияющими на обмен сфинголипидов, позволит следить за эффективностью используемой терапии и определять новые эффективные методы лечения.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ SiH₂ И GeH₂ С БУТАДИЕНОМ

Рынин С.С., Гордеев Е.Г., Егоров М.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва, e-mail: rss@ioc.ac.ru

Методами CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVTZ и G3(MP2)//B3LYP/6-31G(d) исследовано взаимодействие SiH₂ с бута-1,3-диеном:



Выяснено, что возможны два сравнительно низкоэнергетических пути трансформации первичного продукта реакции – 2-винилсилирана **1**: прямая перегруппировка **1** в **2** (через **TS1**) и образование вторичных силиленов **A** и **B** путем реакции переноса атома водорода от атома кремния к атому углерода (**TS3** и **TS7**). Вторичные силилены могут эффективно стабилизироваться за счет образования внутримолекулярных π-комплексов (**5**, **11**). Показано, что образование **2** в результате последовательности превращений **1** → **B** → **11** → **C** → **2** кинетически более затруднено, чем перегруппировка **1** → **2**.

Будут обсуждены основные отличия ППЭ систем и EH₂ – бутадиен (E = Si, Ge), рассчитанных методом CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/cc-pVTZ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (гранты МК-4356.2012.3, НШ-604.2012.3), РФФИ (проект № 12-03-00184-а) и РАН (программа ОХНМ РАН ОХ-01).

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОРЕАКЦИОННЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ НА КИНЕТИКУ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛАКРИЛАТА, ПРОТЕКАЮЩЕЙ ПРИ НАЛИЧИИ ТРИТИОКАРБОНАТОВ ПО МЕХАНИЗМУ ПРИСОЕДИНЕНИЯ-ФРАГМЕНТАЦИИ

Самарин Е.В., Калинина Д.Ш., Насыров И.И, Дебердеев Т.Р., Терещенко К.А., Опаркин А.В., Набиев Р.Р., Ахметчин Э.С., Улитин Н.В.
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань, dina-rik@bk.ru

Развитие современной синтетической химии полимеров связано с необходимостью разработки новых высокоэффективных способов получения узкодисперсных полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками (ММХ). Со стремительным ростом потребления полимерного оптического волокна (Plastic Optical Fiber, POF) возрастают и требования к материалу. Задача повышения скорости передачи информации с помощью POF стимулирует исследования в области создания нового поколения полимеров, способных предельно понизить искажение фазы и амплитуды электромагнитного излучения. Поэтому цель работы – моделирование RAFT-полимеризации (от англ. «reversible addition-fragmentation chain transfer») бутилакрилата, протекающей в присутствии дибензилтритиокарбоната (ДБТК) и приводящей к получению линейно-разветвленных полимеров. Полибутилакрилат выбран как востребованная матрица POF.

Кинетическая модель (инициирование 2,2'-азо-бисизобутиронитрилом, рост цепи, передача цепи на мономер, обратимая передача цепи, квадратичный обрыв радикалов, перекрестный обрыв радикалов и интермедиатов, квадратичный обрыв интермедиатов) была составлена в виде балансных дифференциальных уравнений по каждому компоненту, а затем приведена к статистическим моментам ММР методом производящих функций. Кинетические константы принимались по литературным данным и в рамках экспериментального (ДАК-1-1) изучения кинетики. Моделирование диэлектрической проницаемости было осуществлено с использованием сочетания полуэмпирического и инкрементального подходов. Адекватность формализма (84%) подтверждена сопоставлением расчетных и экспериментальных значений ММХ и диэлектрической проницаемости (25°C).

Предложенная модель может использоваться для прогнозирования ММХ и диэлектрических характеристик полибутилакрилатной матрицы POF, получаемой в условиях обратимой передачи цепи в присутствии ДБТК.

ФОТОХИМИЯ ОКСИДА ГРАФИТА – МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АСПЕКТЫ

Смирнов В.А., Денисов Н.Н., Кресова Е.И., Шульга Ю.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
e-mail: vas@icp.ac.ru

На основании спектральных и фотохимических данных сделан вывод о структуре ОГ. Основными фрагментами ОГ являются малые фрагменты, состоящие из несопряженной двойной связи с окси- или эпокси-заместителем. Карбонильные группы в спектрах поглощения не проявляются, а большие π -сопряженные фрагменты присутствуют в малых количествах. УФ облучение при 77К и в начальный период при 20 °С приводит к образованию малых π -сопряженных доменов – полиеновых или полиаценовых цепей.

В. А. Смирнов, Н. Н. Денисов, Е. И. Кресова, Ю. М. Шульга // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 6.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ЭФФЕКТОВ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА НА МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

Сныга Ю.Г., Белецкая А.В., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, г. Москва, Julia.g.snyga@gmail.com

Серебро успешно используется в реакции эпоксицирования этилена. Проблема применения серебра для окисления пропилена связана с низкой селективностью процесса. Недавно показано, что в присутствии атомных кластеров $\text{Ag}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ выход пропиленоксида увеличивается [1]. Детальный механизм реакции эпоксицирования пропилена в присутствии серебра и влияние на протекание реакции структурных особенностей металла до сих пор не выяснены.

В докладе представлены результаты моделирования реакции окисления C_3H_6 на тетраэдрическом кластере Ag_{20} . Расчет проводился методом DFT PBE при использовании полноэлектронного лямбда-базиса. Исследование включало оптимизацию структуры Ag_{20} , Ag_{20}O , поиск возможных интермедиатов реакции $\text{Ag}_{20}\text{OC}_3\text{H}_6$, локализацию и идентификацию переходных состояний. Адсорбция атомарного кислорода наиболее выгодна на атомах серебра, образующих вершины (-283 кДж/моль) и ребра (309 кДж/моль) кластера, и сопровождается структурной деформацией Ag_{20} .

Показано, что реакция окисления пропилена идет через образование оксометаллического комплекса двух типов: $(\text{Ag}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{Ag})$ и $(\text{Ag}-\text{O}-\text{C}-\text{C})$. Путь реакции через четырехчленный интермедиат соответствует более низкой энергии активации, чем через пятичленный интермедиат. По данным расчета структура кластера определяет состояние адсорбированного кислорода и кинетику протекания реакции окисления.

Полученные результаты будут полезны при изучении механизма окисления пропилена на серебре и выработки способов повышения селективности процесса.

1. Y.Lei at al. Increased silver activity for direct propylene epoxidation via subnanometer size effects. // Science. 2010. V. 328. P. 224 – 227.

Квантово-химические расчеты выполнены на суперкомпьютере СКИФ МГУ «Чебышев» при финансовой поддержке грантов РФФИ № 10-03-00999-а, 11-03-01011-а, гранта Президента РФ МК-107.2011.3

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ВЗЛЫР МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ОКСЕНИЯ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Солкан В.Н.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского ИОХ РАН. Москва.

E-mail solkanvn@ioc.ac.ru

Ранее [1] была исследована реакция *N*-нитро-*O*-(4-нитрофенил) гидроксилamina (I) с сильными кислотами и высказано предположение об образовании в качестве интермедиата ионов оксения. Методом функционала плотности ВЗЛЫР/6-311+G(d) нами исследованы поверхности потенциальной энергии (ППЭ) объединенных молекулярных систем (изонитроаминная форма I + H₃SO₄⁺) и (нитроаминная форма I + H₃SO₄⁺) с целью установления возможности существования катиона оксодиазония ArONNO(+), а также механизма его распада с образованием оксениевого катиона ArO⁺. Анализ ППЭ (изонитроаминная форма (I) + H₃SO₄⁺) показал, что при протонирование по атому кислорода происходит безактивационный распад с образованием комплекса катиона оксодиазония, ArONNO⁺ с молекулами H₂O и H₂SO₄. Полученные расчетные данные и анализ ППЭ позволяют предложить возможный механизм образования оксениевого катиона из изонитроаминной формы I, как последовательность следующих элементарных реакций: реакции протонизации реагента (изонитроамин I) и последующей реакции распада, образующегося комплекса (ArONNO⁺ ...H₂O...H₂SO₄), с образованием оксениевого катиона ArO⁺:

(изонитроамин I) + H₃SO₄⁺ = (ArONNO⁺ ..H₂O..H₂SO₄) ΔH=-4.4 ккал/моль

(ArONNO⁺ H₂O..H₂SO₄) = ArO⁺ + NNO + H₂O + H₂SO₄ ΔH=-18.5 ккал/моль

Рассчитанный тепловой эффект изодесмической реакции: (ArONNO⁺ 3H₂SO₄) = (ArO⁺...NNO...3H₂SO₄), ΔH=-42.1 ккал/моль указывает на небольшой активационный барьер распада оксодиазониювского катиона ArONNO⁺ с образованием оксениевого катиона ArO⁺ и молекулы NNO. Сделан вывод, что при действии серной кислоты на (I) возможно образование иона оксения ArO⁺ в качестве интермедиата. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-03-00752-а).

1. М. С. Кленов, А. М. Чураков, В. Н. Солкан, Ю. А. Стреленко, В. А. Тартаковский. *Изв. АН Сер. Хим.* 2011. С. 2221-2232.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ОКСОДИАЗОНИЯ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Солкан В. Н.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского ИОХ РАН. Москва.
solkanvn@ioc.ac.ru

Ранее [1], было сделано предположение об образовании иона оксодиазония при синтезе аннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов. Недавно [2] обнаружено, что при действии серно-азотной нитрующей смеси на О-метиловое производное 3-нитроамино-4-фенилфуразана (I) образуется [1,2,5]оксадиазоло[3,4-с] циннолин-5-N-оксид (II) и высказано предположение об участии в этой реакции в качестве интермедиата соответствующего иона оксодиазония, который вступает во внутримолекулярную реакцию электрофильного ароматического замещения с фенильной группой. В настоящей работе методом функционала плотности B3LYP исследована поверхность потенциальной энергии (ППЭ) объединенной молекулярной системы ((I) + H₂SO₄) для установления возможности существования иона оксодиазония. В результате локализации на данной ППЭ ряда стационарных точек (включая ион оксодиазония), были вычислены термодинамические параметры последовательности каскадных элементарных реакций, приводящих к образованию продукта (II). Сделан вывод, что при действии серно-азотной нитрующей смеси на О-метиловое производное 3-нитроамино-4-фенилфуразана (I) возможно образование иона оксодиазония в качестве интермедиата с последующим образованием [1,2,5]оксадиазоло[3,4-с] циннолин-5-N-оксида (II) по механизму S_EAr.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-03-00752-а). Автор выражает признательность дхн А. М. Чуракову за плодотворное обсуждение.

1. А. М. Churakov, V. A. Tartakovsky. Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 2601.
2. М. С. Кленов, М. О. Ратников, А. М. Чураков, В. Н. Солкан, Ю. А. Стреленко, В. А. Тартаковский. *Изв. АН Сер. Хим.* 2011. С. 523-534.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ 4-АМИНОИЗОКСАЗОЛОВ ИЗ ОКСИМИНОНИТРИЛОВ В ПРИСУТСТВИИ LiOH. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Солкан В. Н.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского ИОХ РАН. Москва.
solkanvn@ioc.ac.ru

Методом функционала плотности DFT/B3LYP/6-311+G(d) исследована поверхность потенциальной энергии (ППЭ) объединенной молекулярной системы (оксиминонитрил $(\text{H}_2\text{NC}(=\text{O})-\text{C}(\text{CN})=\text{N}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3) + (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{LiOH}$). В результате локализации стационарных точек данной ППЭ найдены интермедиаты, переходные состояния (ПС), а также реакционный путь превращения оксиминонитрила в 4-аминоизоксазол. Для подтверждения локализации данных ПС на реакционном пути проведены расчеты по методу внутренней координаты реакции (IRC). Рассчитаны термодинамические и активационные параметры элементарных реакций, определяющих реакционный путь превращения оксиминонитрила в 4-аминоизоксазол. Согласно данным расчета образование 4-аминоизоксазола из оксиминонитрила оказалось сильно экзотермично: ($\Delta\text{H}=-41.7$ ккал/мол; $\Delta\text{G}=-40.5$ ккал/мол, $\text{T}=298\text{K}$), а промежуточные элементарные реакции образуют каскадный процесс. Обнаружено, что даже элементарная реакция депротонизации оксиминонитрила заметно экзотермична: ($\Delta\text{H}=-22.4$ ккал/мол, $\text{T}=298\text{K}$). Обсуждается как геометрическое, так и электронное строение интермедиатов на реакционном пути исследованной реакции. Показано, что координация CN-группы с катионом $\cdot\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ приводит к очень низкому активационному барьеру циклизации, с образованием промежуточного изоксазолина ($\Delta\text{H}_{\text{акт.}}=1$ ккал/мол, $\text{T}=298\text{K}$). В водной реакционной среде этот изоксазолин легко превращается в 4-аминоизоксазол. Таким образом, предложенный на основе расчета ППЭ модельной молекулярной системы механизм реакции циклизации оксиминонитрилов указывает на ключевую роль катионов лития на депротонирование метиленового звена и активацию нитрильной группы.

Автор благодарит кхн В. П. Кислого за полезные обсуждения механизма реакции и техническую поддержку при проведении расчетов.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ CO₂ В CF₃COOH

Солкан В. Н.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского ИОХ РАН. Москва.
solkanvn@ioc.ac.ru

Ранее было показано [1], что трифторуксусная кислота (ТФА) не только растворяет молекулярный кислород, но и активирует его. Проведенное [2] теоретическое рассмотрение позволяет сделать вывод, что активными интермедиатами реакции окисления различных субстратов молекулярным кислородом в среде ТФА могут быть гидропероксильные радикалы, либо радикальные пары $CF_3COO^\bullet + OOH^\bullet$. На основе данных квантовохимических расчетов установлено, что длина цепи $[-C(O)-O-]_n$ ограничивается эндотермичностью реакции полимеризации диоксида углерода, что обусловлено низкой свободной энтальпией образования CO_2 . Согласно данным расчета MP2(full)/ 6-311++G(d,p), значительно более выгодной является мостиковая стабилизация CO_2 за счет связывания как с катионом $CF_3CO_2H_2^+$, так и с анионом $CF_3CO_2^-$. Изучение методом V3LYP/6-311++G(d,p) поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулярной системы $(CF_3CO_2H_2^+ \dots CO_2 \dots CF_3CO_2^-)$, стабилизированной 4 молекулами ТФА указывает на безактивационный перенос протона с катиона на молекулу CO_2 , сопровождаемого переносом электрона с аниона CF_3COO^- . Анализ распределения спиновой плотности, свидетельствует, что в обнаруженном на ППЭ комплексе $(2CF_3CO_2H \dots CF_3CO_2^- \dots OCOH \dots O=C(OH)CF_3 \dots CF_3CO_2H \dots CF_3CO_2H \dots O_2)$ (Т), стабилизируются два радикала $(CF_3COO^\bullet + O=COH^\bullet)$. Рекомбинация двух радикалов $O=COH^\bullet$ приводит к образованию щавелевой кислоты $HOOC-COOH$. Таким образом, впервые теоретически предсказано образование радикалов $O=COH^\bullet$ по механизму PCET в среде ТФА. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-03-00285-а).

1. Вишнецкая М. В., Якимова И. Ю., Сидоренкова И. А. Журн. Физ. Химии. 2006. № 2. С. 236-238.
2. Солкан В. Н., Жидомиров Г. М., Мельников М. Я. Химическая Физика. 2010. Т. 29. № 10. С. 14-17.

О ВОЗМОЖНОСТИ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ СТЕРЕОИЗОМЕРИЗАЦИИ КАТИОН-РАДИКАЛОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ В ФРЕОНОВЫХ МАТРИЦАХ

Сорокин И.Д., Пергушов В.И., Смородинская Ж.Я., Мельников М.Я.
МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские Горы 1/3, Москва
ivan.d.sorokin@gmail.com

Процессы стереоизомеризации (в рассматриваемых случаях – *цис-транс*-конформационной), как правило, имеют небольшие энергетические барьеры и на этом основании часто привлекаются для объяснения эффектов, наблюдаемых при действии света на стабилизированные в твердой фазе катион-радикалы (КР) различной природы.

Среди этих систем первыми нами были исследованы КР этилбензола, стабилизированные в различных фреоновых матрицах при 77 К. Несмотря на то, что в матрице аргона при 20 К зарегистрированы переходы между двумя возможными конформерами этих КР [1], во фреоновых матрицах под действием света для них не удалось обнаружить подобных изменений. Для КР метилоксирана и 2,3-диметилоксирана, стабилизированных во фреоне-11 при 77 К, предполагалось протекание *цис-транс*-фотоизомеризации [2], однако проведенные нами исследования показали, что в действительности наблюдаемые изменения связаны со взаимными переходами между изоаллильной открытой и циклической формами КР. Наиболее интересная ситуация наблюдается в случае КР 1,4-дितिана, для которых по данным спектроскопии ЭПР и оптического поглощения происходит фотоиндуцированный переход «ванна»-«кресло» [3] – однако измеренные нами квантовые выходы этих процессов сильно зависят от природы матрицы (см. таблицу), что необычно для мономолекулярного процесса изомеризации и оставляет вопрос об истинном механизме процесса открытым.

Фреоновая матрица	Квантовые выходы фотоиндуцированных переходов «ванна»-«кресло»
CFCl ₃	<0,001
CF ₂ ClCFCl ₂	0,8±0,04
CFCl ₃ :CF ₂ BrCF ₂ Br	0,4±0,02

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 10-03-00197-а и 12-03-31130 мол-а).

1. B.J. Kelsall, L. Andrews, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88 (24), p.5893.
2. K. Ushida, T. Shida, K. Shimokoshi, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, pp.5388.
3. T. Momose, T. Suzuki, T. Shida, *Chem. Phys. Letters.*, **1984**, 107 (6), p.568.

ОКСО-ГИДРОКСО ТАУТОМЕРИЯ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ – 5-ФТОРУРАЦИЛА И ТЕГАФУРА. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ.

Султанбаев М.В., Остахов С.С., Хурсан С.Л., Ганцев Ш.Х.

Федеральное государственное учреждение науки Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа, e-mail: *chemlum@anrb.ru*

Проведено сравнительное спектрально-люминесцентное исследование таутомерного равновесия противоопухолевых препаратов - 5-фторурацила (FU) и тегафура (TF) в нейтральных водных растворах. Впервые экспериментально зарегистрированы спектры флюоресценции (FL) четырех из 6 теоретически возможных таутомеров FU и двух из трех возможных таутомеров TF, оценить их квантовые выходы FL (ϕ) и процентное содержание.

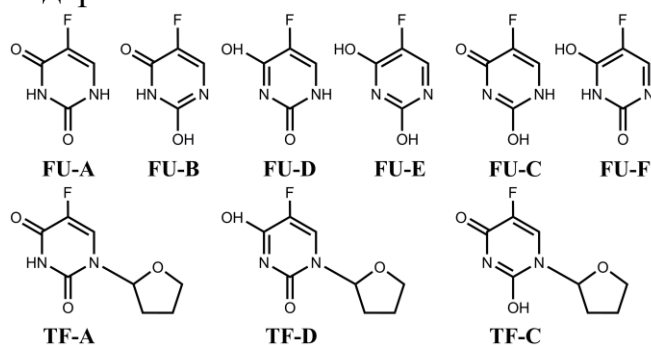


Рис. 1. Таутомеры 5-фторурацила (I) и тегафура (II)

(I) Таутомеры FU (рис. 1), которые были отнесены к формам: 2,4-диоксо (FU-A), 2-гидрокси-4-оксо (FU-B), 4-гидрокси-2-оксо (FU-D) и 2,4-дигидрокси (FU-E), флюоресцируют с максимумами длин волн эмиссии ($\lambda_{em.}$) 340, 380, 410 и 440 нм, соответственно.

Оценены ϕ FL таутомеров FU: 1.5×10^{-4} , 2.1×10^{-2} , 0.16, 0.35, а также их процентное содержание: 99.5 %, 0.4 %, 0.03 %, 0.008 % для форм FU-A, FU-B, FU-D и FU-E, соответственно.

В растворах TF регистрируется FL с $\lambda_{em.} = 340$ и 410 нм, отнесенная к таутомерам 2,4-диоксо (TF-A) и 4-гидрокси-2-оксо (TF-D), соответственно. В TF невозможно образование 2-гидрокси-4-оксо (TF-B) и 2,4-дигидрокси (TF-E) форм, поэтому FL с $\lambda_{em.} = 380$ и 440 нм не обнаруживается. Из спектров FL TF определены ϕ (TF-A) = 1.5×10^{-4} и ϕ (TF-D) = 0.16, а также процентное соотношение таутомеров, составившее 99.77 % (TF-A) и 0.23 % (TF-D). Из сопоставления данных по FL FU и TF, следует, что наличие тетрагидрофуранового цикла в TF практически не влияет на спектральный состав и ϕ FL их A и D-форм.

Сравнительный анализ, полученных экспериментальных данных позволяет провести отнесение спектров, значений ϕ FL, а также процентное содержание таутомеров к оксо-гидрокси формам: FU-A, FU-B, FU-D, FU-E для 5-фторурацила (рис. 1 (I)) и TF-A, TF-D для тегафура (рис. 1 (II)).

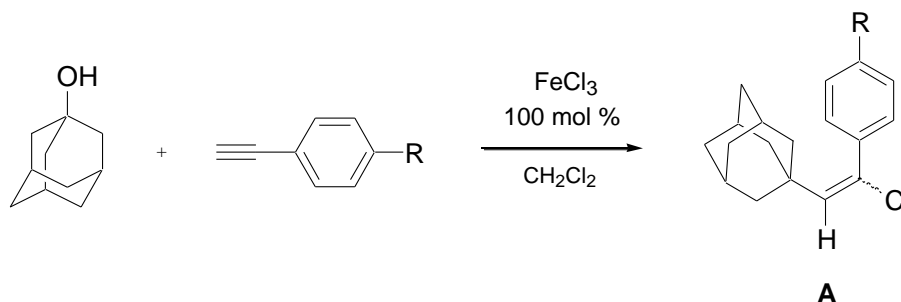
О РЕАКЦИИ 1-АДАМАНТАНОЛА С 1-АЛКИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ FeCl₃

Турмасова А. А., Коншин В. В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет», Краснодар, e-mail: organotin@mail.ru

Реакции спиртов аллильного, пропаргильного и бензильного типов, легко образующих карбокатионы в присутствии кислот Льюиса, с различными нуклеофилами все чаще привлекают внимание исследователей. Недавно был предложен удобный способ получения алкенилгалогенидов, основанный на реакции спиртов бензильного типа с 1-алкинами в присутствии трихлорида железа [1-3].

Нами было исследовано взаимодействие 1-адамантанола с арилалкинами в присутствии эквимолярного количества FeCl₃ в среде дихлорметана:



R = H (94 %), 4-NO₂ (96 %)

Установлено, что образование целевых алкенилгалогенидов **A** в виде смеси E и Z изомеров протекает при температуре -10...10 °С в течение 2 ч с практически количественными выходами.

Реакция 4-толилацетилена не приводит к образованию **A**, в этом случае в качестве продукта выделен 2-(1-адамантил)-1-(4-толил)этанон с выходом 12 %.

1. Liu Z-Q., Wang J., Han J., Zhao Y., Zhou B., *Tetrahedron Lett.*, **50**, 1240.
2. Biswas Sr., Maiti S., Jana Um., *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, 2354.
3. Ren K., Wang M., Wang L., *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, 565.

ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЯ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В МОНОНИТРОАЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛАХ

Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Туровцев Р.В., Орлов Ю.Д.
Тверская государственная медицинская академия, Тверской
государственный университет, Тверь, e-mail: turttsma@tversu.ru

Изучение явления внутреннего вращения есть одна из наиболее трудных и ресурсоемких задач квантовой химии. Сложность в интерпретации МВ и ИК торсионных экспериментальных спектров резко возрастает с увеличением длины молекулярной цепи; и для соединений, содержащих 5 и более волчков, корректное отнесение линий крутильных колебаний становится неоднозначным. Для интермедиатов, в силу малого времени жизни, литературные данные по изучению этих степеней свободы отсутствуют.

Нами была решена задача определения уровней энергии крутильных колебаний в наиболее общем случае асимметричного внутреннего вращения и разработан комплект программ, позволяющий рассчитать вклад этого движения в термодинамические свойства. В качестве модельных веществ были выбраны мононитроалкильные радикалы вида $C^{\bullet}H_2(CH_2)_nNO_2$, с $n \leq 7$.

Значения полной энергии E_{total} радикалов в зависимости от двугранного угла φ были вычислены с использованием GAUSSIAN 03 методом B3LYP/6-311++g(3df,3pd). Наибольшая погрешность E_{total} составляла не более 5×10^{-8} а.е. (1×10^{-4} кДж·моль⁻¹), среднеквадратичная погрешность элементов матрицы плотности не более 1×10^{-8} , а градиентов (сил) в точках экстремумов не более 5×10^{-6} а.е./бор (5×10^{-5} кДж·моль⁻¹·Å⁻¹). Шаг координаты реакции $\Delta\varphi$ составлял 10°. Были изучены вращения вокруг всех связей С-С и С-N во всех гомологах. Для каждого вращения изучены минимумы и переходные состояния на поверхности потенциальной энергии, найдены 29 потенциальных $V(\varphi)$ и 29 структурных $F(\varphi)$ функций, барьеры конформационных превращений, частоты крутильных колебаний. а также вклад данного движения в термодинамические свойства.

Было показано, что в изученном гомологическом ряду, начиная с $n = 5$, существует переносимость, как вкладов в термодинамические свойства молекулярных фрагментов, так и коэффициентов потенциальных функций $V(\varphi)$ в зависимости от положения связи в цепи. Для переносимых параметров $V(\varphi)$ были предложены обобщенные усредненные функции $V_{cp}(\varphi)$, что может быть использовано при моделировании энергетических и термодинамических свойств больших молекул.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРОЛИЗА ИМИДАЗОЛИЛПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

Тырина Е.В., Курбатова С.В., Юдахина Т., Пурыгин П.П.

Самарский государственный университет, Самара, curbatsv@samsu.ru

Имидазолилпроизводные адамантана являются реакционноспособными субстратами при синтезе некоторых биологически активных веществ, а также представляют интерес в качестве моделей для решения ряда теоретических задач органической химии. Однако, использование их в реакциях синтеза осложнено протеканием конкурирующих процессов гидролиза или сольволиза в водных и водноорганических растворах.

В качестве объектов исследования были использованы производные (1*H*-имидазолил-1)(адамантил-1)этанона с заместителями в адамантановом и имидазолильном фрагментах. Кинетические закономерности процессов, протекающих в водноорганических растворах, изучали методами потенциометрии и обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ). В качестве неподвижной фазы в ОФ ВЭЖХ применяли октадецилсиликагель. В обоих методах использовали водноацетонитрильные растворы с различным содержанием ацетонитрила.

Установлено, что гидролиз имидазолилпроизводных протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2 . Полученные нами значения констант скорости и времени полупревращения имидазолилпроизводных адамантана свидетельствуют о существенной зависимости процессов сольволиза от строения вещества и состава раствора. Так, в частности, присутствие в молекулах производных адамантана заместителей, непосредственно связанных с адамантановым фрагментом или соединенных через метиленовое звено, приводит к увеличению константы скорости гидролиза почти на порядок. Существенно изменяются константы гидролиза и при изменении положения заместителя в имидазольном кольце.

Полученные значения хроматографического удерживания исследованных соединений свидетельствуют о том, что выбранные условия хроматографирования позволяют контролировать процессы, протекающие в реакционной смеси и, таким образом, не только следить за ходом процесса, но и идентифицировать интермедиаты и конечные продукты, а также оценивать степень их чистоты.

ВЫХОД СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА ПРИ РАСПАДЕ ГИДРОТРИОКСИДА ЦИКЛОПЕНТАНОЛА

Халитова Л.Р., Грабовский С.А., Кабальнова Н.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии Уфимского научного центра РАН; 450054, Уфа, Пр. Октября 71, факс: (347) 235-60-66; e-mail: lucioh@anrb.ru

Ранее нами было показано, что наиболее интересными с точки зрения создания высокоэффективных источников синглетного кислорода оказались гидротриоксиды карбоциклических спиртов - интермедиаты окисления органических соединений озоном. В настоящей работе впервые был синтезирован гидротриоксид циклопентанола (**1a**) и изучена его термическая стабильность.

Синтез **1a** проводили при -76°C в *трет*-бутилметиловом эфире. Концентрацию образовавшегося гидротриоксида определяли по реакции с трифенилфосфином. Основным продуктом распада гидротриоксида циклопентанола является соответствующий кетон.

Кинетические закономерности распада **1a** изучены методом хемилюминесценции в ИК области спектра (ИК ХЛ). Эмиттер свечения - синглетный кислород. Для **1a** кинетические кривые затухания ИК ХЛ хорошо описываются в координатах кинетического уравнения первого порядка. Из полулогарифмической анаморфозы кривой затухания ИК ХЛ определены константы скорости распада **1a** (табл.1) и вычислены активационные параметры процесса: $\lg k = (8.5 \pm 0.8) - (14.2 \pm 1.0)/\theta$, где $\theta = 2.3RT$, ккал/моль.

Таблица 1

Зависимость константы скорости распада (k) **1a** в $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ и выхода синглетного кислорода от температуры ($[\mathbf{1a}]_0 = 0.2$ моль/л)

$T, ^{\circ}\text{C}$	$k \cdot 10^3, 1/\text{с}$	Выход $^1\text{O}_2, \%$
-19.0	0.18	31.8
-10.0	0.62	42.5
-1.0	1.18	50.0
+15.0	5.42	58.3

Нами было показано, что выход $^1\text{O}_2$ при распаде гидротриоксидов карбоциклических спиртов значительно выше, чем для известных ранее. Так, для гидротриоксида циклогексанола величина $\phi(^1\text{O}_2)$ составляет 70.7% (-10.0°C , $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$). Высокие значения выхода синглетного кислорода при распаде циклических гидротриоксидов, по-видимому, связаны с наличием в этих гидротриоксидах напряженных циклических фрагментов в сочетании с ОН-группой.

ВЛИЯНИЕ ПЕРХОДА МОЛЕКУЛ ГАЗОВ В ПРЕАДСОРБЦИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ НА КИНЕТИКУ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Харламов Ф.В., Харламов В.Ф.

Государственный университет-учебно-научно-производственный
комплекс, г. Орел, e-mail: kharl@ostu.ru

Из адсорбционных измерений известно, что молекулы газов (H_2 , O_2 , CO и др.), как правило, переходят в состояние хемосорбции через промежуточное преадсорбционное состояние, под которым, обычно, понимают состояние физической адсорбции (СФА). В известных из литературы моделях каталитических реакций принято не учитывать промежуточное СФА. При этом предполагается, что молекулы реагирующих на поверхности газов после столкновения с поверхностью непосредственно переходят в состояние хемосорбции (СХ). При таком упрощенном описании механизма хемосорбции молекул газов в ходе гетерогенных реакций невозможно адекватное описание процессов стабилизации молекул при их переходе из газовой среды в адсорбционные состояния. Кроме того, как правило, имеет место диффузия молекул в СФА по поверхности, которая способствует резкому увеличению вероятности перехода молекул в СХ на незанятых центрах. Возможно образование молекул продукта при столкновении молекул в СФА с молекулами другой природы в СХ. Поэтому, как показывают результаты выполненных нами исследований математических моделей гетерогенных реакций, процессы с участием молекул газов в СФА могут сильно влиять на кинетику каталитических реакций даже в том случае, когда стадия образования молекул продукта происходит по принятой в литературе схеме: молекулы разной природы либо хемосорбируются на рядом расположенных центрах, что приводит к их взаимодействию, либо хемосорбированные молекулы диффундируют по поверхности до их столкновения, сопровождающегося образованием продукта.

В связи с изложенным можно обсуждать задачу разработки методов экспериментальных исследований поверхностных процессов с участием молекул газов в СФА и их роли в механизмах каталитических реакций. Можно показать, что эти методы могут быть основаны на использовании полученного нами универсального условия баланса:

$$Z_1 + Z_2 = Z_3 + Z_4 + J + dN/dt,$$

где $Z_1 - Z_4$ – потоки молекул одной природы (M), переходящих из газовой среды при столкновении с поверхностью твердого тела в СФА (Z_1) и СХ (Z_2) и десорбирующихся из СФА (Z_3) и СХ (Z_4); J – скорость образования продукта; N – концентрация хемосорбированных молекул M ; t – время.

НОВЫЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ КАЛИЕВОЙ СОЛИ УРАЦИЛ-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Хейдоров В.П.¹, Ершов Ю.А.², Титорович О.В.¹, Чалый Г.Ю.¹

¹Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет, Витебск, Беларусь, titorovicholga@gmail.com

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Ранее нами проведены кинетические и термодинамические исследования реакции окисления калиевой соли урацил-4-карбонной (оротовой) кислоты под действием уникального биологического окислителя – «киллера» [1] – гипохлорита. Реакция изучена в водной среде при pH 7,4 в интервале температур 0-37°C. Определены кинетические и активационные параметры реакции [2].

Дальнейшие исследования продуктов, образующихся в реакции оротата с гипохлоритом, проводились на жидкостном квадрупольном хроматомакс-спектрометре Shimadzu LCMS-2020 в режиме прямого ввода пробы. Обнаружено несколько пиков, соответствующих различным промежуточным продуктам превращения оротовой кислоты.

Новые масс-спектрометрические данные дополняют предложенный ранее механизм и детализируют путь образования высокорекреационного интермедиата – хлорамина, который мы фиксировали методом прямой спектрофотометрии при $\lambda=243$ нм или путем дериватизации с оксиароматическими реагентами с получением характерных окрашенных продуктов взаимодействия.

Полученный интермедиат может быть использован для введения азотсодержащих фрагментов при синтезе новых соединений или в аналитической химии при разработке новых цветных реакций и методов анализа биологически активных веществ как, например, [3] и др.

Литература:

1. Pullar J.M., Vissers M.C.M., Winterbourn C.C. / Living with a Killer: The Effects of Hypochlorous Acid on Mammalian Cells. // IUBMB Life. – 2000. – Vol. 50. – № 4–5. – P. 259–266.
2. Титорович О.В., Хейдоров В.П., Чалый Г.Ю. Кинетика окисления калиевой соли урацил-4-карбонной кислоты гипохлоритом // Материалы VI Всероссийская конференция «Менделеев–2012». – Санкт-Петербург. – 2012. – Т.2. Физическая химия. – С. 117–119.
3. Способ определения 1,3-диметилксантина и 1,3,7-триметилксантина в смеси без предварительного разделения: патент 16284 Респ. Беларусь. МПК G 01N 21/59 / В.П. Хейдоров, Г.Ю. Чалый, О.В. Титорович.

НЕФОТОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ГЕНЕРАЦИИ АРИЛНИТРОЗООКСИДОВ

Хурсан В.С., Чайникова Е.М., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л.
Учреждение Российской Академии наук Институт органической химии
Уфимского научного центра РАН, Уфа, chemist13@mail.ru

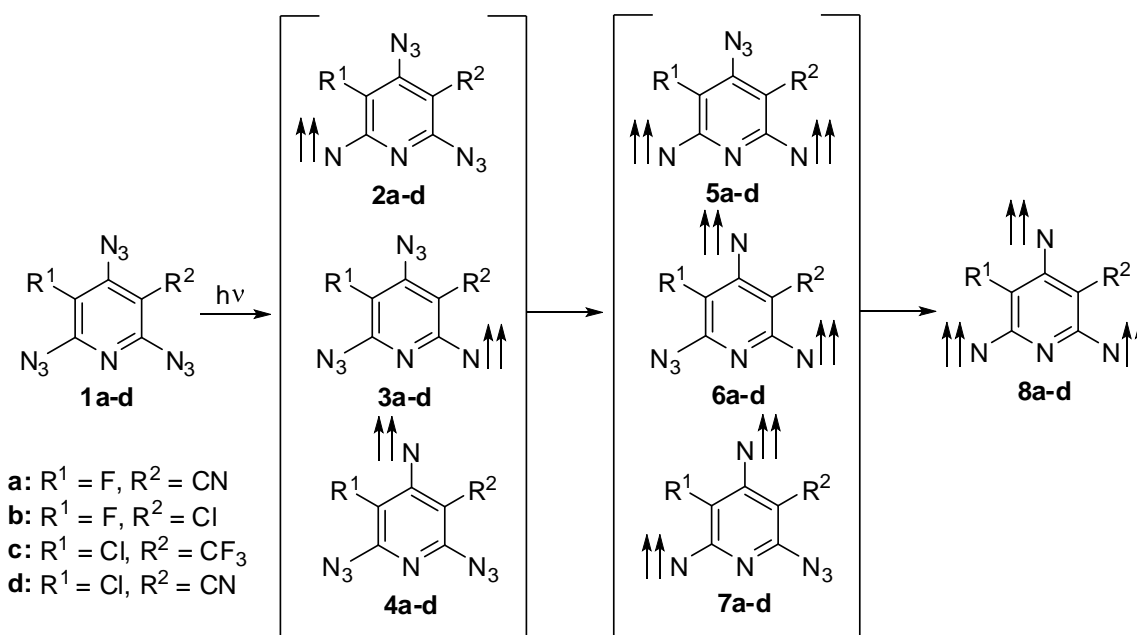
Наиболее используемым методом генерации ароматических нитрозооксидов (ArNOO) является фотоокисление соответствующих азидов. При всем удобстве такого метода генерации нитрозооксидов, имеется существенный недостаток: и сам нитрозооксид, эффективно поглощающий свет в видимой области спектра, и зачастую продукты реакций с участием нитрозооксидов могут подвергаться вторичным фотолитическим превращениям, осложняя интерпретацию результатов эксперимента и понимание химической природы самих нитрозооксидов. В настоящей работе мы предлагаем «темновой» (т.е. не осложненный побочными фотопревращениями) метод генерации арилнитрозооксидов. Первой стадией процесса генерации ArNOO является реакция дезоксигенирования ароматических нитрозосоединений соединениями трехвалентного фосфора, приводящая к образованию арилнитрена. Последующее присоединение молекулярного кислорода с константой скорости порядка $10^6 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ дает примерно одинаковое количество *цис*- и *транс*-изомеров арилнитрозооксида, дальнейшая судьба которых зависит от наличия или отсутствия в системе субстрата окисления. Знание констант скорости дезоксигенирования важно для контроля скорости генерации ArNOO . Поэтому методом кинетической спектрофотометрии была исследована кинетика первой стадии на примере ряда *пара*-замещенных нитрозобензолов, трифенилфосфита и фосфинов ($4\text{-R-C}_6\text{H}_4\text{NO}$), $\text{R} = \text{H, Me, MeO, F}$, реакцию проводили в азириванных ацетонитрильных растворах. Реакция нитрозобензола с $(\text{PhO})_3\text{P}$ протекает с константой скорости $\lg k (\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}) = (7.5 \pm 1.2) - (60 \pm 7)/\Theta$, $\Theta = 2.303RT \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Значительно более активны в этой реакции ароматические фосфины. Для $4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{NO}$ константа скорости лежит в интервале $0.014 - 0.12 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ (293 К) в зависимости от природы заместителя, реакция ускоряется электронодонорными заместителями в молекуле фосфина. Незамещенный нитрозобензол примерно в 100 раз более активен: $k (\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}) = 2.8 - 19.2$ (293 К). Показано, что $4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}$ еще значительно более реакционноспособен. Достоинством предлагаемого метода является возможность варьирования скорости генерации ArNOO в широких пределах, просто меняя химическую природу нитрозосоединения и соединения трехвалентного фосфора.

ИНТЕРМЕДИАТЫ ФОТОЛИЗА АСИММЕТРИЧНЫХ 2,4,6-ТРИАЗИДОПИРИДИНОВ

Чапышев С.В., Корчагин Д.В.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
e-mail: chap@icp.ac.ru

С помощью спектроскопии ЭПР и расчетов BLYP/EPRII//UB3LYP/6-311+G(d) изучены промежуточные продукты фотолиза асимметричных триазидов **1a-d** в аргоновых матрицах при 5 К.



Селективность и эффективность фотолиза неэквивалентных азидных групп триазидов зависит от заместителей в положениях 3 и 5 их пиридинового кольца. В реакциях образуются только два типа квинтетных динитренов: **5a-d** с $D_{Q1} \approx 0.215 \text{ см}^{-1}$, $E_{Q1} \approx 0.055 \text{ см}^{-1}$ и **7a-d** с $D_{Q2} \approx 0.210 \text{ см}^{-1}$, $E_{Q1} \approx 0.039 \text{ см}^{-1}$. Выход септетных тринитренов **8a-d** составляет 1–5%. Несмотря на отсутствие симметрии, тринитрены **8a-d** имеют относительно небольшие параметры $|E_S| \sim 0.003\text{--}0.004 \text{ см}^{-1}$ и примерно одинаковые магнитные параметры $D_S \approx -0.102 \text{ см}^{-1}$, типичные для большинства септетных 2,4,6-тринитренопиридинов [1-3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН (программа ОХ-1).

1. Chapyshev S.V. et al., *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7045-7051.
2. Chapyshev S.V. et al., *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 7238-7244.
3. Chapyshev S.V. et al., *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, 23, 340-346.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР

Чумакова Н.А., Янкова Т.С., Воробьев А.Х.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет,

E-mail:harmonic2011@yandex.ru

Для изучения ориентационного распределения молекул в частично-упорядоченных средах могут быть использованы различные физико-химические методы. Наиболее часто применяются методики, основанные на анализе поглощения и рассеяния излучения в оптическом и УФ диапазонах. Такие методы по природе своей позволяют определять ориентационную функцию распределения с точностью до второго (одnofотонные методы) или четвёртого (двухфотонные методы) порядка разложения в ряд сферических функций. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса теоретически даёт возможность определять ориентационные параметры порядка высоких порядков, и, таким образом, позволяет характеризовать ориентационную упорядоченность молекул более детально.

В докладе обсуждается новый метод определения ориентационной функции распределения парамагнитных частиц с помощью спектроскопии ЭПР [1]. Метод основан на совместном компьютерном моделировании спектров ЭПР анизотропного образца, зарегистрированных при различных положениях образца в магнитном поле спектрометра, и не использует априорных предположений о физической модели ориентационного упорядочения молекул. Метод позволяет определять ориентационную функцию распределения оси парамагнитной молекулы, которая упорядочивается в образце в наибольшей степени.

Возможности метода демонстрируются на примерах ориентированных жидкокристаллических и полимерных материалов, в которые введен спиновый зонд. Приводятся примеры надёжного определения ориентационных параметров порядка до 6-го порядка включительно. Данные, полученные с помощью спектроскопии ЭПР, сравниваются с данными оптических исследований.

1. Andrey Kh. Vorobiev and Natalia A. Chumakova, Simulation of Rigid-Limit and Slow-Motion EPR Spectra for Extraction of Quantitative Dynamic and Orientational Information in "Nitroxides - Theory, Experiment and Applications", ISBN 978-953-51-0722-4, edited by Alexander I. Kokorin 2012

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 12-03-31114 мол-а).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕОКСИГЕНАЦИИ ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПАЛЛАДИЕВЫХ ЦЕНТРАХ

Шамсиев Р.С.

Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Shamsiev.R@gmail.com

Деоксигенация жирных кислот в углеводороды вызывает в настоящее время повышенный интерес в связи с тем, что она может служить основой для получения биотоплива из возобновляемого растительного сырья. На примере стеариновой кислоты установлено, что в присутствии палладиевых катализаторов при 350°C, протекают реакции декарбоксилирования и декарбонилирования кислот до углеводородов. В данной работе было проведено квантово-химическое исследование (РВЕ/L11) механизма реакций декарбоксилирования и декарбонилирования пропионовой кислоты (как модели стеариновой кислоты) на палладиевых центрах.

Расчеты показали, что наиболее высокую энергию на всем пути деоксигенации имеет активированный комплекс (АК) разрыва С–С связи ($\Delta G_{623}^\ddagger = 32.3$ ккал·моль⁻¹, рис. 1). В результате протекания этой стадии формируются молекула этилена и активная промежуточная частица – СООН, связанная с палладиевым центром. Дальнейший распад фрагмента –СООН может протекать по двум направлениям: (1) с образованием СО₂ (декарбоксилирование) и (2) с разрывом связи СО–ОН (декарбонилирование). Несмотря на термодинамическую выгодность реакции (1), с кинетической точки зрения, наиболее предпочтительным направлением деоксигенации является декарбонилирование. Данный факт полностью согласуется с экспериментальными наблюдениями.

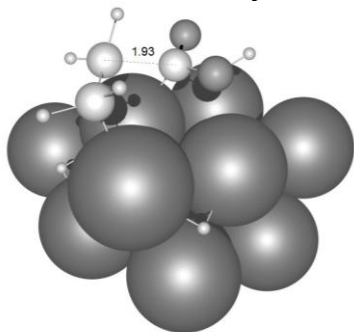


Рис. 1. АК стадии разрыва С-С связи в молекуле пропионовой кислоты на центре Pd₁₅(H)₂.

ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ДИНАМИКА ПЕРВИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЗРИТЕЛЬНОМ ПИГМЕНТЕ РОДОПСИНА

Шелаев И.В.¹, Мозговая М.Н.², Смитиенко О.А.², Гостев Ф.Е.¹,
Фельдман Т.Б.², Надточенко В.А.¹, Саркисов О.М.¹, Островский М.А.²

¹ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

² Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

Фотохимическая реакция *цис-транс*-изомеризации 11-*цис*-ретинала в трансмембранном белке родопсине лежит в основе зрительной рецепции. Простая реакция фотоизомеризации в белковом окружении приобретает высокую специфичность (квантовый выход 0.65) и завершается уже к 200 фс. После возбуждения фемтосекундным импульсом в молекуле реагента создается когерентный колебательный волновой пакет. Когерентность реакции фотоизомеризации ретинала в родопсине, позволяет предполагать осуществление когерентного управления внутримолекулярными конформационными изменениями.

Работа была выполнена на фемтосекундной установке ИХФ РАН методом возбуждение-зондирование. Исследование включало изучение вопроса о когерентном управлении, путем изменения фазовых характеристик возбуждающего импульса, а так же, управление реакцией фотоизомеризации введением второго возбуждающего импульса, характеристики которого оптимизировались. Второй возбуждающий импульс позволял изменять эволюцию молекулярной системы, запущенную первым возбуждающим импульсом. Произшедшие фотопревращения через определенное время регистрировались по поглощению зондирующего импульса, имеющего широкий спектр в результате генерации суперконтинуума. В исследовании был продемонстрирован фотохромизм родопсина на стадиях образования первых продуктов в фемто-пикосекундной шкале времени.

Исследование и управление изомеризацией ретинала в белковом окружении представляет не только интерес с фундаментальной точки зрения, уникальные свойства этой системы, возможно, будут использованы в области биомиметики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМОННЫХ ПОТЕРЬ В ПЕНОГРАФЕНЕ

*Шульга Ю.М.¹, Костановский И.А.², Афанасьев В.П.², Иванов Д.А.²,
Столяров Д.³, Полякова Е.³, Гусев А.Л.⁴*

¹Институт проблем химической физики Российской Академии наук,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия; E-mail: shulga@icp.ac.ru

²Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
Красноказарменная ул., 14, 111250 Москва, Россия

³Graphene Laboratories, Inc., 4603 Middle Country Rd. Unit 125, Calverton,
NY11933, США

⁴Научно-технический центр «Тата»,
607181, Россия, Нижегородская область, г. Саров, ул. Московская, д. 29, E-
mail: gusev@hydrogen.ru

Графеновое покрытие на пеноникеле было изучено методами спектроскопии малых потерь энергии электронов (спектроскопии плазменных потерь энергии и спектроскопии пиков упругоотраженных электронов), сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено практически полное отсутствие кислорода на поверхности образца. Определена средняя толщина графенового покрытия (4.8 ± 0.2 нм). По энергии π - и $\sigma+\pi$ -плазмонов (6.4 и 26 эВ) графеновое покрытие близко к графиту. Однако в отличие от спектров потерь графита на спектре исследуемого образца присутствует пик, обусловленный потерями с энергией 19 эВ, что можно объяснить существованием в пенографене областей, где Ван дер Ваальсовское взаимодействие между графеновыми слоями существенно ослаблено.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ВЗРЫВНОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ ОКСИДА ГРАФИТА

*Шульга Ю.М.¹, Баскаков С.А.¹, Кирюхин Д.П.¹, Кичигина Г.А.¹, Куц П.П.¹,
Дремова Н.Н.¹, Скокан Е.В.²*

¹Институт проблем химической физики Российской Академии наук,
142432 Черноголовка, Московская область, Россия; E-mail: shulga@icp.ac.ru

²Химический факультет Московского государственного университета,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр.3

Применение политетрафторэтилена (ПТФЭ) ограничивается его высокой текучестью и деформацией при нагрузках. Стандартный прием для устранения этих недостатков – это введение в политетрафторэтилен наполнителей с улучшенными механическими свойствами. Одним из кандидатов на эту роль можно рассматривать графен, для которого декларированы выдающиеся механические свойства [1]. Пока, однако, графен в чистом виде является достаточно дорогим материалом, с которым также очень трудно проводить различные манипуляции. В связи с этим на первый план выходят различные графеноподобные структуры, для которых предполагается сохранение хотя бы частично уникальных свойств графена [2].

В настоящем сообщении мы описываем наши опыты по низкотемпературной полимеризации тетрафторэтилена в присутствии графеноподобного материала, полученного при микроволновой обработке пленок оксида графита. Приведены также результаты аттестации, как исходного углеродного материала, так и композита, полученного в результате полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J. // *Science*. 2008. V. 321. № 385. P. 385.
2. Dikin D.A., Stankovich S., Zimney E.J., Piner R.D., Dommett G.H. B., Evmnenko G., Nguyen S.T., Ruoff R.S. // *Nature*. 2007, V. 448. P.457.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ИНТЕРМЕДИАТОВ 2,4,5-ТРИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ НАНОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСНОГО ФОТОЛИЗА

Юркова М.П., Поздняков И.П., Плюснин В.Ф., Гривин В.П.
Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск,
yurkova@kinetics.nsc.ru

2,4,5-Трихлорфеноксиуксусная кислота (2,4,5-Т) является одним из широко применяемых гербицидов в сельском хозяйстве. 2,4,5-Т, как производное 2,4,5-трихлорфенола, является токсичным веществом, и его поступление в водоемы ведет к ухудшению качества питьевой воды. Фотохимический метод является одним из перспективных подходов к очистке водных систем от токсичных органических веществ.

В данной работе методами стационарного и наносекундного лазерного импульсного фотолиза ($\lambda_{\text{возб}} = 266 \text{ нм}$, $\tau_{\text{имп}} = 6 \text{ нс}$) и жидкостной хромато-масс-спектрометрии исследована фотодеградация гербицида 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4,5-Т) а так же ее супрамолекулярных комплексов с β -циклодекстрином (β -CD) в водных растворах. Для кислоты в свободном состоянии и в комплексе включения в первичном фотохимическом акте происходит фотоионизация с образованием пары гидратированный электрон – катион-радикал (2,4,5-Т).

Были определены основные каналы гибели данных промежуточных частиц и природа первичных фотохимических продуктов. Показано, что комплексообразование практически не влияет на эффективность фотодеградации 2,4,5-Т, однако, меняет состав конечных продуктов фотолиза.

Так же получены данные по фотосенсибилизированной деградации гербицида в присутствии карбоксилатных комплексов железа и показано, что действующим окислительным агентом является гидроксильный радикал, возникающий в темновых реакциях Фентоновского типа. В присутствии ферриоксалатного комплекса фотосенсибилизированная деградация 2,4,5-Т протекает с высоким квантовым выходом (0.3 на 365 нм).

Полученные данные представляют интерес для разработки методов по фотохимической доочистке водных систем от малых концентраций токсических ароматических соединений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 11-03-00268, 12-03-00482, 12-03-91153-ГФЕН).