

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ

Отчётные материалы
Научного совета РАН по органической химии
за 2014 год

Москва 2015

<u>Оглавление:</u>	Стр.
1. Положение о Научном совете РАН по органической химии	3
2. Состав Научного совета РАН по органической химии (утверждён Бюро ОХНМ РАН от 16.06.2014 г., прил. № 38)	7
3. Научные достижения по тематике Совета	9
- Достижения в области органической химии	9
- Достижения в области химии элементоорганических соединений	48
- Достижения в области химии супрамолекулярных систем	70
- Достижения в области прикладных исследований	80

ПОЛОЖЕНИЕ

о Научном совете РАН по органической химии

1. Научный совет по органической химии РАН (далее – Совет) является научно-консультативным органом РАН, работающим на общественных началах при Отделении химии и наук о материалах РАН (далее – Отделение) и руководствующимся в своей деятельности законами Российской Федерации, Уставом РАН, постановлениями и распоряжениями Президиума и Отделения РАН и настоящим Положением, разработанным на основе Типового Положения о Научном совете РАН.
2. Общее руководство деятельностью Совета осуществляет Бюро Отделения, которое утверждает Положение о Совете, структуру и состав Совета по представлению председателя Совета. Председатель Совета рекомендуется из числа членов РАН Бюро Отделения и утверждается Президиумом РАН не более чем на два пятилетних срока.
3. Структура Совета включает Бюро Совета и три секции: Секцию органической химии, Секцию элементоорганических соединений и Секцию супрамолекулярных систем. Другие Секции Совета, включая региональные, могут быть созданы по мере необходимости с утверждением Бюро Отделения по представлению председателя Совета.
4. Бюро Совета состоит из председателя, заместителей председателя, ученого секретаря и членов Бюро Совета. На время отсутствия председателя Совета его обязанности и полномочия возлагаются на заместителя председателя Совета.
5. Состав Совета формируется из ведущих ученых и специалистов РАН, других академий, имеющих государственный статус, университетов, вузов и отраслевых научно-исследовательских учреждений, представителей научных и научно-технических обществ, министерств и ведомств, а также ведущих ученых стран СНГ, активно работающих в области органической химии.
6. Обновление состава Совета осуществляется не реже одного раза в пять лет.
7. Для решения кратко- и среднесрочных задач, решением Бюро Совета могут образовываться экспертные группы и комиссии по направлениям работы Совета. Их состав утверждается решением Бюро Совета.
8. Совет может быть расформирован или реорганизован по решению Бюро Отделения.
9. Совет проводит свои сессии по мере необходимости, но не реже одного раза в год. Между сессиями Совета проводятся расширенные заседания Бюро Совета, посвященные актуальным проблемам органической химии.

10. Сессии созываются по решению Бюро Совета или председателя Совета, которые определяют и место проведения сессий Совета, а также заседаний Бюро и расширенного Бюро Совета.
11. Совет правомочен принимать решения по рассматриваемым вопросам, если на заседании присутствует не менее половины его списочного состава. Решения принимаются открытым голосованием за исключением вопросов, связанных с рейтинговыми и профессиональными оценками деятельности организаций науки, ученых и специалистов, участвующих в развитии направления, подведением итогов научных конкурсов. Решение Совета считается принятым, если за него проголосовало более половины членов Совета, участвующих в заседании. Совет может простым большинством голосов принимать решение о проведении тайного голосования по любому вопросу, входящему в компетенцию Совета. Решения Совета носят рекомендательный характер и оформляются в виде постановлений и протоколов. Рекомендации и предложения Совета могут также реализовываться в форме постановлений Бюро Отделения или Президиума РАН.
12. Организационно-техническое обеспечение деятельности Совета и предоставление ему необходимого служебного помещения возлагается на Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН). На основании постановления Бюро Отделения Совету выделяется штатная единица учёного секретаря, финансируемая за счёт средств Отделения. На основании постановления Бюро Отделения или Президиума РАН Совету могут быть выделены необходимые средства для обеспечения его деятельности (сессии, пленарные заседания, конференции и семинары, в том числе с участием зарубежных учёных, издание информационных бюллетеней, участие в выставках и т.д.).
13. Совет выполняет следующие основные функции:
 - Проводит анализ состояния и тенденций развития отечественной и мировой науки в области органической химии; по результатам анализа готовит рекомендации для Отделения или Президиума РАН, а также для заинтересованных органов государственной власти.
 - Разрабатывает задачи и прогнозы основных направлений фундаментальных исследований в области органической химии; составляет координационные планы и научные программы; осуществляет координацию работ по этим направлениям, выполняемым в государственных научных организациях; рассматривает по поручению Бюро Отделения и Президиума РАН состояние материального обеспечения исследований и готовит рекомендации по этим вопросам.
 - Подготавливает предложения по формированию новых академических и федеральных целевых программ научных исследований, включению новых проектов в существующие программы.

- Подготавливает предложения и рекомендации по использованию результатов научных исследований в различных областях государственной и хозяйственной деятельности.
- Вносит рекомендации по наиболее рациональному использованию финансовых и материальных средств, выделяемых для работ по проблемам, относящихся к областям компетенции Совета, а также по эффективному использованию имеющегося уникального экспериментального оборудования и приборов.
- Подготавливает предложения о необходимости создания и закупки уникального экспериментального оборудования и приборов, а также созданию соответствующих центров коллективного пользования указанного оборудования и приборов.
- Принимает участие в подготовке предложений по экспертизе проектов и аттестации научных организаций по запросу Бюро Отделения, Президиума РАН, Минобрнауки РФ, Минпромторговли РФ и других заинтересованных министерств и ведомств.
- Выдвигает работы на соискание Государственных премий РФ, премий Правительства РФ, золотых медалей и премий РАН.
- Участвует в организации и проведении национальных и международных научных конгрессов, семинаров, школ, а также в подготовке и публикации их материалов.
- Способствует подготовке и изданию современных учебников и учебных пособий по органической химии для средних школ и вузов; активно участвует в совершенствовании послевузовского образования (аспирантура, докторантура, переподготовка и повышение квалификации кадров).
- Способствует изданию научной литературы, улучшению информационного обеспечения по органической химии.
- Содействует расширению международного сотрудничества по направлению, пропаганде результатов исследований российских ученых, изучению наследия выдающихся ученых России и популяризации научных достижений.
- Рекомендует кандидатов для направления в научные командировки за границу с целью изучения состояния науки и техники в области органической химии; рассматривает отчеты о командировках, осуществляемых по рекомендации Совета; участвует в разработке планов международных научных связей.
- Вносит предложения в Бюро Отделения и Президиум РАН по кандидатурам главных редакторов журналов.
- Формирует рекомендации об организации диссертационных советов и созданию новых специальностей ВАК по профилю Совета.
- Готовит предложения по поддержке научных школ и молодых талантливых ученых.

14. Для выполнения своих основных функций Совет имеет право:

- Знакомиться с состоянием исследований в научных учреждениях, министерствах и ведомствах, участвующих в разработке проблем, относящихся к областям компетенции Совета.
- Вносить рекомендации по корректировке приоритетных направлений тематических планов учреждений РАН, выполняющих исследования в областях, относящихся к областям компетенции Совета.
- Осуществлять необходимые контакты с неакадемическими научными учреждениями с целью координации научных исследований в наиболее актуальных областях органической химии.

15. Совет представляет Бюро Отделения и Президиуму РАН ежегодный отчет о своей деятельности, а также краткий отчет о наиболее важных достижениях российских ученых в области органической химии.

16. Совет имеет свой фирменный бланк и печать.

17. Совет имеет свою интернетную страницу на портале ИОХ РАН для информирования научной общественности о своей деятельности.

Состав
Научного совета РАН по органической химии

Бюро Совета

1. Академик Егоров М.П. – председатель, руководитель секции
2. Академик Коновалов А.И. – зам.председателя, руководитель секции
3. Академик Синяшин О.Г. – зам. председателя, руководитель секции
4. Чл.-корр. РАН Нифантьев Н.Э. – зам. председателя
5. К.х.н. Юдина О.Н. – ученый секретарь Совета
6. Академик Абакумов Г.А.
7. Академик Алфимов М.В.
8. Академик Белецкая И.П.
9. Академик Бубнов Ю.Н.
10. Академик Зефилов Н.С.
11. Академик Минкин В.И.
12. Академик Моисеев И.И.
13. Академик Музафаров А.М.
14. Академик Нефедов О.М.
15. Академик Новаков И.А.
16. Академик Тартаковский В.А.
17. Академик Трофимов Б.А.
18. Академик Чарушин В.Н.
19. Академик Чупахин О.Н.
20. Академик Юнусов М.С.

Секция органической химии

1. Академик Егоров М.П. – руководитель Секции
2. Чл.-корр. РАН Анаников В.П.
3. Чл.-корр. РАН Бачурин С.О.
4. Академик Белецкая И.П.
5. Проф. Бредихин А.А.
6. Проф. Гультяй В.П.
7. Академик Зефилов Н.С.
8. Чл.-корр. РАН Кучин А.В.
9. Академик Нефедов О.М.
10. Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.
11. Чл.-корр. РАН Нифантьев Н.Э.

12. Академик Новаков И.А.
13. Чл.-корр. РАН Русинов В.Л.
14. Академик Тартаковский В.А.
15. Академик Чарушин В.Н.
16. Академик Чупахин О.Н.
17. Академик Юнусов М.С.

Секция химии элементоорганических соединений

1. Академик Синяшин О.Г. – руководитель Секции
2. Академик Абакумов Г.А.
3. Академик Бубнов Ю.Н.
4. Проф. Будникова Ю.Г.
5. Чл.-корр. РАН Джемилев У.М.
6. Чл.-корр. РАН Кукушкин В.Ю.
7. Академик Минкин В.И.
8. Чл.-корр. РАН Миронов В.Ф.
9. Академик Моисеев И.И.
10. Академик Музафаров А.М.
11. Проф. Салоутин В.А.
12. Чл.-корр. РАН Стороженко П.А.
13. Академик Трофимов Б.А.
14. Чл.-корр. РАН Федюшкин И.Л.
15. Чл.-корр. РАН Черкасов В.К.

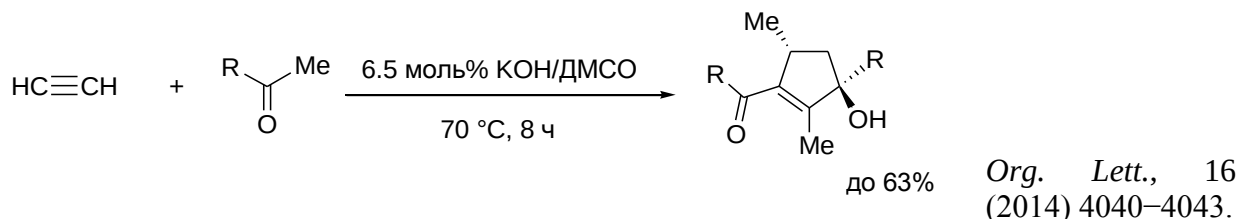
Секция химии супрамолекулярных систем

1. Академик Коновалов А.И. – руководитель Секции
2. Академик Алфимов М.В.
3. Чл.-корр. РАН Антипин И.С.
4. Проф. Волошин Я.З.
5. Проф. Горбунова Ю.Г.
6. Чл.-корр. РАН Громов С.П.
7. Академик Еременко И.Л.
8. Чл.-корр. РАН Койфман О.И.
9. Проф. Кустов Л.М.
10. Чл.-корр. РАН Овчаренко В.И.
11. Академик Русанов А.И.
12. Чл.-корр. РАН Федин В.П.
13. Проф. Федорова О.А.
14. Академик Хохлов А.Р.
15. Академик Цветков Ю.Д.
16. Академик Цивадзе А.Ю.
17. Проф. Чвалун С.Н.

НАУЧНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ ПО ТЕМАТИКЕ СОВЕТА ЗА 2014 год

Достижения в области органической химии

1. Обнаружена беспрецедентная реакция в органической химии – диастереоселективная основно-каталитическая самоорганизация двух молекул ацетилена и двух молекул метиларил(гетерил)кетона в функционализированные циклопентены:

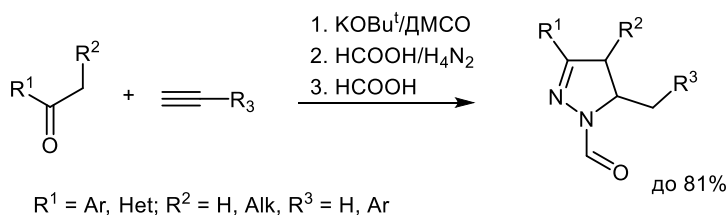


R = Ph, 3-MeOC₆H₄, 2-Naphthyl, 4-Pyridyl, 2-Thienyl

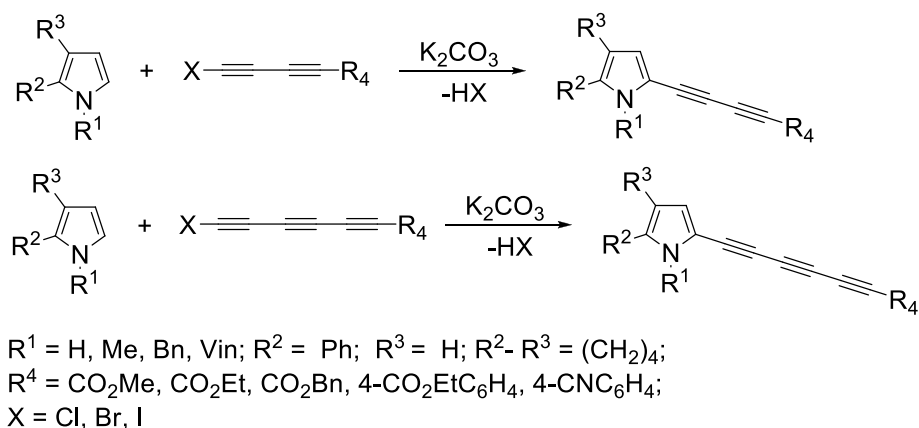
Функционализированные циклопентены являются ключевыми структурными элементами широко применяемых в медицинской практике противораковых (englerin A, neomangicol) и анти-ВИЧ (carbovir, abacavir) препаратов. Этот концептуально новый одnoreакторный синтез из простых и широкодоступных исходных веществ открывает новые возможности для поиска лекарственных препаратов в ряду производных циклопентена. Руководитель работы - академик Б.А. Трофимов; отв. исп. - д.х.н. Е.Ю. Шмидт; исп. - к.х.н. И.А. Бидусенко, асп. Н.А. Черимичкина, к.х.н. Н.И. Процук (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).

2. Разработан одnoreакторный синтез 2-пиразолин-1-карбальдегидов – фармацевтически важных гетероциклов – путем четырех-компонентной реакции кетонов с ацетиленами, гидразином и муравьиной кислотой (см. схему ниже). Стратегия применима для синтеза пиразолинкарбальдегидов с различными ароматическими, конденсированными ароматическими и гетероароматическими заместителями. Полученный результат принципиально дополняет существующие методы построения функционализированных пиразолинов из доступных реагентов (кетон, ацетилен, гидразин, муравьиная кислота) и может быть использован для получения новых противораковых, противовирусных и антимикробных

препаратов. Руководитель работы - академик Б.А. Трофимов; отв. исп. - д.х.н. Е.Ю. Шмидт; исп. - к.х.н. Е. В. Иванова, к.х.н. И. В. Татарина (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).

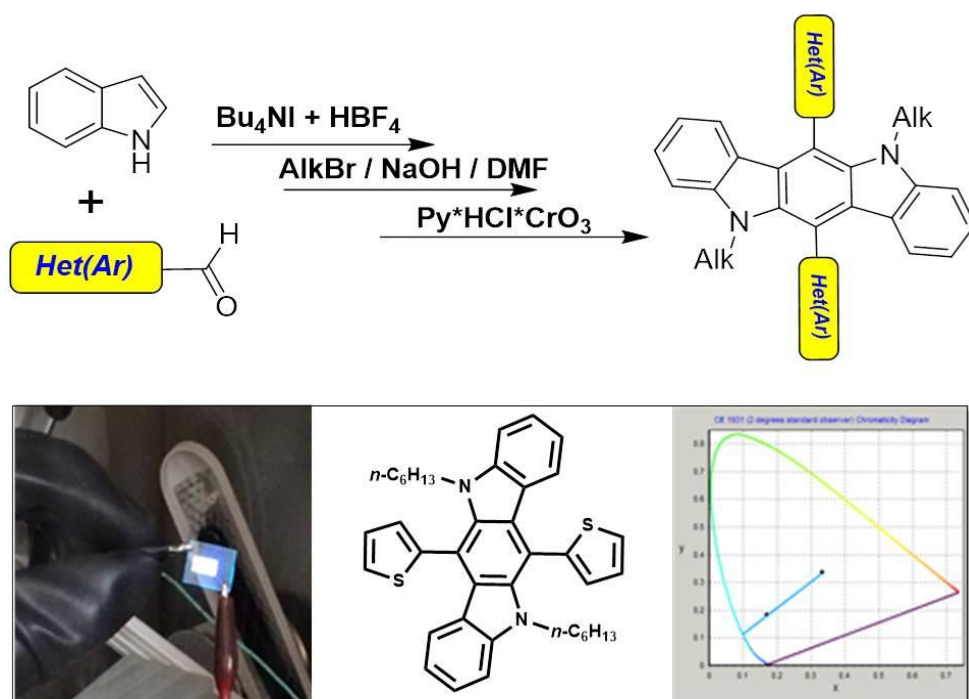


3. Разработан (совместно с польскими исследователями) метод прямого введения диацетиленового и триацетиленового заместителей в положение 2 пиррольного кольца, основанный на кросс-сочетании пирролов с электронодефицитными галополиинами в среде твердого карбоната калия (см. рис. ниже). Кросс-сочетание осуществляется в мягких условиях (комнатная температура, без растворителя и основания, в отсутствие переходных металлов) и приводит к функционализированным (пиррол-2-ил)-1,3-бутадиинам и -1,3,5-гексатриинам с выходом от 56 до 80% – перспективным строительным блокам для органического синтеза и полупродуктам для создания новых лекарственных препаратов.



Таким образом, открываются принципиально новые синтетические возможности недавно открытого в лаборатории беспалладиевого этинилирования пирролов галогенацетиленами на активных поверхностях. Руководитель работы - академик Б.А. Трофимов; исп. - профессор А.И. Михалева, д.х.н. Л.Н. Собенина, Д.Н. Томилин (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).

4. Разработаны методы синтеза и функционализации новых полициклических производных и «гетероаналогов» карбазола - перспективных органических материалов для электроники. Индоло[3,2-*b*]карбазолы – класс азотсодержащих полициклических гетероциклов, так называемых гетераценов лестничного типа, которые являются аналогами пентацена, однако превосходят последний по показателям устойчивости к окислению и термической стабильности. Соединения этого класса успешно используются как электролюминесцентные или полупроводниковые материалы с дырочной проводимостью в органических светодиодах.

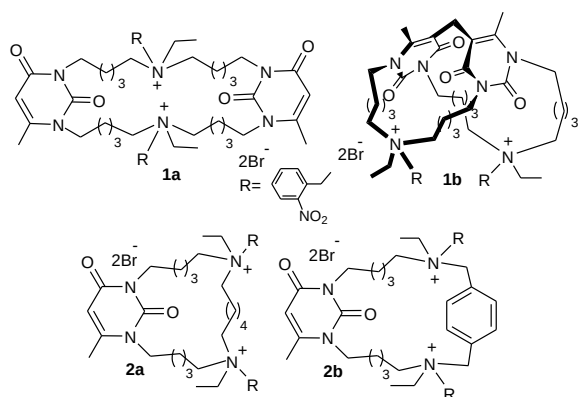


Tetrahedron, 70 (2014) 4685-4696.

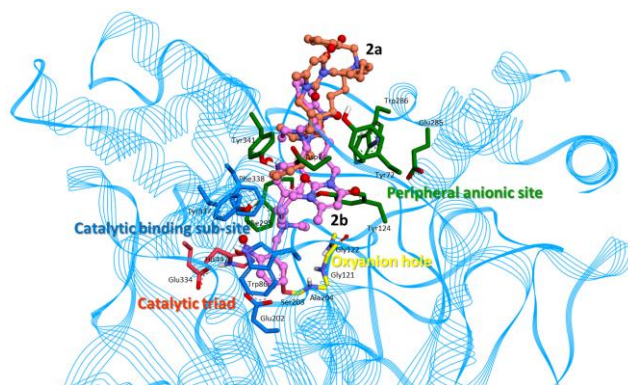
В проведенных исследованиях разработаны подходы к синтезу ряда новых производных индоло[3,2-*b*]карбазола, имеющих при С-6 и С-12 донорные (гет)арильные заместители. Наиболее перспективные вещества были испытаны в качестве электролюминесцентных материалов для ОСИДов; полученные экспериментальные устройства имели сине-голубую цветность излучения. Дальнейшее развитие подходов к синтезу и модификации производных индоло[3,2-*b*]карбазола продолжается в настоящее время. Руководитель работы - академик В.Н. Чарушин; отв. исп. - к.х.н. Г.Л.

Русинов, исп. - к.х.н. Р.А. Иргашев, Н.А. Казин (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).

5. Синтезированы оригинальные ингибиторы ацетилхолинэстеразы (АХЭ) человека на основе макроциклических пиримидинофанов, которые ингибируют АХЭ в низких концентрациях (10^{-9} моль/л), показывая на 2 порядка большую избирательность в отношении АХЭ, чем в отношении бутирилхолинэстеразы. В экспериментах на крысах установлено, что некоторые из пиримидинофанов эффективно купируют симптомы аутоиммунного заболевания миастении гравис, проявляя значительно большую терапевтическую широту по сравнению со стандартным медицинским препаратом Калимин. Полученные макроциклы перспективны для создания лекарственных средств для лечения синдромов патологической мышечной слабости. Руководитель работы - академик Е.Е. Никольский; исп. - профессор В.С. Резник, профессор В.В. Зобов, д.х.н. В.Э. Семенов, к.б.н. К.А. Петров, к.б.н. А.Д. Никиташина, Р.Х. Гиниятуллин. (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН).



Структурные формулы макроциклических ингибиторов АХЭ



Расположение пиримидинофанов **2a** и **2b** в активных сайтах АХЭ по данным молекулярного докинга.

MedChemComm, 5 (2014) 1729-1735.

6. Обнаружен первый пример обращения энантиоселективности при проведении реакции асимметрического дигидроксилирования по Шарплессу в ряду однородно замещенных этиленов. Данный пример уточняет границы применимости этой широко используемой реакции. Руководитель работы - профессор А.А Бредихин; исп. - к.х.н. О.А. Антонович, д.х.н. З.А. Бредихина,

Д.В. Захарычев, к.х.н. А.В. Куренков, к.х.н. А.В. Пашагин, Р.Р. Файзуллин (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН).

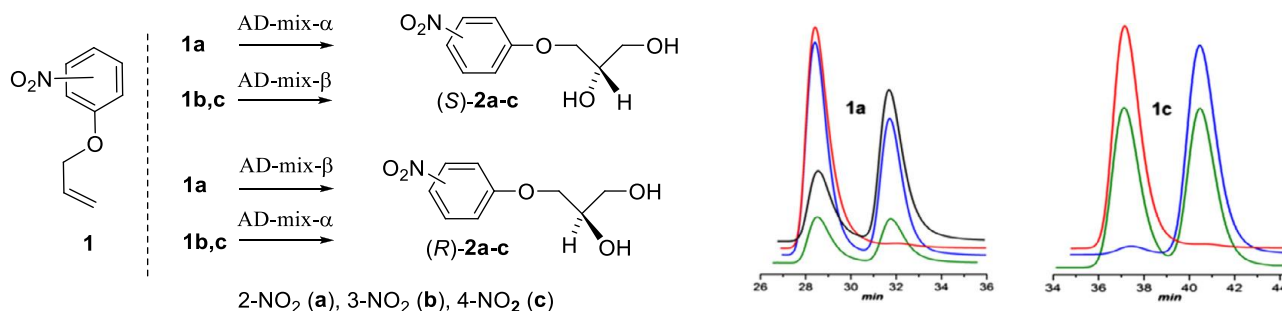
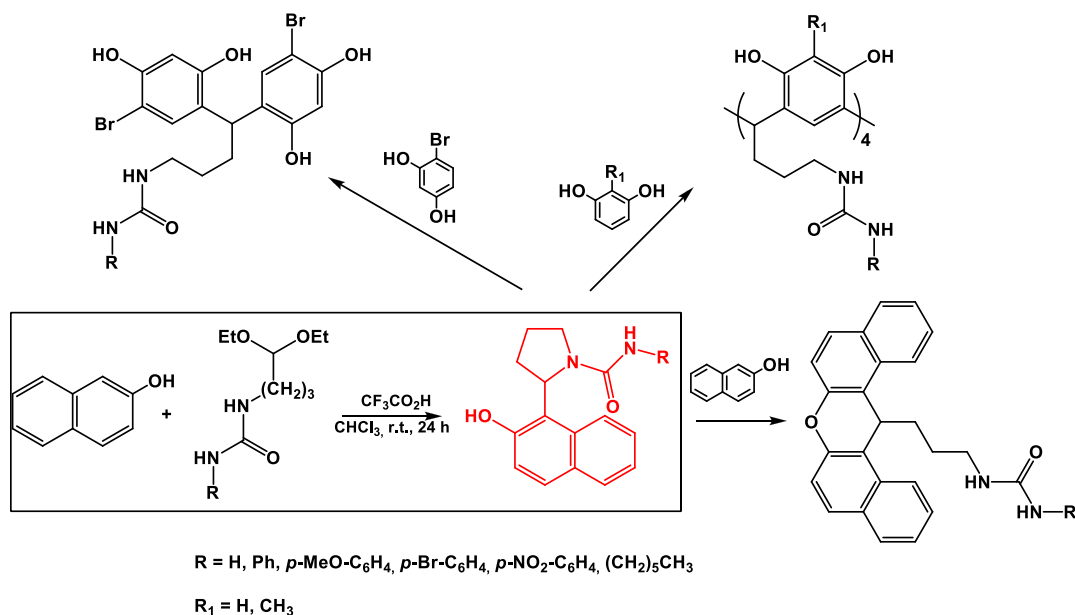


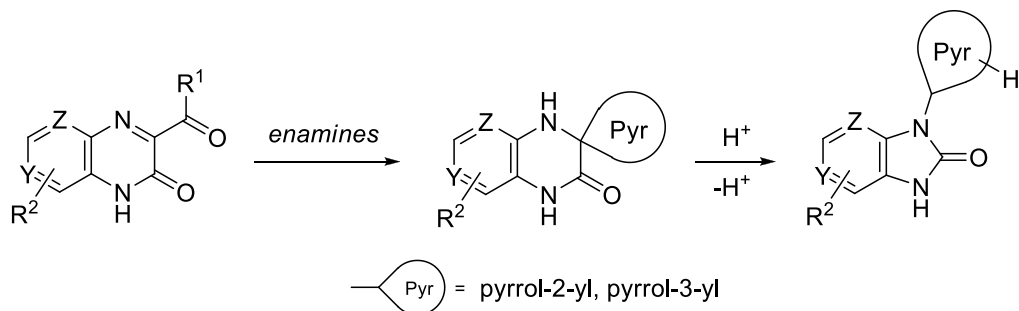
Схема протекания и хроматограммы продуктов реакции асимметрического дигидроксилирования по Шарплессу для нитрофенилаллиловых эфиров. *Tetrahedron: Asymmetry*. 25 (2014) 1015-1021.

7. Разработан новый одностадийный метод получения α-нафтилпирролидинов – универсальных исходных в синтезе структурных аналогов противоопухолевых препаратов. Метод основан на кислотно-катализируемой реакции (4,4-диэтоксипропан)мочевин с 2-нафтолом (см. схему ниже). Руководитель работы - профессор А.Р. Бурилов; исп. - к.х.н. А.С. Газизов, А.В. Смолобочкин, к.х.н. Ю.К. Воронина, профессор М.А. Пудовик (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН).



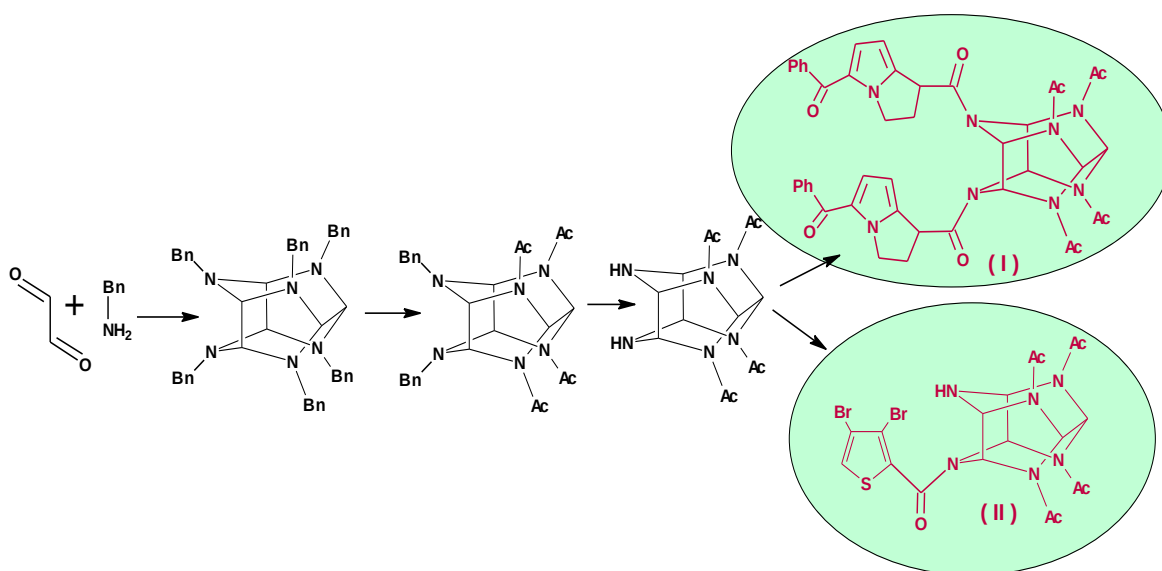
Изв. АН. Сер. хим., (2014) 284–285; *ЖОХ*, 84 (2014) 1656–1659; *ХГС*, (2014) 769–776; *ARKIVOC*, IV (2014) 319–327.

8. Найдена новая кислотно-катализируемая перегруппировка хиноксалин-2(1*H*)-онов и их азааналогов в 1-пирролилбензимидазол-2-оны под действием енаминов, в том числе генерируемых *in situ*, протекающая через спиропроизводные хиноксалинонов (см. схему ниже). Перегруппировка открывает эффективный путь к получению бигетероциклических производных с бензимидазалоновыми фрагментами, являющимися аналогами или структурными блоками перспективных лекарственных средств широкого спектра действия. Руководитель работы – профессор В.А. Мамедов; исп. - к.х.н. Н.А. Жукова, Т.Н. Бесчастнова, к.х.н. И.Х. Ризванов, к.х.н. В.В. Сякаев, д.х.н. Ш.К. Латыпов (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН).

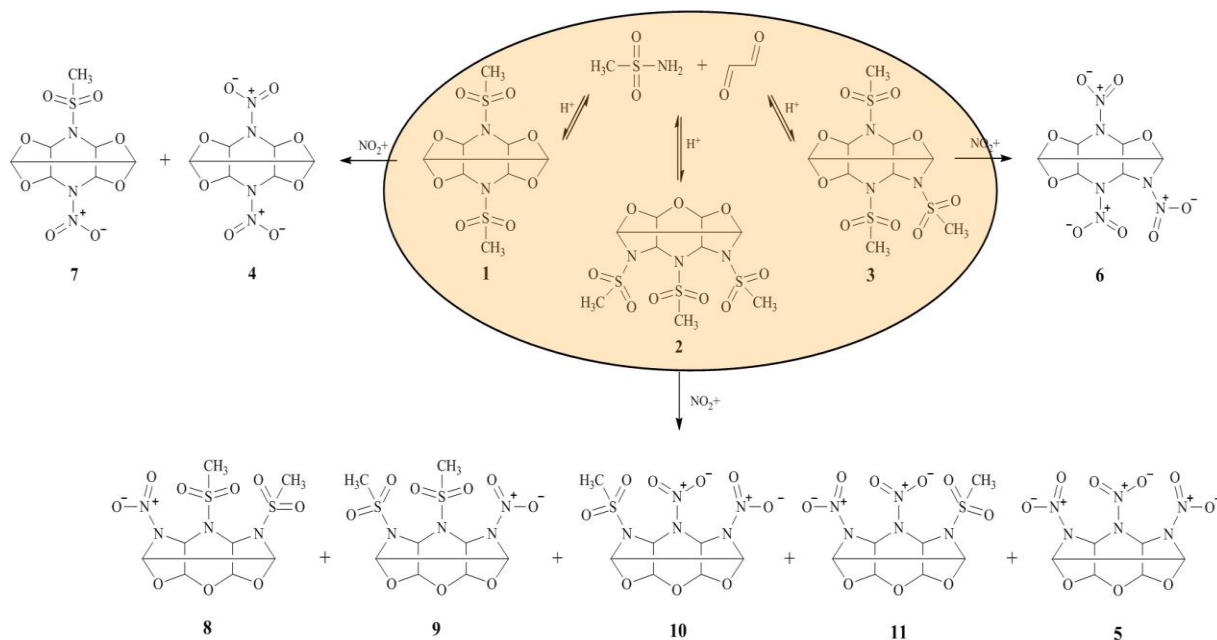


J. Org. Chem. 79 (2014) 916.

9. Разработаны методы синтеза производных 2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана по предварительным расчетам обладающих анальгетической активностью. Проведена оптимизация метода получения и подтверждена ожидавшаяся специфическая активность у показанных на рисунке 4,10-бис(($\pm$)-5-бензоил-2,3-дигидро-1*H*-пирроло[1,2-а]пиррол-1-карбонил)-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана (I) и 3,4-дибромтиофенкарбонил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}] додекана (II). Поданы заявки на изобретение № 2014128155 и № 2014146024. Руководитель работ – профессор С.В. Сысолятин; отв. исп. - к.х.н. А.И. Калашников (ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН) совместно с НИИФ и РМ им. Е.Д. Гольдберга СО РАМН.



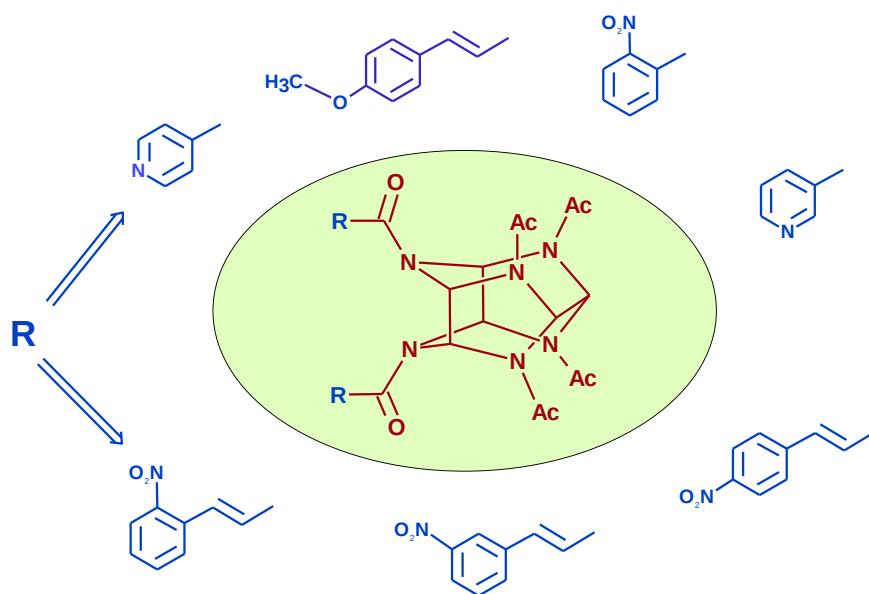
10. Разработан новый подход к синтезу высокоэнергетических производных изовюрцитана. Конденсацией мезиламида с глиоксалем в условиях высокой кислотности впервые синтезированы 4,10-диметансульфонил-2,6,8,12-тетраокса-4,10-дiazатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан (1) (см. рис. ниже), 8,10,12-триметансульфонил-2,4,6-триокса-8,10,12-триазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11}.0^{5,9}]додекан (2) и 4,10,12-триметансульфонил-2,6,8-триокса-4,10,12-триазатетрацикло[5.5.0.0^{3,11}.0^{5,9}]додекан (3).



Нитрованием новых каркасных соединений в серноазотной смеси получен продукт полного замещения – 4,10-динитро-2,6,8,12-тетраокса-4,10-диазаизовюрцитан (4, «ЭРРОР») и два новых взрывчатых соединения

8,10,12-тринитро-2,4,6-триокса-8,10,12-триазаизовюрцитан (5) и 4,10,12-тринитро-2,6,8-триокса-4,10,12-триазаизовюрцитан (6). Выделены и идентифицированы полупродукты реакции, что позволило точно установить механизм нитрации сульфопроизводных изовюрцитанового ряда. Руководитель работ – профессор С.В. Сысолятин; отв. исп. - А.Э. Паромов (ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН).

11. Разработан новый подход к синтезу биологически активных соединений на основе производных 2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана. Получен широкий спектр соединений, обладающих по предварительным расчетам (программный пакет PASS) специфической антигипоксической, фибринолитической и ноотропной активностями. Синтезированные соединения направлены на скрининговые исследования в НИИФ и РМ им. Е.Д. Гольдберга СО РАМН. Руководитель работ – профессор С.В. Сысолятин; отв. исп. - Д.А. Кулагина. (ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН) совместно с НИИФ и РМ им. Е.Д. Гольдберга СО РАМН

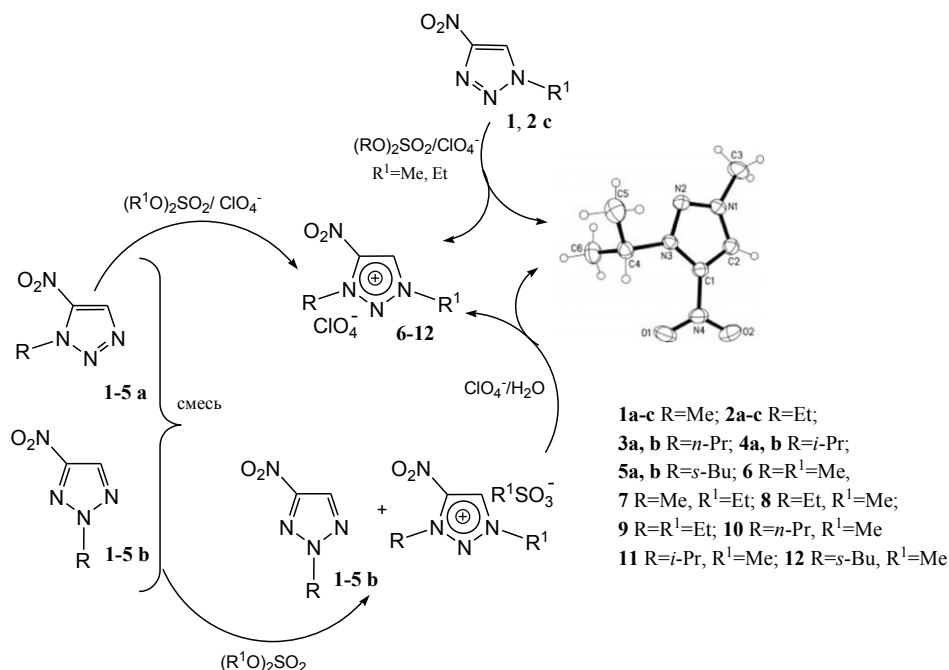


12. Впервые исследован процесс кватернизации малоизученных и труднодоступных N3-замещенных алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов (см. рис. ниже). Процесс протекает региоспецифично по атому азота N1

нитротриазолового цикла с образованием наиболее термодинамически выгодных 1,3-замещенных нитротриазолиевых солей. Показано, что:

- из трех региоизомерных *N*1-, *N*2- и *N*3-алкил-4-нитро-1,2,3-триазолов в реакции принимают участие только *N*1- и *N*3-замещенные производные;
- *N*2-замещенные алкил-4-нитро-1,2,3-триазолы в реакцию кватернизации не вступают. Это обусловлено кинетическим и термодинамическим факторами;
- наибольшей реакционной способностью в процессе кватернизации по сравнению с *N*1-изомером обладает *N*3-изомер.

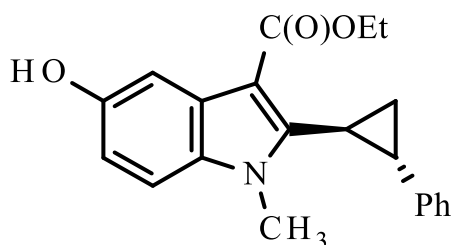
Образование 1,3-дизамещенных нитротриазолиевых солей и направленность атаки электрофильной частицей положения *N*1 при кватернизации 1-алкил-5-нитро-1,2,3-триазолов диалкилсульфатами надежно доказана исследованием молекулярной и кристаллической структуры 1-метил-3-изопропил-4-нитро-1,2,3-триазолиевой соли хлорной кислоты методом рентгеноструктурного анализа. Руководитель работ – академик Г.В. Сакович; отв. исп. – д.х.н. Г.Т. Суханов (ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН).



Ползуновский Вестник, 2014, 138-141; *Mendeleev Commun.*, 24 (2014) 280–282.

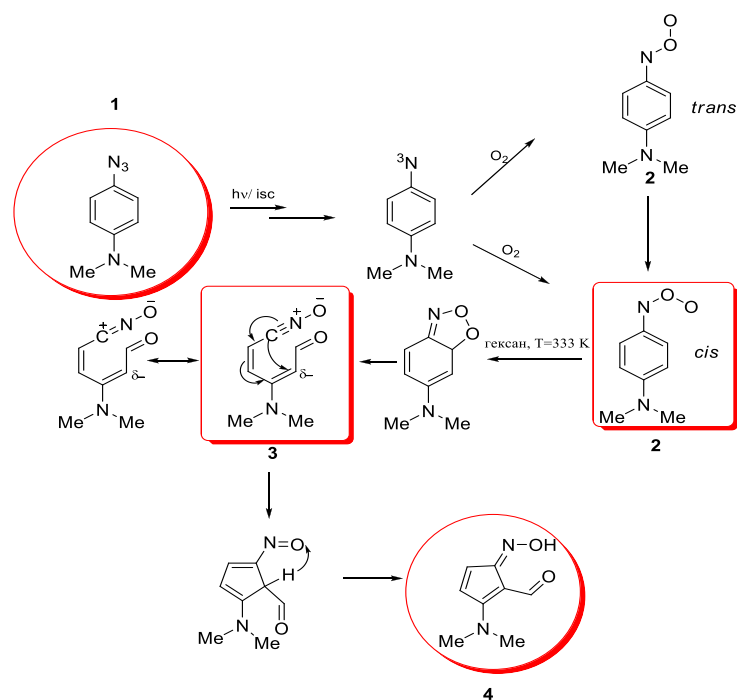
13. Впервые проведен синтез и исследования биологических свойств новых конформационно ограниченных карбоаналогов оригинального

отечественного противовирусного и иммуномодулирующего препарата умифеновир. Показано, что некоторые из полученных соединений, в частности - этиловый эфир 5-гидрокси-1-метил-2-(транс-2-фенилциклопропил)-1*H*-индол-3-карбоновой кислоты (показан на рис.) обладают уникальной для веществ ненуклеозидной структуры способностью подавлять как репликацию ВИЧ-1, так и репликацию ВИЧ-2 в одноразрядном микромолярном диапазоне концентраций. Руководитель работ - академик И.А. Новаков, отв. исп. - д.х.н., к.фарм.н. М.Б. Навроцкий (ФГБОУ ВПО ВолГГТУ), в сотрудничестве с Католическим университетом Левена (Бельгия; профессор D. Schols).

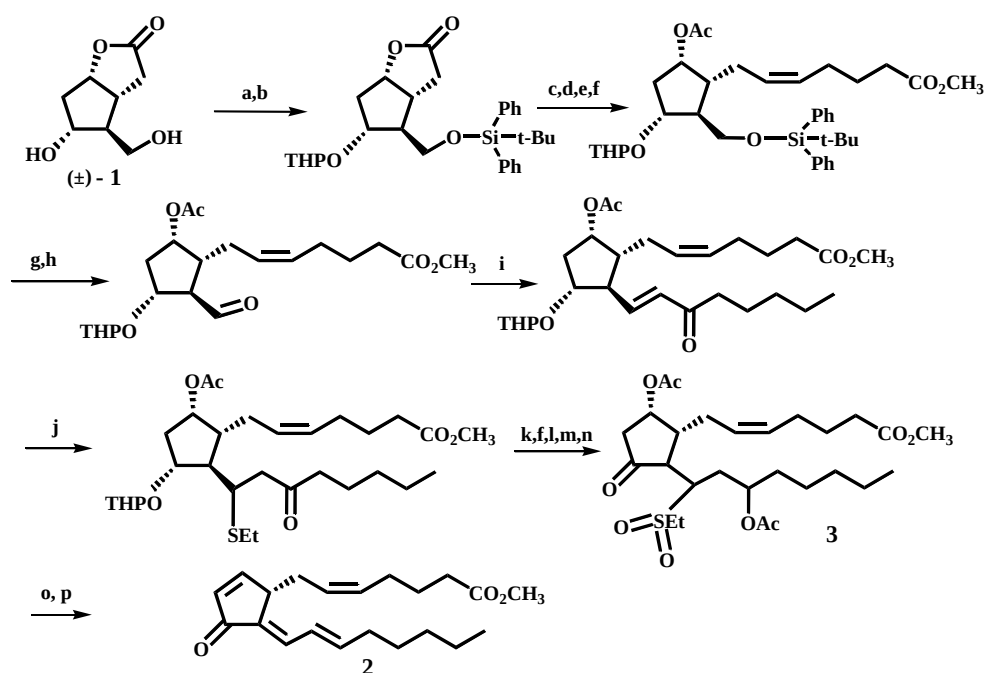


ХГС, 4 (2014) 537-543.

14. Обнаружено, что фотолиз 4-*N,N*-диметиламинофенилазида (**1**, см. схему ниже) в присутствии кислорода приводит к образованию в качестве основного продукта (5*Z*)-2-(диметиламино)-5-(гидроксиимино)циклопента-1,3-диен-1-карбальдегида (**4**). Методом теории функционала плотности установлено, что образование оксима **4** осуществляется по цепочке последовательных мономолекулярных превращений: нитрозооксид **2** – нитрилоксид **3** – оксим **4**. Нитрилоксид **3** претерпевает внутримолекулярную циклизацию по электрофильному механизму с образованием нитрозопроизводного цикlopentadiена. Данное превращение становится возможным только при наличии сильного электронодонорного заместителя в *para*-положении ароматического кольца исходного азида. На последней стадии реакции происходит стабилизация нитрозосоединения в оксим путем переноса атома водорода. Руководитель работы – д.х.н. Р.Л. Сафиуллин; отв. исп. – к.х.н. Е.М. Чайникова (Институт органической химии УНЦ РАН).



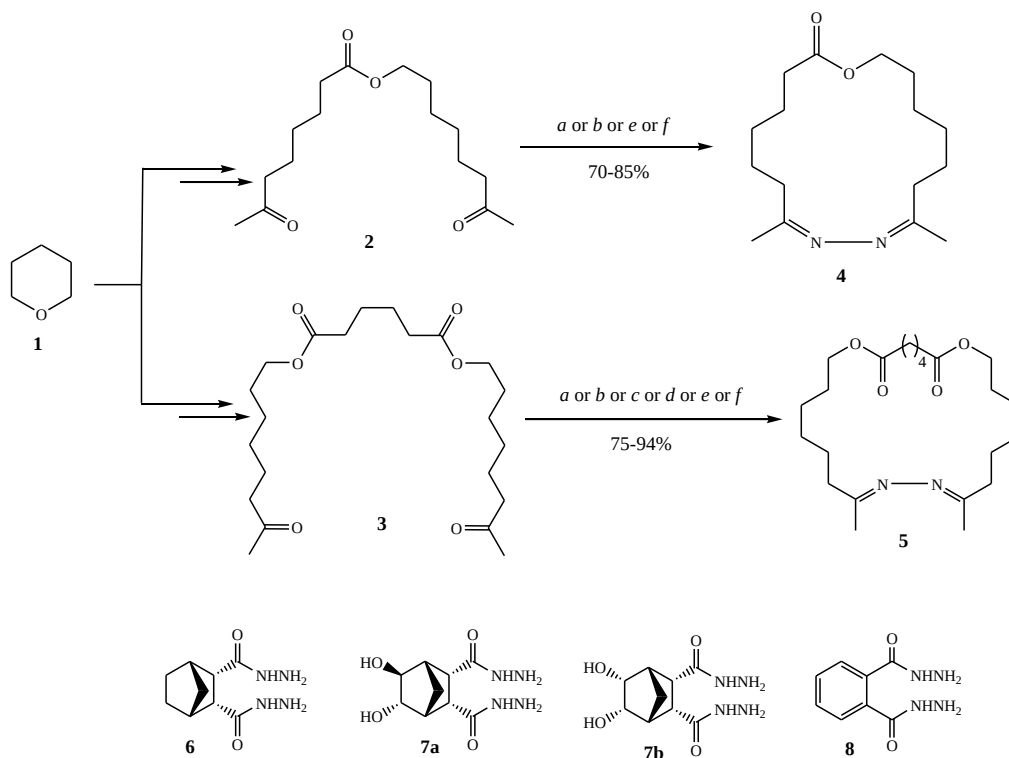
15. На основе лактона Кори **1** разработан оригинальный подход к синтезу 15-дезоксид- $\Delta^{12,14}$ -простагландина **J₂**, обладающего мощными неопластическими, нейродегенеративными, противовоспалительными, антивирусными и противораковыми свойствами. Руководитель работы – профессор М.С. Мифтахов; отв. исп. – к.х.н. Н.С. Востриков, исп.- асп. И.Ф. Лобко (Институт органической химии УНЦ РАН).



Реагенты и условия: а) $t\text{-BuPh}_2\text{SiCl}$ (1.2 eq.), imidazole, CH_2Cl_2 , 85%; б) DHP, CH_2Cl_2 , PPTS (cat.), 95%; в) $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$, CH_2Cl_2 , -70°C , 95%; г) $\text{BrPh}_3\text{P}^+(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$, NaHMDS, THF; д) CH_2N_2 ; (75% на 2 стад.); е) Ac_2O , Py, 83%; г) Bu_4NF , THF, 85%; з) $\text{CrO}_3\text{-Py}$, CH_2Cl_2 ,

90%; i) $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_5\text{H}_{11}$, $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$, NaOH , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$, 80%. j) EtSH , THF , NaN , 95%; k) NaBH_4 , MeOH , 90%; l) 30% H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\times 7\text{H}_2\text{O}$, 73%; m) 30% AcOH , 60°C , 82%; n) PCC , CH_2Cl_2 , 86%; o) DBU , C_6H_6 , 20°C , 32%; p) lipases, CH_2Cl_2 , $>90\%$.

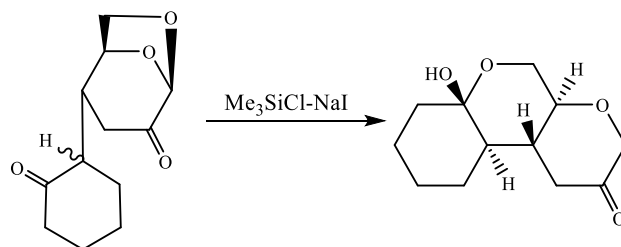
16. Показано, что [1+1]-конденсация доступных из тетрагидропирана (**1**, см. схему ниже) α,ω -диметилкетонов – 7'-оксооктилового эфира 7-оксооктановой кислоты (**2**) и бис(7'-оксооктил)гександиоата (**3**) – с дигидразидами *эндо,эндо*-2,3-норборнандикарбоновой кислоты (**6**) и её 5,6-диольных аналогов (**7a**) и (**7b**), а также фталевой кислоты (**8**) протекает с образованием макролидов с азинными (**4**) и (**5**), а не гидразидными фрагментами. Руководитель работы – профессор Г.Ю. Ишмуратов, исполнитель: член-корр. РАН А.Г. Толстиков, д.х.н. М.П. Яковлева, к.х.н. Р.Р. Муслухов, к.х.н. Е.М. Вырыпаев, асп. И.С. Назаров, асп. М.А. Шутова (Институт органической химии УНЦ РАН).



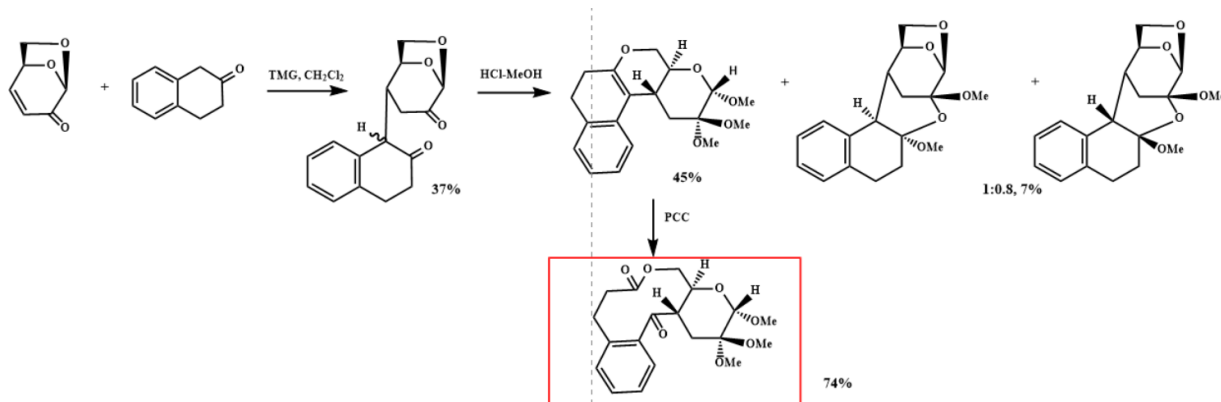
Реагенты: a) (**7a**), 1,4-диоксан; b) (**7a**), 1,4-диоксан, H_2O ; c) (**7b**), 1,4-диоксан, H_2O ; d) (**6**), 1,4-диоксан, H_2O ; e) (**8**), 1,4-dioxane; f) (**8**), 1,4-dioxane- H_2O .

17. Обнаружено новое превращение аддуктов Михаэля и Дильса-Альдера левоглюкозенона с циклогексаноном и 1,3-диенами под действием Me_3SiCl - NaI , сопровождающееся восстановлением ацетального углеродного атома, раскрытием 1,6-ангидромостики и образованием соответствующих

производных пиран-3-она. На схеме ниже данное превращение показано на примере аддукта Михаэля левоглюкозенона и циклогексанона. Руководитель работы – профессор Ф.А. Валеев; отв. исп. – к.х.н. Л.Х. Файзуллина; исп. – асп. А.Р. Тагиров (Институт органической химии УНЦ РАН).

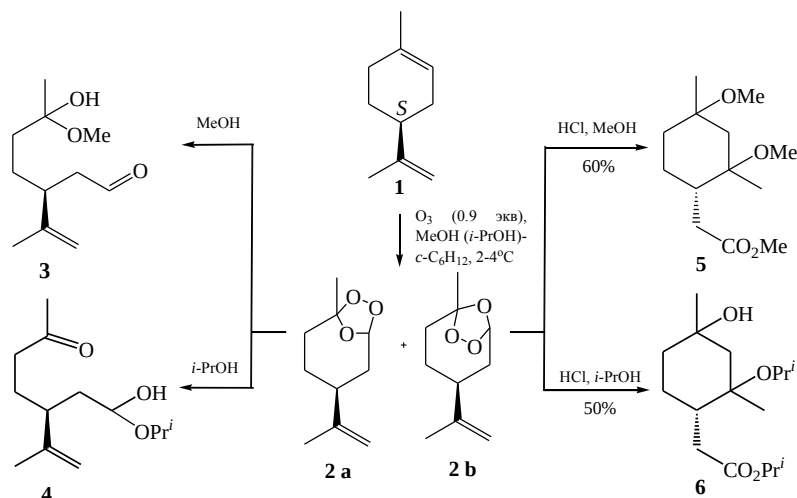


18. На основе разработанной ранее методологии получены соединения гибридной структуры (см. ниже), сочетающие фармакофорные фрагменты декарестриктинов и салицилигаламидов-оксимиридинов. Руководитель работы – профессор Ф.А. Валеев, отв. исп. – к.х.н. Л.Х. Файзуллина, исп. – асп. А.Р. Тагиров (Институт органической химии УНЦ РАН).



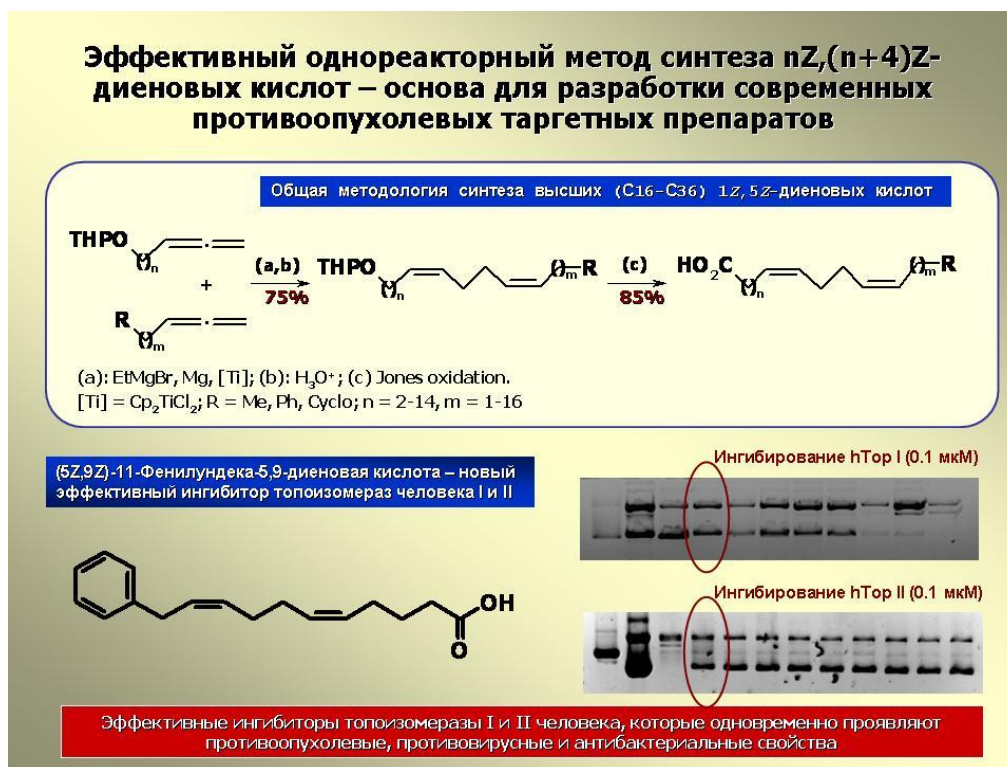
19. Впервые показано, что перекисный продукт парциального озонлиза (S)-(-)-лимонена (**1**, см. схему ниже) в системах циклогексан-метанол либо циклогексан-изопропанол – диастереомерная смесь (**2a,b**) – превращается под действием метанольного либо изопропанольного растворов хлороводорода соответственно в 4-метокси- (**5**) либо 4-гидрокси- (**6**) циклогексановые производные, что обусловлено различными трансформациями пероксидов (**2a,b**) в спиртовых растворителях: в полукеталь (**3**) – в метаноле либо кетон (**4**) – в изопропанол. Руководитель работы – профессор Г.Ю. Ишмуратов; исп. - к.х.н. Ю.В. Легостаева, к.х.н.

Л.П. Боцман, асп. Л.Р. Гарифуллина (Институт органической химии УНЦ РАН).



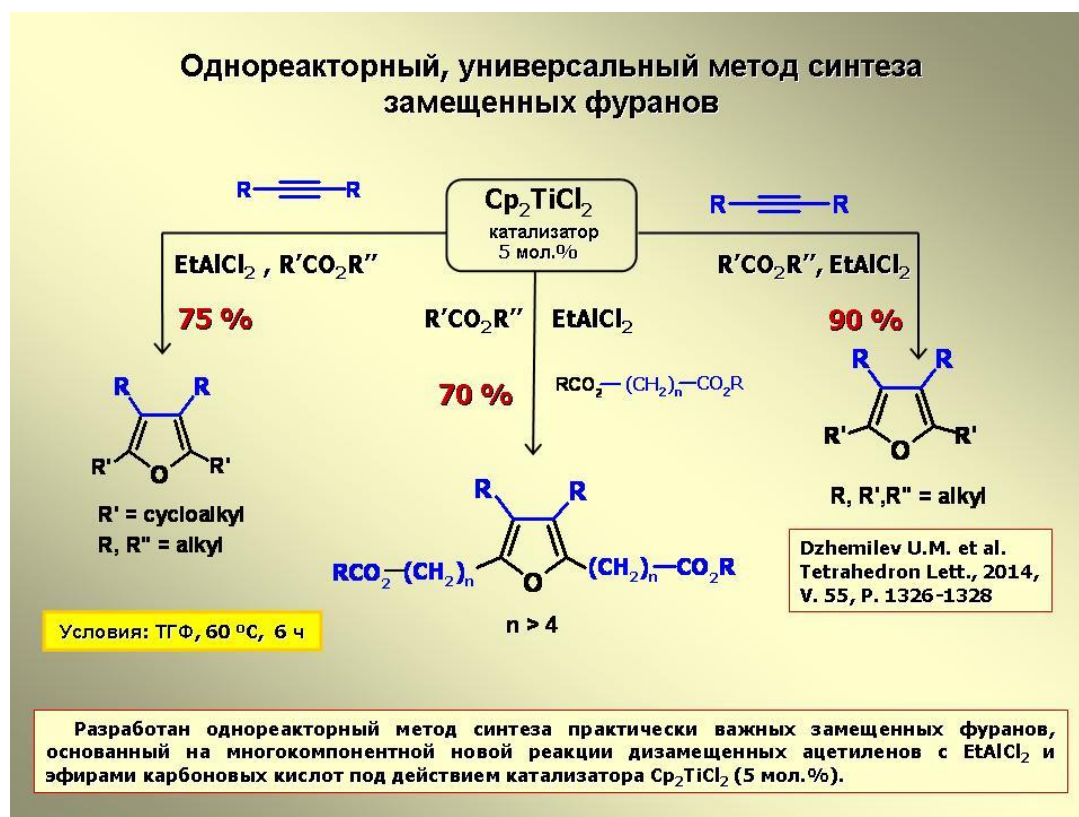
20. В развитие фундаментальных исследований, направленных на поиск и разработку перспективных для практического применения высших непредельных кислот с высокой степенью стереочистоты, содержащих в своей структуре 1Z,5Z-диеновую группировку, осуществлен направленный каталитический синтез ряда C18-C32 диеновых кислот, основанный на применении реакции перекрестного межмолекулярного каталитического цикломагнирования терминальных алифатических и O-содержащих 1,2-диенов с помощью реактивов Гриньяра под действием катализатора Cr_2TiCl_2 . Разработанный подход позволил синтезировать высшие 1Z,5Z-диеновые кислоты различной структуры и изучить влияние расположения диеновой группировки относительно карбоксильной группы на активность ингибирования топоизомераз человека I и II. Установлено, что сдвиг 1Z,5Z-диеновой группировки относительно карбоксильной группы в углеводородной цепи приводит к потере активности ингибирования кислот по отношению к hTop1, при этом активность по отношению hTop2 сохраняется. Кроме того, обнаружено, что введение фенильной группы в 9-положение углеводородной цепи в 5Z,9Z-диеновых кислотах увеличивает активность ингибирования как hTop1, так и hTop2. Так, ранее неописанная (5Z,9Z)-11-фенил-ундека-5,9-диеновая кислота обладает чрезвычайно высокой ингибирующей активностью ($>0.1 \text{ } \mu\text{M}$) по отношению к

топоизомеразам человека I и II, что открывает перспективы создания на его основе современных таргетных препаратов для лечения онкологических больных. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; исп. - д.х.н. В.А. Дьяконов, д.м.н. Л.У. Джемилева, к.х.н. А.А. Макаров (Институт нефтехимии и катализа РАН).



21. В развитие фундаментальных и прикладных исследований в области каталитического синтеза практически важных классов пятичленных гетероциклических соединений продолжены работы по расширению границ приложения разработанной нами новой реакции синтеза замещенных фуранов, основанной на многокомпонентной реакции дизамещённых ацетиленов с $EtAlCl_2$ и эфирами карбоновых кислот под действием катализатора Cp_2TiCl_2 (5 мол.%) и нагревании в ТГФ (60 °С, 6 ч). Показано, что реакция имеет общий характер и может быть распространена на сложные эфиры циклоалканкарбоновых кислот (метилловые эфиры циклопропан-, циклобутан-, циклопентан-, циклогексанкарбоновых кислот), в том числе функционально замещенных (этиловый эфир 2-тиофенуксусной кислоты) с получением ранее неописанных, практически важных замещенных фуранов с выходами 25-85%. Установлено, что промежуточными интермедиатами в

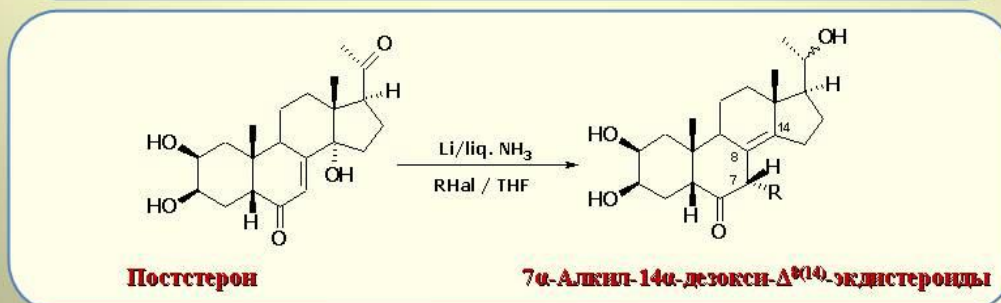
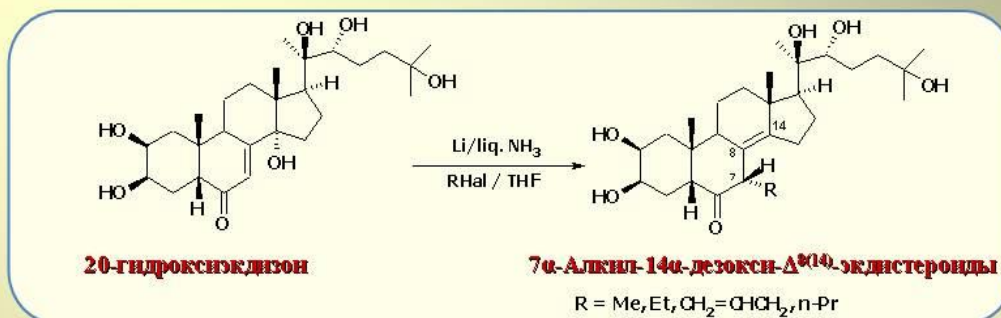
реакции образования фуранов являются 1,4-дикетоны, которые в условиях реакции Пааля-Кнорра трансформируются в соответствующие фураны. Показано, что в зависимости от структуры исходного сложного эфира изменяется хемоселективность реакции. Проведено квантовохимическое исследование механизма реакции Пааля-Кнорра с участием алюминийорганического соединения (EtAlCl_2) на примере 2,3-дипропил-1,4-дициклобутил-1,4-диона. Простота и технологичность разработанного метода, возможность синтеза замещенных фуранов заданной структуры, исходя из доступных исходных ацетиленов и эфиров карбоновых кислот, алкилгалогеналанов и катализатора Cr_2TiCl_2 , создают реальные предпосылки для широкого применения этого оригинального метода в лабораторной практике и промышленности. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; исп. - к.х.н. Л.О. Хафизова, асп. Н.М. Чобанов (Институт нефтехимии и катализа РАН).



22. Стереоселективное введение алкильной группы в заданное положение стероидного скелета относится к ключевым реакциям в синтезе биологически активных соединений стероидного типа. Особую значимость приобрели

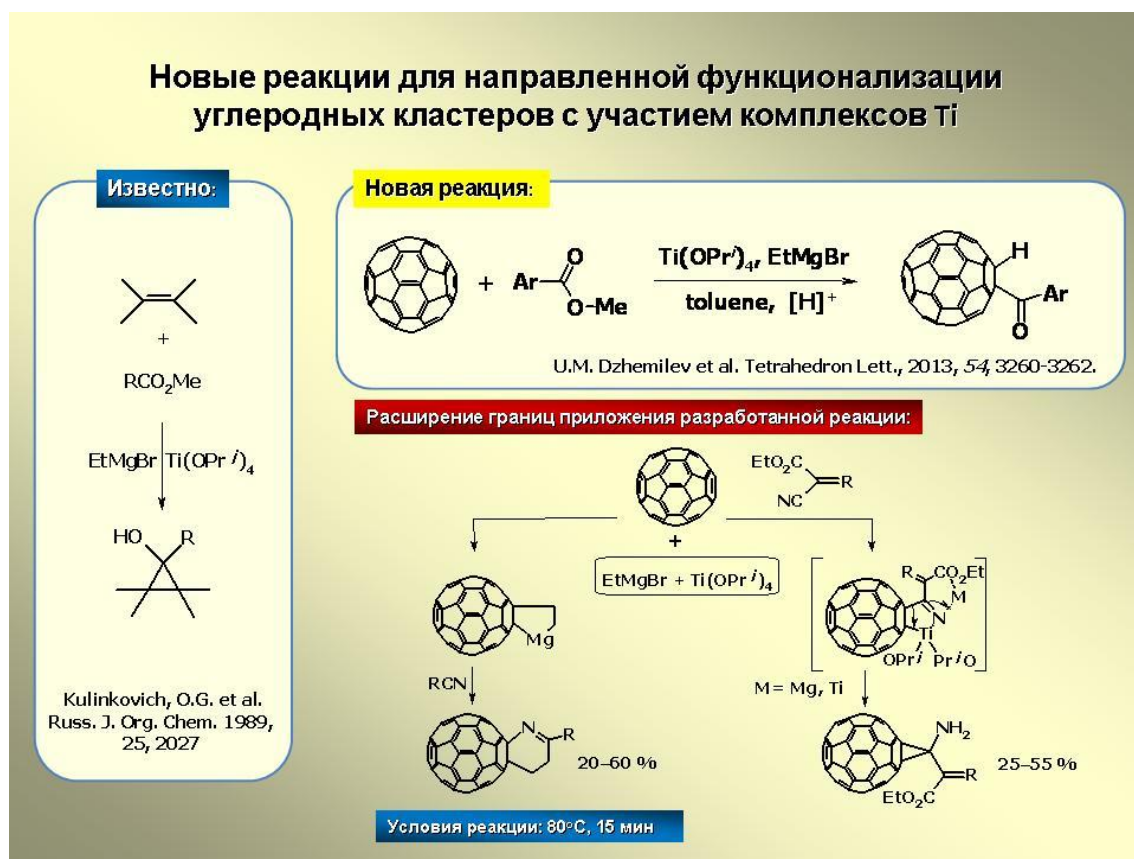
реакции 7α -алкилирования ввиду многофункциональной фармакологической активности 7α -алкилстероидов. Нами разработан эффективный метод регио- и стереонаправленного синтеза 7α -алкил- 14α -дезоксидекагидрохроман- $\Delta^{8(14)}$ -экистероидов, заключающийся во взаимодействии экистероидов с алкилйодидами, аллил- и пропаргилбромидами в растворе лития в жидком аммиаке. С помощью 1D и 2D-спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , а также РСА установлены местоположение и конфигурация введенной в молекулу экистероида алкильной группы. Показано, что С-алкилирование 20-гидроксиэкидизона протекает исключительно как 7α -алкилирование. Содержание продуктов О-алкилирования менее 10%. При наличии в молекуле экистероида дополнительной кетогруппы, находящейся в боковой цепи (например, постстерона), происходит её восстановление до вторичной гидроксильной группы. Руководитель работы - профессор В.Н. Одинокоев; исп. - к.х.н. И.В. Галяутдинов, асп. З.Р. Хайруллина (Институт нефтехимии и катализа РАН).

Новый регио- и стереонаправленный синтез 7α -алкилированных экистероидов в качестве потенциальных многофункциональных лекарственных средств

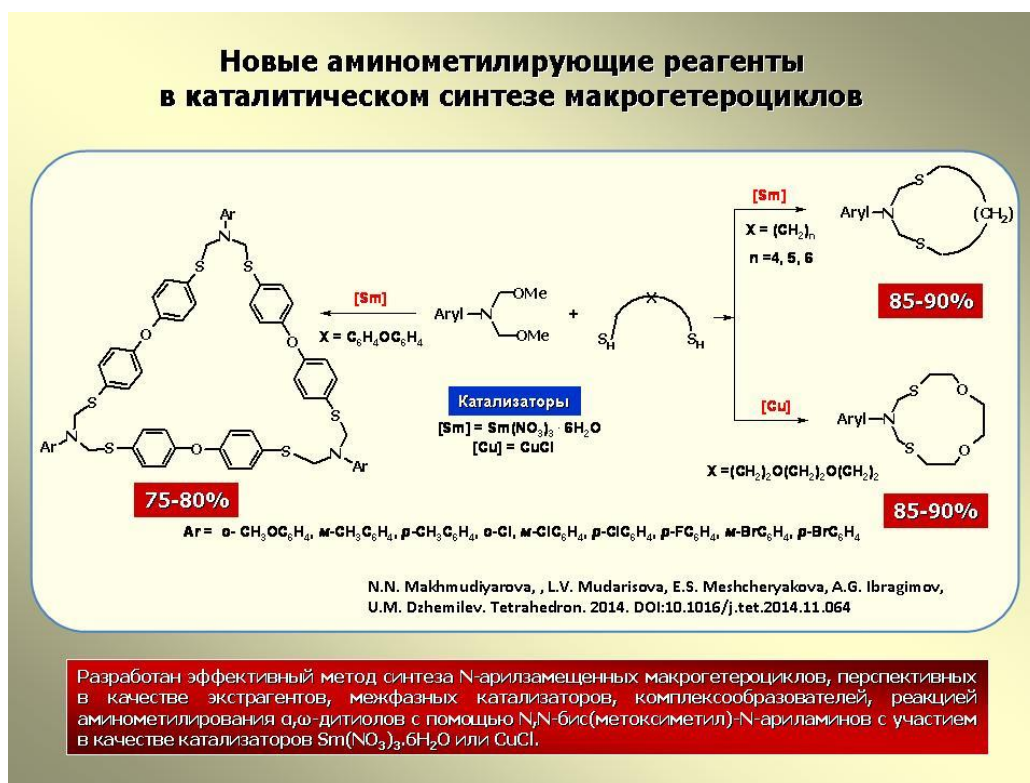


В химии стероидов важную значимость приобрели 7α -алкилпроизводные ввиду найденной недавно их высокой многофункциональной физиологической активности. Разработано регио- и стереонаправленное алкилирование экистероидов с высоким выходом (90%) 7α -алкил-(метил-, н-пропил-, аллил-)- 14α -дезоксидекагидрохроман- $\Delta^{8(14)}$ -экистероидов. В случае экистероида постстерона, содержащего в боковой цепи кетогруппу, последняя восстанавливается до вторичного спирта.

23. В развитие проводимых в лаборатории фундаментальных исследований по разработке эффективных методов введения в молекулы углеродных кластеров функциональных групп, базирующихся на выдвинутой нами ранее идее о возможности использования фуллеренов в качестве олефиновой компоненты в реакции Кулинковича впервые показано, что нитрилы вступают в реакцию с C_{60} -фуллереном в присутствии небольшого избытка $EtMgBr$ и катализатора $Ti(Oi-Pr)_4$ (5 мол.%) с селективным образованием ранее не описанных фуллеротетрагидропиридинов с выходами (15-40%). Замена нитрилов на алкилиденцианоацетаты в данной реакции позволяет направить указанную реакцию в сторону формирования ранее труднодоступных индивидуальных фуллероаминоциклопропанов, что создает перспективы для разработки на основе упомянутых выше производных фуллеренов промышленно важных материалов и веществ с полезными свойствами. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; исп. - асп. З.Р. Шакирова, к.х.н. А.Р. Туктаров (Институт нефтехимии и катализа РАН).



24. В развитие проводимых исследований по синтезу новых N,S-макрогетероциклов, перспективных в качестве биологически активных соединений, сорбентов благородных и редких металлов, разработан эффективный метод синтеза 3-арил-1,5,3-дитиазацикланов и 6-арил-1,11-диокса-4,8-дитиа-6-азациклотридеканов циклоаминометилированием α,ω -дитиолов (бутан-1,4-, пентан-1,5-, гексан-1,6-дитиолы, 3,6-диоксооктан-1,8-дитиол) с помощью N,N-бис(метоксиметил)-N-ариламинов с участием Sm- и Cu-содержащих катализаторов.



Установлено, что при взаимодействии N,N-бис(метоксиметил)-N-фениламина с эквимольным количеством бутан-1,4-дитиола в условиях ($\sim 20^\circ\text{C}$, EtOAc, 6ч) с использованием 5 мол % катализатора $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется 3-фенил-1,5,3-дитиазонан с выходом $\sim 90\%$. В разработанных условиях [5 мол % $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 20°C , 6ч] в реакцию циклоаминометилирования с бутан-1,4-дитиолом были вовлечены N,N-бис(метоксиметил)-N-арил(m-метилфенил-, m-метоксифенил-, n-хлорфенил-, m-бромфенил- и n-бромфенил)амины с получением соответствующих 3-арил-1,5,3-дитиазонанов с выходами 85 - 90%. С участием гетерогенного катализатора $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ осуществлен селективный синтез 3-арил-

1,5,3-дитиазеканов и 3-арил-1,5,3-дитиазациклоундеканов с выходами 75 - 80%. Катализируемое CuCl циклоаминометилирование α,ω -алкандитиолов и 3,6-диокса-1,8-октандитиола с помощью *N,N*-бис(метоксиметил)-*N*-ариламинов проходит по типу [1+1] циклоконденсации и позволяет осуществить одностадийный синтез перспективных *N*-арилзамещенных 1,5,3-дитиазамакрогетероциклов различной структуры с высокими выходами. Руководитель работы - профессор А.Г. Ибрагимов; исп. - к.х.н. Н.Н. Махмудиярова, Л.В. Мударисова (Институт нефтехимии и катализа РАН).

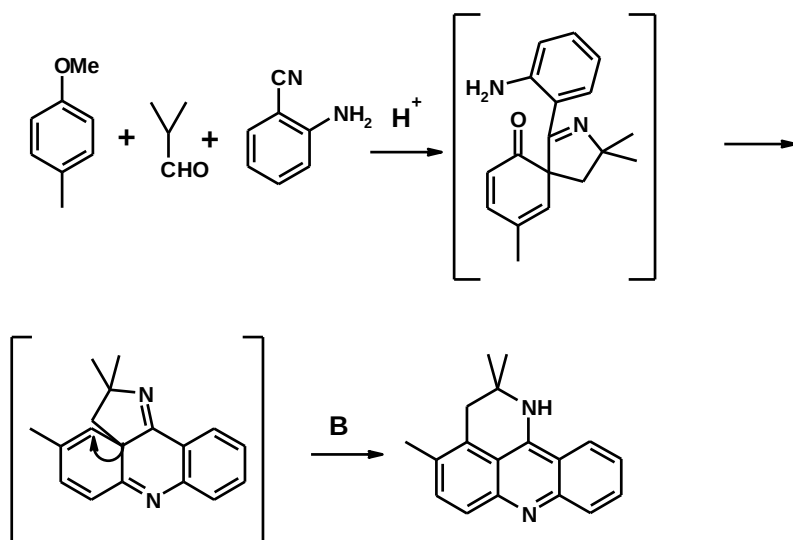
25. Разработаны новые, малостадийные методы синтеза алмазоподобных углеводородов – диамантана и триамантана. Сокращение числа стадий синтеза достигнуто благодаря использованию новых $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ и $\text{C}_{18}\text{H}_{24}$ – углеводородов – прекурсоров, представляющих легкодоступный димер норборнадиена *экзо-экзо*-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадецена-12 и его [4+2]-аддукта с бутадиеном.



Установлено, что эффективными катализаторами скелетной изомеризации указанных углеводородов в диамантан и триамантан являются

неорганические ионные жидкости $[\text{AlCl}_3]_n \cdot [\text{R}_3\text{N}]_m \cdot \text{HCl}$, которые позволяют провести процесс в мягких условиях (40-50°C, 8 ч) и с высоким выходом 82 и 80% соответственно. Доступность исходных мономеров, высокие выходы целевых каркасных соединений, простота осуществления реакций делают эти методы исключительно перспективными для синтеза уникальных мономеров для специальных полимерных материалов, прекурсоров для получения противовирусных лекарственных препаратов. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; отв. исп. - профессор Р.И. Хуснутдинов; исп. - к.х.н. Р.И. Аминов (Институт нефтехимии и катализа РАН).

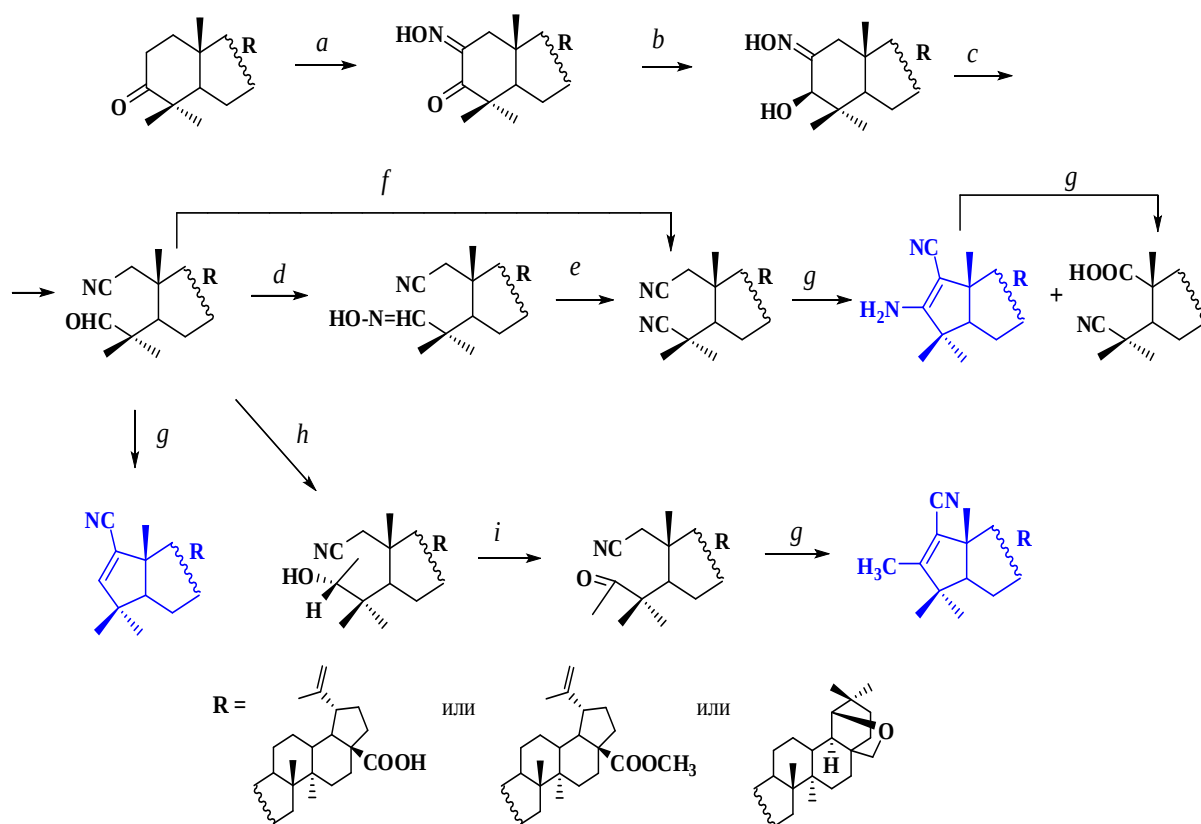
26. Показано, что стратегия «деароматизация арена – внутримолекулярное образование основания Шиффа – 1,2-сигматропный сдвиг» успешно осуществляется в «one pot» варианте, что приводит к получению пиридоакридина – родоначальника семейства противораковых препаратов (см. рис. ниже). В отличие от известных многостадийных способов синтеза, включающих образование и разложение взрывоопасных азидов или использование катализа переходными металлами, реакция протекает за 15 мин при использовании легкодоступных реагентов. Руководитель работы - д.х.н. проф. Шкляев Ю.В.; исп. – асп. В.В. Морозов (ФГБУН Институт технической химии УрО РАН).



Synlett, 2014, 2617-2623

27. В условиях основного катализа реализовано несколько вариантов внутримолекулярной региоселективной нитрил-анионной циклизации

полусинтетических А-секотритерпеноидов с образованием продуктов сужения цикла А – тритерпеноидов с фармакофорным β-алкен-нитрильным фрагментом в пятичленном цикле (см. рис. ниже). Лупановый алкен-нитрил и его β-алкилированный аналог проявляют ингибирующую активность *in vitro* в отношении ВИЧ-1 (EC₅₀ 23.37 и 39.92 мкг/мл соответственно) и перспективны для разработки на их основе новых противовирусных агентов. Руководитель работы - к.х.н. В.В. Гришко; исп. - к.х.н. И.А. Толмачева, к.х.н. Н.В. Галайко, А.В. Переславцева (ФГБУН Институт технической химии УрО РАН).

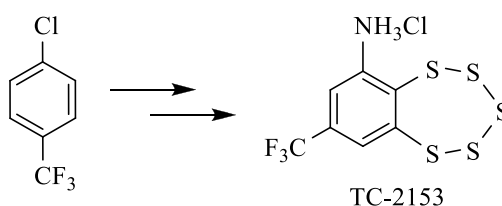
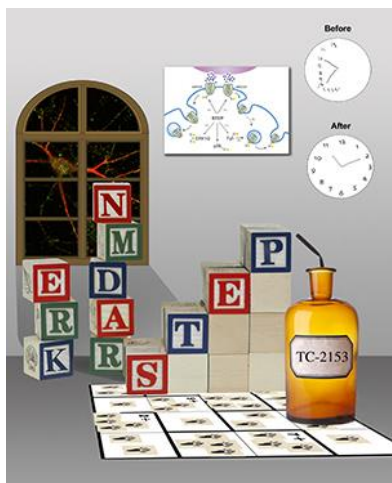


a. $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}$, $t\text{-BuOK}$, $t\text{-BuOH}$, rt; *b.* NaBH_4 , MeOH , rt; *c.* TsCl , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, reflux; *d.* $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, $\text{EtOH}\text{-}\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, reflux; *e.* Ac_2O , AcONa , reflux; *f.* $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, $\text{KF/Al}_2\text{O}_3$, DMFA , 100°C ; *g.* $t\text{-BuOK}$, $t\text{-BuOH}$, reflux; *h.* CH_3MgI , Et_2O ; *i.* CrO_3 , H_2SO_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

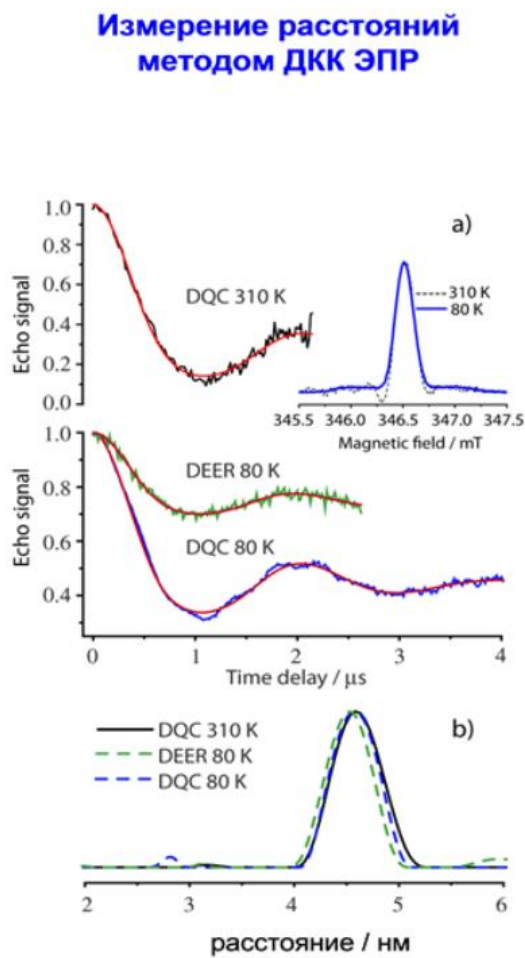
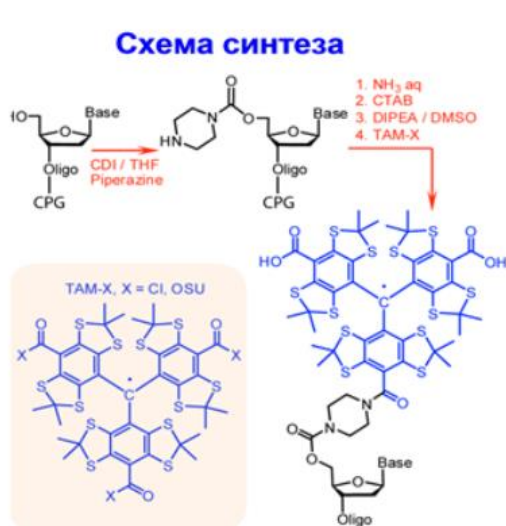
Eur. J. Med. Chem., 83 (2014) 601-608; *Chem. Nat. Compd.*, 49 (2014) 1059-1066.

28. Осуществлен синтез полисульфидного производного ТС-2153 (показан ниже), для которого выявлена разнообразная биологическая активность: высокая антидепрессантная (определены в ИЦИГ СО РАН), анальгетическая, противосудорожная. Соединение характеризуется низкой острой токсичностью и, в отличие от многих использующихся в настоящее время антидепрессантов, не вызывает повышения уровня тревожности. При

исследовании активности ТС-2153 в Йельском университете (США), была выявлена способность ТС-2153 ингибировать фермент STEP, являющийся одной из ключевых мишеней для перспективной терапии болезни Альцгеймера, что расширяет возможные области применения данного соединения. Руководитель работы – профессор Н.Ф. Салахутдинов, отв. исп. - д.х.н. К.П. Волчо (НИОХ им. Н.И. Ворожцова СО РАН).



29. Изучение наноструктуры сложных биомолекул в естественных условиях продолжает оставаться трудной задачей, что стимулирует развитие новых экспериментальных методов и подходов. Впервые проведено измерение расстояний на нанометровой шкале в нуклеиновой кислоте *при физиологической температуре* с помощью ЭПР. Были разработаны оптимальные по релаксационным свойствам спиновые метки на основе триарилметильных (ТАМ) радикалов, подходы к их сайт-направленному введению в ДНК и эффективной иммобилизации. В результате, впервые методом двухквантовой когерентности (DQC) продемонстрировано измерение больших расстояний ~4.6 нм с высокой точностью при 310 К (37 °С), открывающее новые перспективы структурных исследований биомолекул в нативных условиях. Руководители работы – профессор Е.Г. Багрянская (НИОХ СО РАН) и д.х.н. Д.В. Пышный (ИХБФМ СО РАН); отв. исп. - к.х.н. В.М. Тормышев (НИОХ им. Н.И. Ворожцова СО РАН) и д.ф.-м.н. М.В. Федин (МТЦ СО РАН).



J. Am. Chem. Soc., 136 (2014) 9874-9877.

30. С использованием внутримолекулярного 1,3-диполярного циклоприсоединения в 2*H*-имидазол-1-оксидах или 4*H*-имидазол-3-оксидах с пент-4-енильными группами с последующим раскрытием изооксазолидинового кольца и окислением синтезирована серия нитроксильных радикалов имидазолинового ряда с объемными спироциклическими фрагментами в положениях 2 и 5 имидазолинового кольца. Показано, что полимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии нитроксильных радикалов происходит в контролируемом режиме при умеренных конверсиях, образующиеся полимеры характеризуются низкой полидисперсностью и высокой долей «живых» цепей. Этот метод позволяет получить различные блок-сополимеры. Руководитель работы - профессор Е.Г. Багрянская (НИОХ им. Н.И. Ворожцова СО РАН).

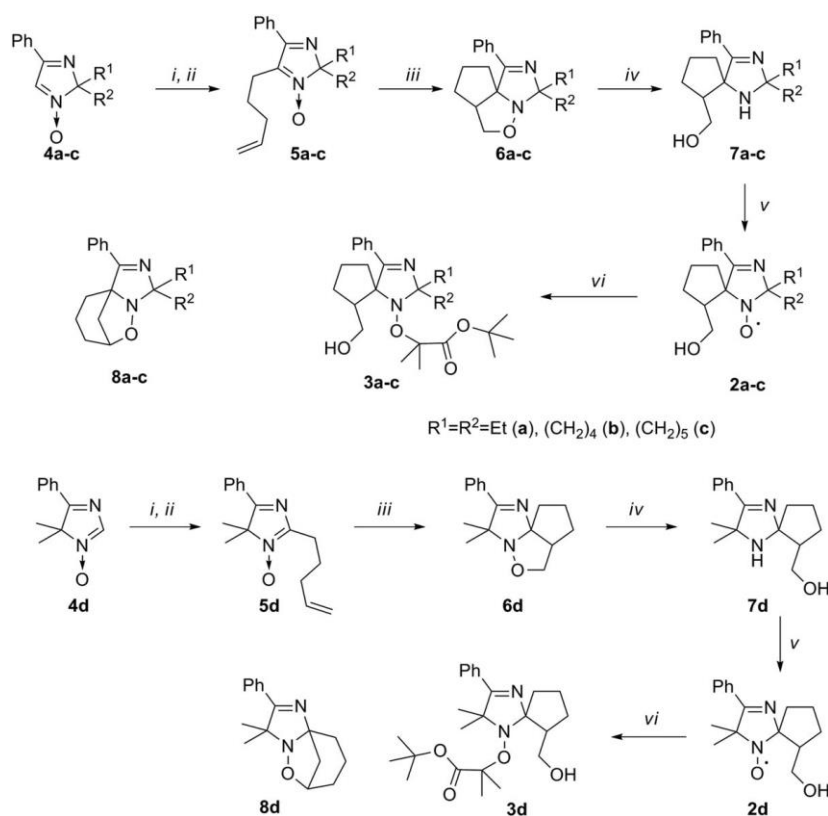
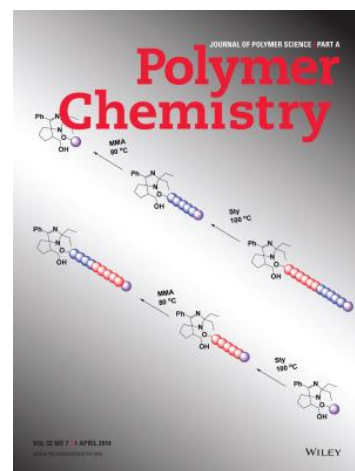


Схема. (i) $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{MgBr}$; (ii) PbO_2 ; (iii) 110°C ; (iv) Zn/AcOH (Method A) or $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4/\text{EtMgBr}$ (Method B); (v) MCPBA; (vi) $\text{BrCMe}_2\text{COOtBu}$, Cu , $\text{Cu}(\text{OTf})_2$

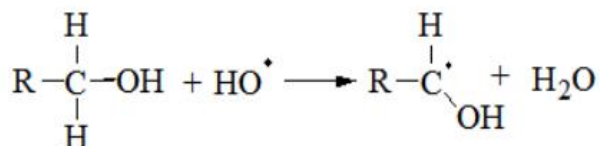


J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 52 (2014) 929–943.

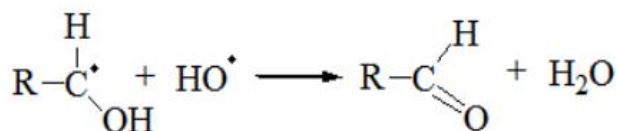
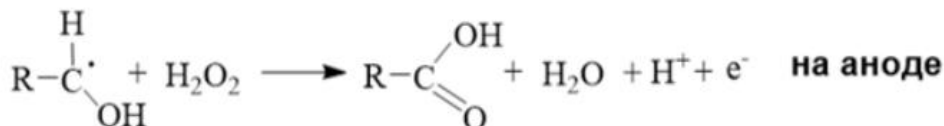
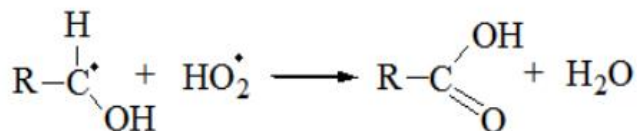
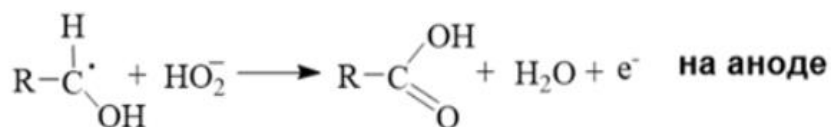
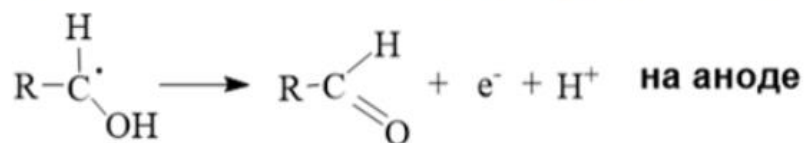
31. Разработан экологически чистый, эффективный способ получения практически важных в промышленности карбоновых кислот (масляной, капроновой, пеларгоновой, каприновой) путем непрямого электрокаталитического окисления соответствующих алифатических спиртов активными формами кислорода (АФК), *in situ* генерированными из O_2 , H_2O_2 и H_2O (см. рис. ниже). Найдены оптимальные условия и впервые показана возможность применения допированного бором алмазного электрода для электросинтеза карбоновых кислот. Изучена кинетика процесса и предложены возможные маршруты формирования конечных продуктов, где первоначальной стадией является образование АФК и далее последующее их взаимодействие с субстратом на поверхности анода или в объеме электролита. Преимущества разработанного способа по сравнению с традиционными заключаются в исключении из процесса дорогих, токсичных химических окислителей (соединений тяжелых металлов) и в увеличении эффективности непрямого электросинтеза карбоновых кислот. Руководитель

работы - д.х.н. В.Л. Корниенко; исп. - А.М. Кошелева, к.х.н. Г.В. Корниенко, к.х.н. Н.В. Чаенко (Институт химии и химической технологии СО РАН).

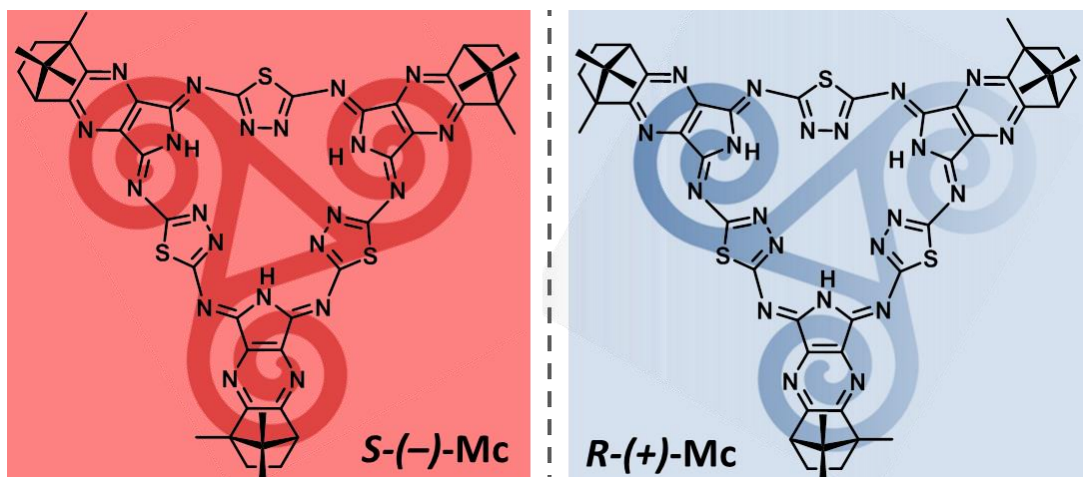
Отщепление водорода от спирта с образованием активного радикала:



Далее образовавшийся активный продукт претерпевает ряд превращений:

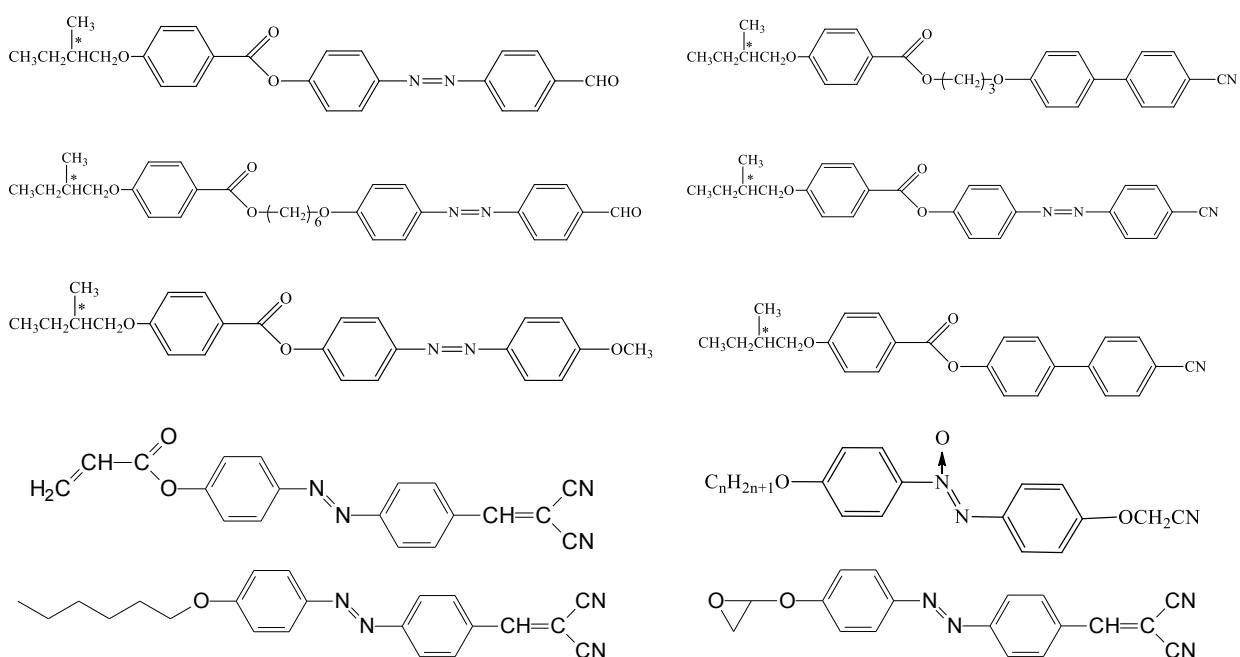


32. Конденсацией (1'S,4'R)-(-)- или (1'R,4'S)-(+)-борнан[2',3'-b]-2,3-дицианопиразинов с 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазолом впервые получены макрогетероциклические соединения, обладающие оптической активностью. Полученные соединения представляют интерес в качестве добавок к жидкокристаллическим системам электрооптических устройств отображения информации. Руководители работы - д.х.н. М.К. Исляйкин и член-корр. РАН О.И. Койфман; исп. - асп. М.С. Филатов (Ивановский государственный химико-технологический университет).



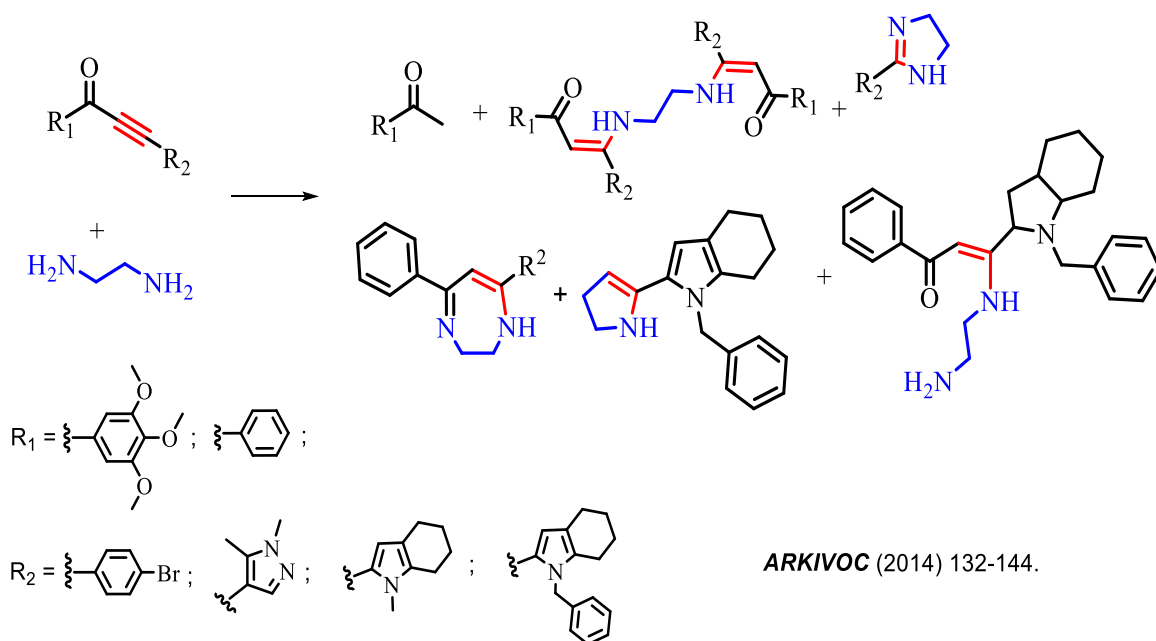
J. Porphyrins Phthalocyanines, (2014). DOI: 10.1142/S1088424614500771

33. Синтезированы новые мезогенные соединения – производные бифенила, азо- и азоксибензола с различными полярными и активными терминальными заместителями, которые могут быть использованы как хиральные допанты ахиральных жидких кристаллов, модификаторы композиций на основе поливинилхлорида, компоненты гибридных неподвижных фаз для разделения энантиомеров методом газовой хроматографии, а также как модификаторы жидкокристаллических композиционных материалов. Руководители работы – член-корр. РАН О. И. Койфман и профессор В. А. Бурмистров; отв. исп. - д.х.н. С.А. Кувшинова (Ивановский государственный химико-технологический университет).



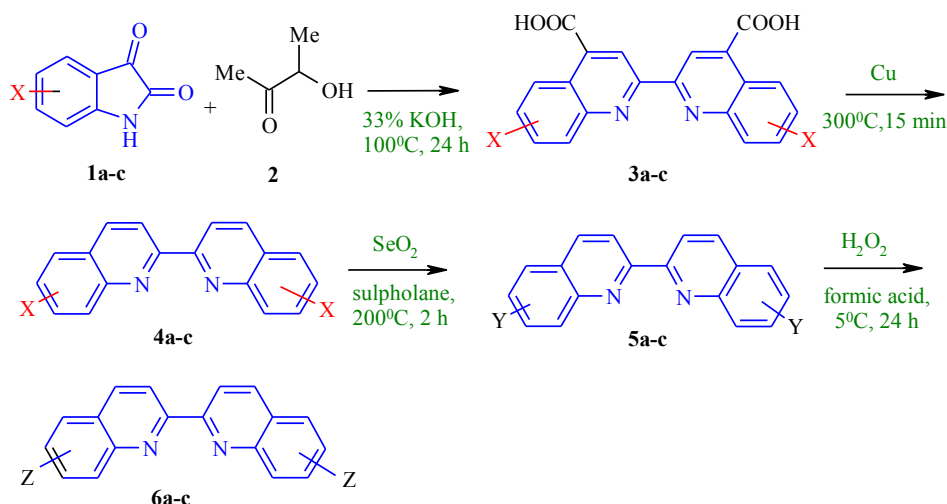
ЖОРХ, 50 (2014) 615-620; Патент РФ № 2502728, опубл. 27.12.2013, БИ № 36.

34. Открыт новый метод мягкого расщепления тройной связи в α -кетоацетиленов под действием этилендиамина, приводящий к соответствующим 2-замещенным имидазолинам и метиларилкетонам (см. рис. ниже). Найдено, что состав продуктов и скорость взаимодействия α -кетоацетиленов с этилендиаминот зависят от природы заместителей при алкиновом фрагменте. Присутствие электронодонорного индольного заместителя приводит, в дополнение к 2-имидазолинам и метиларилкетонам, к образованию основания Шиффа и продукта его рециклизации - 1-бензил-2-(4,5-дигидро-1H-пиррол-2-ил)-4,5,6,7-тетрагидро-1H-индола. Руководитель работы - профессор С.Ф. Василевский; отв. исп. - М.П. Давыдова (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН), совместно с Иркутским институтом химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (к.х.н. Д.Н. Томилин).



35. Синтезированы новые бифункциональные бихинолиновые мономеры, 2,2'-бихинолин-6,6'-, 7,7'- и 8,8'-дикарбоновые кислоты, окислением соответствующих диметилпроизводных 2,2-бихинолина (см. схему ниже). В качестве исходных соединений для синтеза 6,6'-, 7,7'- и 8,8'-диметил-2,2'-бихинолин-4,4'-дикарбоновых кислот **3a-c** по реакции Пфитцингера с 3-гидроксипутан-2-оном **2** использованы 5-, 6- или 7-метилизатины **1a-c**. Реакция взаимодействия 5-, 6- или 7-метилизатинов с 3-гидроксипутан-2-

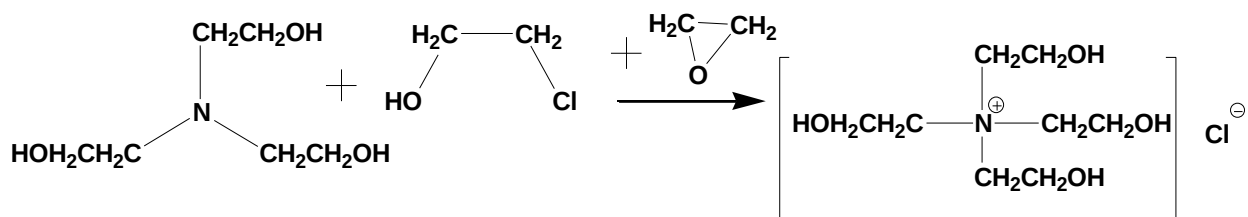
оном проходила в сильнощелочной среде в течение 24 ч. Далее дикарбоновые кислоты **3a-c** декарбоксилировали при 300 °С в присутствии металлической меди. Образовавшиеся 6,6'-, 7,7'- и 8,8'-диметил-2,2'-бихинолины **4a-c** были очищены сублимацией в вакууме при 250 °С. Окисление метильных групп соединений **4a-c** в карбоксильные проводили в две стадии. На первой стадии они окислялись диоксидом селена до альдегидных групп, при этом были получены соответствующие диальдегиды **5a-c**. На второй стадии альдегидные группы соединений **5a-c** были окислены перекисью водорода, в результате чего были синтезированы бихинолиндикарбоновые кислоты **6a-c**. Проведённое исследование не только дало методы синтеза бифункциональных производных 2,2'-бихинолина, но и привело к получению серии 2,2'-бихинолин-4,4'-дикарбоновых кислот – перспективных мономеров для создания металл-полимерных комплексов, используемых в покрытиях электродов для электрохимической импедансной спектроскопии, а также при получении первапорационных и газоразделительных мембран. Руководитель работы - д.х.н. М.Я. Гойхман; отв. исп. - д.х.н. А.В. Якиманский, к.х.н. И.В. Подешво, Н.Л. Лорецян, Н.С. Гулий (Институт высокомолекулярных соединений РАН).



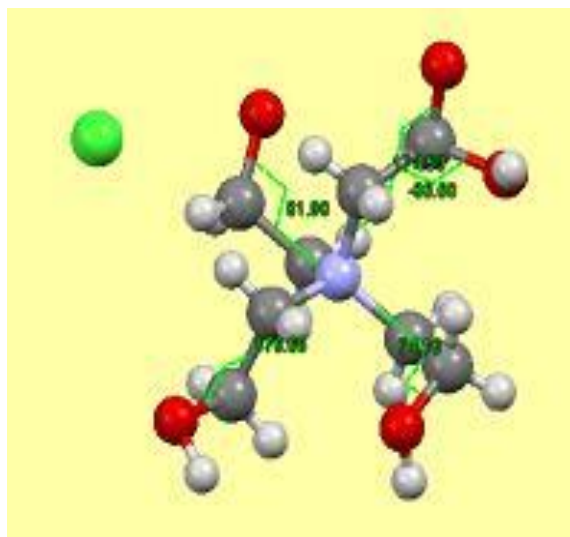
3,4: X = 6-Me, 6'-Me (**a**), X = 7-Me, 7'-Me (**b**), X = 8-Me, 8'-Me (**c**); **5:** Y = 6-CHO, 6'-CHO (**a**), Y = 7-CHO, 7'-CHO (**b**), Y = 8-CHO, 8'-CHO (**c**); **6:** Z = 6-COOH, 6'-COOH (**a**), Z = 7-COOH, 7'-COOH (**b**), Z = 8-COOH, 8'-COOH (**c**)

36. Разработан оригинальный одностадийный метод синтеза солей тетраакис(2-гидроксиэтил)аммония $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4]^+ \text{X}^-$ – ключевого

предшественника для получения нового класса соединений гипервалентного кремния (гиперсилатраны), базирующийся на реакции:



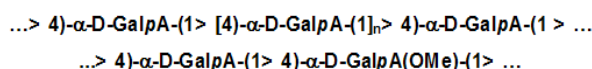
По разработанной методике синтезирован *тетракис*(2-гидроксиэтил)аммония хлорид, структура которого установлена методом рентгеновской дифракции. Руководитель работы – профессор Т.А. Кочина; отв. исп. – к.х.н. Г.С. Буслаев (Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН).



37. Установлены структурные элементы пектина древесной зелени сибирской пихты (*Abies sibirica*) и показано, что линейная область главной цепи представлена участками частично метилэтерифицированного 1,4- α -D-галактопиранозилуронана (см. рис. ниже), а разветвленная область - участками частично 2-O- и/или 3-O-ацетилированного рамногалактуронана-I. Боковые углеводные цепи рамногалактуронана-I образованы цепями высокоразветвленного 1,5- α -L-арабинана и арабиногалактана типов I и II. Особенностью изученного пектина является наличие остатков терминальной β -L-арабинофуранозы на невосстанавливающих концах боковых цепей 1,5- α -L-арабинана. Руководитель работы – Е.Н. Макарова; исп. - Е.Г. Шахматов (Институт химии Коми НЦ УрО РАН) совместно с Институтом органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (к.х.н. Ф.В. Тоукач) и Институтом физиологии Коми НЦ УрО РАН.

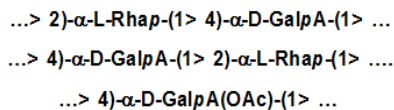
СТРОЕНИЕ АБИЕНАНА

Линейная область : галактуронан :

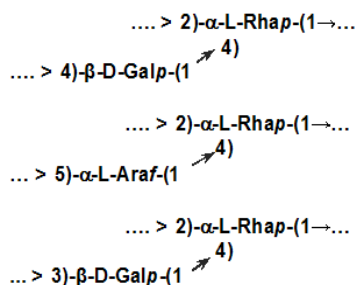


Разветвленная область: рамнозалактуронан I

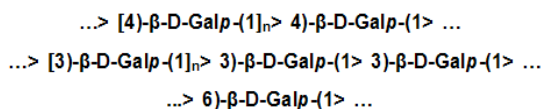
главная цепь:



точки разветвления:



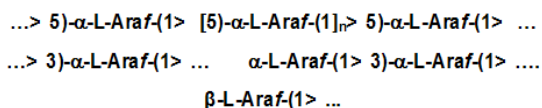
Боковые цепи: арабиногалактан типа I и II



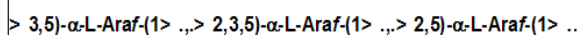
точки разветвления:



арабинан:

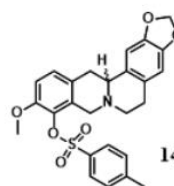
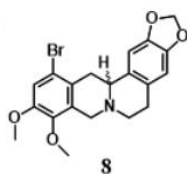


точки разветвления:

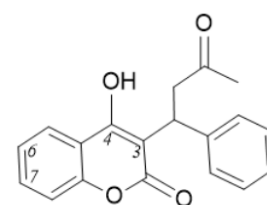
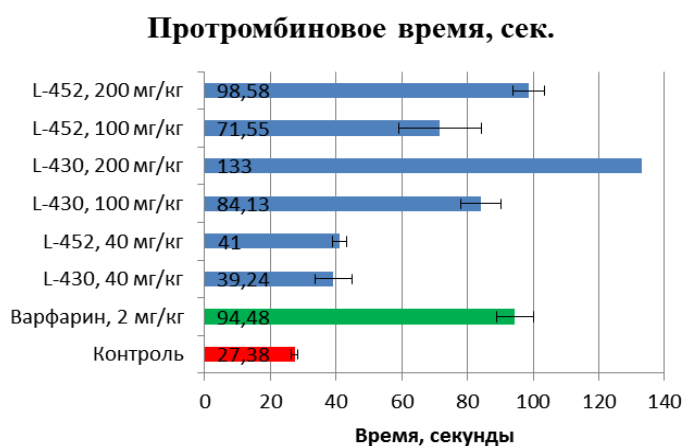


Carbohydr. Pol., 102 (2014) 521–528 и 113 (2014) 515-524.

38. Синтезированы производные берберина, проявляющие выраженную антихолестеринемическую активность. Их исследование проведено на SPF животных линии Agouti yellow (предоставлены из SPF вивария Института цитологии и генетики СО РАН) с генетически обусловленной склонностью к ожирению. Установлено, что соединения **8** и **14** (см. рис. ниже) после их 30 дневного введения в дозе 100 мг/кг внутрижелудочно SPF животным достоверно (по сравнению к интактным животным C57Bl/6J) снижали уровень холестерина в 1,6 раза, триглицеридов в 1,4 раза и не изменяли уровень ЛПНП, что создало перспективу дальнейших исследований для создания оригинального антихолестеринемического средства. Руководители работы - профессор Н.Ф. Салахутдинов и профессор Т.Г. Толстикова, исп. - к.х.н. И.В. Нечепуренко и к.б.н. М.В. Хвостов (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН).



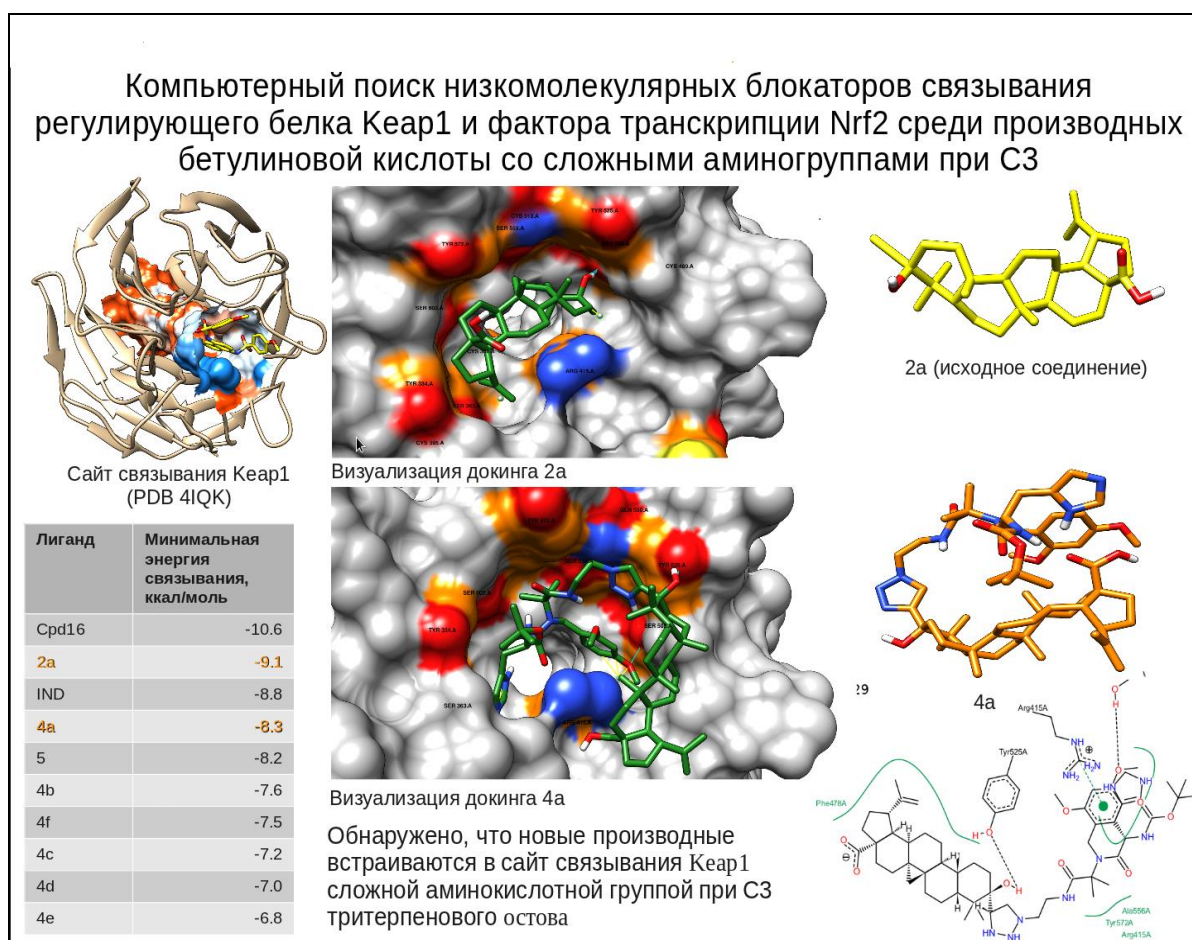
39. Синтезирована серия производных димерных кумаринов, в ряду которых найдены соединения с выраженной антикоагулянтной активностью (*in vivo*), сопоставимой с активностью коммерческого препарата Варфарин. Фармакологическим критерием оценки активности служило протромбиновое время через 24 часа после однократного внутривенного введения агентов крысам в дозах 10 - 200 мг/кг. Найдено, что минимально эффективной дозой является 40 мг/кг, этому критерию соответствовало два соединения (L-452 и L-430; см. рис. ниже), содержащие в структуре фрагменты 6-замещенного кумарина, ореозелона и 1,2,3-триазольный цикл в качестве линкера. В отличие от Варфарина, при использовании найденных агентов не наблюдалась гибель лабораторных животных при введении повышенных доз, что делает перспективными создание нового антикоагулянтного средства, с уменьшенными токсическими свойствами, характерными для Варфарина. Руководители работы – профессор Э.Э. Шульц и профессор Т.Г. Толстикова; исп. - к.х.н. А.В. Липеева и к.б.н. М.В. Хвостов (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН).



Варфарин

40. Синтезирована серия избирательно модифицированных производных бетулиновой кислоты (в т.ч. включающих аминокислотные фрагменты), проявляющих высокую противовоспалительную активность *in vivo*. Для установления её механизма проведен компьютерный поиск с использованием программных алгоритмов AutoDock Vina 1.1.2 и показано, что высокую противовоспалительную (именно, антипролиферативную) активность

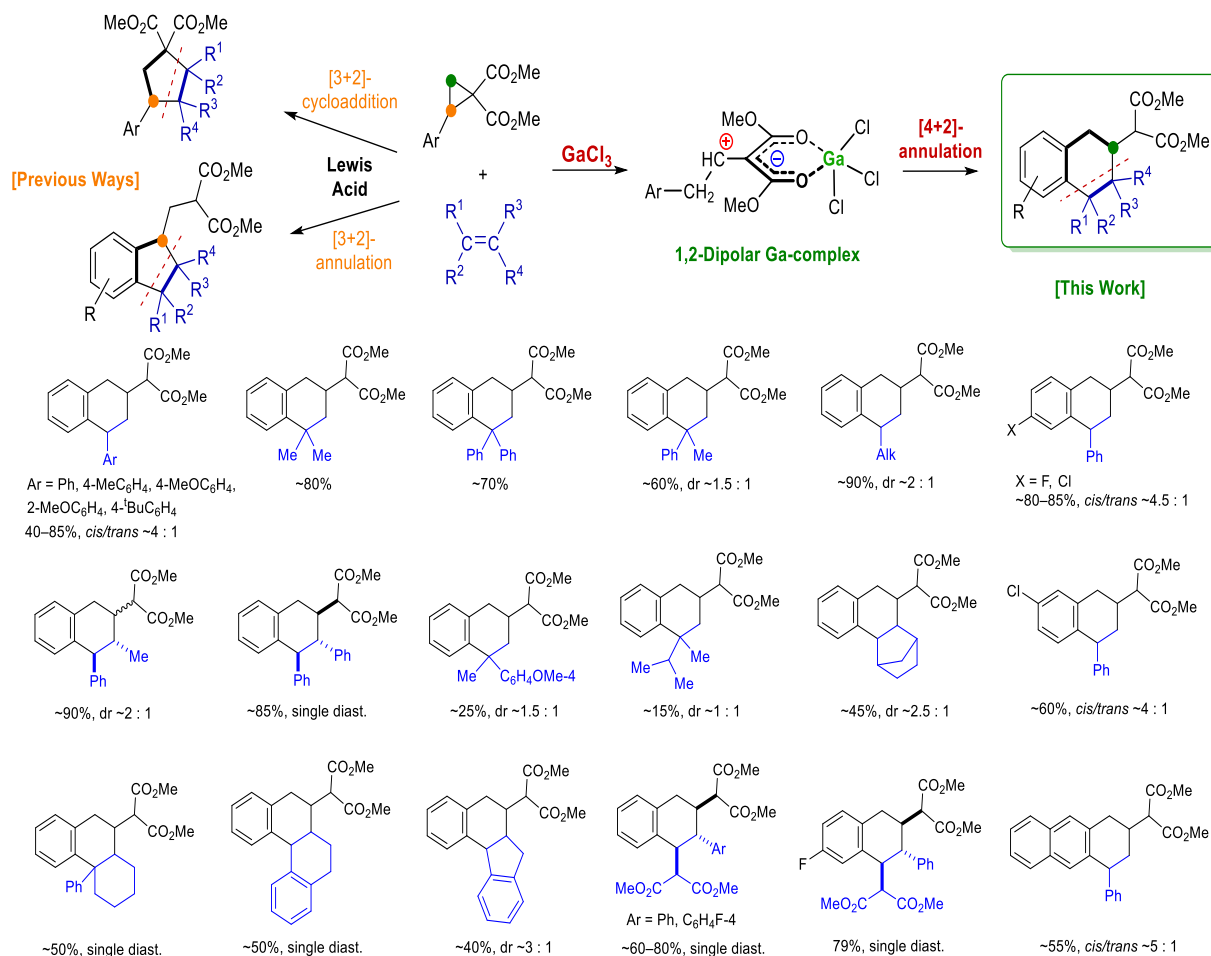
полученные соединения проявляют за счёт встраивания в сайт связывания в Kelch-домене белка Кеар 1 (медиатор противовоспалительной и антиоксидантной активности) (см. рис. и табл. ниже). Руководители работы - профессор С.Ф. Василевский (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН) и профессор Т.Г. Толстикова; отв. исп. - д.б.н. И.В. Сорокина, к.б.н. Д.С. Баев (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН).



Med.Chem.Comm., 2015, 6, P. 230-238

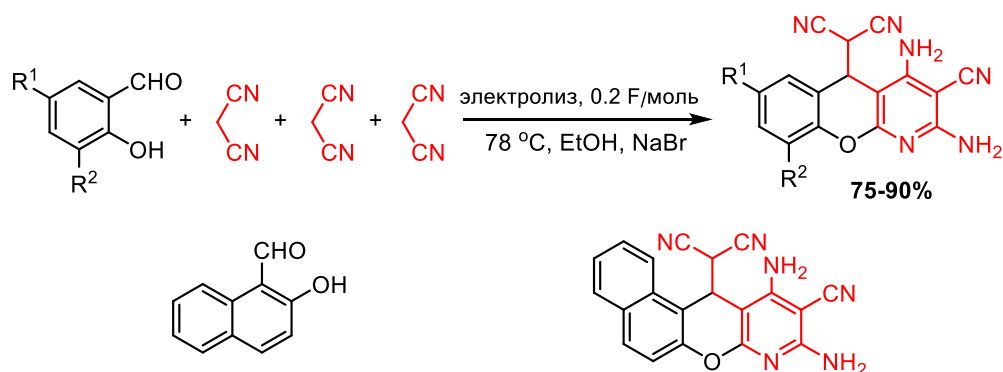
41. Открыт новый тип реакций донорно-акцепторных циклопропанов (ДАЦ) с алкенами под действием GaCl_3 , в которых ДАЦ выступают в качестве формальных 1,4-диполей. Обнаруженный тип реакций принципиально отличается от широко известных реакций ДАЦ с алкенами, в которых они выступают в качестве обычных 1,3-диполей. Данный процесс реализован для многих непредельных соединений и обеспечивает образование полизамещенных тетралинов с высокой эффективностью и

селективностью. Руководитель работы - профессор Ю.В. Томилов; отв. исп. - к.х.н. Р.А. Новиков; исп. – А.В. Тарасова (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



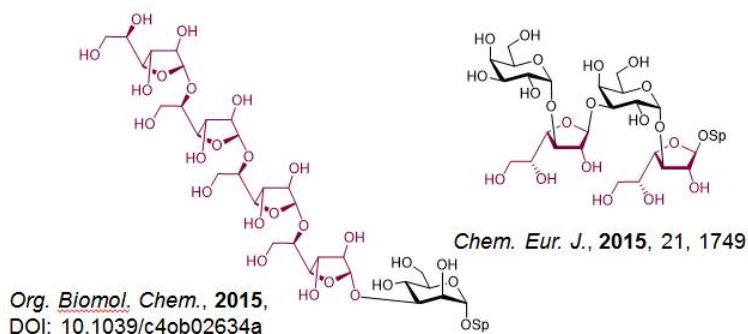
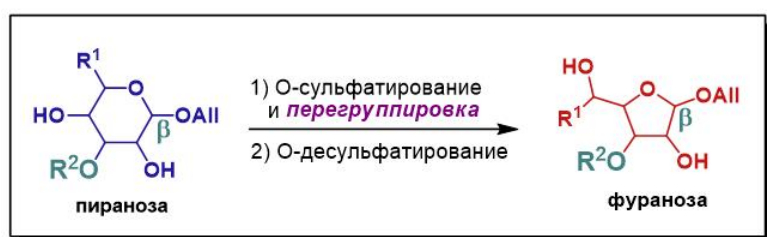
Angew. Chem. Int. Ed., 53 (2014) 3187-3191.

42. На основе комплексного изучения механизмов мультикомпонентных процессов создан эффективный “one-pot” и “on-water” электрокаталитический метод каскадной трансформации салициловых альдегидов и трех молекул малонитрила в замещенные три- и тетрациклические хромено[2,3-*b*]пиридиновые системы с выходами по веществу 75–90% и выходами по току 375-450%. Хромено[2,3-*b*]пиридины обладают ярко выраженной антигистаминной, антиастматической, антианафилактической и противоревматоидной активностью. Руководитель работы - академик М.П. Егоров, отв. исполнитель д.х.н. М.Н. Элинсон (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Tetrahedron, 70 (2014) 8559-8563.

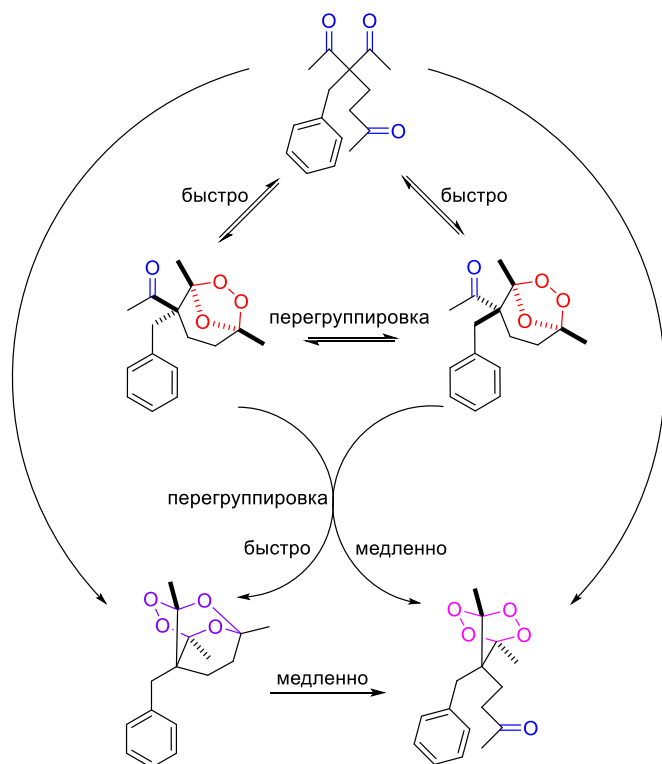
43. Недавно открытая перегруппировка пиранозидов в фуранозиды, не имеющая аналогии в органической химии и позволяющая упростить сложные схемы синтезов малодоступных биологически значимых олигосахаридов, успешно использована при получении гетеросахаридов, структурно родственных фрагментам галактоманнана плесневого гриба *A. fumigatus*, О-антигена бактерии *K. pneumoniae* и других опасных патогенов (см. рис. ниже).



Начата разработка подходов к созданию вакцин против соответствующих патогенов и диагностикумов для их детектирования. Руководитель работы - член-корр. РАН Н.Э. Нифантьев; отв. исп. - к.х.н. В.Б. Крылов; исп. - к.х.н. Н.Е. Устюжанина, асп. Д.А. Аргунов, асп. Д.В. Винницкий (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с Институтом им. Пастера (Париж, Франция), Университетами им. Людвига Максимилиана

(Мюнхен, Германия) и Чалмерса (Гетеборг, Швеция), Институтом вакцин и сывороток им. И.И. Мечникова РАМН (Москва).

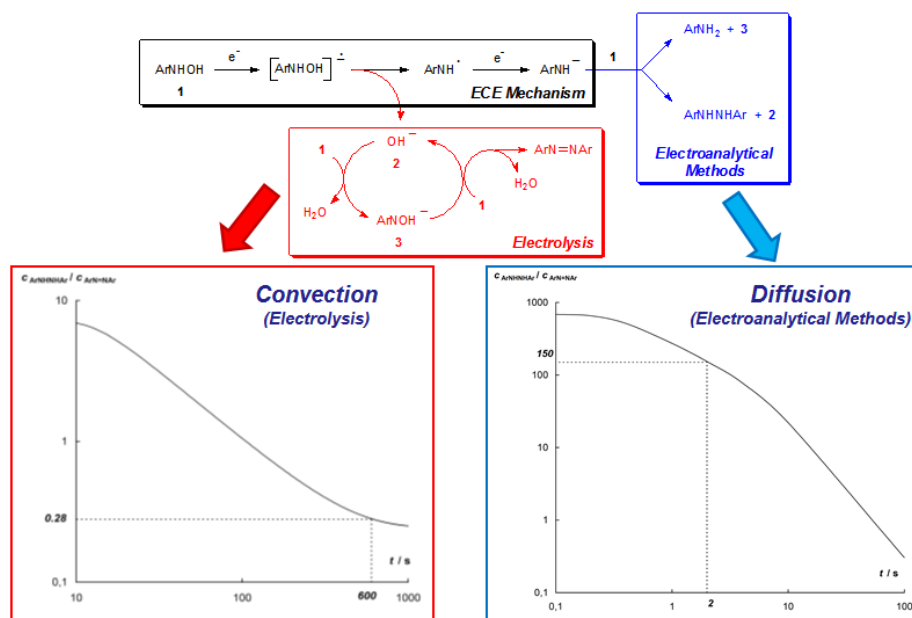
44. Предложен подход к циклическим пероксидам трех различных классов - трициклическим монопероксидам, мостиковым тетраоксанам и двум изомерным озонидам на основе катализируемой гетерополикислотами реакции β,δ -трикетонов с H_2O_2 . Это первый пример получения озонидного цикла при пероксидировании карбонильных соединений. Озониды способны перегруппировываться друг в друга, в трициклические монопероксиды и тетраоксаны. Биологические испытания, проведенные в Университете Нанта (Франция), показали, что ряд полученных соединений обладает выраженной противоопухолевой активностью, сравнимой с используемым в медицинской практике цисплатином. Руководитель работы - д.х.н. А.О. Терентьев; отв. исп. - к.х.н. И.А. Яременко (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Chem. Eur. J.,
20 (2014) 10160-10169

45. Методами численного моделирования и циклической вольтамперометрии показано, что фактором, определяющим селективность электровосстановления арилгидроксиламинов, является неизвестная ранее реакция отщепления гидроксид-анионов из анион-радикалов этих

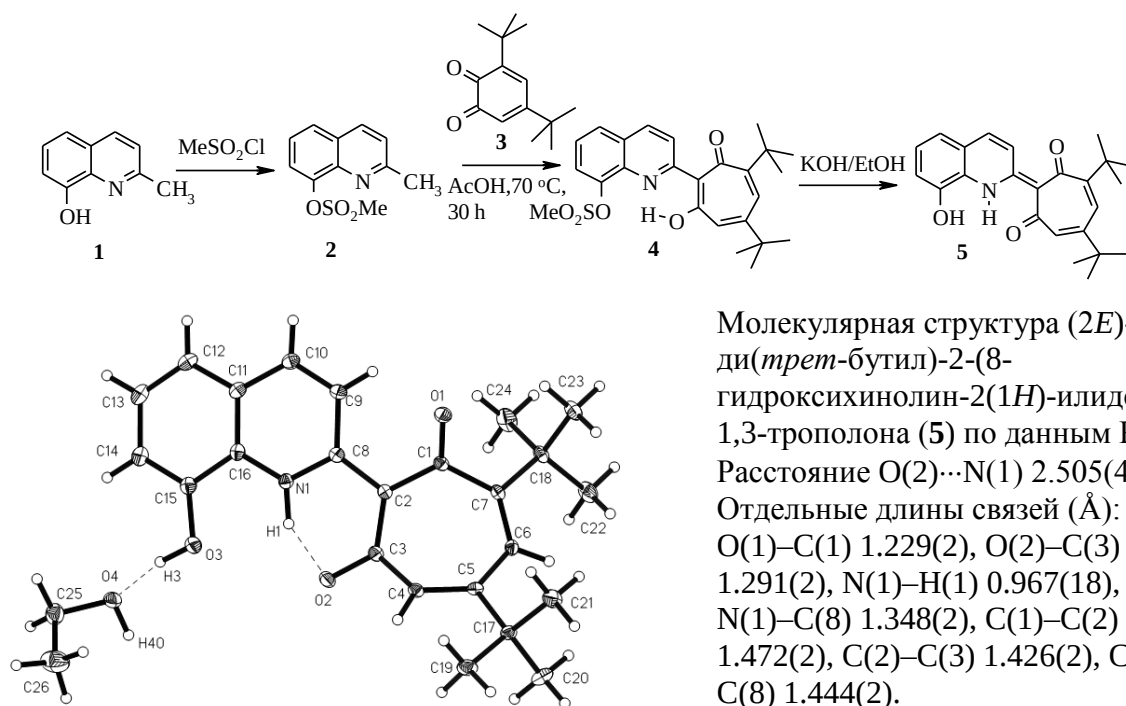
соединений, инициирующая конкурирующие процессы образования гидразо- и азопроизводных, соотношение выходов которых кардинально меняется при переходе от электроаналитических методов к электролизу при контролируемом потенциале. Результаты численного моделирования показали, что нарушение принципа масштабируемости, нехарактерное для других электрохимических процессов, в данном случае обусловлено чувствительностью циклической реакции к режиму массопереноса к поверхности электрода: диффузия в электроаналитических методах и принудительная конвекция в электролизе. Руководители работы д.х.н. А.С. Мендкович и д.х.н., профессор В.П. Гулять (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с ЯрГУ.



J. Electroanal. Chem., 728 (2014) 60-65.

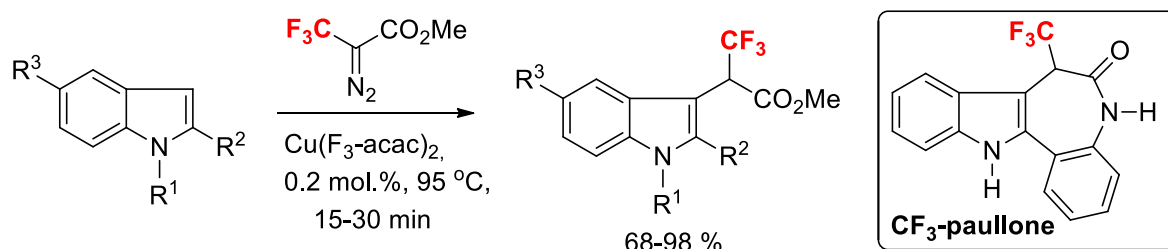
46. Получена новая структурно и конформационно нежесткая тридентатная лигандная система с 1,3-трополоновым фрагментом во втором положении 8-гидроксихинолинового кольца (см. схему и рис. Ниже). Показано, что в кристаллическом состоянии и в растворах предпочтительной для нее является NH-таутомерная форма с фенольным гидроксильным в экзоположении, стабилизация которой осуществляется за счет возникновения дополнительной ВВС между фенольным кислородом и шестичленным хелатным узлом, образованным пиридиновым и трополоновым фрагментами. Хотя прекурсор **4** лиганда **5** также существует в кристалле в NH-форме,

однако в растворах методами ЯМР ^1H , ^{13}C и квантовой химии высокого уровня установлено его преимущественное существование в ОН-таутомерной форме, что обусловлено специфическим влиянием растворителя, а также сульфонилкислотной группой на шестичленный хелатный узел, образованный трополоном и пиридиновым атомом азота хинолина. Руководители работы – академик В.И. Минкин и академик С.М. Алдошин; исп. - профессор И.Е. Михайлов, д.х.н. Г.А. Душенко и к.х.н. В.В. Ткачев (НИИ физической и органической химии Южного федерального университета и Южный научный центр РАН) совместно с Институтом проблем химической физики РАН.



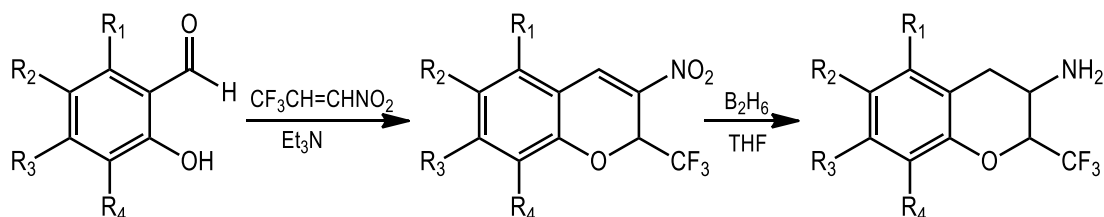
47. Разработан эффективный метод прямой функционализации производных индола, основанный на селективном CH -внедрении CF_3 -карбена, генерируемого из 3,3,3-трифтор-2-дiazoproпионата при катализе трифторацетилацетонатом меди. Уникальность метода заключается в одновременном введении двух функциональных групп (трифторметильной и метоксикарбонильной) в индольное звено при использовании дешевого катализатора, а также в возможности управлять направлением внедрения трифторметилсодержащего карбена. Например, при свободных 2-ом и 3-ем

положениях индола ($R^2 = H$, см. схему ниже) внедрение происходит исключительно по 3-му положению, а в случае, когда это положение заблокировано заместителем R^2 – карбен селективно внедряется по 2-му положению. Данный метод был успешно применен для CF_3 -модификации известного противоопухолевого препарата *Paullone* и легко может быть адаптирован для получения его функциональных производных в количествах достаточных для биологических испытаний. Руководитель работы – д.х.н. С.Н. Осипов; исп. - И.Е. Цыщук и Д.В. Воробьева (Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН).



Eur. J. Org. Chem. **2014**, 2480.

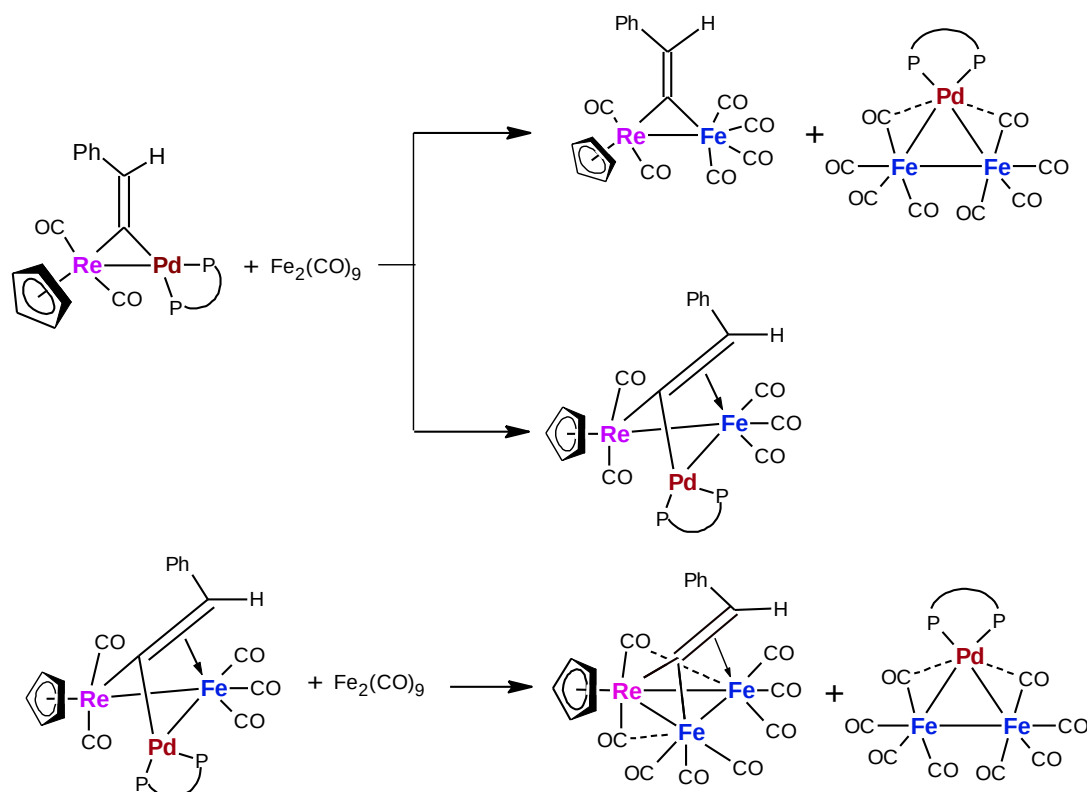
48. При взаимодействии производных салицилового альдегида и 3,3,3-трифтор-1-нитропропена получен ряд 3-нитро-2-трифторметил-2*H*-хроменов (см. схему ниже). На их основе разработан метод синтеза не известных ранее 3-амино-2-трифторметилхроманов – удобных предшественников для получения конденсированных гетероциклических систем. Обнаружена выраженная цитотоксическая активность ряда отобранных образцов 3-нитро-2-трифторметил-2*H*-хроменов на клеточных линиях опухолей человека. Руководитель работы – д.х.н. Н.Д. Чкаников; исп. - А.Ю. Волконский, Д.В. Гусев и А.Л. Сиган (Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН).



Изв. АН. Сер. хим. **2014**, 2551-2551.

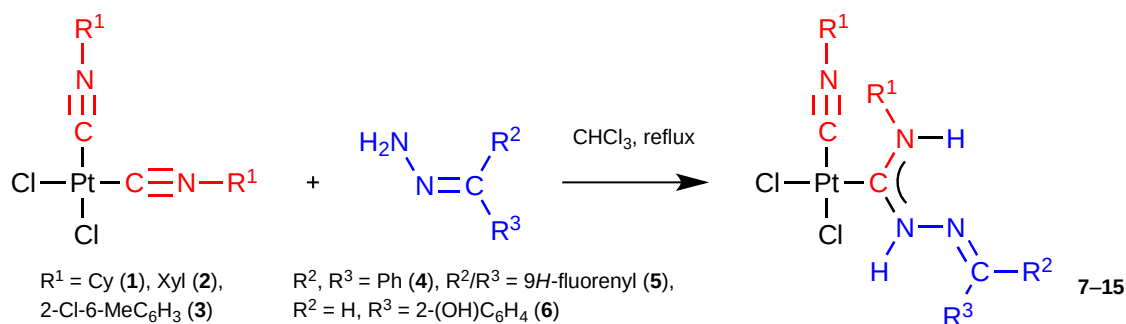
Достижения в области химии элементоорганических соединений

1. Х. Изучены реакции биядерных μ -винилиденовых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePd}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{P-P})$ ($\text{P-P} = \text{dppe}, \text{dppp}$) с дижелезононакарбонилем (см. схему). Показано, что обе реакции идут по двум параллельным направлениям. Первое направление – переметаллирование, протекающее с замещением фрагмента $[\text{Pd}(\text{P-P})]$ на железокарбонильные группы. В результате этого процесса образуются комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReFe}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{CO})_4$ и треугольные кластеры $(\text{P-P})\text{PdFe}_2(\text{CO})_8$. Основным направлением обеих реакций является образование трехъядерных кластеров $\text{CrReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$ ($\text{P-P} = \text{dppe}, \text{dppp}$), которые могут вступать в дальнейшие реакции с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, в результате реакций образуются продукты переметаллирования: μ_3 -винилиденовый кластер $\text{CrReFe}_2(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_8$ и треугольные кластеры $(\text{P-P})\text{PdFe}_2(\text{CO})_8$. Руководитель работы - д.х.н. А.И. Рубайло; исп. - к.х.н. В.В. Верпекин, к.ф.-м.н. А.А. Кондрасенко, к.х.н. О.С. Чудин, к.ф.-м.н. А.Д. Васильев, д.х.н. Г.В. Бурмакина, к.х.н. Н.И. Павленко (Институт химии и химической технологии СО РАН).



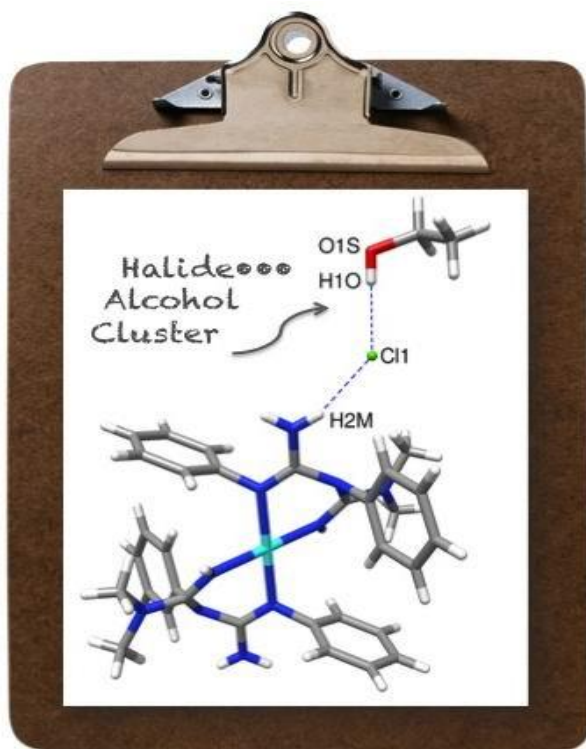
J. Organomet. Chem., 770 (2014) 42–50.

2. В рамках исследовательской работы Международной научной группы, созданной при поддержке Российского научного фонда (грант 14-43-00017), проведены синтез и изучение каталитической активности ациклических диаминокарбеновых комплексов. Установлено, что аминокарбены *cis*-[PtCl₂{C(N(H)N=CR²R³)=N(H)R¹}(CNR¹)] (7–15) (см. рис. ниже) образуются в результате реакции нуклеофильного присоединения гидразонов H₂N–N=CR²R³ [R², R³ = Ph **4**; R²/R³ = 9*H*-fluorenyl **5**; R² = H, R³ = 2-(OH)C₆H₄ **6**] к изоцианидным комплексам *cis*-[PtCl₂(CNR¹)₂] [R¹ = Cy **1**, Xyl **2**, 2-Cl,6-MeC₆H₃ **3**]. Показано, что полученные аминокарбеновые комплексы являются эффективными катализаторами процессов гидросилилирования терминальных алкинов. Целевые продукты реакции получают с высокими выходами (83–99%) при загрузках катализаторов 10⁻³ мол%; при этом величины TON (4.0×10⁴) и TOF (1.7×10³) достигаются за 24 ч проведения реакции. Это первый пример того, как ациклические карбеновые комплексы катализируют гидросилилирование. Руководитель работы – член-корр. В.Ю. Кукушкин (Санкт-Петербургский государственный университет).



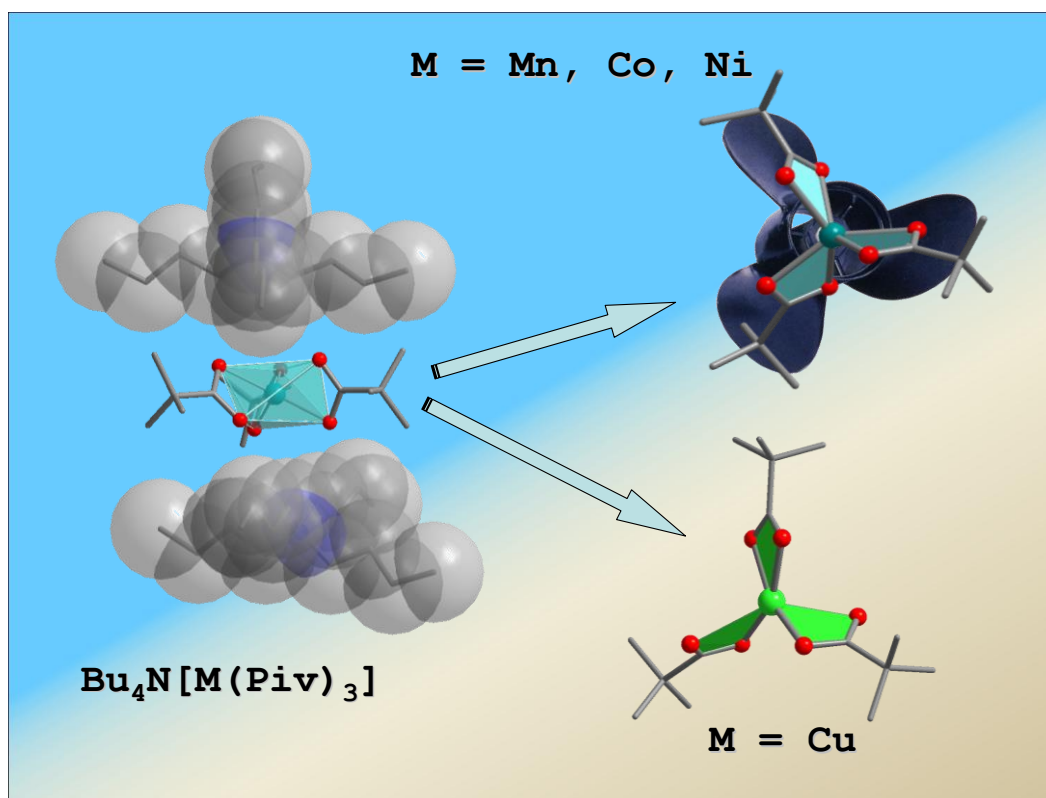
J. Catal., 309 (2014) 79-86.

3. Обнаружена система на основе катионных соединений платины(II), которая сокристаллизуется с молекулами спирта. Водородные связи между молекулами ROH и галогенидными противоионами в образующихся ассоциатах становится возможным изучать с помощью метода РСА в комбинации с теоретическими расчётами. Руководитель работы – член-корр. В.Ю. Кукушкин (Санкт-Петербургский государственный университет).



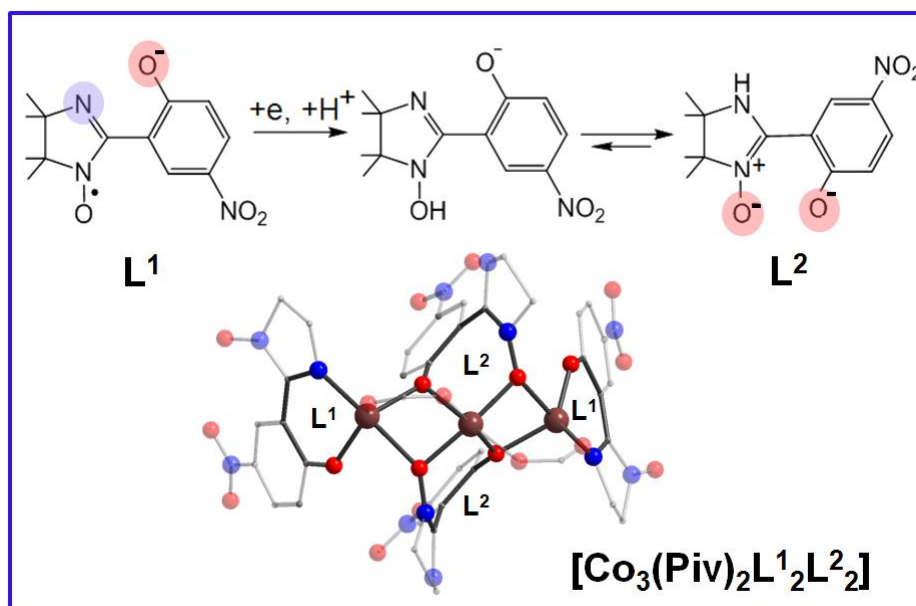
J. Phys. Chem., A, 118 (2014) 9529–9539

4. Впервые удалось выделить серию внутрикомплексных *моноядерных* пивалатов 3d-металлов $\text{NBu}_4[\text{MPiv}_3]$, где $\text{M} = \text{Mn(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$ или Cu(II) , в которых карбоксилаты выполняют *исключительно* хелатную функцию, приводящую к образованию 4-членных циклов. Следует отметить особенность строения координационных узлов $[\text{MPiv}_3]$, заключающуюся в тригонально-призматическом окружении металла. Рентгеноструктурное исследование $\text{NBu}_4[\text{CoPiv}_3]$ и $\text{NBu}_4[\text{CuPiv}_3]$ зарегистрировало высокую разупорядоченность атомов О координированных карбоксилатных групп при комнатной температуре, подавляемую охлаждением до 85 К. Особое значение полученного результата связано с тем, что малый размер карбоксилат-аниона служит причиной его склонности к реализации мостиковой функции при взаимодействии с ионами металлов и, как следствие, образованию *многоядерных* соединений. Многоядерные карбоксилаты, такие, например, как двухъядерные комплексы меди, имеющие строение “китайского” фонарика, вошли в учебники. Руководители работы – член-корр. РАН В.И. Овчаренко и академик Р.З. Сагдеев; исп. - д.х.н. Е.Ю. Фурсова и д.х.н. Г.В. Романенко (Институт “Международный томографический центр” СО РАН).



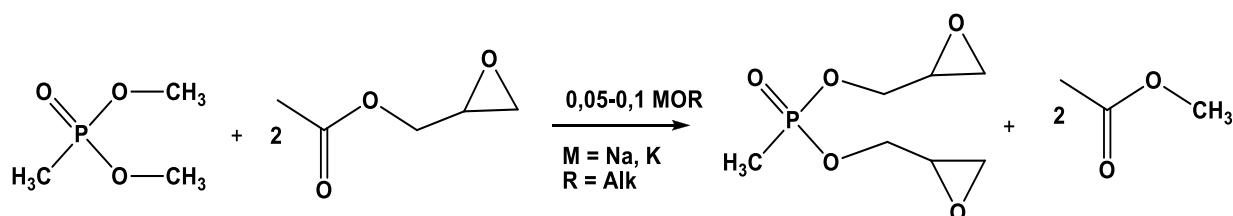
Polyhedron, 2014, **31**, 27.

5. Найдено, что при взаимодействии пивалата Co(II) со спин-меченым основанием Шиффа (HL^1) в органических средах образуется трехъядерный комплекс $[\text{Co}_3(\text{Piv})_2\text{L}^1_2\text{L}^2_2] \cdot \text{Solv}$ ($\text{Solv} - \text{Me}_2\text{CO}$ или/и C_7H_{16} , CH_3CN), содержащий одновременно как нитроксильный радикал L^1 , так и продукт его одноэлектронного восстановления - нитрон L^2 . Образование $[\text{Co}_3(\text{Piv})_2\text{L}^1_2\text{L}^2_2]$ есть следствие необычного эффекта, названного нами “ox-red индуцируемое изменение способа координации лиганда”. Суть его заключается в том, что восстановление L^1 до L^2 приводит к изменению набора донорных атомов и даже к изменению размера образующегося металлоцикла. Данный эффект зарегистрирован и для мооядерных $[\text{CrL}^1_2\text{L}^2]$ и $[\text{FeL}^1_2\text{L}^2] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$. Он может оказаться полезным при расшифровке функций металлопротеинов, способных изменять характер своего функционирования. Руководители работы – член-корр. РАН В.И. Овчаренко и академик Р.З. Сагдеев; исп. - студ. А.В. Полушкин, к.х.н. О. В. Кузнецова, д.х.н. Е.Ю. Фурсова, д.х.н. Г.В. Романенко (Институт “Международный томографический центр” СО РАН).



Inorg. Chem., 2014, 53 (19), 10033.

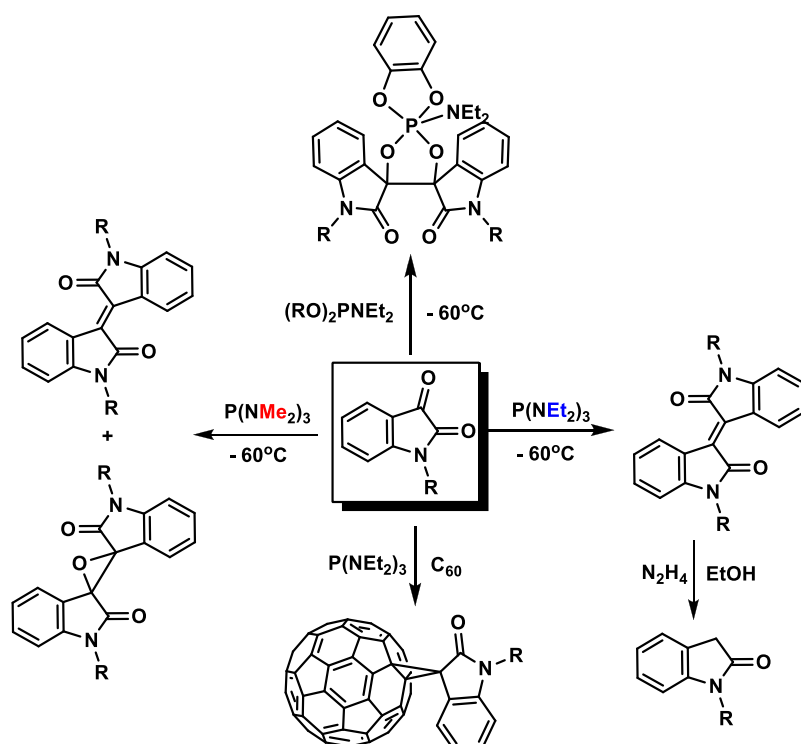
6. Разработан новый технологичный метод синтеза диглицидилового эфира метилфосфоновой кислоты - высокоэффективной лекарственной субстанции (противоопухолевой препарат «Глицифон») (см. схему ниже). Метод синтеза заключается в переэтерификации O,O-диметилметилфосфоната под действием глицидилацетата в присутствии каталитических количеств алкоксидов щелочных металлов и отличается одностадийностью, малоотходностью и экологической безопасностью, что открывает возможность малотоннажного производства лекарственной субстанции «Глицифон». Руководитель работы: академик О.Г. Синяшин, исп.- д.х.н. В.А. Милюков, к.х.н. А.А. Загидуллин. (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН).



Заявка на патент РФ № 2013151889, решение о выдаче патента от 06.10.2014.

7. Найден хемоселективный способ генерирования кетокарбенов *in situ* из циклических дикарбонильных соединений под действием триамидов фосфористой кислоты, лежащий в основе синтеза биологически активных производных изоиндиго и метанофуллеренов с широкой вариацией

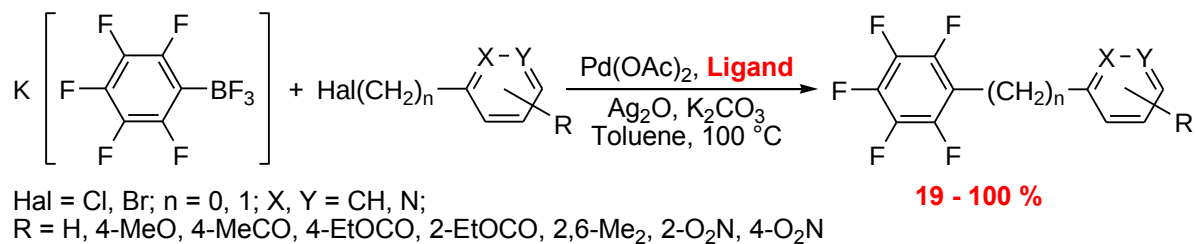
заместителей у атома азота (см. схему ниже). Руководитель работы - академик О.Г. Синяшин; исп. - член.-корр. РАН В.Ф. Миронов, к.х.н. А.В. Богданов, к.х.н. Л.И. Мусин, к.х.н. Д.Б. Криволапов, к.х.н. Р.З. Мусин, профессор И.А. Литвинов, д.х.н. И.П. Романова, к.х.н. Г.Р. Шайхутдинова, к.х.н. Г.Г. Юсупова, к.х.н. Т.Н. Паширова, профессор Л.Я. Захарова, к.х.н. А.Б. Добрынин., д.х.н. Ш.К. Латыпов, д.х.н. Д.Г. Яхваров (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН).



Tetrahedron Lett., 55
(2014) 6615-6618;

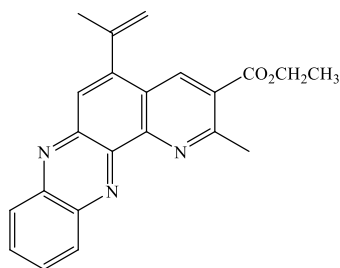
Beilstein J. Org. Chem.
10 (2014) 1121-1128.

8. На примере реакции пентафторфенилтрифторбората калия ($K[C_6F_5BF_3]$), имитирующего поведение борорганических соединений с сильными электроноакцепторными органическими группами в катализируемых палладием реакциях кросс-сочетания с арил- и бензилгалогенидами (см. схему ниже), изучены основные факторы, определяющие протекание реакции. Показано влияние природы стабилизирующего фосфинового лиганда на активность палладиевых катализаторов и установлено, какие свойства вовлекаемых в реакцию органических электрофилов определяют направление и селективность реакций кросс-сочетания. Руководитель работы – д.х.н. Н.Ю. Адонин; отв. исп. – А.Ю. Шабалин (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).

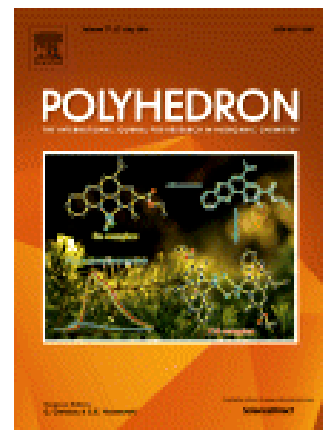
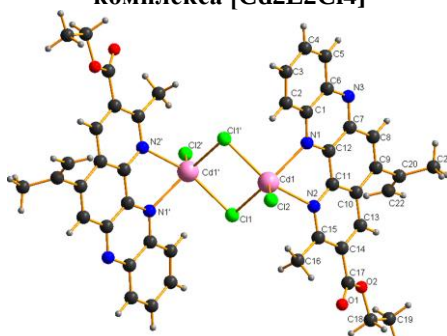


Tetrahedron, 70 (2014) 3720-3725.

9. Разработаны новые синтетические приемы для дизайна хиральных функционально замещенных пинопиридинов на основе природного (-)- α -пинена и синтезированы два новых Zn^{II} and Cd^{II} комплекса с производными пиродофеназина (см. ниже). Комплексы показывают фотолюминесценцию в твердом состоянии и растворах CHCl_3 . Руководители работы - д.х.н. С.В. Ларионов (ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН) и д.х.н. А.В. Ткачев (НИОХ им. Н.И. Ворожцова СО РАН).



Молекулярная структура комплекса $[\text{Cd}2\text{L}2\text{Cl}4]$

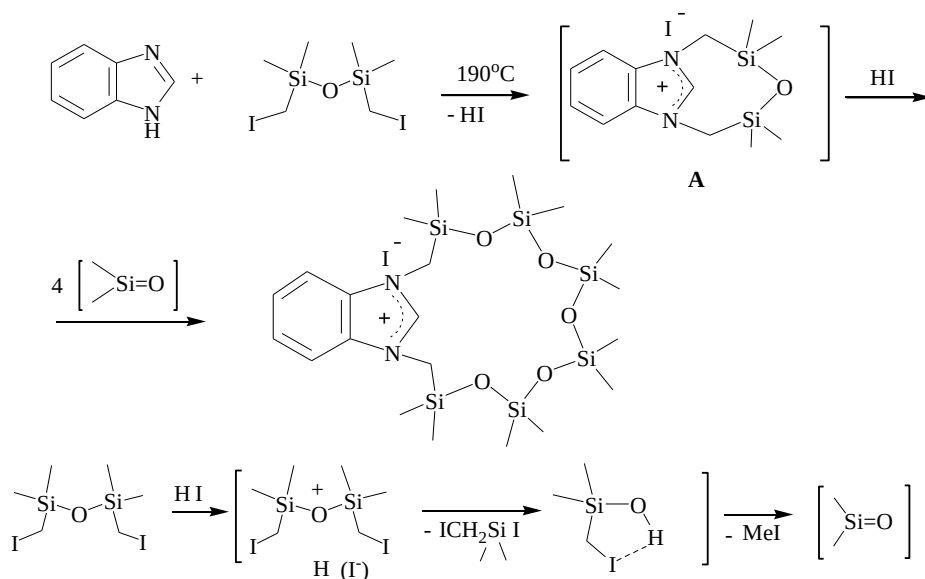


Polyhedron, 2014 (77) 75–80

10. На примере N-(силилметил)ацетамидов $\text{MeC}(\text{O})\text{NMeCH}_2\text{SiX}_3$ (X = Me, 1, OMe, 2, F, 3) и $\text{MeC}(\text{O})\text{NMeCH}_2\text{SiMe}_2\text{F}$ (4), с привлечением экспериментальных данных ЯМР ^{29}Si , проведено первое теоретическое исследование феномена гиперчувствительности химического сдвига ЯМР ^{29}Si , внутримолекулярных комплексов кремния к эффекту температуры. Оно основано на выделении динамического, геометрического и полярного вкладов в температурный дрейф величины химического сдвига ^{29}Si . Полученные результаты в фундаментальном отношении являются новыми и их можно без ограничения использовать для интерпретации аномальной чувствительности химических сдвигов ^{73}Ge и ^{119}Sn в ряду соединений

гипервалентного германия и олова к влиянию температуры. Данные результаты рассмотрены в статье, принятой к публикации в журнале *Organometallics*. Руководитель работы - д.х.н. В.Ф. Сидоркин; исп. Е.П. Доронина, Н.Ф. Лазарева (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).

11. На примере реакции бензимидазола с 1,3-бис(иодметил)-1,1,3,3-тетраметилдисиоксаном открыта новая одnoreакторная сборка циклосилоксана с бензимидазольным фрагментом в цепи (см. схему ниже). Формирование гетероциклической системы протекает в одну препаративную стадию, включает алкилирование бензимидазола по пиридиновому и пиррольному атомам азота и последующее внедрение образовавшихся в процессе реакции силанонов в силоксановый фрагмент аддукта **A**.

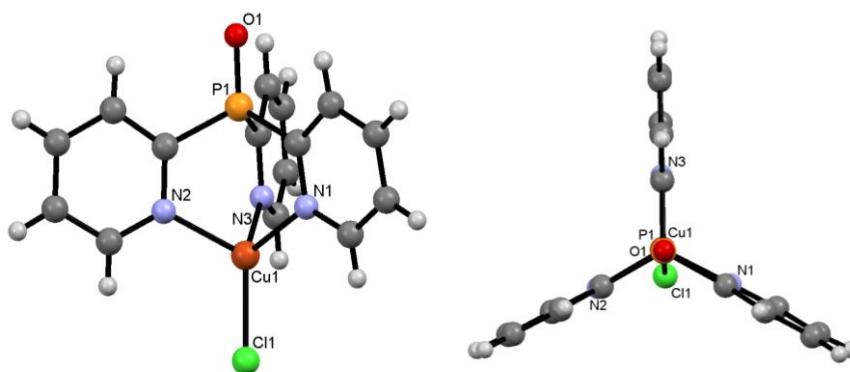
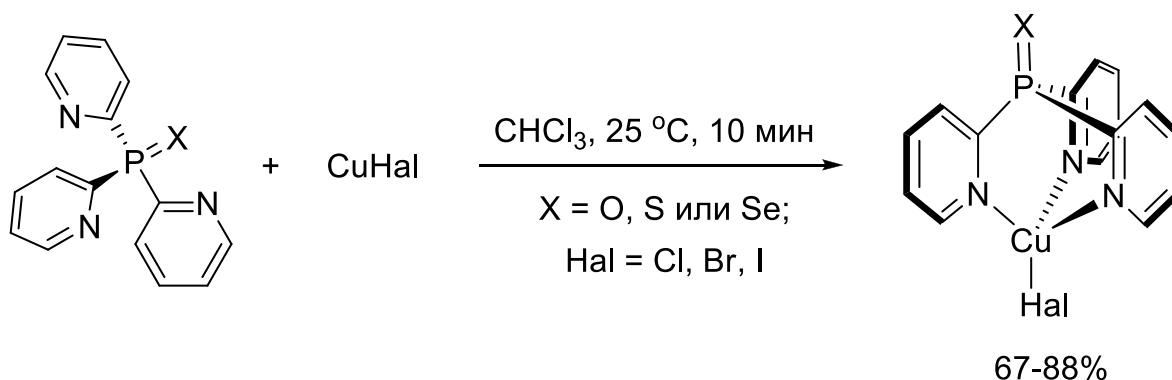


ЖОрХ, 50 (2014) 1391-1393.

Строение циклосилоксана доказано методами ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{29}Si спектроскопии и масс-спектрометрии. Важным преимуществом реакции является возможность одностадийного получения ранее неизвестных органических производных циклосилоксанов. Это открывает новые перспективы для развития фундаментальной и синтетической химии практически востребованных макроциклических соединений. Руководитель

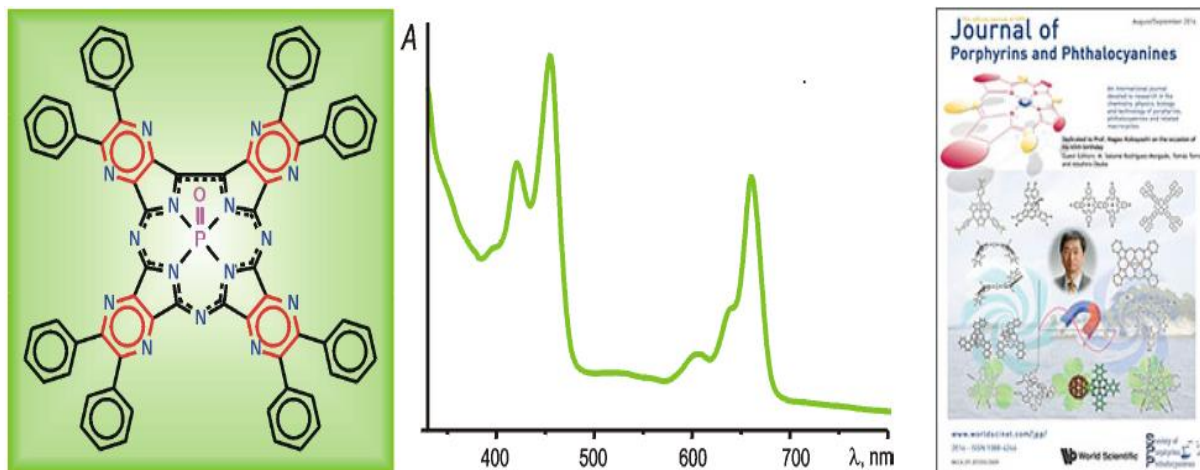
работы - д.х.н. Л.Г. Шагун; исп. - к.х.н. И.А. Дорофеев, к.х.н Л.В. Жилицкая, к.х.н Н.О. Ярош (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).

12. Трис(2-пиридил)фосфинхалькогениды (легко получаемые на основе прямой реакции элементарного фосфора с 2-бромпиридином в суперосновной среде) реагируют с галогенидами меди(I) в мягких условиях (25 °С, хлороформ, 10 мин), селективно образуя скорпионоподобные комплексы типа $[\text{Cu}(\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-}2\text{-Py}_3\text{P}=\text{X})\text{Hal}]$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$; $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с выходом 67-88% (см. рис. ниже). В кристаллических структурах полученных комплексов каждый ион Cu^{I} координирует три пиридиновых атома азота лиганда, образуя каркасные молекулы $[\text{X-Cu}(\text{N-C})_3\text{P}=\text{X}]$, в которых атом меди имеет искаженное тригонально-пирамидальное окружение (данные РСА). Синтезированные скорпионоподобные комплексы являются перспективными фотолюминесцентными материалами, а также потенциальными противоопухолевыми агентами и катализаторами органических реакций. Руководитель работы - академик Б.А. Трофимов; отв. исп. - д.х.н. А.В. Артемьев, профессор Н.К. Гусарова (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).



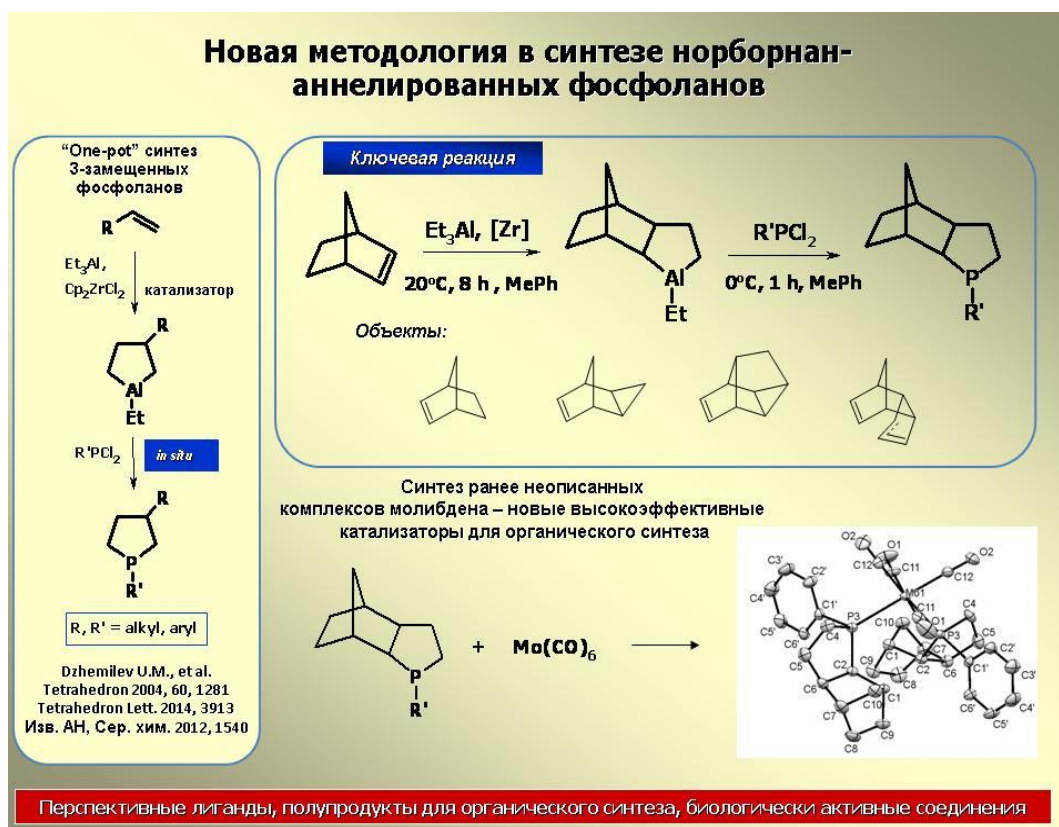
Polyhedron, 2014 (in press).

13. Впервые получены корролазины с аннелированными гетероциклами – тетрапиразинокорролазины фосфора(V), которые являются перспективными фотосенсибилизаторами образования синглетного кислорода. Руководители работы – д.х.н. П. А. Стужин и член-корр. РАН О. И. Койфман (Ивановский государственный химико-технологический университет).



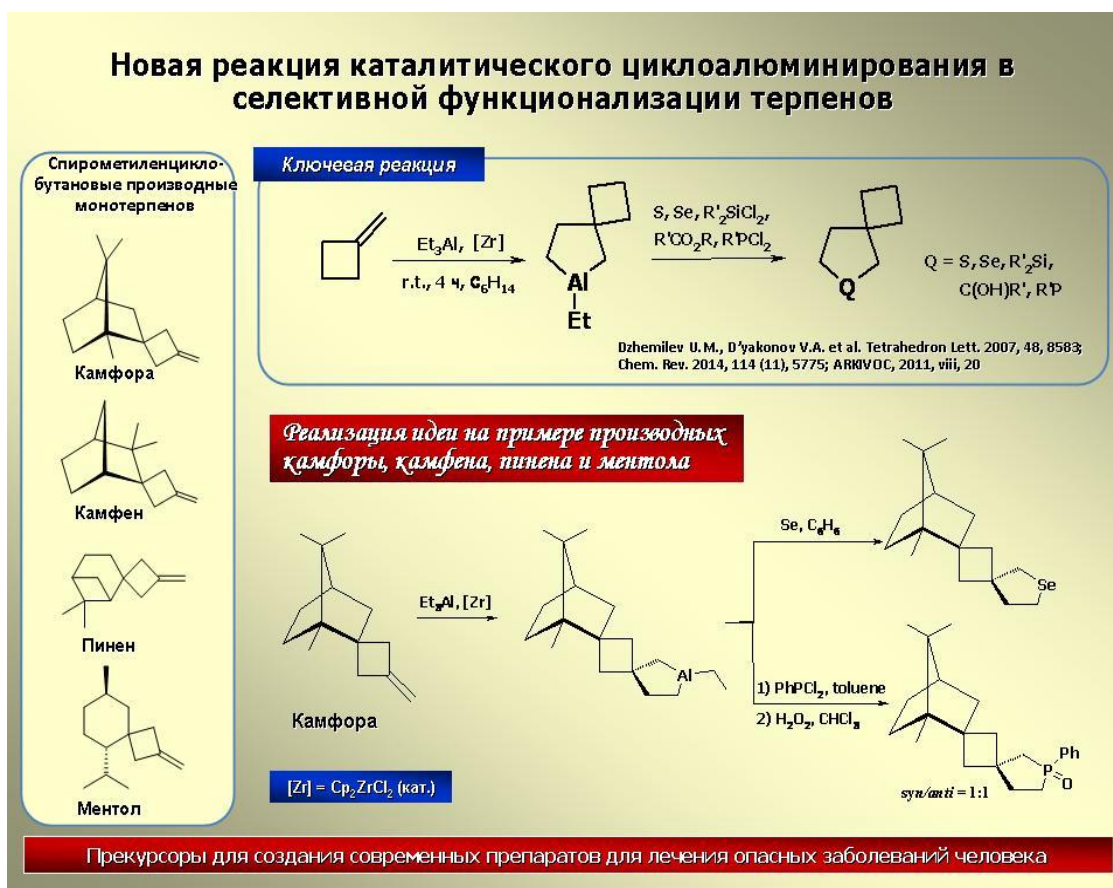
S. S. Ivanova et al, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2014** DOI: 10.1142/S1088424614500679

14. В развитие проводимых фундаментальных исследований в области синтеза и изучения свойств практически важных циклических фосфорорганических соединений разработан эффективный, однореакторный метод синтеза полициклических фосфоланов взаимодействием дихлорфосфинов (RPCl_2 , где $\text{R} = \text{Ph}$, t-Bu , Me) с норборнан-аннелированными алюминачиклопентанами (см. рис. ниже), полученными *in situ* реакцией каталитического циклоалюминирования норборненов с помощью Et_3Al в присутствии Cr_2ZrCl_2 (5 мол.%). Окислением и сульфированием фосфоланов синтезированы соответствующие полициклические фосфолан 3-оксиды и 3-сульфиды. Впервые получен молибденовый комплекс $\text{L}_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ ($\text{L} = 3$ -фенил-3-фосфатрицикло-[5.2.1.0^{2,6}]декан) реакцией 3-фенил-3-фосфатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]декана с гексакarbонилем молибдена, структура которого доказана методом РСА. Синтезированные комплексы молибдена перспективны в качестве катализаторов реакций метатезиса, циклоприсоединения и окисления непредельных соединений. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; исп. - д.х.н. В.А. Дьяконов, к.х.н. А.Л. Махаматханова (Институт нефтехимии и катализа РАН).



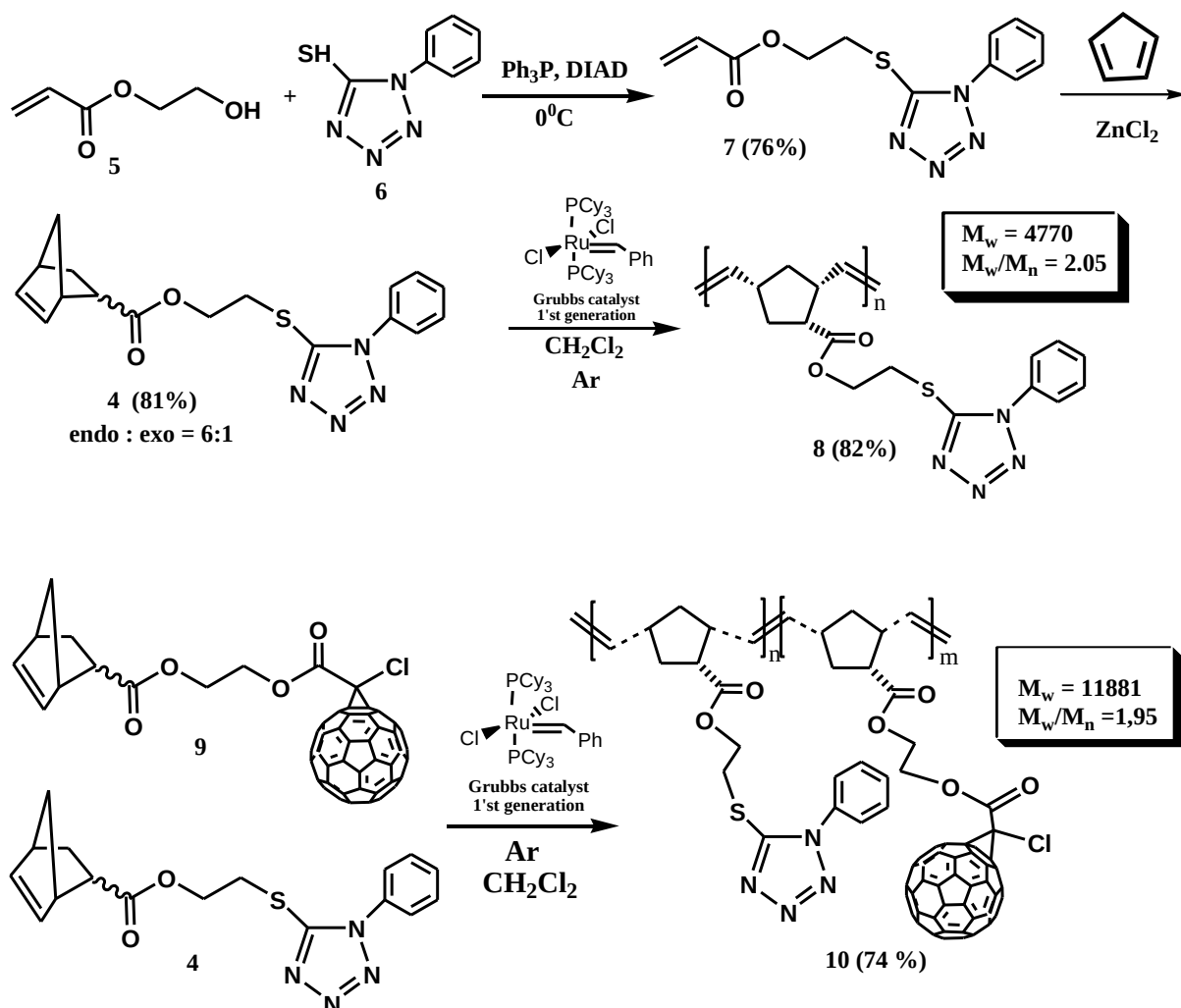
15. В рамках реализации программы фундаментальных исследований по созданию эффективных методов синтеза новых классов потенциальных биологически активных соединений на основе природных соединений и их производных впервые показано, что спиросочлененные метилиденциклобутановые производные монотерпенов ((+)-камфена, D(+)-камфоры, β -пинена и L(-)-ментола) вступают в разработанную нами реакцию циклоалюминирования с помощью Et_3Al , катализируемую Cp_2ZrCl_2 с образованием соответствующих диспироалюминациклопентанов, последующие трансформации которых открывают простой и эффективный путь синтеза ранее труднодоступных терпенсодержащих спирокарбо- и S,Se,P,O,B-гетероциклов, представляющих интерес в качестве прекурсоров для создания современных препаратов для лечения опасных заболеваний человека. Доступность исходных мономеров, реагентов и катализаторов, простота осуществления открытой нами реакции циклоалюминирования, высокие выходы целевых соединений и универсальность разработанного метода одnoreакторной функционализации терпенов делают данный способ исключительно перспективным для внедрения как в лабораторную практику,

так и промышленность для создания и продвижения в медицинскую практику современных лекарственных препаратов. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; исп. - д.х.н. В.А. Дьяконов, к.х.н. Р.А. Туктарова (Институт нефтехимии и катализа РАН).



16. Продолжены работы по синтезу новых фуллеренсодержащих мономеров и полимеров на их основе (см. схемы ниже). Конденсацией фенилтетразолтиола **6** и ранее синтезированного акрилата **5** и дальнейшей реакцией Дильса-Альдера соединения **7** с циклопентадиеном получен фенилтетразолсульфанилмодифицированный мономер норборненового ряда **4** с выходом 81% в виде смеси *эндо,экзо*-изомеров (~6:1). На основе соединения **4** и ранее синтезированного фуллеренсодержащего мономера **9** по метатезисному механизму с раскрытием цикла в присутствии катализатора Граббса I поколения получены новые гомо- и сополимеры **8** и **10** с конверсией 82 и 74% соответственно. Определено содержание звеньев фуллерен- и тетразолсодержащих мономеров в сополимере **10** по соотношениям интегральных интенсивностей различающихся сигналов SCH_2

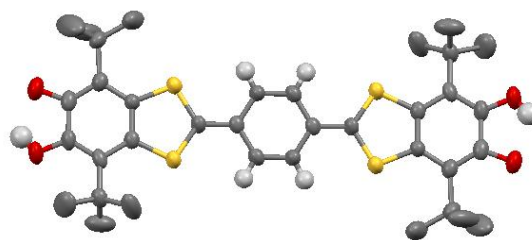
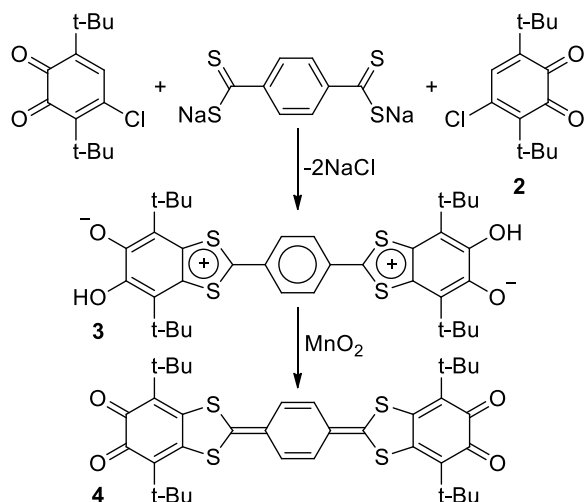
и OCH_2 в спектре ^1H ЯМР, что свидетельствует о 30%-ном «вхождении» мономера **6** в состав сополимера **8**. Руководитель работы – профессор М.С. Мифтахов; отв. исп. – к.х.н. С.А. Торосян; исп. – к.х.н. Ю.А. Биглова, асп. В.В. Михеев (Институт органической химии УНЦ РАН).



17. Обнаружена новая высокоэффективная реакция медь-промотируемого восстановительного гомосочетания галогеноклатрохелатов железа(II), приводящая к C–C сопряженным дибромо- и диiodо-бис-клатрохелатам; последующее нуклеофильное замещение этих дигалогено-бис-клатрохелатных предшественников под действием N,S-нуклеофильных агентов привело к новому типу клеточных комплексов с инкапсулированным ионом металла – C–C сопряженным реберно-функционализированным бис-клатрохелатам. Руководитель работы - профессор Я.З. Волошин; исп. - к.х.н. А.С. Белов и к.х.н. А.В.Долганов (Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН).



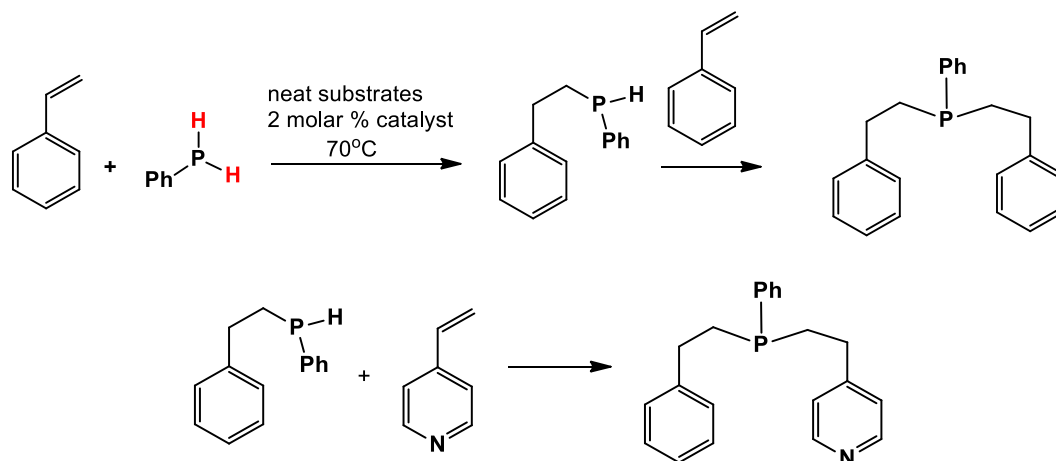
18. Новый бифункциональный редокс-активный мостиковый лиганд - циклогекса-2,5-диен-1,4-диилиден-бис(4,7-ди-трет.-бутил-1,3-бензодитиол-5,6-дион) - синтезирован и структурно охарактеризован в двух редокс-состояниях: нейтральный ди-о-хинон **4** и дипротонированный дианион **3** (см. рис. ниже). Обе формы сочетают в себе два способных к координации с металлами редокс-активных хелатных фрагмента, аннелированных *p*-расширенным тетратиафульваленом, также способным менять свое редокс-состояние. Их молекулы обладают жестким и плоским скелетом.



Согласно спектральным данным и квантово-химическим расчетам дианион **3** представляет собой синглетный бирадикал. Новый лиганд является также первым примером стабильного *p*-фенилен-расширенного тетратиафульвалена с незранированным центральным кольцом. Руководитель работы – член-

корр. РАН В.К. Черкасов; отв. исп. - к.х.н. В.А. Куропатов; исп. - асп. Н.О. Чалков, д.х.н. С.Ю. Кетков (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН) совместно НИИ физической и органической химии Южного федерального университета (д.х.н. И.В.Стариков) и Международным томографическим центром СО РАН (д.х.н. Г.В.Романенко).

19. Получены новые алкильные и гидридные комплексы иттрия - эффективные катализаторы процессов межмолекулярного гидрофосфинирования олефинов, ацетиленов и диенов, позволяющие проводить процесс как для первичных, так и для вторичных фосфинов в мягких условиях с высокими скоростями и исключительной региоселективностью (см. схемы ниже). В отличие от известных примеров полученные соединения обеспечивают селективное присоединение фенилфосфина как к одному, так и к двум эквивалентам олефина и позволяют получать с высокими выходами и селективностью вторичные и третичные фосфины соответственно. Кроме того, с помощью новых катализаторов удастся фосфинировать даже не активированные олефины (1-нонен). Впервые продемонстрирована возможность постадийного алкилирования фенилфосфина различными олефинами, что открывает путь к получению десимметричных третичных фосфинов. Руководитель работы – д.х.н. А.А. Трифонов; исп. - к.х.н. Д.М. Любов, асп. В.М. Басалов, асп. В.М. Кисель (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).



Inorg. Chem. 2014, 53, 1654-1661; *Dalton Trans.* 2014, DOI: 10.1039/c5dt00129c;
Chem. Eur. J. 2015, in press.

20. Впервые генерирован и стабилизирован за счет комплексообразования парамагнитный карбеноид элемента 13 группы: 1,3,2-диазагаллол (dpp-bian)Ga: генерирован термически из биядерного комплекса (dpp-bian)Ga–Ga(dpp-bian) (dpp-bian = аценафтен-1,2-диимин). Ловушками карбеноида (dpp-bian)Ga: могут выступать кислоты Льюиса или комплексы переходных металлов (см. рис. 1 и 2 ниже). В координационной сфере металлокомплексов галлиевый карбеноид может превращаться в диамагнитный 1,3,2-диазагаллен-анион [(dpp-bian)Ga:][–].

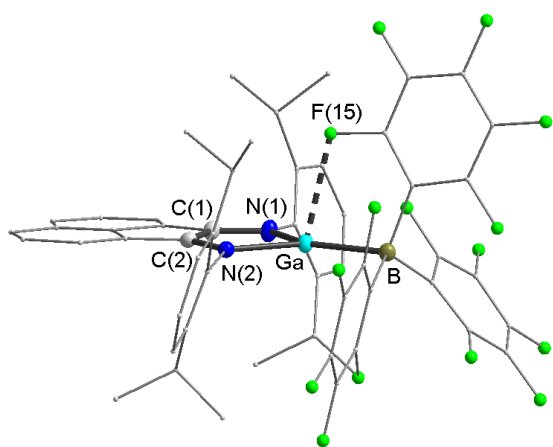


Рис. 1

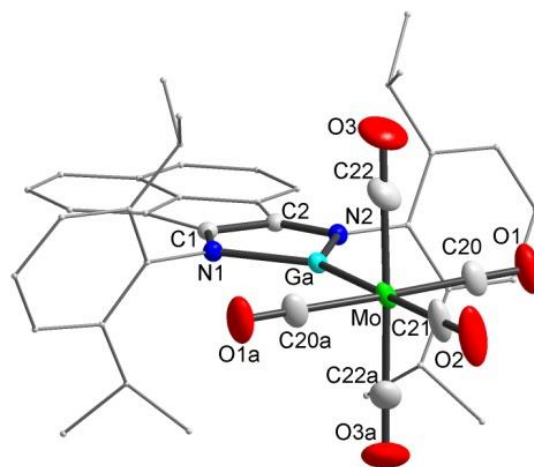


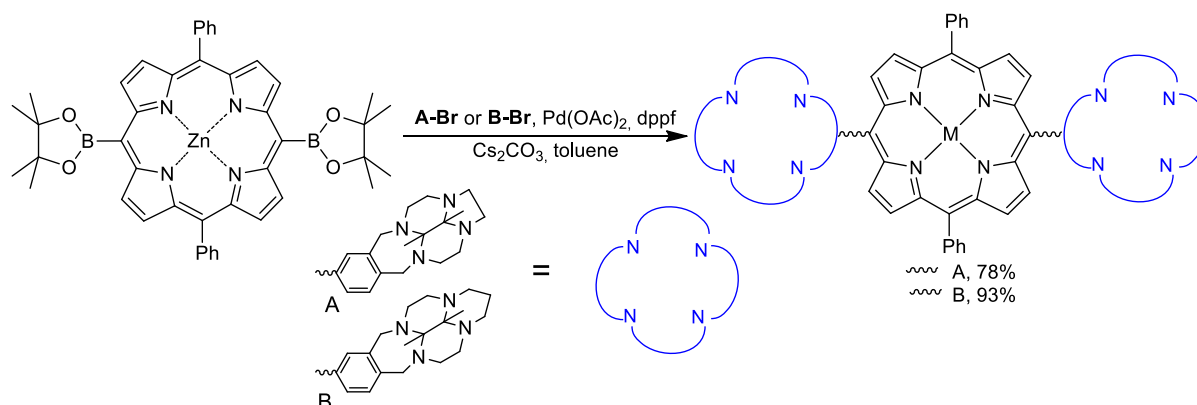
Рис. 2

Chem. Commun., 50 (2014) 10108-10111.

Таким образом, можно говорить о появлении в химии координационных соединений лиганда нового типа – редокс-активного тяжелого карбеноида. Ожидается, что его комплексы с металлами могут обладать необычными химическими свойствами, в том числе служить катализаторами реакций органического синтеза. Руководитель работы – член-корр. РАН И.Л. Федюшкин; исп. - к.х.н. В.Г. Соколов (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).

21. Использование палладий-катализируемой реакции Сузуки-Мияуры синтезированы молекулярные структуры, состоящие из транс-A₂B₂-порфиринов и полиазамакроциклов, связанных через пара-фенильный мостик. Целевые соединения получены из соответствующих бороновых производных порфиринов и бромидов бензоаннелированных полиазамакроциклов при проведении реакция в толуоле в присутствии

ацетата палладия в качестве катализатора, с использованием *dppf* в качестве лиганда, а Cs_2CO_3 – в качестве основания:

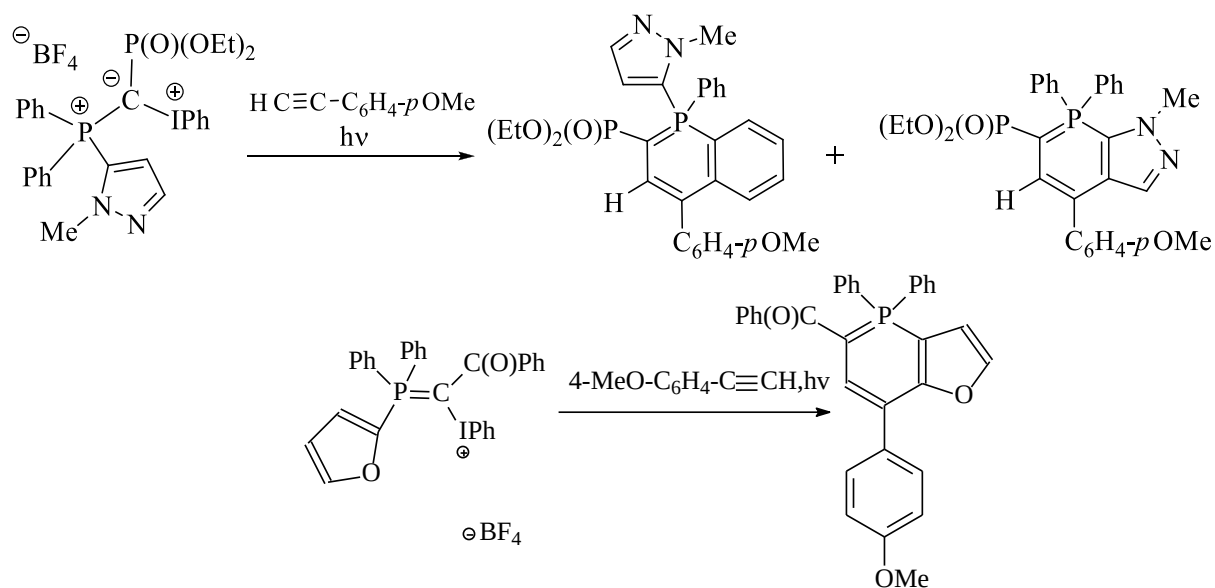


J. Porphyrins Phthalocyanines, 18 (2014) 35-48.

Разработанный подход позволяет синтезировать триады, состоящие из замещенных порфиринов, содержащих различные по природе металлы и полиазамакроциклы, в которых варьируется и размер полости. Такие триады представляются интересным и перспективным классом соединений с большим потенциалом применения. Например, они могут быть использованы как удачная платформа для препаратов, обладающих люминесценцией и, одновременно, используемых для магнитной томографии. Кроме того, с использованием метода ЯМР нами было показано, что полученные соединения могут быть собраны в супрамолекулярные димеры при взаимодействии с молекулами DABCO. Руководители работы - академик А.Ю. Цивадзе и профессор Ю.Г. Горбунова; исп. - к.х.н. К.П. Гири, к.х.н. Ю.Ю. Енакиева (Иститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина и Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН) совместно с университетом Бургундии (Франция).

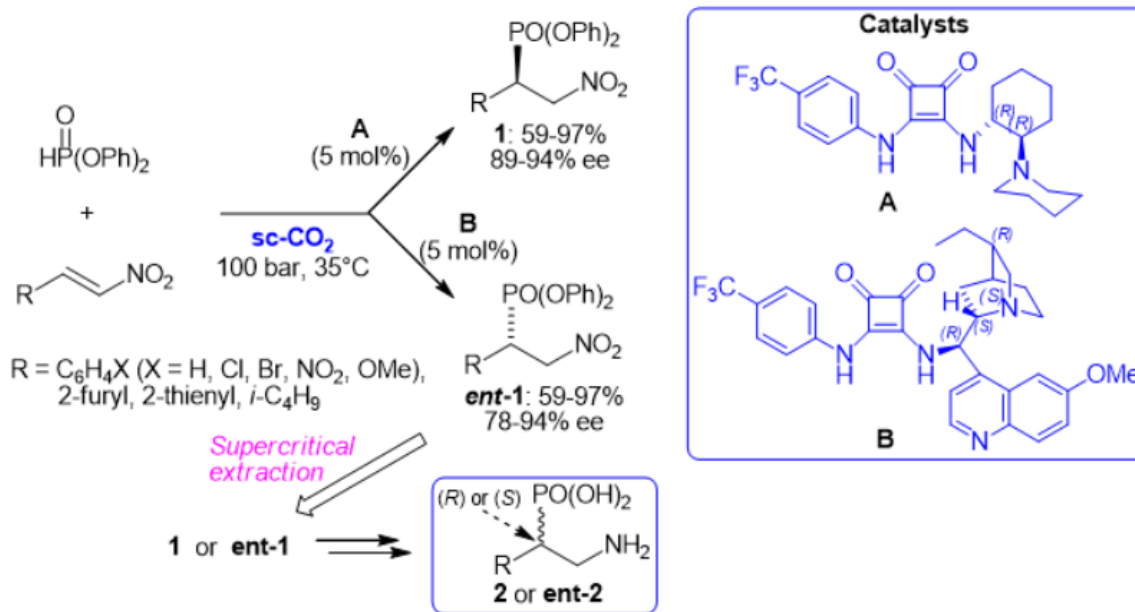
22. Разработан общий метод синтеза смешанных фосфониево-иодониевых илидов с разными стабилизирующими группами у илидного атома углерода и с различными ароматическими и гетероциклическими заместителями в фосфониевой группе. Открыты новые фотохимические процессы взаимодействия смешанных фосфониево-иодониевых илидов с ацетиленами, что в свою очередь привело к созданию метода получения неизвестных ранее

аннелированных фосфорсодержащих гетероциклических соединений (на схеме приведены некоторые примеры этих процессов. Руководители работы – академик Н.С. Зефиров и д.х.н. Е.Д. Матвеева; исп. – к.х.н. Т.А Подругина (кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и Институт физиологически активных веществ РАН).



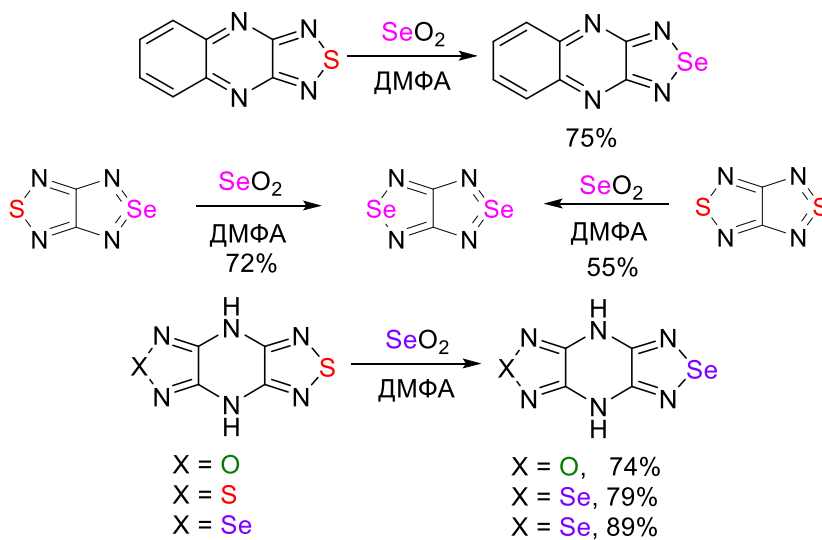
23. Осуществлена первая асимметрическая органокаталитическая реакция в среде сверхкритического диоксида углерода (ск- CO_2). Обнаружено, что при катализе бифункциональными третичными аминами, содержащими фрагмент квадратной кислоты, трифенилфосфит образует в этих условиях с α -нитроалкенами соответствующие β -нитрофосфонаты с хорошими выходами (59-97%) и прекрасной энантиоселективностью (до 94%). Варьируя катализатор, можно направленно синтезировать оба оптических антипода продуктов, являющихся непосредственными предшественниками биологически активных, в том числе природных, β -(аминоалкил)фосфоновых кислот. Фракционная экстракция продуктов с помощью ск- CO_2 позволяет полностью исключить из процесса органические растворители, что имеет огромное значение с точки зрения зеленой химии. Руководитель работы - профессор С.Г. Злотин; отв. исп. - к.х.н. И.В. Кучуров; исп. – к.х.н. А.Г.

Нигматов, Е.В. Крючкова, А.А. Костенко, А.С. Кучеренко (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



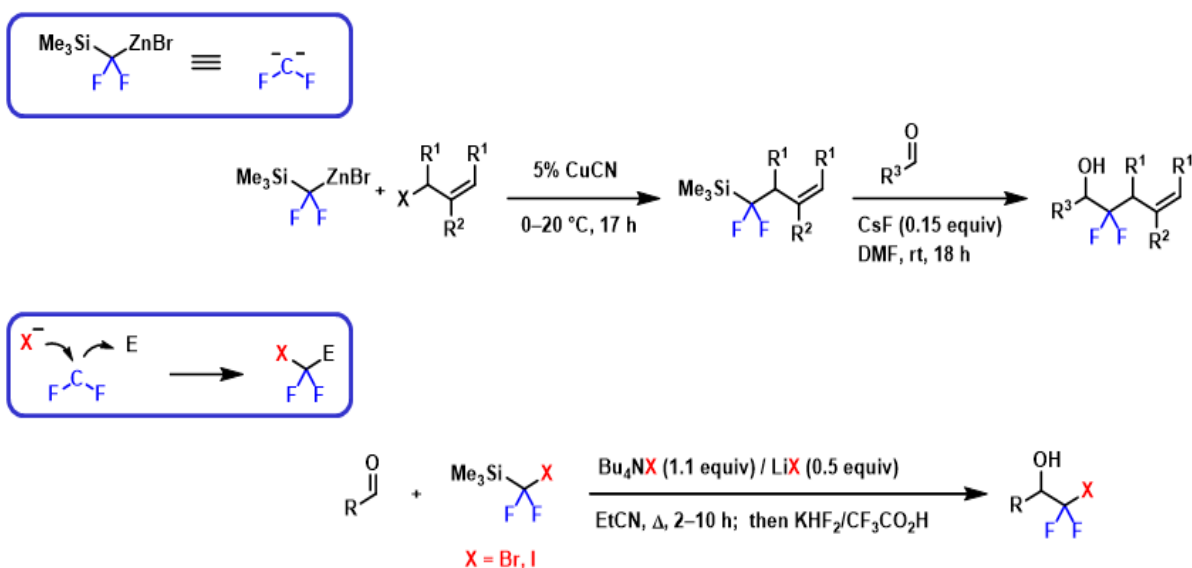
Green Chemistry, 16 (2014) 1521.

24. Предложена и реализована новая стратегия одностадийного синтеза конденсированных 1,2,5-селенадиазолов из соответствующих 1,2,5-тиадиазолов, которая позволила с высокими выходами получить ряд новых гетероциклических систем, являющихся перспективными в качестве источников стабильных анион-радикальных солей – молекулярных проводников электричества и магнетиков. Руководитель работы - профессор О.А. Ракитин; отв. исп. – д.х.н. Л.С. Константинова (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



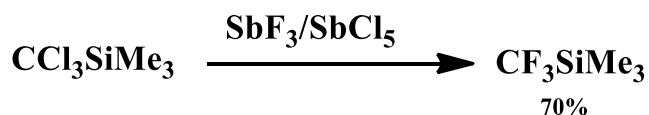
Org. Prep. Proc. Int., 46 (2014) 475-544; *Tetrahedron*, 70 (2014) 5558-5568.

25. Предложен реагент, выступающий в качестве эквивалента дифторметилена-бис(карбаниона). Реагент содержит две связи углерод-элемент и может последовательно сочетаться с двумя различными электрофилами в синтезе 1,1-дифторзамещенных органических соединений, которые сложно получить другими способами. Руководитель работы - д.х.н. А.Д. Дильман; исп. – к.х.н. с.н.с. В.В. Левин, к.х.н. М.Д. Кособоков асп. А.А. Земцов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



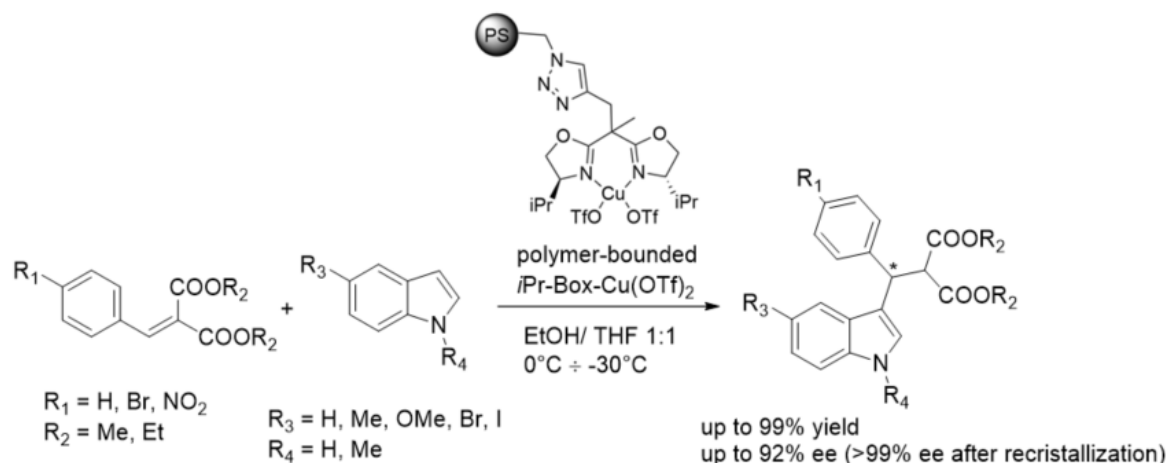
Org. Lett., 16 (2014) 1438-1441 и 3784-3787.

26. Найден оригинальный препаративный метод синтеза реактива Руперта – (трифторметил)триметилсилана – по реакции Свартса из доступного исходного соединения - (трихлорметил)триметилсилана. Реактив Руперта широко используется в органическом синтезе для индуцируемого ионом фтора введения в молекулу трифторметильной группы, в частности, в фармацевтической промышленности для синтеза многих лекарственных препаратов, а также в синтезе средств защиты растений. Руководитель работы - д.х.н. С.М. Игумнов; исп. - В.Э. Бойко (Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН).



Заявка на патент РФ №2014147367 от 25.11.2014.

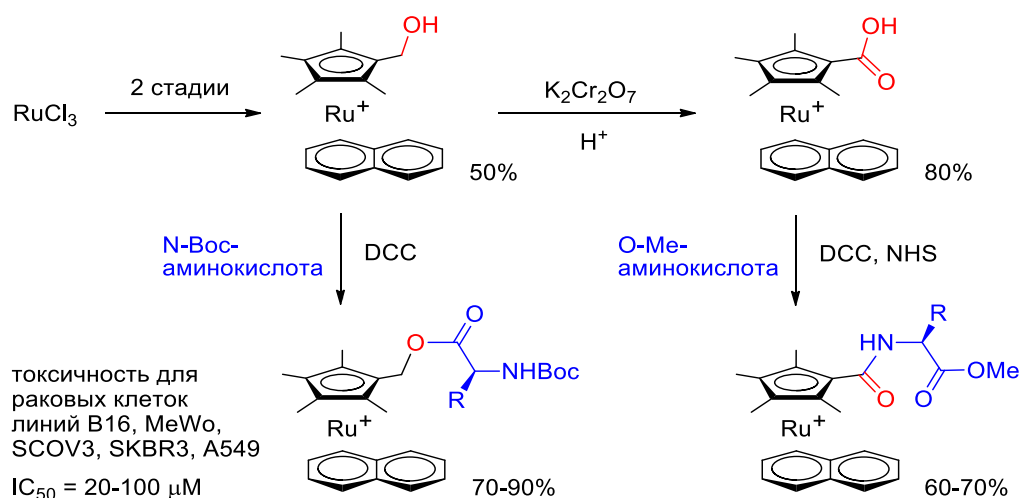
27. Исследованы асимметрические реакции, катализируемые хиральными кислотами Льюиса и Бренстеда, например, показанным на рисунке ниже комплексом «*i*Pr-Box-Cu(OTf)₂», в котором хеллатная группировка иммобилизована на полимерной матрице:



Данные работы развивают изучение использования полиэтиленгликолей и других полимерных подложек в качестве эффективного инструмента для проведения каталитических процессов в качестве матрицы, связанной с катализатором (металлокомплексный катализ или органокатализ) или хемосенсора. Реализация этой методологии позволяет создание катализаторов и хемосенсоров многократного использования. В настоящее время уже получены металлокомплексы и органокатализаторы, имеющие линкеры для связывания с полимером, а также синтезированы потенциальные сенсоры, содержащие различные функциональные группы. Проводится масштабное тестирование полученных каталитических систем в реакциях Пудовика, Фриделя-Крафтса, Михаэля, кросс- и гомосочетания на комплексах палладия и меди. Первые публикации: *Изв. АН, Сер. Хим.*, (2014) 2686-2688; *ЖОрХ*, 51 (2015), в печати. Руководитель работы – академик И.П. Белецкая (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова).

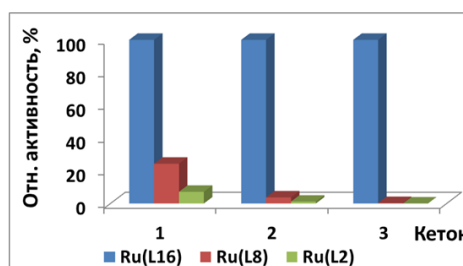
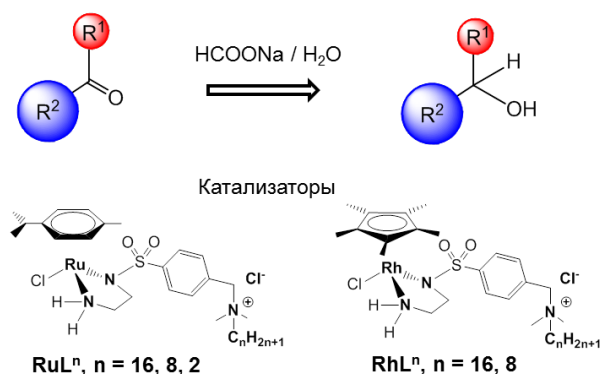
28. Разработан метод синтеза нафталиновых комплексов рутения, содержащих остатки природных аминокислот в циклопентадиенильном лиганде. Благодаря возможности замещения нафталинового лиганда эти соединения проявляют высокую антираковую активность, сравнимую с

классическим препаратом цисплатином. Руководитель работы - д.х.н. А.Р. Кудинов; исп. - Д.С. Перекалин, А.П. Молотков, Н.Ю. Анисимова (Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН).



Inorg. Chim. Acta, 409 (2014) 390-393; *Mendeleev Commun.* 24 (2014) 214-215.

29. Разработан удобный одностадийный метод получения поверхностно-активных амин-амидных лигандов и соответствующих **мицеллярных** катализаторов гидрирования кетонов в водных средах. Их активность в гидрировании водонерастворимых кетонов превосходит немицеллярные аналоги до 1000 раз. Руководитель работы - д.х.н. Н.А. Устынюк; исп. - А.М. Кальсин, Т.А. Пеганова (Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН).

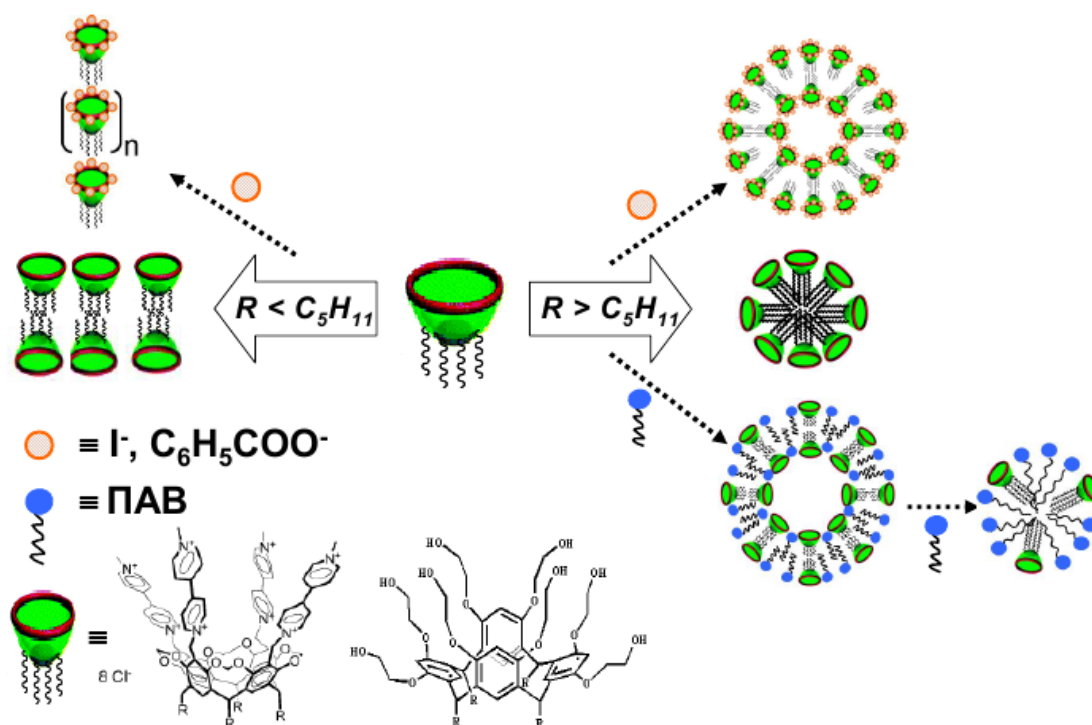


Кетон 1: - частично растворим в воде
Кетон 2: - слабо растворим в воде
Кетон 3: - **нерастворим** в воде

Chem. Eur. J. 2014, 20, 846-854.

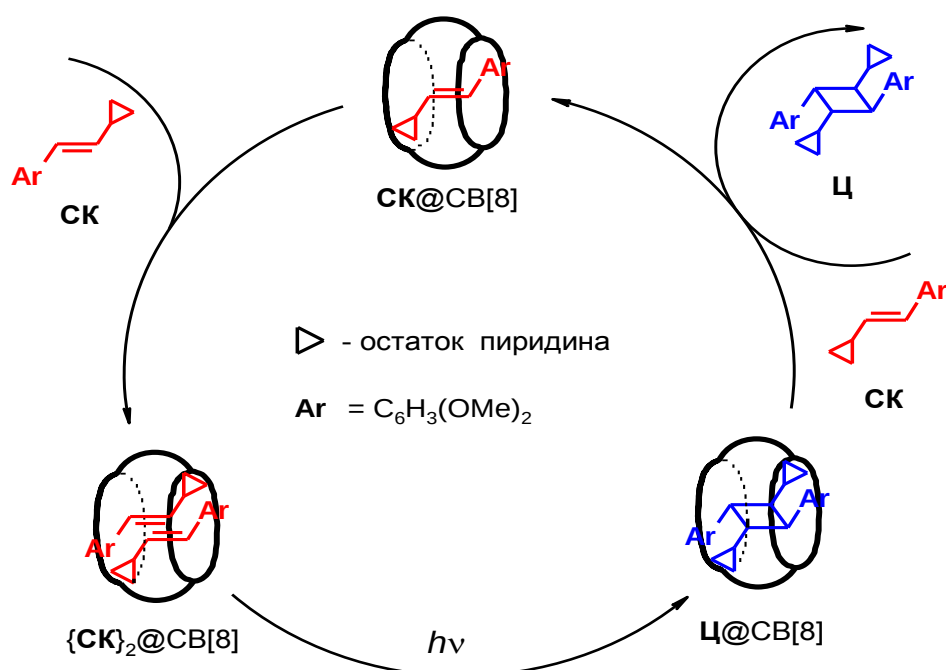
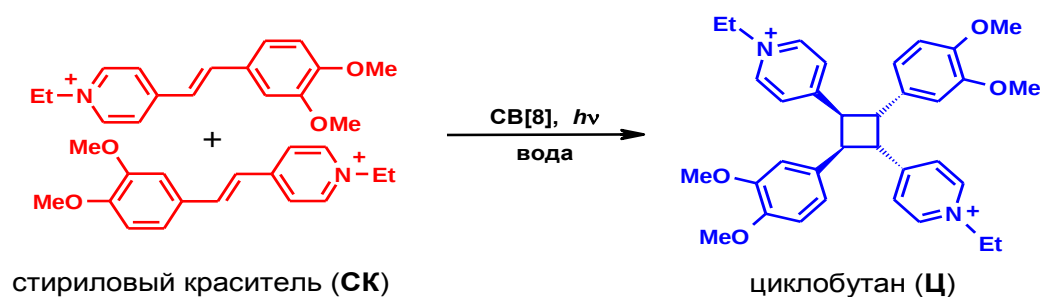
Достижения в области химии супрамолекулярных систем

1. Разработана стратегия контроля самоорганизации и функциональной активности каликс[4]резорцинов и кавитандов на их основе, способных выступать в качестве систем доставки лекарственных средств. Данный подход позволяет регулировать в широком диапазоне поверхностную активность, солюбилизацию лекарственных препаратов, а также каталитический эффект систем путем варьирования длины алкильных заместителей на нижнем ободе, природы растворителя, противоиона и соотношения каликс[4]резорцин-со-ПАВ (см. рис. ниже). В отличие от классических ПАВ, для каликс[4]резорцинов найдена пороговая длина алкильного радикала ($R=C_5H_{11}$), соответствующая смене модели ассоциации. Руководитель работы - академик А.И. Коновалов; исп. - профессор Л.Я. Захарова, к.х.н. Р.Р. Кашапов, к.х.н. Т.Н. Паширова, Э.Д. Султанова, к.х.н. Е.П. Жильцова, к.х.н. А.Ю. Зиганшина, к.х.н. Э.М. Гибадуллина, профессор А.Р. Бурилов (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН).

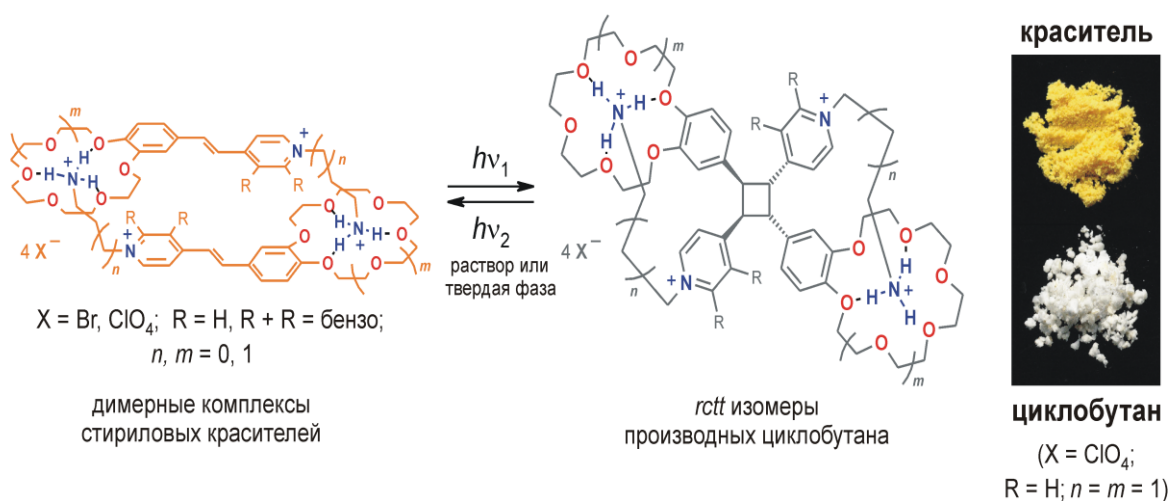


RSC Advances, 4 (2014) 9912–9919; *Chem. Eur. J.*, 20 (2014) 14018–14025;
Colloids and Surfaces A, 448 (2014) 67–72.

2. Методами оптической спектроскопии изучен фотолиз растворов стирилового красителя (СК) в присутствии кукурбит[8]урилы (CB[8]). Обнаружено, что в растворе присутствуют комплексы включения СК@CB[8] и (СК)₂@CB[8]. Определены константы устойчивости комплексов составов 1:1 и 2:1. Кинетика затухания флуоресценции красителя СК в присутствии CB[8] носит биэкспоненциальный характер. Показано, что система может работать в циклическом режиме как ассемблер (или супрамолекулярный катализатор) стереоспецифической реакции фотодимеризации красителя СК с образованием производного циклобутана (Ц). Определены константа устойчивости комплекса Ц@CB[8] и квантовый выход циклоприсоединения $\phi \approx 0.07$ [2]. Руководители работы - чл.-корр. РАН С. П. Громов и акад. М. В. Алфимов (Центр фотохимии РАН); отв. исп. – к.ф.-м.н. Н. Х. Петров и к.х.н. А. И. Ведерников (Центр фотохимии РАН).



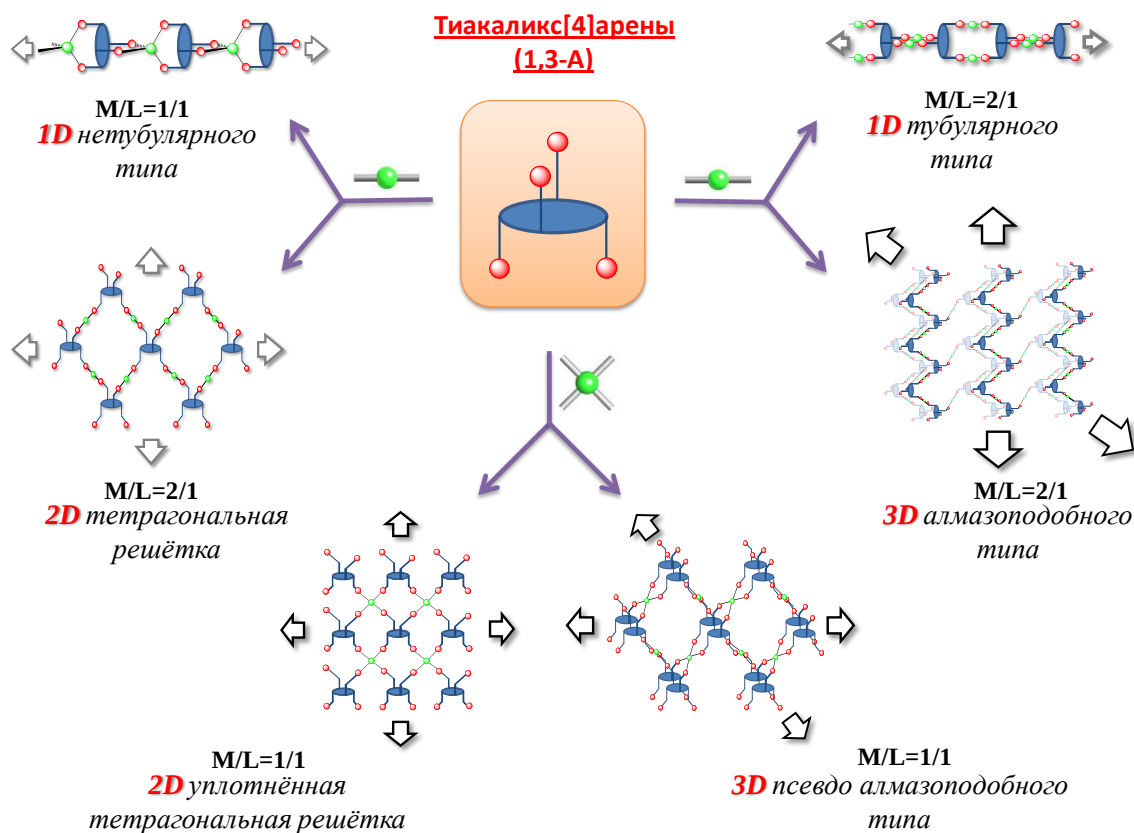
3. Синтезированы стироловые красители, имеющие аммонийалкильный *N*-заместитель, способные к спонтанной димеризации в растворах, которая сохраняется и в кристаллическом состоянии. В димерных комплексах наблюдается стереоспецифическая реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием производных циклобутана при облучении светом в растворах и в монокристаллах без их разрушения. Продемонстрирована возможность осуществления реакции *ретро*-ФЦП полученных производных циклобутана, приводящей к образованию исходных красителей. Руководитель работы - чл.-корр. РАН С. П. Громов (Центр фотохимии РАН); отв. исп. – к.х.н. А. И. Ведерников (Центр фотохимии РАН).



J. Org. Chem., 79 (2014) 11416-11430.

4. Установлены закономерности формирования в кристаллической фазе 1D-3D металл-органических структур на основе стереоизомеров 1,3-альтернат тетра- α (β , γ)-оксиметилпиридильных производных тиакаликс[4]аренов и меркаптотиакаликс[4]аренов с различными типами металлоконнекторов (линейными, V-образными, плоско-квадратными, тригональными): Ag^{I} , Hg^{II} , Cd^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Cu^{II} , которые позволяют конструировать новые кристаллические материалы с заданной надмолекулярной структурой. Руководитель работы – член-корр. РАН И.С. Антипин; исп. – д.х.н. С.Е.Соловьева, к.х.н. А.С.Овсянников (Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН) совместно

с университетом Страсбурга I (Франция) - профессор В.Хоссейни, профессор С. Ферлей.



Dalton Trans., 43 (2014) 158-165; *CrystEngComm*, 16 (2014) 3765-3772;
Macrocyclics, 7 (2014) 189-195.

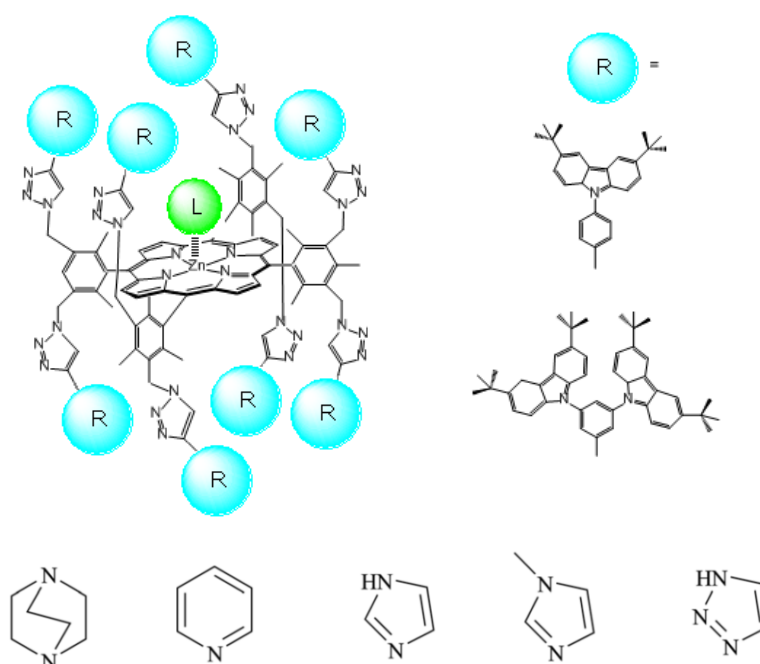
5. Разработан новый подход к созданию протон-проводящих материалов путем пропитывания нанопористых металл-органических координационных полимеров растворами сильных нелетучих кислот. Протонная проводимость полученных материалов на основе мезопористой матрицы терефталата хрома MIL-101 приближается к рекордным 0.1 См/см в широком температурном диапазоне. Предложена модель микроструктуры протон-проводящих композитов, согласно которой в нанополостях имеются капли раствора кислоты, внутри которых осуществляется быстрый перенос протонов по эстафетному механизму. Протон-проводящие материалы востребованы при создании топливных электрохимических элементов, являющихся самым эффективным способом превращения топлива в полезную энергию. Руководитель работы – член-корр. РАН В.П. Федин; отв. исп. - д.х.н. Д.Н.

Дыбцев (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН) совместно с ИХТТМХ СО РАН.



ACS Appl. Mater. Interfaces. 6 (2014) 5161–5167.

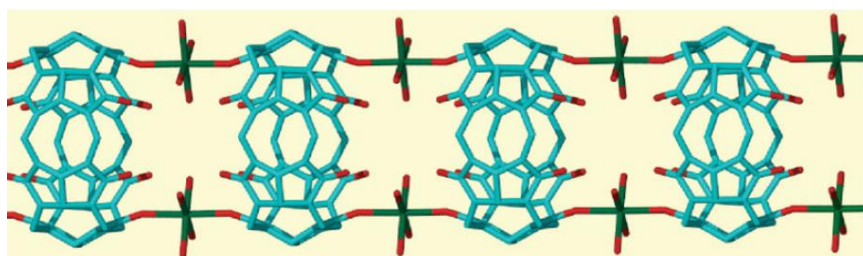
6. Синтезированы порфириновые дендримеры, отличающиеся друг от друга количеством (два-, четыре- и восемь) и генерацией (первая и вторая) карбазольных ветвлений на периферии тетрапиррольного макроцикла (см. рис. ниже). Полученные соединения проявляют высокую селективность в многоцентровом связывании пятичленных азотсодержащих гетероциклических лигандов, примеры которых приведены на рис. Руководители работы – д.х.н. Н.Ж. Мамардашвили и член-корр. РАН О.И. Койфман (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН).



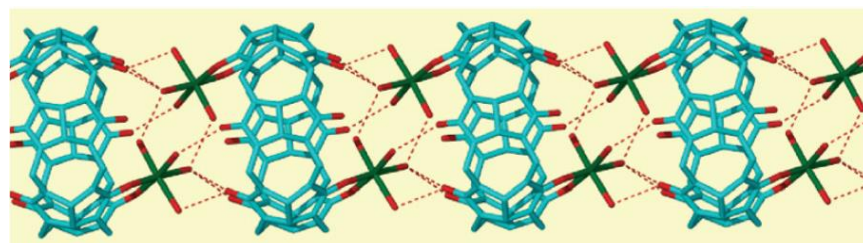
RSC Advances: 2014, 4, 19703-19709.

7. Впервые продемонстрирована возможность таких небольших катионов как магний(2+) связывать макроциклические молекулы кукурбит[6]урила ($C_{36}H_{36}N_{24}O_{12}$, CB[6]) с образованием координационных полимеров. В цепочечном полимере $[Mg_2(CB[6])(H_2O)_8] \cdot 4Cl \cdot 16H_2O$ (**1**) катионы магния координируют атомы кислорода порталов соседних молекул CB[6]. Соединение нестабильно и в течение нескольких дней самопроизвольно растворяется в маточном растворе с последующим образованием термодинамически стабильного супрамолекулярного полимера $[Mg_2(CB[6])(H_2O)_8] \cdot 4Cl \cdot 14H_2O$ (**2**). Имея практически одинаковый состав, **1** и **2** отличаются способом связывания соседних единиц – в **2** комплексы $[Mg_2(CB[6])(H_2O)_8]^{2-}$ связаны между собой за счет водородных связей. Нестабильность соединения **1** объясняется малым радиусом катиона магния, недостаточным для одновременной координации двух макроциклических молекул CB[6]. Руководитель работы – член-корр. РАН В.П. Федин (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН).

метастабильный координационный полимер (1)



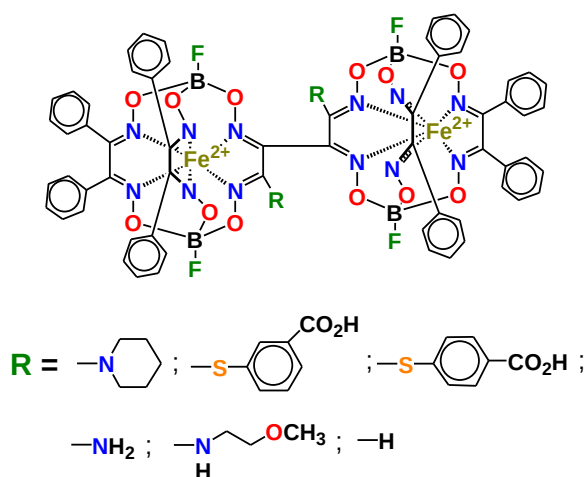
стабильный супрамолекулярный полимер (2)



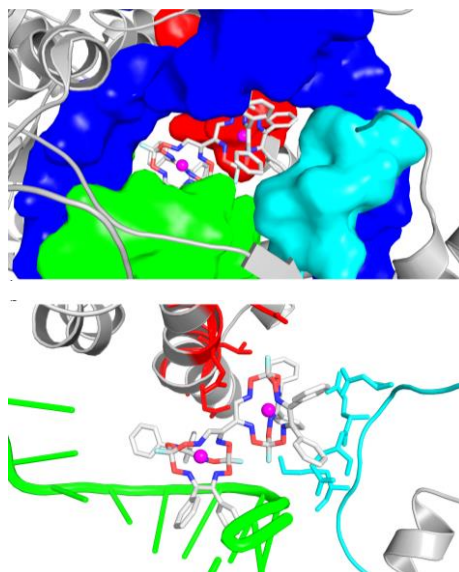
CrystEngComm., 16 (2014) 3699–3702.

8. Установлено, что C–C сопряженные бис-клатрохелаты железа(II) являются субмикромольными ингибиторами РНК- и ДНК-полимераз – перспективными топологическими лекарствами – за счет образования супрамолекулярных ансамблей с комплексами этих биомacroмолекул. В

результате этого клатрохелатные ингибиторы включаются в «транскрипционный карман», образованный макромолекулами фермента, матричной ДНК и образующейся РНК (ДНК), ингибируя биосинтез этих нуклеиновых кислот. Руководители работы – академик Ю.Н. Бубнов и профессор Я.З. Волошин; исп. - к.х.н. А.С. Белов (Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН).

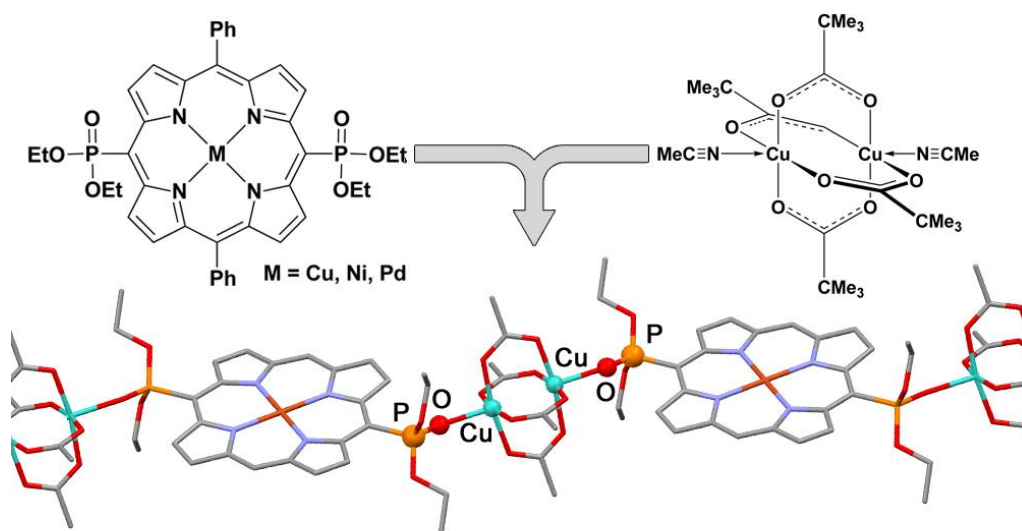


Chem. Commun., 50 (2014) 3166.



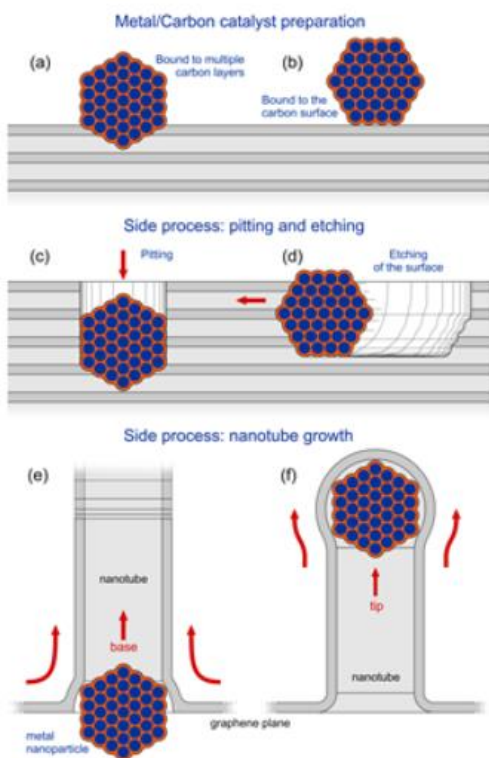
9. Впервые показана возможность получения гибридных соединений порфиринов с биядерными карбоксилатами переходных металлов с использованием подходов супрамолекулярной химии. На примере реакции тетрапивалата меди с мезо-бис(диэтоксифосфорил)порфиринами мезо-(5,15-di-Ph₂-10,20-di-(P(O)(OEt)₂))PorM (M = H₂, Cu, Pd, Ni) продемонстрирована возможность получения 1D гомо- и гетерометаллических координационных полимеров, в которых биядерные карбоксилатные фрагменты чередуются с фосфорильными порфиринами металлов, что было установлено методом рентгеноструктурного анализа. Образование таких супрамолекулярных структур оказалось возможным за счет возникновения связи между кислородом фосфорильных групп порфиринового макроцикла и ионами меди биядерного карбоксилатного «фонарика» с одновременным удалением аксиально расположенных молекул ацетонитрила. Показано, что структурные параметры тетрапиррольного макроцикла в полимерной цепи зависят от природы металлоцентра в порфирине. Учитывая большой

ассортимент описанных биядерных карбоксилатов переходных металлов, а также разработанный авторами подход к получению фосфорилзамещенных порфиринов различных металлов, мы предполагаем, что найденный супрамолекулярный подход может служить простым и общим методом разработки новых типов гибридных порфирино-карбоксилатных материалов, в том числе и магнитных. Руководители работы - академик А.Ю. Цивадзе, профессор Ю.Г. Горбунова, профессор С.Е. Нефедов; исп. - к.х.н. Ю.Ю. Енакиева (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина и Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН) совместно с университетом Бургундии (Франция).



Crystal Growth & Design, 14 (2014) 5976–5984.

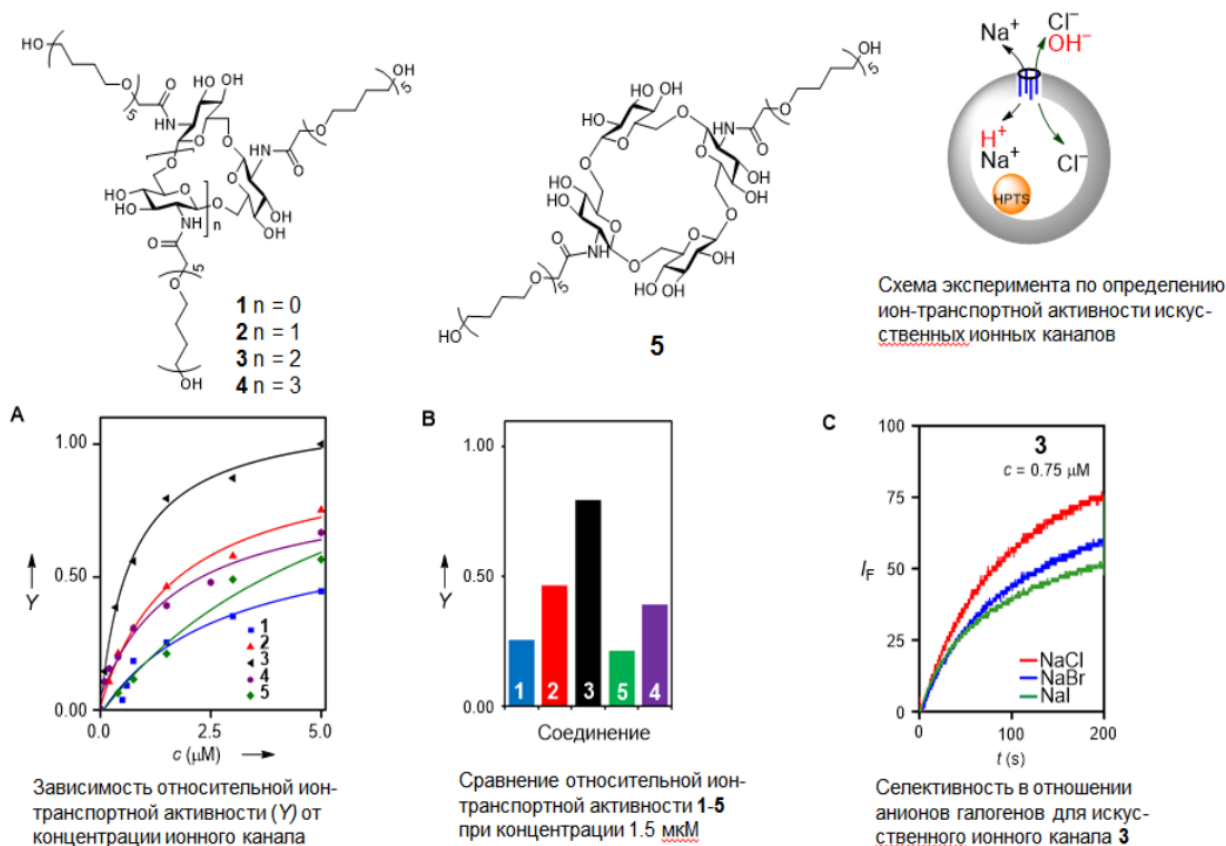
10. Обнаружено уникальное явление структурирования поверхности катализатора путём нанесения наночастиц металлов на поверхность углеродного носителя в мягких условиях в растворе и при обработке микроволновым излучением в твёрдой фазе. Проведённое исследование выявило ряд важнейших процессов на поверхности графенового слоя углерода под действием нагретых микроволновым излучением наночастиц металлов. Показана связь между структурированием поверхности катализатора и его активностью в практически значимых реакциях органического синтеза. Руководитель работы - член-корр. РАН В.П. Анаников (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



ACS Catal., 2014, 4, 3806.

11. На основе цикло-олиго-(1→6)-β-D-глюкозаминовых матриц синтезирован новый тип неогликолипидных производных типов **1-5** (см. рис. ниже) и изучена их способность формировать ионные каналы через липидные мембраны. Соединения **1-5** получены путем ацилирования аминогрупп циклических олигомеров β-D-глюкозамина, включающих от 2 до 5 моносахаридов, соответствующей кислотой в присутствии конденсирующего реагента или активированным эфиром. Изучена ион-транспортная активность соединений **1-5** и показано, что она возрастает в ряду соединений **1-3** (рис. А, В), полученных из конформационно жестких циклических ди-, три- и тетра-(1→6)-β-D-глюкозаминов, то есть при увеличении размера внутренней полости цикла. При переходе к соединению **4** активность падала, так как лежащий в основе циклический пентасахарид является конформационно подвижным и под действием мембранного давления его внутренняя полость может «сжиматься». Низкая активность **5** показывает, что двух гидрофобных цепей недостаточно для надежного закрепления искусственного ионного канала в мембране. Соединения **1-5** продемонстрировали селективность в отношении анионов галогенов: скорость ионного транспорта возрастала в ряду $I^- < Br^- < Cl^-$ (рис. С).

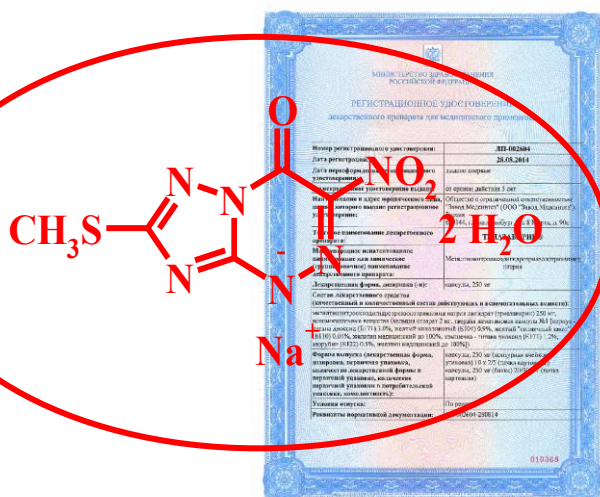
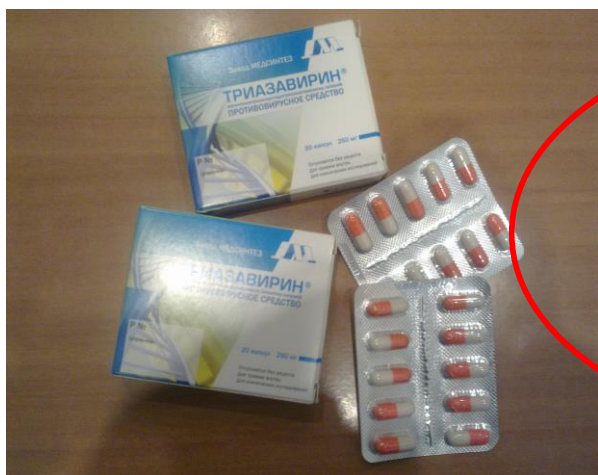
Исследование ион-транспортной активности проводилось в сотрудничестве с Институтом научного образования и исследований (Пуна, Индия). Руководитель работы - член-корр. РАН Н.Э. Нифантьев; отв. исп. - к.х.н. М.Л. Генинг; исп. - к.х.н. Ю.Е. Цветков, к.х.н. О.Н. Юдина.



Chem. Commun., 50 (2014) 5514-5516

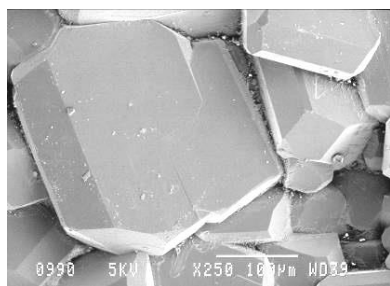
Достижения в области прикладных исследований

1. В результате исследований, проводимых в Уральском федеральном университете совместно с Институтом органического синтеза УрО РАН, НИИ гриппа МЗ РФ и ряде других институтов с использованием постгеномных технологий найден новый оригинальный класс ненуклеозидных противовирусных этиотропных веществ, эффективных как в отношении распространенных, социально значимых заболеваний, вызываемых вирусами кори, гриппа, герпеса, клещевого энцефалита, так и особо опасных, вызываемых вирусами различных геморрагических лихорадок. **Полученные данные представляют реальную основу для создания серии эффективных отечественных противовирусных препаратов широкого спектра действия.** Первый препарат, созданный на базе этого класса соединений - Триазавирин. прошел полный цикл клинических испытаний в качестве противогриппозного средства и 28.08.2014 включен в реестр лекарственных средств Российской Федерации. Руководители работы - академик О.Н. Чупахин, академик В.Н. Чарушин и академик О.И. Киселев; отв. исп. - чл.-корр. РАН В.Л. Русинов, д.х.н. Е.Н. Уломский, к.м.н. Э.Г.Деева, к.х.н. С.К. Котовская.

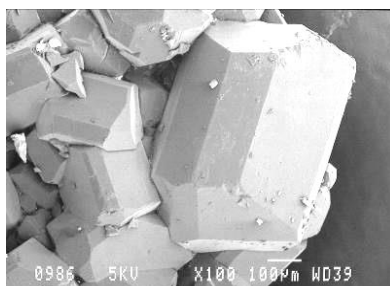


2. Проведены комплексные исследования получения сокристаллизатов энергоемких циклических нитраминов с 2,4,6-тринитротолуолом и линейными нитраминами - N,N-диметилметилендинитрамин (ДИНА), динитроксиэтилнитрамин (ДНА), нитраминопропионитрил (НАПН).

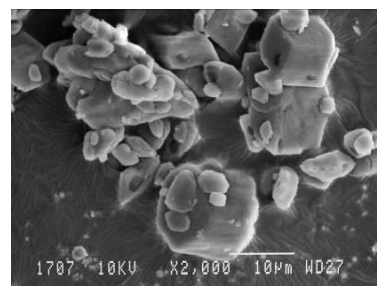
Исследовано получение сокристаллизатов из раствора, в расплаве и при механической активацией смеси компонентов. Показано, что процесс сокристаллизации является эффективным способом модификации физико-химических и взрывчатых свойств, скорости горения и термического разложения материалов. Данный подход позволяет регулировать характеристики чувствительности к внешним механическим воздействиям, растворимость, кислородный баланс, а также детонационные свойства новых энергоемких материалов. В результате работы выявлены основные функциональные группы, способные вступать в реакции комплексообразования с циклическими нитраминами. Полученные данные могут быть использованы для установления совместимости компонентов при изготовлении смесевых энергетических материалов, а также для получения гомогенных образцов, обладающих термообратимыми свойствами. Руководитель работ – член-корр. РАН А.С. Жарков; отв. исп. – к.т.н. В.Н. Попок; исп. - Н.В. Бычин, А.П. Вандель, Г.В. Теплов (ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»).



а



б

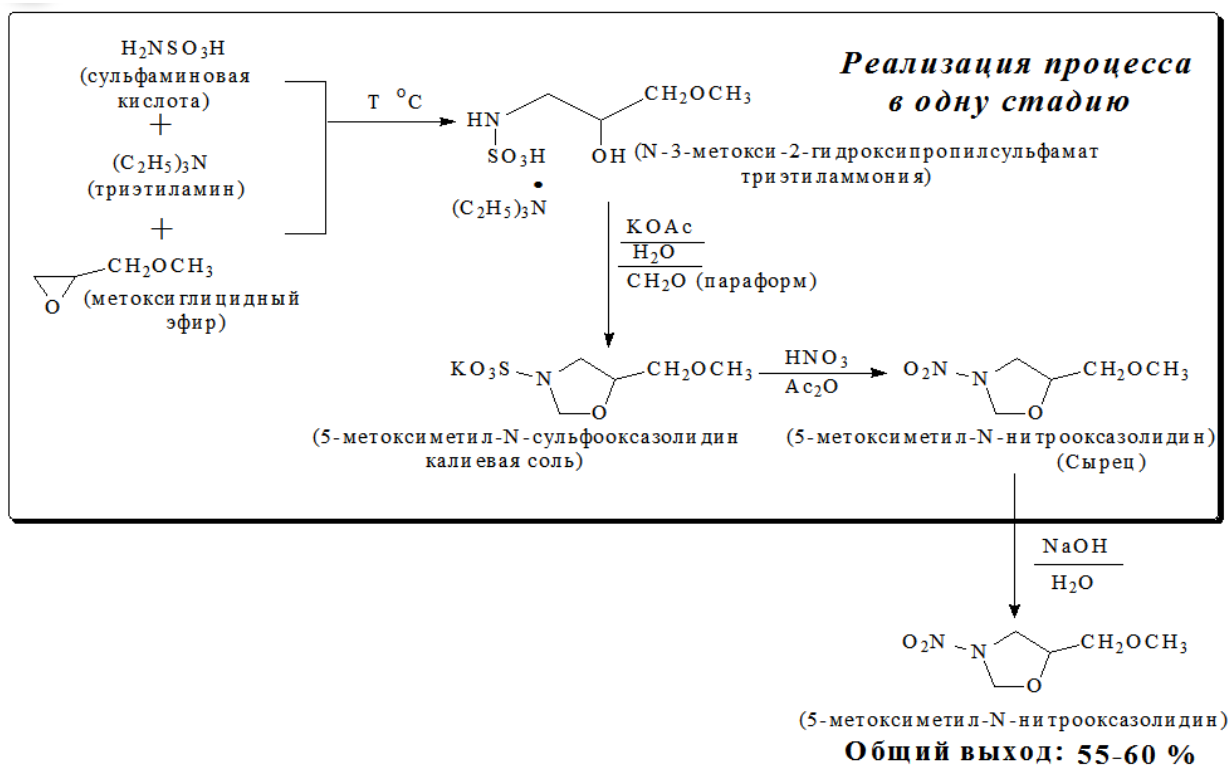


в

Снимки (электронный микроскоп) сокристаллизатов HNIW/динитразапентан, полученных: а,б – из растворителя (ацетон); в – механоактивацией.

3. Разработана технология получения низкотемпературных N-нитраминных пластификаторов активного связующего для использования их в качестве компонентов перспективных спецкомпозиций с широким температурным диапазоном применения. Проведены выбор, обоснование и отработка технологии получения пластификаторов ряда N-нитрооксазолидина на базе доступного исходного сырья с обеспечением технологичности и экономичности процессов, возможности их

масштабирования. Работы по практическому использованию полученных результатов проводятся в ФЦДТ «Союз». Руководитель работы - академик В.А. Тартаковский; отв. исп. - к.х.н. Д.Б. Виноградов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).

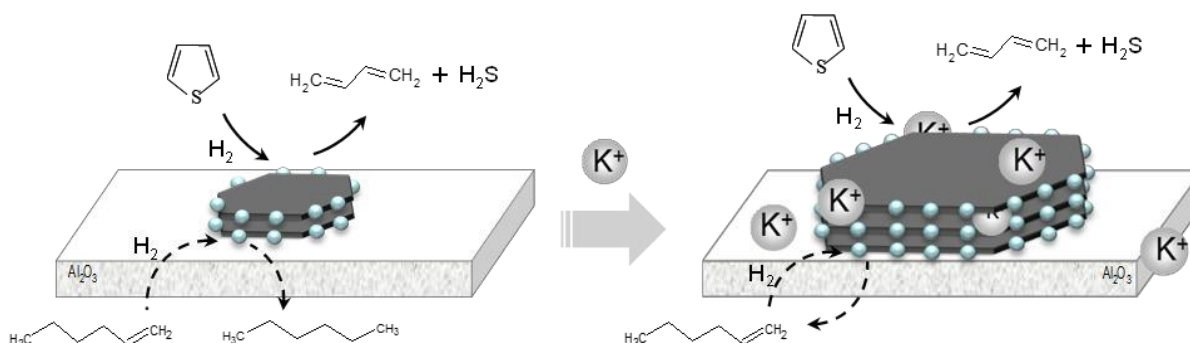


4. Впервые в России разработан способ нанесения на кристаллы высокоэнергетических соединений (ВЭС) ультратонкой (15-20 нм) полимерной пленки в среде сверхкритического диоксида углерода. В результате указанной обработки значительно (в 2-3 раза) уменьшается чувствительность ВЭС к механическим воздействиям при сохранении на прежнем уровне их термостабильности. Следует отметить, что при использовании других методов покрытия энергетических материалов полимерами, эффект снижения чувствительности обычно наблюдается лишь при использовании не менее 10 масс.% нанесенного полимера, что существенно ухудшает энергетические характеристики ВЭС и изделий на их основе. Полученный результат открывает перспективу создания новых технологий получения эффективных и безопасных в обращении высокоэнергетических материалов. Руководитель работы - профессор

С.Г. Злотин; исп. – к.х.н. И.В. Кучуров, к.х.н. И.В. Фоменков, асп. М.Н. Жарков (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).

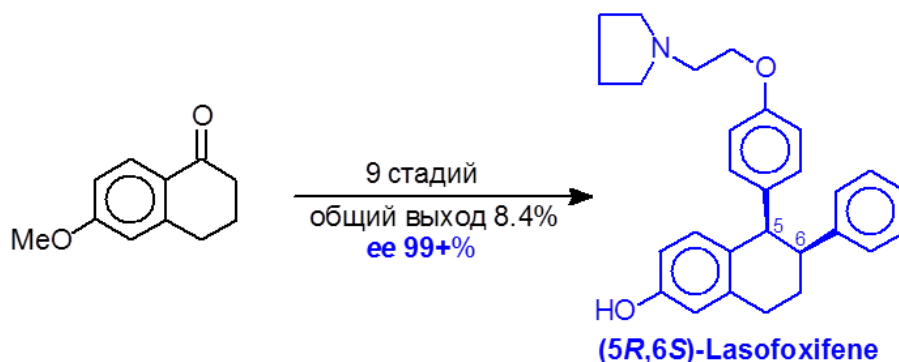


5. На основе развитой концепции межслойной динамики активных центров предложены обоснования ключевых положений трёх базовых моделей, лежащих в основе современных представлений о механизме гидроочистного катализа сульфидами переходных металлов и даны граничные условия работы этих моделей. Применение концепции межслойной динамики, в качестве обобщенного подхода, позволяет создавать новые эффективные катализаторы для процессов гидропереработки различного углеводородного сырья и конверсии синтез-газа путем оптимизации их составов. Руководители работы - д.х.н. В.М. Коган и член-корр. РАН А.Л. Лапидус; отв. исп. - к.х.н. В.С. Дорохов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с Самарским ГТУ.



J. Catal., 309 (2014) 386–396; *Appl. Catal. B Environ.* 158-159 (2014) 161-174.

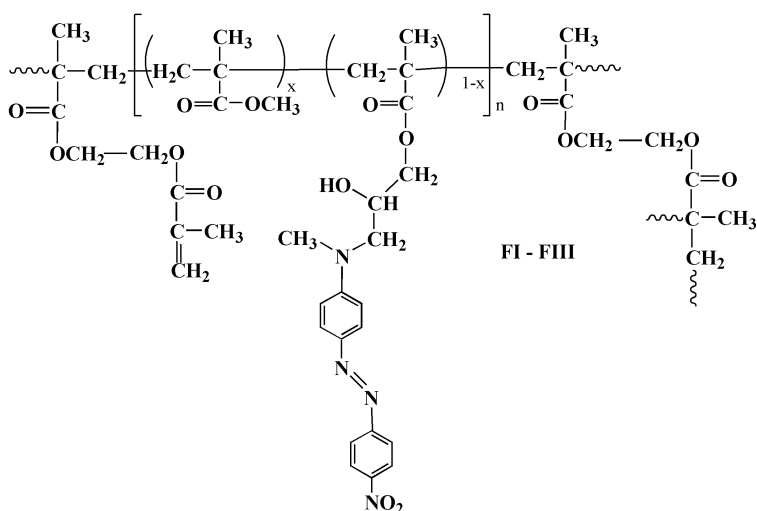
6. Разработан препаративный полный синтез (5*R*,6*S*)-Лазофоксифена, нестероидного антиэстрогена нового поколения. Синтез осуществлен на граммовых количествах, с использованием доступных реагентов и простых реакционных условий при отсутствии стадий хроматографического выделения или очистки. Поскольку биологической активностью (дневная доза 0.5 мг) обладает лишь указанный энантиомер, на заключительной стадии была применена эффективная ферментативная дерацемизация рацемата под действием доступной липазы поджелудочной железы). Руководитель работы – профессор К.К. Пивницкий (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



7. Разработан метод получения композиционных мембран на основе металлоорганических каркасных структур MOF-199, ZIF-8 на неорганических, металлокерамических или полимерных носителях. Метод обеспечивает равномерное покрытие основы металлоорганическим полимером. Данные композиционные мембраны при разделении смесей газов $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{He}/\text{O}_2$ позволяют достичь повышения селективности разделения в 1.5-3 раза в сравнении с исходными мембранами без покрытия каркасными структурами. Основные результаты работы опубликованы: *J. Mater. Chem. A.*, 2015, DOI: 10.1039/x0xx00000x; Российские нанотехнологии, 9 (2014) 57-63. Руководитель работы - профессор Л.М. Кустов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).

8. Получены новые органические материалы с квадратичной нелинейно-оптической (НЛО) активностью на основе разветвленных метакриловых сополимеров (см. рис. ниже) с различным содержанием ковалентно

связанных с полимером азохромофорных групп (от 10 до 30 мол%), характеризующиеся высокими НЛО коэффициентами (порядка 80 пм/В), вдвое превышающими соответствующие параметры традиционных неорганических материалов. Руководитель работы - академик О.Г. Синяшин; исп. - к.х.н. Т.А. Вахонина, Г.Н. Назмиева, к.х.н. Н.В. Иванова, д.х.н. М.Ю. Балакина, А.И. Мухтаров (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН).

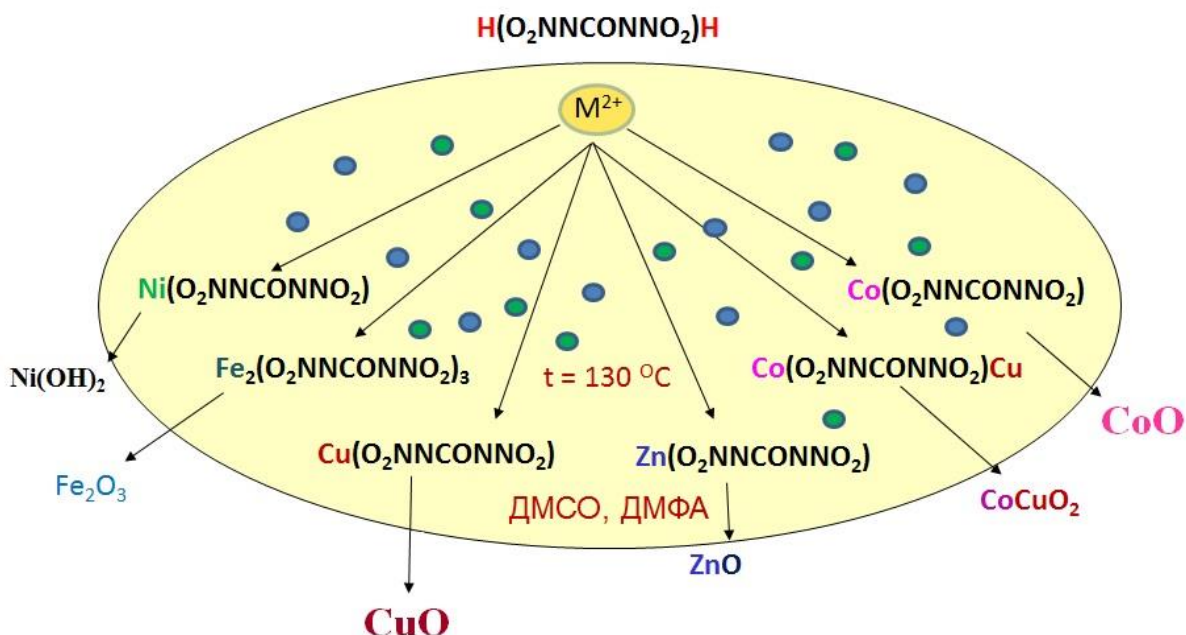


Eur. Polym. J., 50 (2014)
158-167.

Mendeleev Commun.,
24 (2014) 138-139.

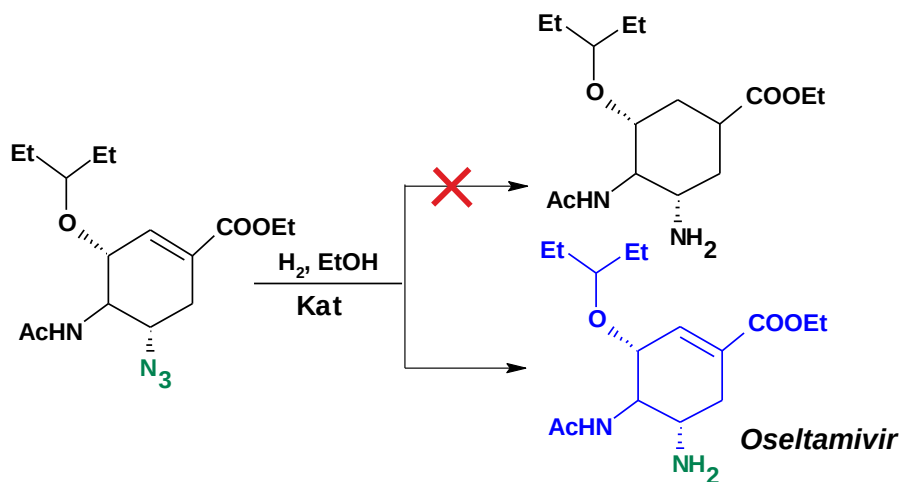
9. Разработан новый общий способ получения наноразмерных форм оксидов переходных металлов (группы железа и медь) сольватотермальным методом, заключающийся в термическом разложении соответствующих комплексных солей динитромочевины в апротонном растворителе. Полученные наноксиды металлов имеют узкий интервал распределения частиц по размерам. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) показано, что корреляционная длина частицы для CoO составляет 6,6 нм, а для CuO – 9,7 нм, радиус частицы для CoO – 3,1 нм, а для CuO – 4,7 нм, удельная поверхность (S/V) для CoO – 970 м²/см³, а для CuO – 630 м²/см³. Метод характеризуется получением чистых образцов, не требующих дополнительной очистки, с количественным выходом. Полученные образцы испытаны в качестве катализатора скорости горения для твердого топлива и окисления органических соединений с положительным эффектом. Руководитель работ – академик Г.В. Сакович;

отв. исп. - д.х.н. С.Г. Ильясов (ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН).

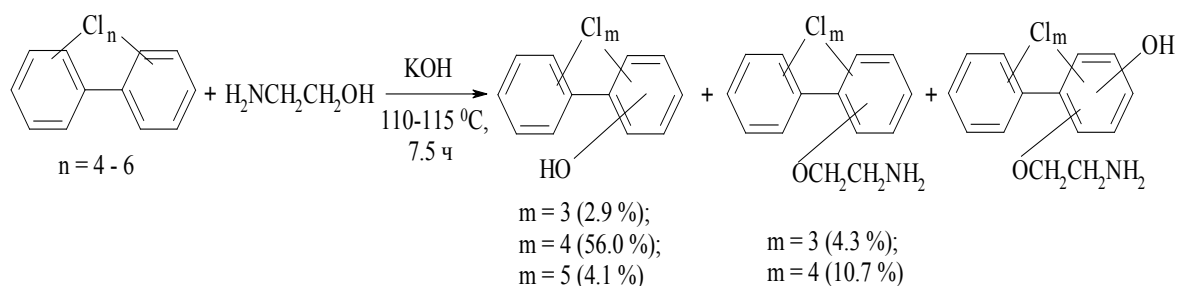


Z. Anorg. Allg. Chem. 640 (2014) 2132-2138.

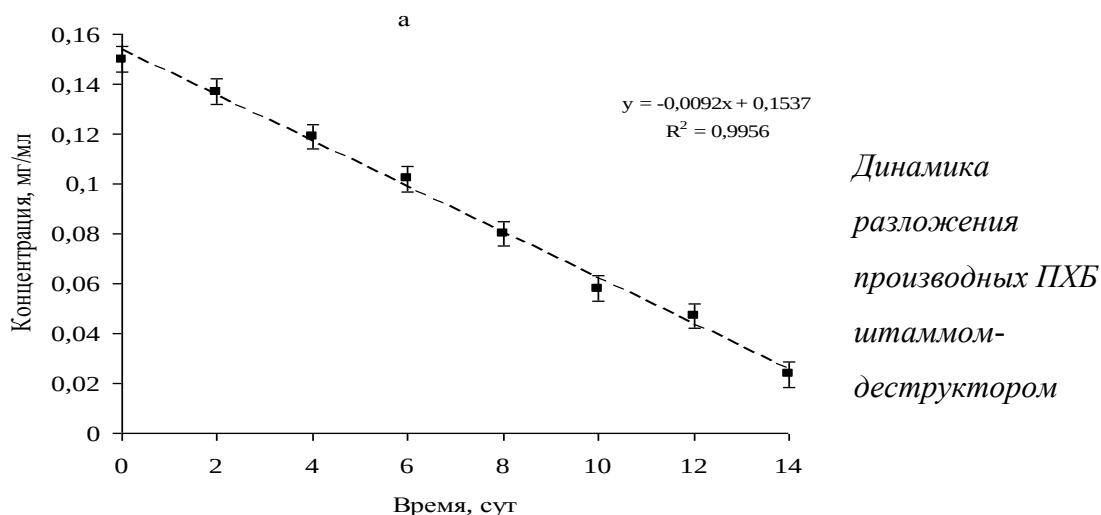
10. Разработан новый метод синтеза Осельтамивира – известного противогриппозного препарата, в т.ч. являющегося эффективным средством борьбы против вируса птичьего гриппа H5N1. Использование на заключительной стадии процесса новых катализаторов на основе нанозолота, позволяет успешно гидрировать азидную группу, не затрагивая двойную связь. Руководитель работ – профессор С.В. Сысолятин; отв. ис. - к.х.н. А.И. Калашников (ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН) совместно с Институтом катализа им. К.Г. Борескова СО РАН (член-корр. В.И. Бухтияров).



11. Предложен процесс утилизации техногенных полихлорбифенилов (ПХБ), на первой стадии которого ПХБ, входящие в состав промышленных смесей, взаимодействуют с 2-аминоэтанолом, образуя нерастворимые в воде производные, которые с помощью комплекса коммерческих поверхностно-активных веществ («Сульфонол» и Berol LG) переведены в водную среду. На второй стадии водные эмульсии производных ПХБ размещены в среде обитания аэробного штамма *Rhodococcus wratislaviensis* KT112-7. По результатам бактериальной деструкции установлено разложение производных ПХБ на 85% за 14 сут без накопления токсичных соединений. Применение такого подхода к нерастворимым в воде производным ПХБ осуществлено впервые.



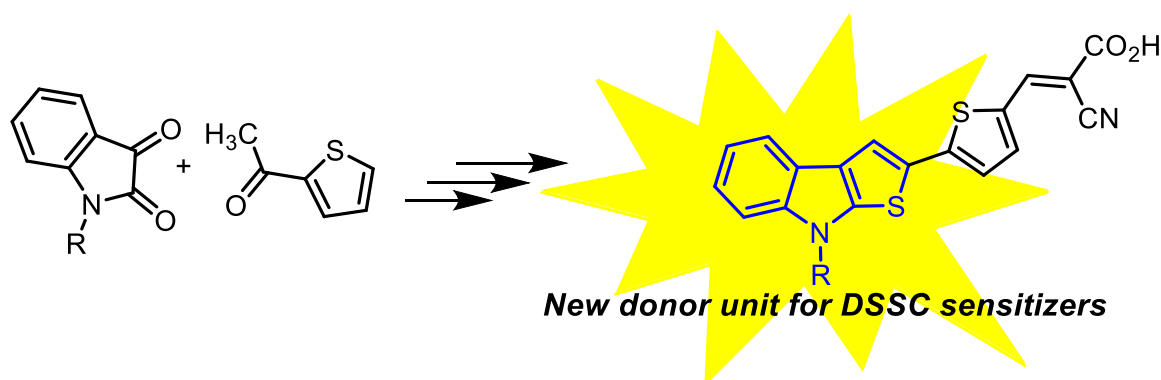
Результат взаимодействия смеси конгенов ПХБ с 2-аминоэтанолом.



ДАН, 454 (2014) 411-416.

12. Разработан удобный и эффективный способ синтеза новых пуш-пульных красителей несущих донорный гетероциклический фрагмент тиено[2,3-*b*]индола, из доступных 1-алкилизатинов и 2-ацетилтиофена, для которых была изучена сенсibiliзирующая активность в лабораторных

образцах органических солнечных батарей по типу ячейки Гретцеля (ЦССБ, DSSC). Показана перспективность использования конденсированной гетероциклической системы тиено[2,3-*b*]индола для дизайна новых фото- и электроактивных соединений (см. рис. ниже). Руководитель работы - академик В.Н. Чарушин, отв. исп. - к.х.н. Г.Л. Русинов, исп. - к.х.н. Р.А. Иргашев и Н.А. Казин (ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



Synthetic Metals, 199 (2015) 152–158.

13. Разработано чистящее средство «КлинОК», предназначенное для удаления всех остатков прежнего материала, в том числе находящихся в «мертвых зонах», удаления всех компонентов сырья, различных добавок, красителей и продуктов их термоокислительной деструкции. Преимуществами данного продукта являются сокращение времени очистки оборудования, экономия основного материала, качество чистки, возможность очистки экструдера без разбора машины. Промышленные испытания продукта средства прошли на ООО «Новосибирский завод

Эмульсионное чистящее средство для оборудования по переработке пластмасс «КлинОК»

Очистка оборудования

- материальных цилиндров, шнеков
- систем экструзии и экструзионных головок
- ГКС и пресс-форм
- раздувных и выдувных головок

Свойства

- универсальность по отношению к полимерному материалу
- высокая эффективность, минимальное время очистки
- экономичный расход
- простота и эффективность нанесения на поверхность полимерных гранул
- мягкое абразивное действие
- высокая эффективность при смене цвета изделий и/или полимерного материала
- безопасность для персонала и используемого оборудования

Проводим консультации, предоставляем образцы для испытаний. Заключаем дистрибьюторские договоры на реализацию продукции.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

630090 Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9
Тел. +7 (383) 330-96-61, факс +7 (383) 330-97-52

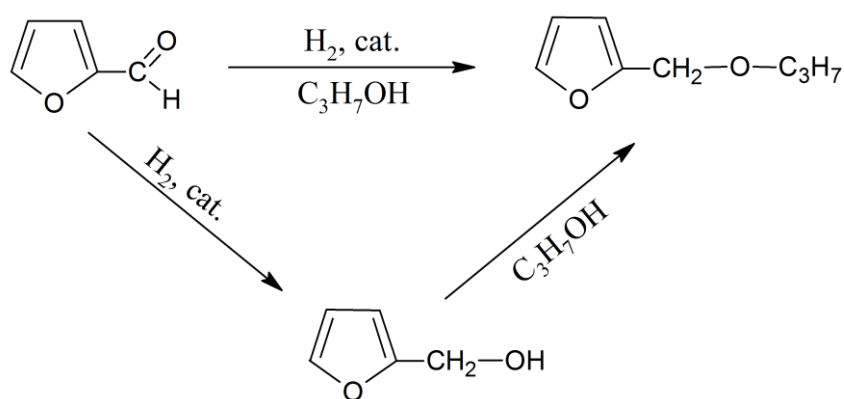
E-mail: app@nioch.nsc.ru www.nioch.nsc.ru

Пластик, 2014, №10, 139.

пластмасс «Юнис», ООО «Томскнефтехим» (входит в ООО «СИБУР Холдинг»), ОАО «Новосибирский завод искусственного волокна», ООО «Башпласт», ОАО «Невская косметика» (филиал в городе Ангарске) и

других. Руководитель работы - к.х.н. М.М. Митасов (НИОХ им. Н.И. Ворожцова СО РАН).

14. Разработаны новые процессы получения биотоплив на основе фурфурола, производимого из растительного сырья (2-метилфуран, этилфурфуриловый эфир и др.). в том числе новый одностадийный способ синтеза пропилфурфурилового эфира - перспективного компонента бензинов (см. рис. ниже). Способ более селективен по сравнению с известным двухстадийным методом. Впервые измерены октановые числа пропилфурфурилового (ОЧ 113) и бутилфурфурилового (ОЧ 97) эфиров, а также диэтилацетата и этиленгликольдиацетата фурфурола (ОЧ 105 и 108, соответственно). Руководитель работы – д.х.н. В.Е. Тарабанько; исп. - к.х.н. М.Ю. Черняк (Институт химии и химической технологии СО РАН) совместно с Институтом катализа им. К.Г. Борескова СО РАН (к.х.н. И.Л. Симакова) и Институтом нефти и газа СФУ (д.т.н. Ю.Н. Безбородов).

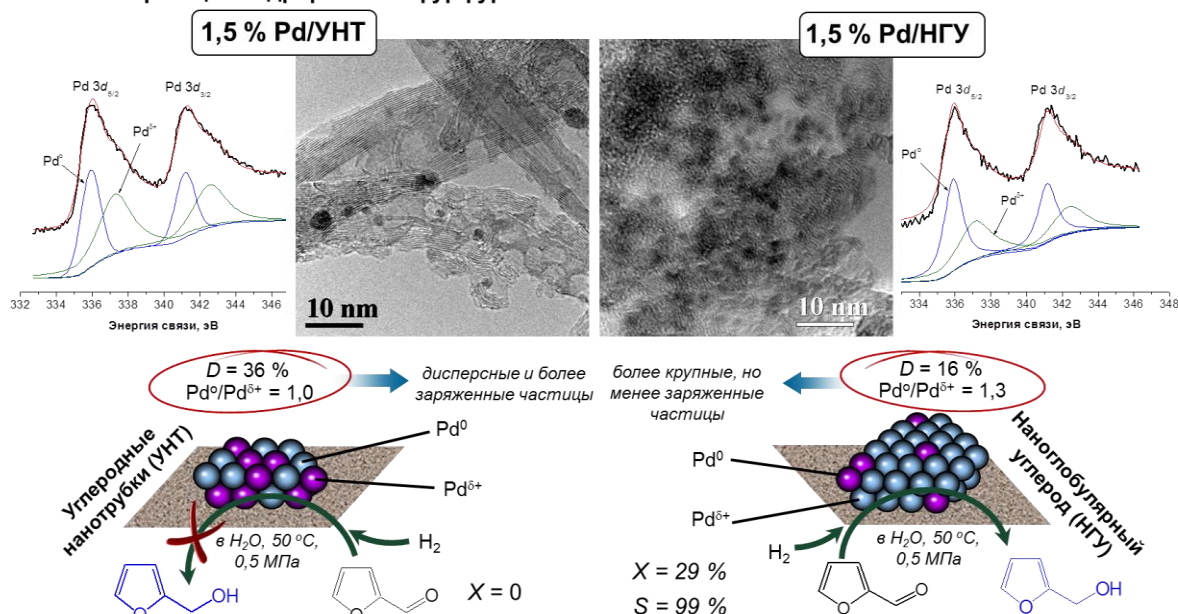


Журнал Сибирского федерального университета. Химия, 7 (2014) 31-35.

15. Установлено влияние типа углеродного носителя на формирование, состояние и каталитические свойства металлических центров катализаторов аквафазного гидрирования фурфурола. Было показано, что природа носителя (наноглобулярный углерод (НГУ) и углеродных нанотрубок (УНТ)) влияет на размер частиц и зарядовое состояние нанесенного палладия и его активность в реакции гидрирования фурфурола. Катализатор Pd/НГУ проявил наибольшую селективность в образовании фурфурилового спирта (99 %) в мягких условиях реакции (50 °С, 5 атм). В то же время образец Pd/УНТ оказался неактивным в тех же условиях, однако способствовал

восстановлению фуранового кольца в более жестких условиях (90 °С, 20 атм). В отличие от палладиевых образцов катализаторы Ru/УНТ и Ru/НГУ проявили низкую активность в превращении фурфурола, что объясняется блокировкой молекулами воды активных центров в условиях аквафазного катализа. Руководитель работы - к.х.н. А.В. Лавренов; отв. исп. - к.х.н. Р.М. Мироненко; исп. - к.х.н. О.Б. Бельская, О.В. Маевская, Т.И. Гуляева (ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН), совместно с Институтом катализа им. К.Г. Борескова СО РАН (к.х.н. А.И. Низовский, к.х.н. А.В. Калинин).

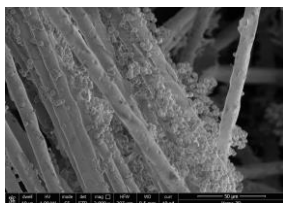
■ Влияние природы углеродного носителя и нанесенного металла на свойства катализаторов Pd/C в реакции гидрирования фурфурола



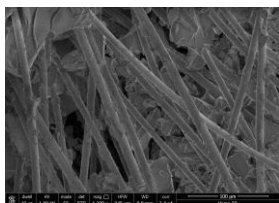
Catal. Today, 2014, in press (DOI: 10.1016/j.cattod.201437)

16. С использованием гидрофильных и гидрофобных аэрогелей (АГ) на основе модифицированного SiO₂, а в качестве армирующей матрицы - стекловолокна, полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и материала, содержащего 70% вискозы и 30% ПЭТФ, получены новые теплоизолирующие материалы. С применением комплекса аналитических методов исследована их микро- и мезоструктура (см. рис. ниже). Создан прибор для определения теплопроводности полученных композитных материалов, изучаются теплофизические свойства полученных материалов. Руководитель работы –

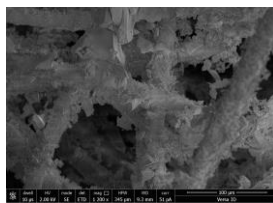
профессор С.А. Лермонтов; исп. - к.х.н. А.Н. Малкова, Н.А. Сипягина, асп. Е.А. Страумал (ФГБУН Институт физиологически активных веществ РАН).



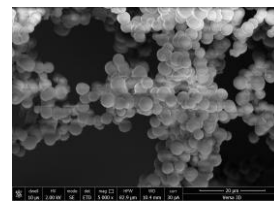
Стекловолокно +
гидрофобный АГ



Стекловолокно +
гидрофильный АГ



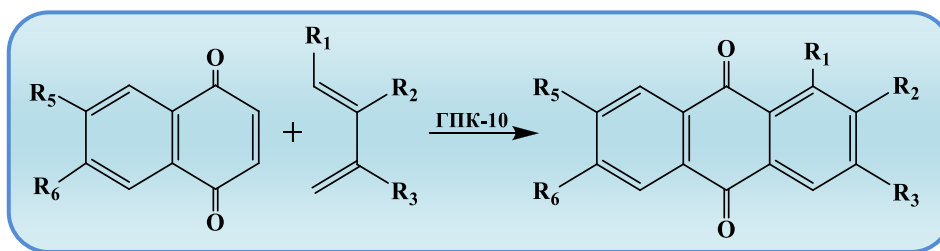
ПЭТФ +
гидрофильный АГ



Вискоза/ПЭТФ
(70:30)+гидрофобный АГ

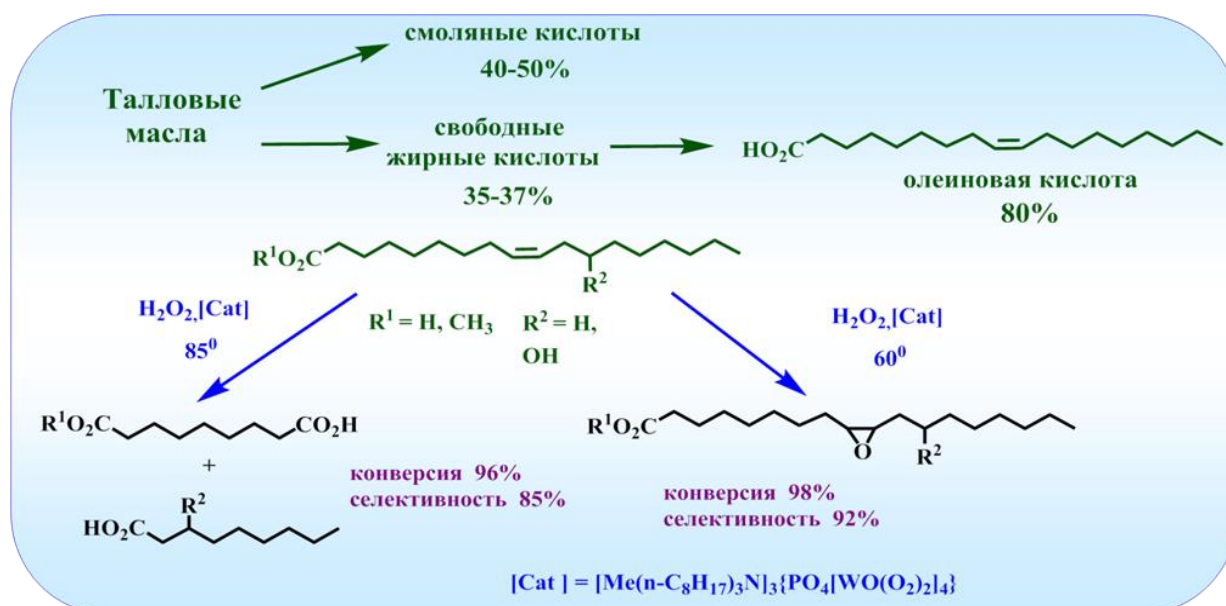
Mat. Lett., 116 (2014) 116-119; *Ж. неорг. хим.*, 59 (2014) 1641-1644.

17. Удалось осуществить one-pot процессы синтеза ряда замещенных 9,10-антрахинонов по реакции 1,4-нафтохинона и 6,7-диметил-1,4-нафтохинона с замещенными 1,3-бутадиенами в присутствии водных растворов Мо-V-Р гетерополикислот (ГПК), выполняющих роль бифункциональных катализаторов (см. схему ниже). Высокая бренстедовская кислотность растворов ГПК позволяет катализировать реакцию Дильса-Альдера, а их высокий редокс-потенциал ($E \sim 1$ В) обеспечивает окисление образующихся аддуктов. Представленные на схеме one-pot процессы проводили при 80 °С в течение 7 ч в присутствии раствора брутто-состава $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$ (ГПК-10) и при использовании смешивающихся с водой органических растворителей. Твердые малорастворимые продукты реакции отделялись фильтрованием. Восстановленные растворы ГПК после регенерации кислородом вновь (многократно) использовались в целевом процессе. Полученные результаты, показавшие принципиальную возможность получения данным способом замещенных антрахинонов с выходами до 90% и чистотой продукта 96-97%, открывают перспективы разработки малоотходных одностадийных процессов производства этих соединений из замещенных 1,3-бутадиенов и нафтохинонов в присутствии растворов Мо-V-Р ГПК в качестве бифункциональных (кислотных и окислительных) катализаторов. Руководитель работы - академик В.Н. Пармон; отв. исп. - д.х.н. Е.Г. Жижина; исп. - к.т.н. Л.Л. Гогин, к.х.н. В.Ф. Одяков, Ю.В. Родикова (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).



Modern Research in Catalysis, 3 (2014) 57-61. *Катализ в промышленности*, (2014) 33-37.

18. Разработан эффективный одностадийный метод селективного каталитического эпоксидирования ненасыщенных жирных кислот и их производных пероксидом водорода в присутствии пероксокомплексов вольфрама в сочетании с катализаторами межфазного переноса. Эпоксидирование протекает в жидкой двухфазной системе в мягких условиях при 50-65 °С и атмосферном давлении. Изучены кинетические закономерности реакции эпоксидирования метилового эфира олеиновой кислоты пероксидом водорода с использованием каталитического комплекса тетра(оксодипероксовольфрамо)фосфатаметилтри-*n*-октиламмония. В таких условиях наблюдаются первые порядки превращения по катализатору и субстрату, и близкий к первому по окислителю. Константа скорости реакции составляет $k = (2,53 \pm 0,03) \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, а эффективная энергия активации равна $48 \pm 3 \text{ кДж/моль}$. Руководители работ: академик В.Н. Пармон и д.т.н. З.П. Пай; отв. исп. - к.х.н. Т.Б. Хлебникова; исп. - Ю.В. Ученова, асп. Е.А. Усламин (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).



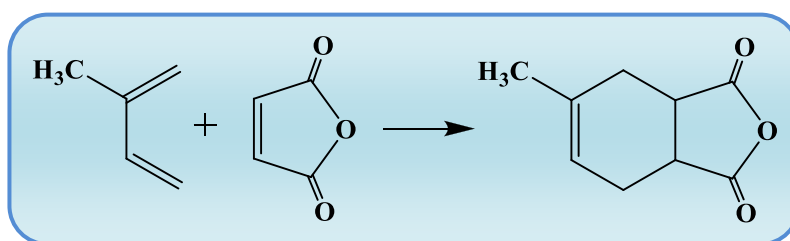
19. Оптимизированы способы регенерации высокованадиевых растворов Мо-V-P гетерополикислот *некеггиновских* составов (ГПК-х') – высокоэффективных катализаторов двухстадийных процессов окисления субстратов разных классов кислородом. Высокая термостойкость растворов ГПК-х' позволяет проводить быструю регенерацию катализаторов кислородом при 160-170 °С. Изучена кинетика окисления кислородом восстановленных растворов ГПК-х', получено кинетическое уравнение реакции, которое может быть использовано в расчете реактора для стадии регенерации катализатора на основе раствора ГПК-х':

$$W_3 = k_0 \cdot P_{O_2} \cdot [V^{IV}]^{1-3} \cdot e^{-\frac{37.5}{RT}}$$

Int. J. Chem. Kinetics, 46 (2014) 567-576.

Руководитель работы - академик В.Н. Пармон; отв. исп. - д.х.н. Е.Г. Жижина; исп. - к.х.н. В.Ф. Одяков, Ю.В. Родикова (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).

20. Проведен анализ современных способов получения цис-4-метил-1,2,3,6-тетрагидрофталевого ангидрида (цис-МТГФА), применяющегося в качестве отвердителя эпоксидных смол в производстве пропиточных и заливочных компаундов электротехнического назначения, клеев, слоистых пленок, пластиков. Производство цис-МТГФА в России отсутствует, поэтому для решения проблемы импортозамещения был выбран наиболее эффективный способ его промышленного получения. Процесс основан на реакции Дильса-Альдера между малеиновым ангидридом и изопреном (2-метил-1,3-бутадиеном):



Катализ в промышленности, (2014) 17-23.

Процесс получения цис-МТГФА был оптимизирован, разработан лабораторный регламент на технологический процесс его получения. Разработаны и выданы исходные данные на проектирование опытной

установки по производству цис-МТГФА. Руководитель работы - д.т.н. З.П. Пай; отв. исп. - д.х.н. Е.Г. Жижина; исп. - к.т.н. Л.Л. Гогин, к.х.н. В.Ф. Одяков (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН)

21. Для процесса дегидрирования диэтанолamina, осуществляемого в микрореакторе (первая стадии получения глифосата - ценного гербицида направленного действия), разработан новый микрореактор (МКР) размером $130 \times 30 \times 19.5$ мм, изготовленный из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, содержащий 8 микроканальных пластин размером $125 \times 15 \times 1$ мм. Свободный объём микрореактора составлял 2.81 см^3 , из них 2.66 см^3 приходится на каналы микроканальных пластин. Во входной и выходной областях МКР были расположены ХА-термопары.

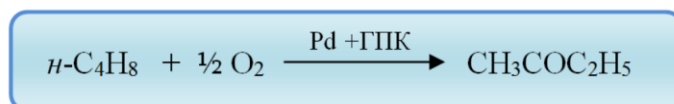


*Микроканальный
реактор*

Реактор помещают в специальную электрическую печь, которая позволяет выравнивать температуру вдоль микрореактора с точностью 2°C . Таким образом, процесс синтеза иминодиуксусной кислоты проходил в изотермических условиях. Максимальная производительность для данного микрореактора на катализаторе Cu/ZrO_2 составляет $27,4 \text{ г/час}$. При этом удельная производительность, рассчитанная на объём микрореактора, составляет $38,9 \text{ г/см}^3 \cdot \text{час}$. Производительность созданного микрореактора с длинными микроканальными пластинами превосходит производительность ранее созданного ромбического микрореактора. Преимущества нового реактора подтверждены результатами его применения при синтезе N-оксида-N-фосфометилииминодиуксусной кислоты (предшественника глифосата) в присутствии бифункционального катализатора на основе пероксокомплекса вольфрама в условиях межфазного катализа. Руководитель работы - академик В.Н. Пармон; отв. исп. - д.т.н. З.П. Пай и д.х.н. Л.Л. Макашкин; исп.: к.х.н.

Д.В. Андреев, к.х.н. Т.Б. Хлебникова, А.Г. Грибовский, Д.Ю. Ющенко (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).

22. На опытно-промышленной установке мощностью 250 кг МЭК/сутки, созданной на базе ООО «Синтез-Инжиниринг» (г. Дзержинск), испытан новый гомогенный каталитический процесс получения метилэтилкетона (МЭК) прямым окислением *n*-бутиленов кислородом в присутствии комплекса Pd и Mo-V-P гетерополиоксидной кислоты (ГПК):

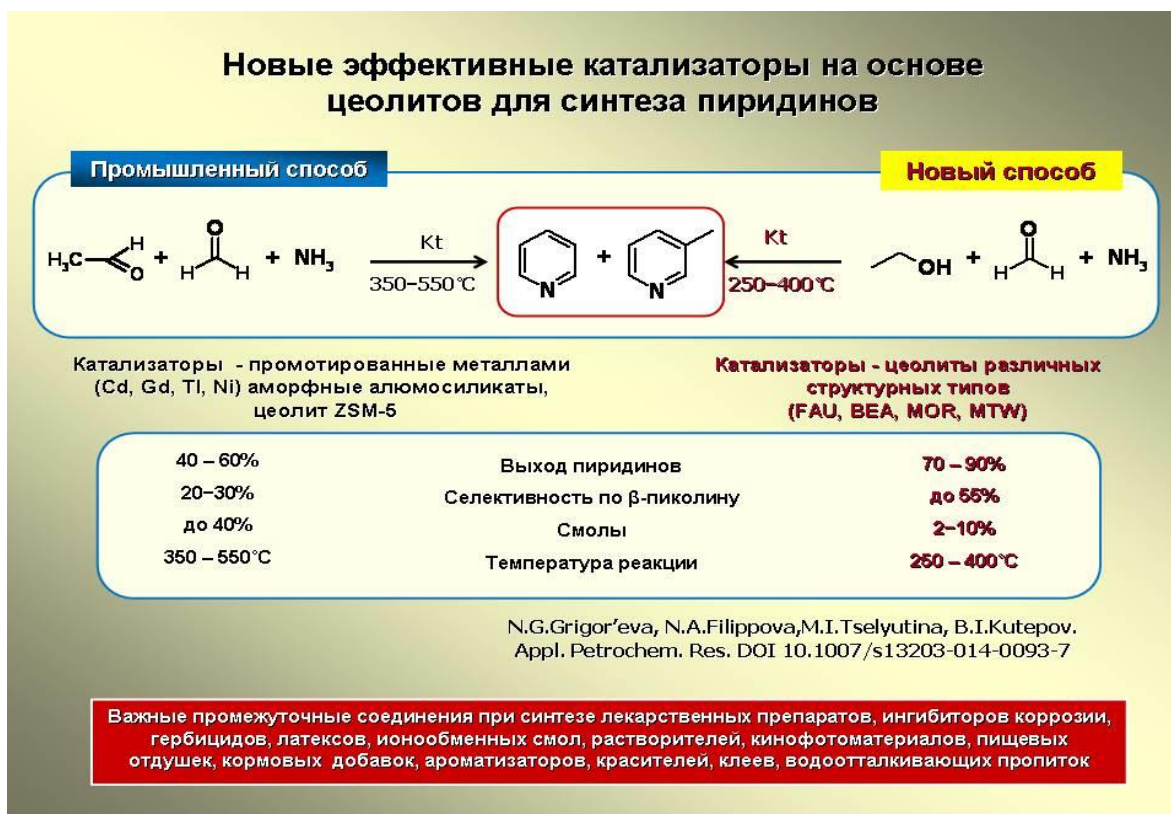


Катализ в промышленности, (2014) 32-42.

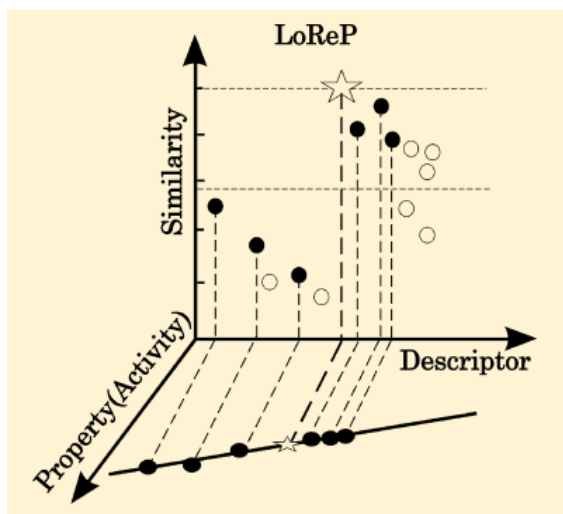
Двухстадийный бесхлоридный процесс синтеза МЭК в присутствии гомогенного катализатора (Pd+ГПК) был разработан в Институте катализа еще в 1970-х годах, однако ряд возникших проблем не позволил реализовать его в промышленности. Главной проблемой была низкая термостойкость, используемых растворов ГПК структуры Кеггина, приводящая к выпадению V-содержащих осадков на стадии регенерации катализатора кислородом при $t > 135^\circ\text{C}$. Вернуться к МЭК-процессу удалось недавно, после разработки методов синтеза новых *термостойких* высокованадиевых растворов Mo-V-P ГПК некеггиновских составов. В их присутствии регенерацию катализатора (Pd+ГПК) стало возможным проводить при 170°C , что обеспечило технологичность катализатора. Результаты, полученные при реализации МЭК-процесса в пилотном варианте, будут учтены при разработке двухстадийных технологий окисления других органических соединений кислородом в присутствии растворов ГПК. Руководитель работы - академик В.Н. Пармон; отв. исп. - д.х.н. Е.Г. Жижина; исп. - к.х.н. В.Ф. Одяков (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).

23. Для разработки селективных гетерогенно-каталитических способов получения пиридина и его метилпроизводных – промежуточных соединений в синтезе фармацевтических препаратов, гербицидов, ингибиторов коррозии металлов, ускорителей вулканизации каучука, традиционных лигандов при

химической сборке координационных соединений - исследован в проточном реакторе синтез пиридинов с участием этанола, формальдегида и аммиака в присутствии цеолитных катализаторов различного структурного типа: H-Beta (структурный тип BEA), H-ZSM-12 (MTW), H-ZSM-5 (MFI). Установлено, что наиболее активным в синтезе пиридинов является цеолит H-Beta, на котором конверсия этанола достигает 60-70% (300-400°C, 2 ч⁻¹). Традиционно используемый для синтеза пиридинов пентасил H-ZSM-5 в изученных условиях проявляет меньшую активность (конверсия спирта 30-40%). Обнаружено, что основными продуктами реакции на цеолитах H-Beta и H-ZSM-5 являются пиридин и метилпиридины, на цеолите H-ZSM-12 дополнительно образуется до 20% диметилпиридинов. Селективность образования пиридина максимальна (49%) при 200°C, 2 ч⁻¹. Показано, что повышение температуры, уменьшение объемной скорости и концентрации формальдегида в сырьевой смеси приводит к увеличению в составе продуктов реакции количества метилпиридинов и «тяжёлых» соединений. Руководитель работы - д.х.н. Н.Г. Григорьева, асп. Н.А. Филиппова, д.х.н. Б.И. Кутепов (Институт нефтехимии и катализа РАН).



24. Создана устойчивая прогностическая компьютерная модель для расчета растворимости новых химических соединений и возможных лекарств в физиологически активной среде. В основе модели (её схема представлена на рис.) лежит концепция структурного и физико-химического сходства исследуемых соединений. Результаты работы могут быть использованы для поиска новых эффективных соединений. Руководитель работы – д.х.н., профессор О.А. Раевский; отв. исп. - Д.Е. Полианчик (Институт физиологически активных веществ РАН).

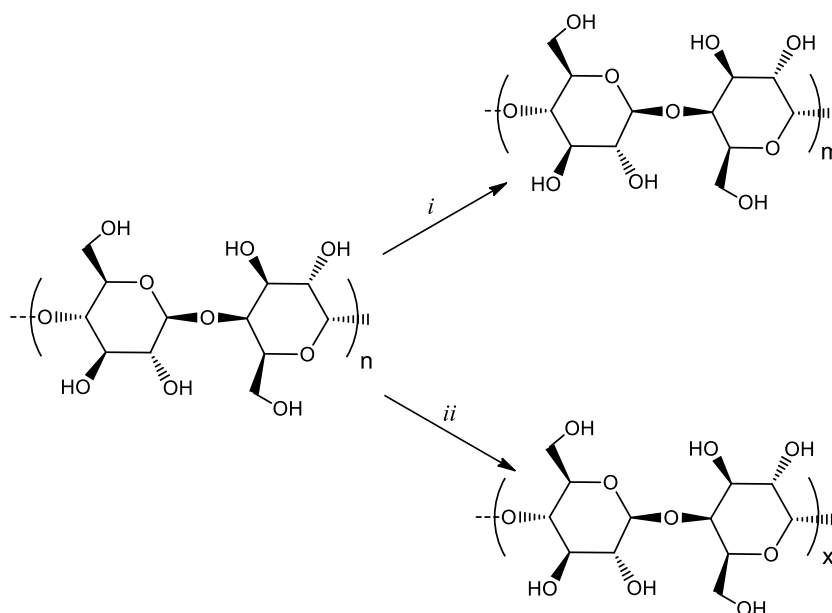


J. Chem. Inf. Mod.,
54 (2014) 683-691.

25. Важнейшим этапом на пути создания лекарств являются детальные биохимические исследования, согласно действующим стандартам качества. В лаборатории фармакологических исследований НИОХ СО РАН последовательно наращивается испытательная база, фактически выполняющая функции центра коллективного пользования для изучения комплекса фармакологических характеристик органических соединений, создающихся в многочисленных исследовательских центрах России. Освоенный сегодня арсенал методов и экспериментальных моделей, позволяет воспроизводить патологию человека социально значимых заболеваниях. В частности, в 2014 году успешно созданы такие модели, как токсическое поражение лёгких, некротические повреждения хрящевой ткани головки тазовой кости, дегенеративные изменения в головном мозге (купризоновая демиелинизация нервных волокон головного мозга). Лаборатория входит в состав Испытательного аналитического центра НИОХ

СО РАН, аккредитованного Федеральной службой по аккредитации - аттестат аккредитации испытательной лаборатории № РОСС RU.0001.510483 на контроль качества лекарственных препаратов и проведение биоиспытаний биологически активных веществ. Руководитель работы - профессор Т.Г. Толстикова, отв. исп. - д.м.н. Н.А. Жукова, инж. М.С. Бирюкова (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН).

26. Впервые получена нанокристаллическая целлюлоза комбинированием физико-химических воздействий на макромолекулу полисахарида - с помощью предварительной обработки целлюлозы ультразвуком и последующей каталитической деструкцией в среде вода-уксусная кислота в присутствии $4 \div 10$ мольн. % гетерополикислоты. Получаемый целлюлозный материал характеризуется гидродинамическим радиусом частиц $5 \div 300$ нм (метод динамического светорассеяния), высоким индексом кристалличности ($I_{кр}=86$, метод РФА), образует устойчивые дисперсии в водных и органических средах, способен к плёнообразованию и гелированию. Руководитель работы – член.-корр. РАН А.В. Кучин; исп. - к.х.н. М.А. Торлопов (Институт химии Коми НЦ УрО РАН).



i: $H_2O/AcOH$, 20 ч, 5 % мольн. $H_3PW_{12}O_{40}$; *ii*: $[O]/AcOH$, 6 ч, 5 % мольн. $H_3PW_{12}O_{40}$

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК