

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ

Отчётные материалы
Научного совета РАН по органической химии
за 2015 год

Москва 2016

<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 11.02.2016 г.)	7
3. Научные достижения по тематике Совета	9
- Достижения в области органической химии	9
- Достижения в области химии элементоорганических соединений	43
- Достижения в области химии супрамолекулярных систем	61
- Достижения в области прикладных исследований	69

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.

Утверждено на заседании

Бюро ОХНМ РАН 11.02. 2016 г.; №10

**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 Зефирова 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. Профессор Е.Г. Багрянская
4. Чл.-корр. РАН Бачурин С.О.
5. Академик Белецкая И.П.
6. Проф. Бредихин А.А.
7. Чл.-корр. РАН Бухтияров В.И.
8. Проф. Гультия В.П.
9. Академик Зефирова Н.С.
10. Чл.-корр. РАН Кучин А.В.
11. Профессор М.Б. Навроцкий
12. Профессор В.Г. Ненайденко
13. Академик Нефедов О.М.
14. Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.

15. Чл.-корр. РАН Нифантьев Н.Э.
16. Академик Новаков И.А.
17. Чл.-корр. РАН Русинов В.Л.
18. Профессор С.В. Сысолятин
19. Академик Тартаковский В.А.
20. Академик Чарушин В.Н.
21. Академик Чупахин О.Н.
22. 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.

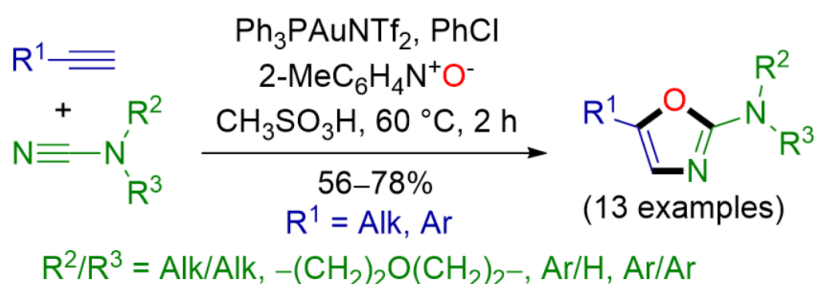
Секция химии супрамолекулярных систем

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 2015 год

Достижения в области органической химии

1. Разработан универсальный метод синтеза замещенных 2-аминооксазолов на основе Au(I)-катализируемого сочетания ацетиленов и цианамидов. Показано, что терминальные алифатические алкины и производные фенилацетилена, содержащие как электронодонорные, так и электроноакцепторные группы, могут быть успешно использованы для генерации оксокарбенов золота. Полученные высокореакционноспособные электрофильные частицы легко реагируют с широким набором цианамидов. Опубликована масштабная обзорная статья (423 ссылки), посвящённая анализу и классификации реакций изоцианидов в присутствии комплексов металлов. Основные разделы обзора касаются металлопрототипированных и металлокатализируемых реакций нуклеофильного и электрофильного присоединения, диполярного циклоприсоединения, внедрения в связь, восстановительного сочетания, оксигенирования и сульфурирования, расщепления связи с группой CN, а также превращениям изоцианидов, содержащих подвижный альфа-Н. Руководитель работы – член-корр. В.Ю. Кукушкин (Санкт-Петербургский государственный университет и Институт высокомолекулярных соединений РАН).



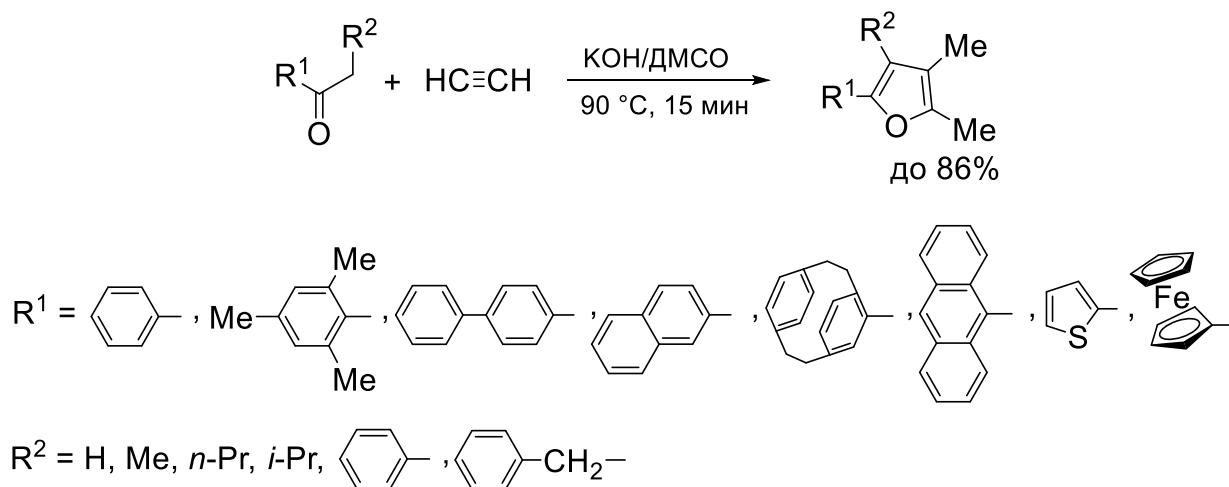
Org. Lett. 17 (2015) 3502–3505

Chem. Rev., 115 (2015) 2698–2779



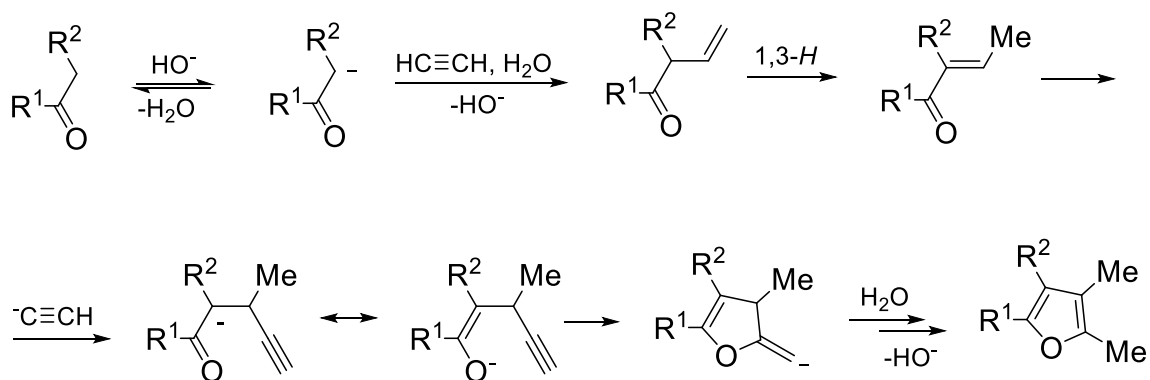
2. Открыто новое фундаментальное явление в органической химии – самосборка ацетилена с пространственно затрудненными кетонами в ранее неизвестные сложные гетероциклические молекулярные структуры,

являющиеся частью коммерческих противораковых лекарств (например, Pinnatin A, RITA).



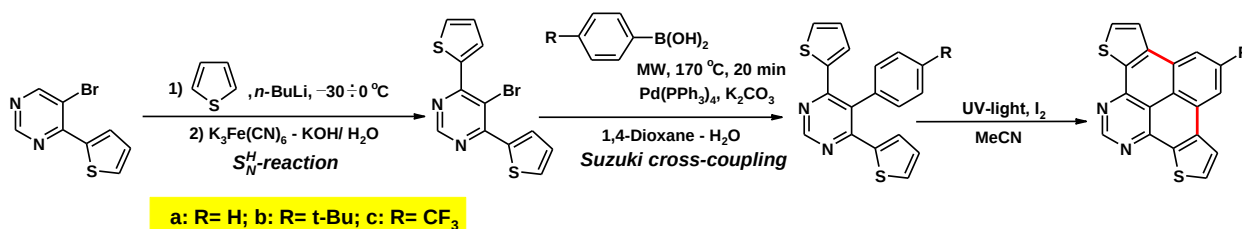
Chem. Eur. J., 21 (2015) 15944.

Сборка включает присоединение депротонированного кетона к ацетилену, прототропную изомеризацию образующегося аддукта, этилирование α,β -ненасыщенного кетона второй молекулой ацетилена, внутримолекулярное присоединение кислород-центрированного аниона к тройной связи и завершающую прототропную изомеризацию.



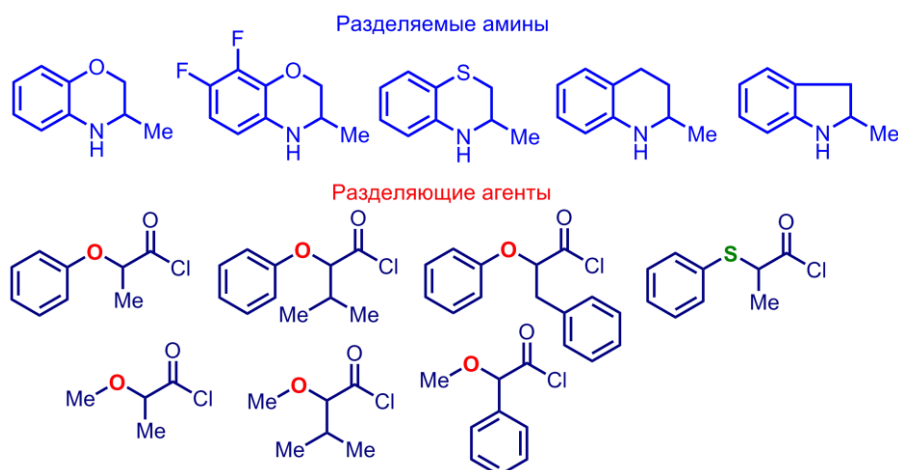
В свете высокой фармацевтической и синтетической значимости замещенных фуранов, найденная простая и оригинальная реакция может внести существенный вклад в тонкий органический синтез, дизайн лекарств и материаловедение. Руководитель работы - академик Б.А. Трофимов; отв. исп. - д.х.н. Е.Ю. Шмидт; исп. - к.х.н. И.А. Бидусенко, к.х.н. И.А. Ушаков, асп. Н.А. Черимичкина (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).

3. Впервые с использованием последовательности реакций нуклеофильного ароматического замещения водорода, кросс-сочетания по Сузуки и двойной окислительной фотоциклизации осуществлен синтез новых производных азапиренов, аннелированных с тиафеном – 8-замещенных бензо[*gh*]дитиено[2,3-*e*:3',2'-*j*]пиримидинов. Их структура была однозначно подтверждена с применением РСА. На основании данных фотофизических и электрохимических исследований, а также квантовохимических расчетов показана перспективность использования полученных соединений для создания полупроводниковых органических материалов. Руководители работы - академик О.Н. Чупахин и академик В.Н. Чарушин; отв. исп. - к.х.н. Г.Л. Русинов; исп. - к.х.н. Е.В. Вербицкий, Е.М. Чепракова (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



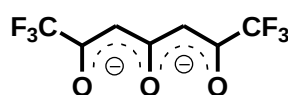
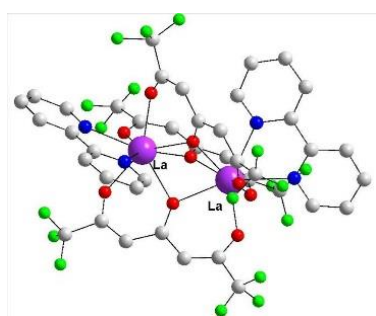
Polyhedron, 100 (2015) 89-99.

4. Изучены процессы кинетического разделения рацемических гетероциклических аминов в результате ацилирования хлорангидридами хиральных 2-окси и 2-тио-алкановых кислот. Энантиомеры хиральных гетероциклических аминов представляют интерес в качестве ключевых интермедиатов и промежуточных продуктов в синтезе современных лекарственных препаратов. Предложены модели возможных переходных состояний, возникающих в ходе взаимодействия гетероциклических аминов с изученными хлорангидридами и обуславливающих наблюдаемую высокую стереоселективность. Руководитель работы - профессор В.П. Краснов; отв. исп. - д.х.н. Г.Л. Левит; исп. - С.А. Вакаров, М.А. Королева, к.х.н. Д.А. Груздев, к.х.н. Е.Н. Чулаков, к.х.н. А.А. Тумашов, Л.Ш. Садретдинова, к.х.н. М.И. Кодесс, М.А. Ежикова, к.х.н. М.Г. Первова (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).

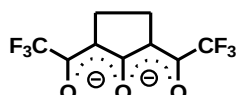
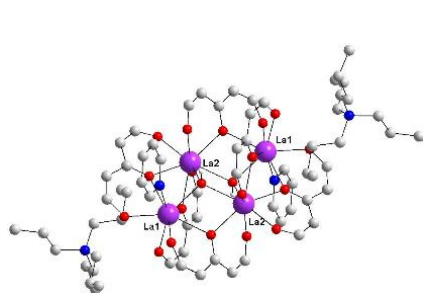
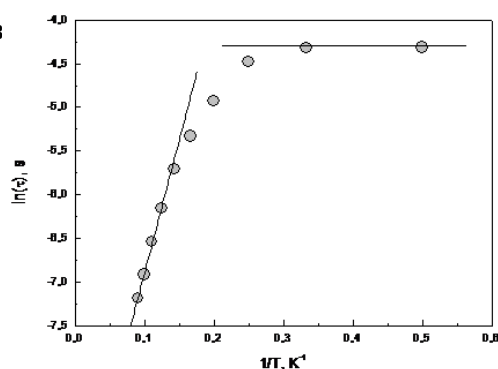


Tetrahedron:
Asymmetry, 26
 (2015) 186-194.

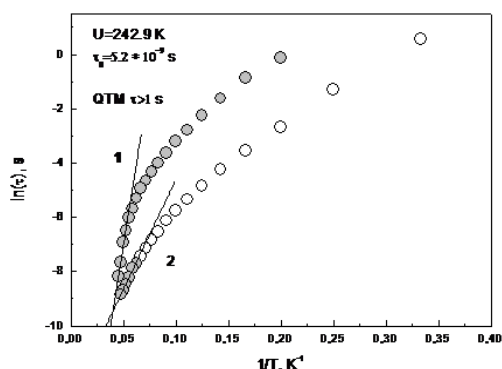
5. Разработаны эффективные методы получения ди- и тетраядерных комплексов фторсодержащих 1,3,5-трикетонов различной жесткости с ионами редкоземельных элементов. Для металлокомплексов на основе ионов диспрозия методом SQUID-магнетометрии установлено наличие ас-пиков в области температур 2-20 К, что является признаком мономолекулярных магнетиков. Характер ас-зависимости, величина эффективного барьера и время релаксации существенно зависят от ядерности комплексов и жесткости использованных трикетонатных лигандов. Руководитель работы - академик В.Н. Чарушин; отв. исп. - к.х.н. Г.Л. Русинов; исп. - к.х.н. Д.Л. Чижов (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



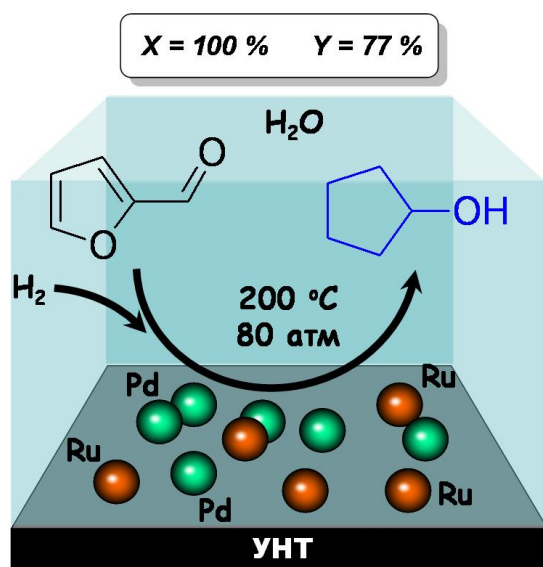
$U = 30.5 \text{ K}$
 $\tau_1 = 4.8 \cdot 10^{-5} \text{ s}$
 $QTM \approx 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ s}$



$U = 80.9 \text{ K}$
 $\tau_1 = 3.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}$
 $QTM > 1 \text{ s}$



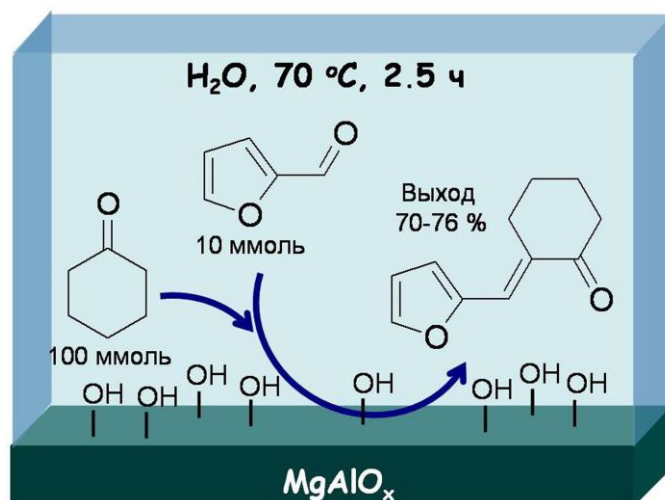
6. Установлено, что биметаллические Pd-Ru катализаторы на основе углеродных нанотрубок (УНТ) с суммарным содержанием нанесенных металлов 1,5 % обладают существенно более высокой активностью в реакции аквафазного гидрирования фурфурола (200 °С, 80 атм) по сравнению с их монометаллическими аналогами (1,5 % Pd/УНТ и 1,5 % Ru/УНТ). Синергетический эффект проявляется в повышенном выходе цикlopентанола (77 %) при полном превращении фурфурола. Согласно данным РФЭС и ПЭМ обнаруженный эффект может быть связан с изменением электронного и дисперсного состояния нанесенных металлов в результате их взаимодействия. Возможный механизм промотирующего действия второго металла состоит в облегчении электрофильной активации карбонильной группы вследствие повышенной доли электронно-дефицитных форм Pd в биметаллических катализаторах. Руководитель работы – к.х.н. А.В. Лавренюв; отв. исп. – к.х.н. Р.М. Мироненко; исп. – к.х.н. О.Б. Бельская, О.В. Маевская, Т.И. Гуляева (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН), совместно с Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (к.х.н. А.И. Низовский, к.х.н. А.В. Калинин).



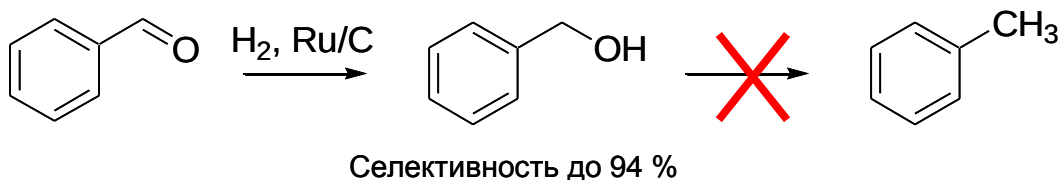
Catal. Today, 249 (2015) 145-152.

7. Впервые изучены каталитические свойства смешанных оксидов MgAlO_x (мольное отношение $\text{Mg}/\text{Al} = 2$ или 4) в аквафазной альдольной конденсации фурфурола с циклогексанолом. Установлено, что смешанные оксиды MgAlO_x проявляют высокую каталитическую активность в исследованной реакции

(70 °С, соотношение фурфурол/циклогексанон 0,1 моль/моль, вода), и конверсия фурфурола достигает 90 % в присутствии более основного катализатора с соотношением $Mg/Al = 4$. Данный образец обеспечивает существенно бóльшую скорость превращения фурфурола по сравнению с катализатором, у которого $Mg/Al = 2$. Оба исследованных смешанных оксида позволяют достигать высокой селективности образования 2-(2-фурилметилена)циклогексанона (до 90 %). Основным побочным продуктом – 2,6-бис-(2-фурилметилена)циклогексанон. 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, к.х.н. Л.Н. Степанова (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН).

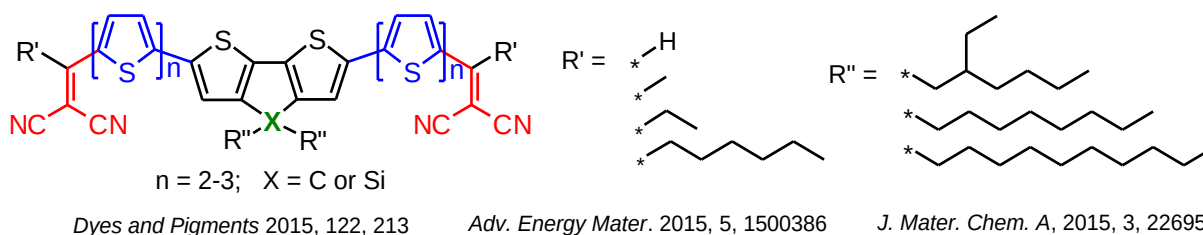


8. Установлено, что гидрирование бензальдегида в среде этанола в присутствии катализаторов Ru/C происходит с образованием бензилового спирта без последующей гидродеоксигенации в толуол. Увеличение содержания рутения в катализаторах от 0,3 до 1,5% приводит к возрастанию активности при высокой селективности образования бензилового спирта. Выявлено влияние природы углеродного носителя на каталитическую активность образцов Ru/C. Наиболее активными в образовании бензилового спирта являются катализаторы на основе углеродных нанотрубок. Руководитель работы – член-корр. РАН В.А. Лихолобов; исп. – к.х.н. Р.М. Мироненко, к.х.н. О.Б. Бельская, О.В. Маевская, Т.И. Гуляева (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН).



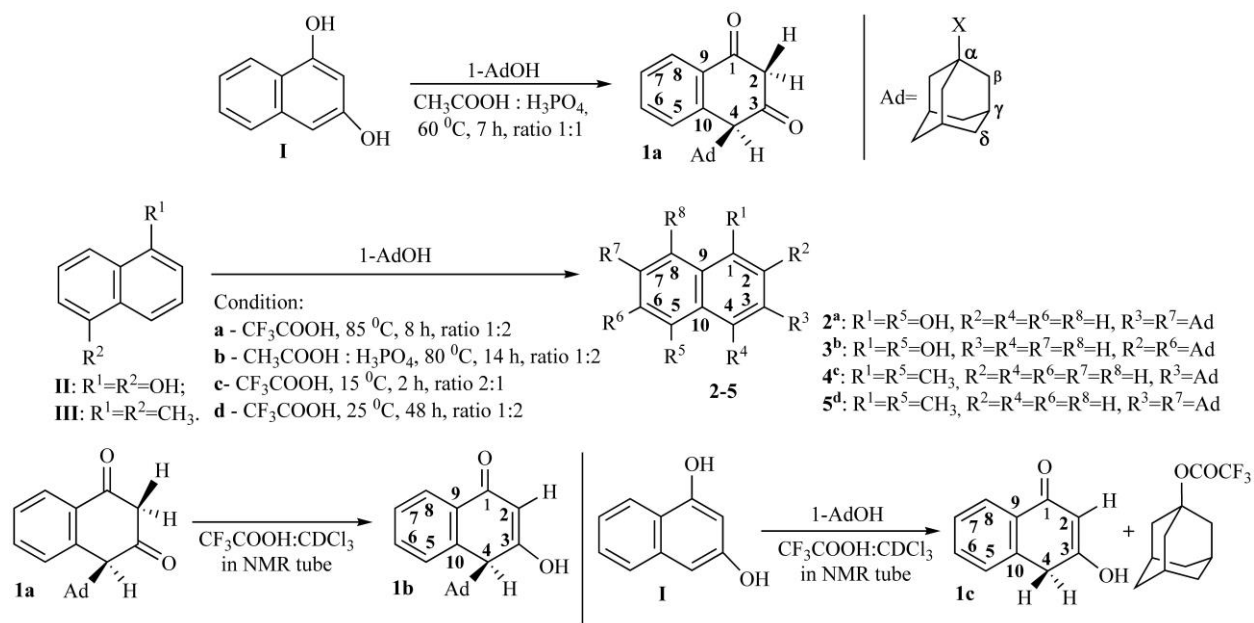
Monatsh. Chem., 146 (2015) 923-930.

9. Разработан новый дизайн и универсальный синтетический подход к получению донорно-акцепторных олигомеров для высокоэффективных органических солнечных батарей на основе электронодонорного дитиеносилольного блока, соединенного олиготиофеновыми фрагментами различной длины с электроноакцепторными алкилдициановинильными группами. Показано, что полученные олигомеры по ряду показателей превосходят свои аналоги как с циклопентадитиофеном, так и с известными дициановинильными группами. Варьирование как центральных, так и концевых алкильных групп является простым и эффективным способом для тонкой настройки их физических свойств и повышения КПД солнечных батарей на их основе. Руководитель работы: член-корр. РАН С.А. Пономаренко; отв. исп. – к.х.н. – Лупонос Ю.Н. (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН).



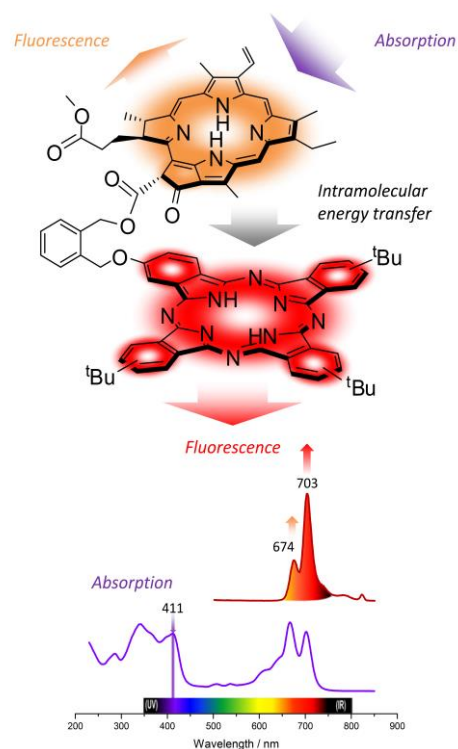
10. Показанные на рисунке ниже 1,3- (**I**) и 1,5-дигидроксинафталины (**II**), а также 1,5-диметилнафталин (**III**) рассматриваются как модели для получения разнообразных производных с уникальными фармакологическими свойствами благодаря специфичному расположению гидроксильных и метильных групп (*орто*- и *мета*- для **I**, *орто*- и *пери*- для **II-III**). Нами проведены реакции адамантирования соединений **I-III** и детально изучены ЯМР-спектры впервые синтезированных соединений **1a-c** и **2-5**. Таким образом, проведена однозначная идентификация новых адамантильных полинафталиновых систем (включая впервые зарегистрированный таутомер

1c) и подтверждена закономерность влияния ОН-группы, находящейся в *орто*-, *мета*- или *пара*-положении к присоединенному адамантану, на ^1H и ^{13}C ЯМР-спектр изученных соединений. Руководитель работы – д.х.н. А.И. Рубайло, исп. – к.х.н. И.В. Петерсон, к.х.н. Н.М. Свирская, к.т.н. А.А. Кондрасенко (Институт химии и химической технологии СО РАН).



Magn. Res. Chem., 53 (2015) 323–326.

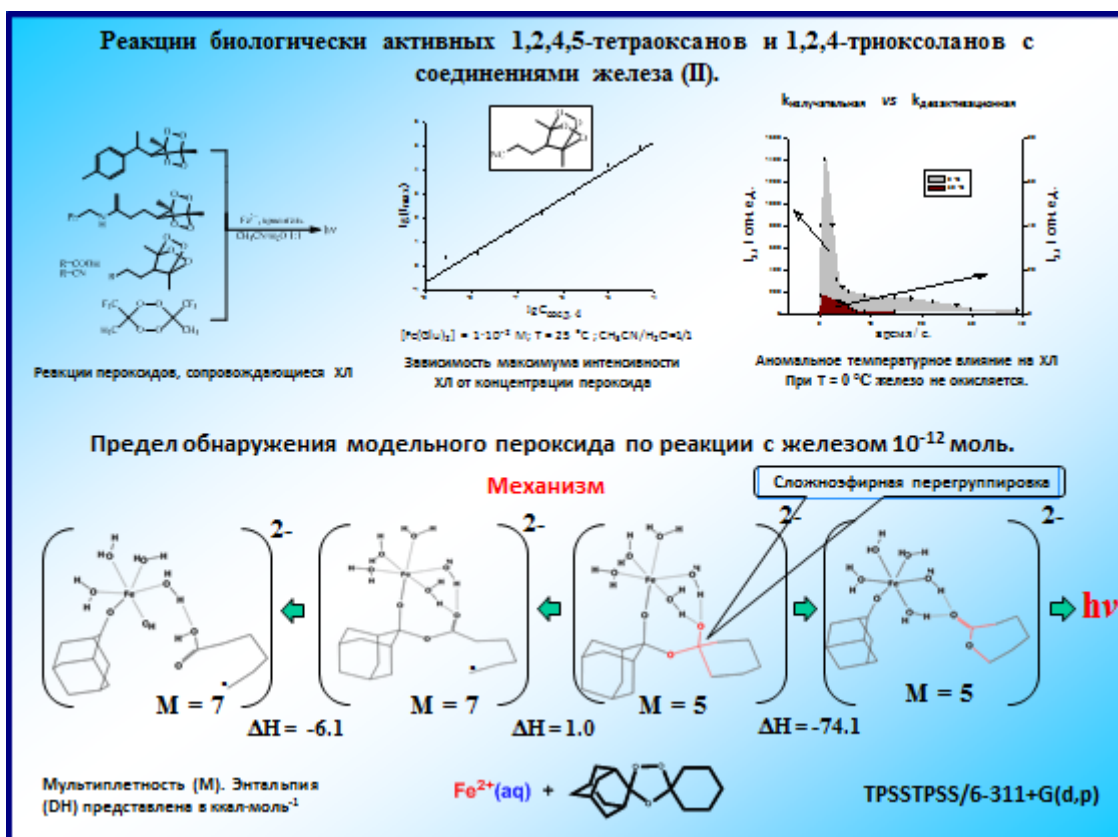
11. Впервые синтезирована ковалентная диада состава фталоцианин– метилфеофорбид *a*. Обнаруженные внутримолекулярные взаимодействия (перенос энергии с метилфеофорбиатного цикла на фталоцианиновый цикл) и проявляемые в связи с этим сильные оптические свойства свидетельствуют о высокой перспективности этого нового класса соединений для дальнейших исследований и практического приложения в качестве материалов для тераностики (терапия плюс диагностика). Руководитель работы – профессор Томилова



Macroheterocycles, 8 (2015).

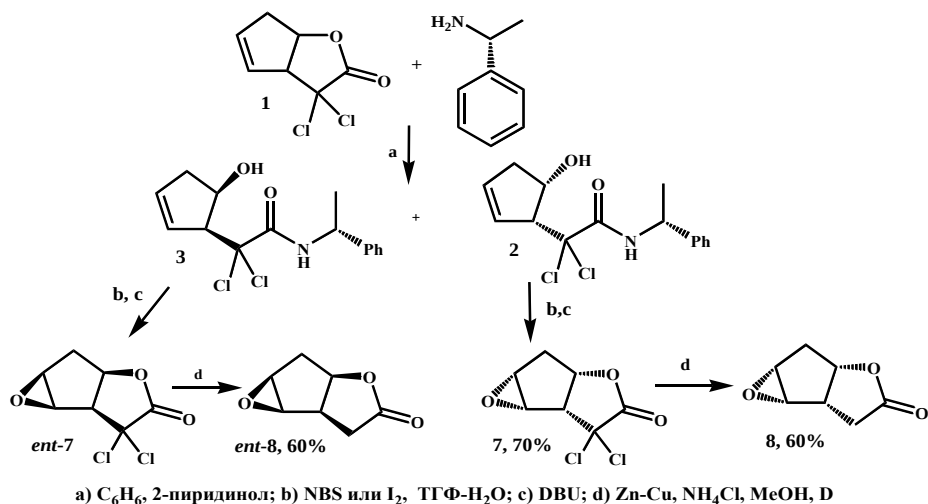
Л.Г.; исп. – В.Е. Пушкарёв, В.И. Шестов, И.О. Балашова (Институт физиологически активных веществ РАН).

12. Предложен механизм реакции 1,2,4,5-тетраоксанов и 1,2,4-триоксоланов с соединениями Fe(II). Ранее нами был предложен метод определения биологически активных пероксидов по реакции с Fe(II) с пределом обнаружения 10^{-12} моль при 30 °С. При проведении реакции при пониженной температуре (0 °С), происходит значительное увеличение интенсивности ХЛ, при этом не наблюдается окисления иона Fe(II). Проведено DFT исследование механизма реакции. При взаимодействии триоксолана класса OZ03 с солями Fe(II) возбуждение эмиттера ХЛ происходит в результате сложноэфирной перегруппировки. Состав продуктов зависит от способа координации металла переменной валентности по атомам О пероксидной связи. Руководитель работы – профессор С.Л. Хурсан; исп. - к.х.н. Ф.Э. Сафаров, к.х.н. М.Ю. Овчинников, асп. В.Ю. Шумаев (Уфимский институт химии РАН).



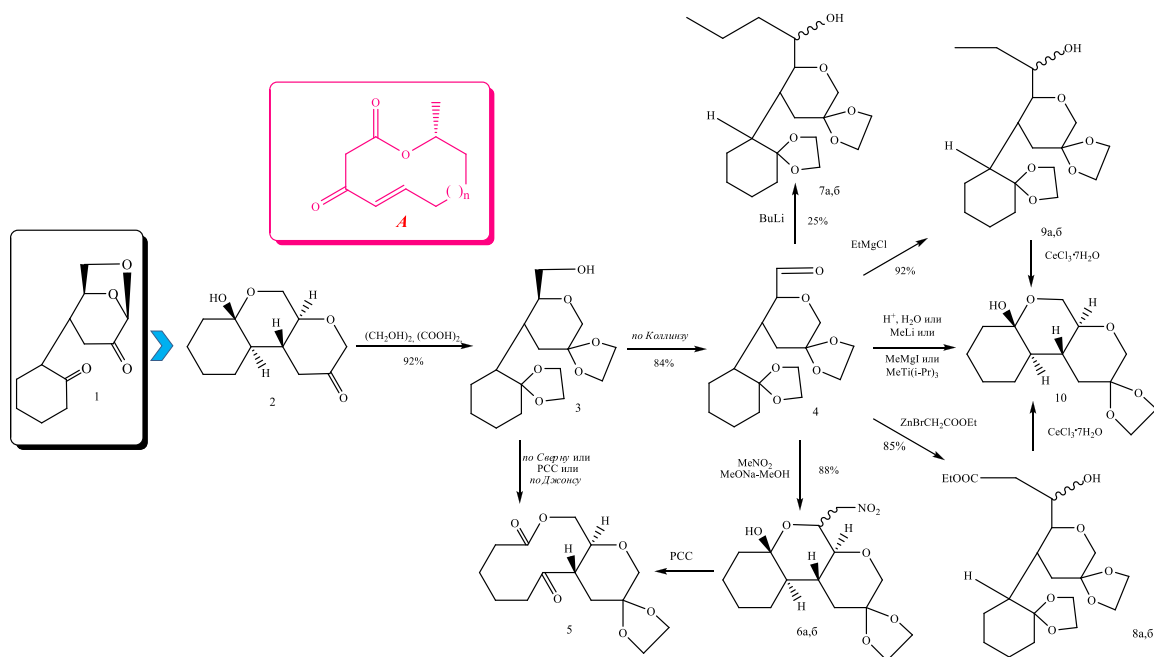
13. Разработан практичный телескопический вариант получения синтетически важного эпоксилактона Кори **8** и его энантиомера ent-**8** в две

стадии с общим выходом 40% исходя из легкодоступных хиральных карбоксамидов **2,3**, синтезированных на основе ($\pm$)-4,4-дихлор-2-окса-3-оксобицикло[3.3.0]октана **1** и R-(+)- α -метилбензиламина и разделенных колоночной хроматографией на SiO₂. Руководитель работы - профессор М.С. Мифтахов; исп. - к.х.н. З.Р. Валиуллина, к.х.н. Н.А. Иванова, В.А. Ахметьянова (Уфимский институт химии РАН).



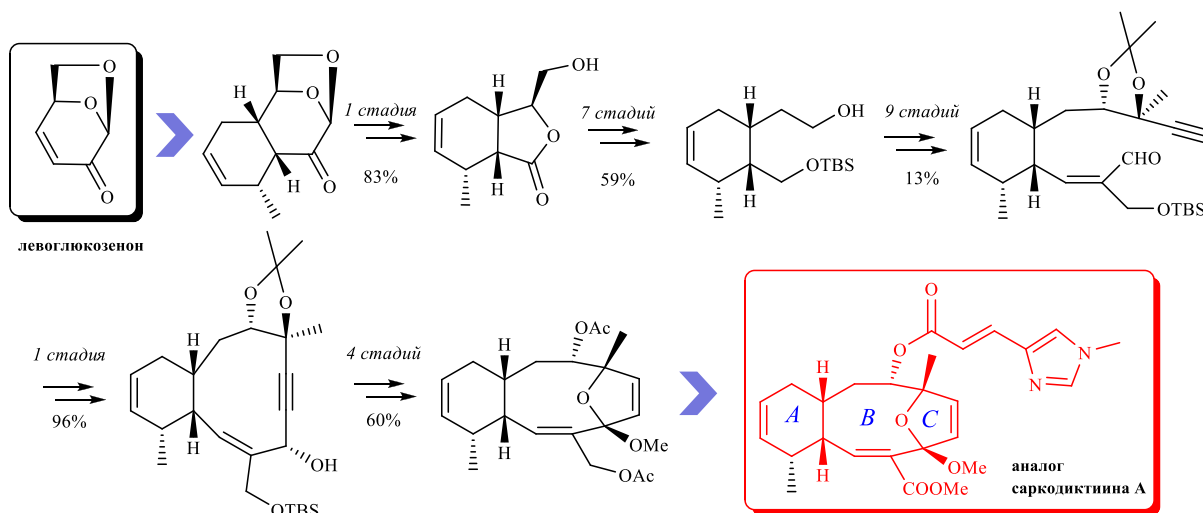
Tetrahedron Lett., 56 (2015) 6904–6907.

14. Разработаны способы введения заместителей, в том числе функционализированных в 1,6-ангидромостик аддуктов Михаэля левоглюкозенона и циклогексанона с целью синтеза ω -алкилированных лактонов типа **A** (см. рисунок ниже). Обнаружено необычное превращение,

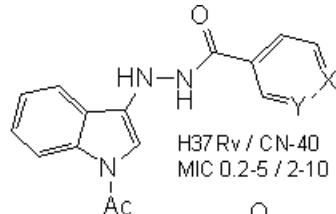
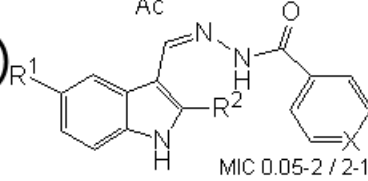
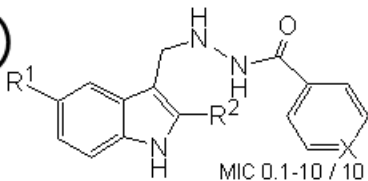


закключающееся в деалкилировании–кетализации продуктов 1,2-присоединения при действии РСС на кетали **6a,b** или попытке гидролиза диоксолана в соединениях **8a,b** и **9a,b**. (Представлено на примере аддукта Михаэля левоглюкозенона и циклогексанона). Руководитель работы - профессор Ф.А. Валеев; отв. исп. - к.х.н. Л.Х. Файзуллина; исп. А.Р. Тагиров (Уфимский институт химии РАН).

15. Завершен полный синтез 4-метиланалога саркодиктиина **A** с метилциклогексеновым кольцом **A**, для определения степени влияния модифицированного цикла **A** на цитотоксическую активность элеутезидов. Руководитель работы - профессор Ф.А. Валеев; отв. исп. - к.х.н. Б.Т. Шарипов; исп. - А.А. Першин (Уфимский институт химии РАН).

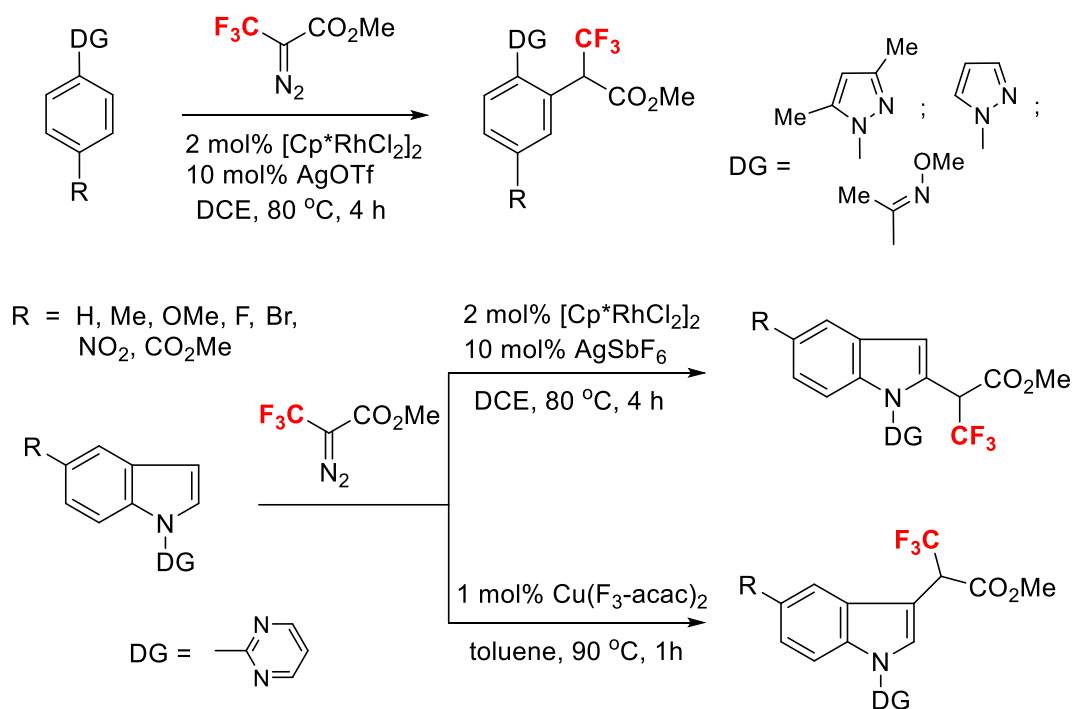


16. В ИНЭОС РАН и ЦНИИ туберкулеза были синтезированы и исследованы 30 соединений индольного ряда (**A-C**). Из них 15 соединений показали MIC в интервале 0.1 – 5 мкг/мл против *M. tuberculosis* H37Rv и 4 из них показали *in vitro* активность против изониазид-резистентного штамма CN-40 (2 – 5 мкг/мл); MIC препарата первого ряда изониазида = 0.05-2 и >20 мкг/мл, соответственно. Наиболее активными и наименее токсичными оказались гидразиды пиридинкарбоновых кислот **A1**, **C1**, а также гидразиды/гидразоны **B1**, **B4**. Наиболее активные соединения выбраны для исследований *in vivo* в моделях инфекций на мышах с разной генетической восприимчивостью. Руководитель работы - д.х.н. В.С. Вележева (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).

A		H37Rv / CN-40 MIC 0.2-5 / 2-10 мкг/мл	Ингибирующая концентрация (IC ₅₀) и индекс селективности (SI) для H37Rv		
			Соединение	IC ₅₀	SI
B		MIC 0.05-2 / 2-10 мкг/мл	A ₁	50	250
			A ₄	17	3.4 - 8.5
			B ₁	40	400
			B ₂	16	106.6
			B ₄	15	300
			B ₆	25	250
			B ₇	30	30
			B ₉	18	9
			C ₁	15	150
C		MIC 0.1-10 / 10 мкг/мл	C ₇	16	8

X, Y = N, N⁺-O⁻, CH; R¹ = H, CH₃, Cl; R² = H, COOEt

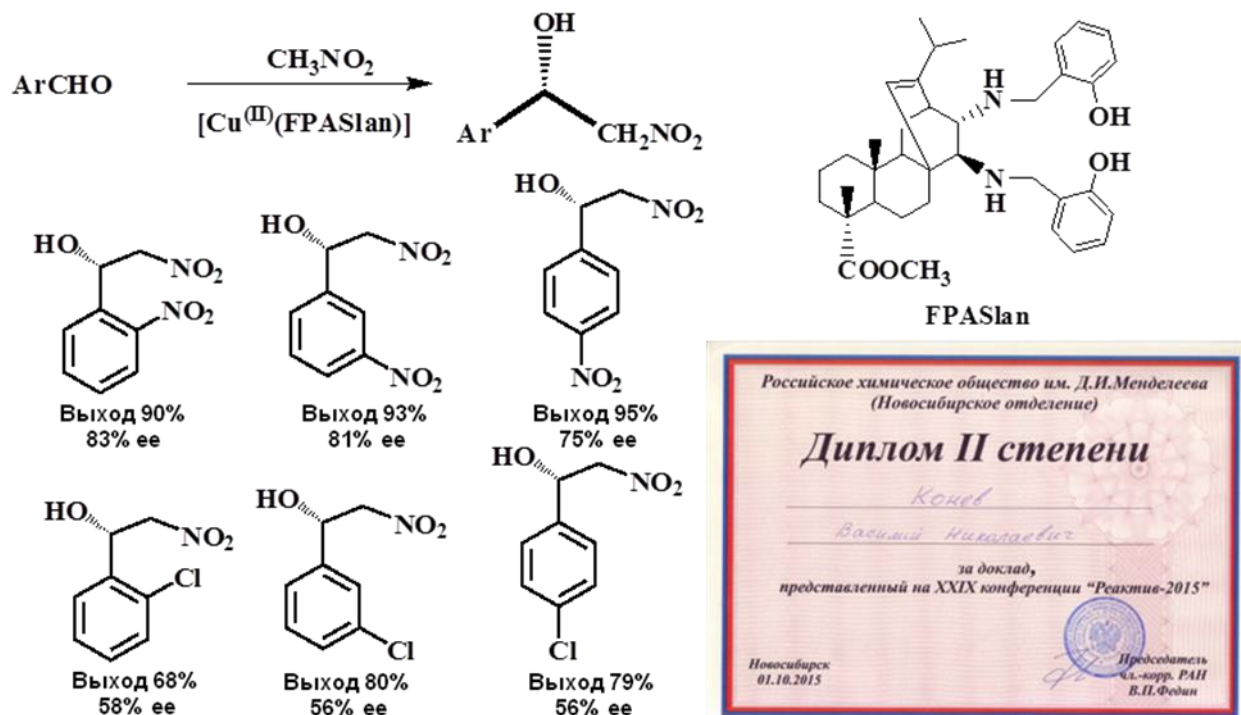
17. Разработан эффективный метод CF₃-карбеноидной СН-функционализации (гетеро)аренов при использовании легкодоступного метил-3,3,3-трифтор-2-дiazопропионата в качестве источника соответствующего CF₃-карбена в присутствии каталитической системы [Cp^{*}RhCl₂]₂/Ag(I) и при хелатном содействии подходящей направляющей группы (см. рисунок ниже). Метод позволяет одновременно вводить CF₃- и



карбоксилатную функциональные группы в C₂-положение замещенных бензолов и индолов. Кроме того, установлено, что в случае индолов направлением СН-функционализации легко можно управлять в зависимости

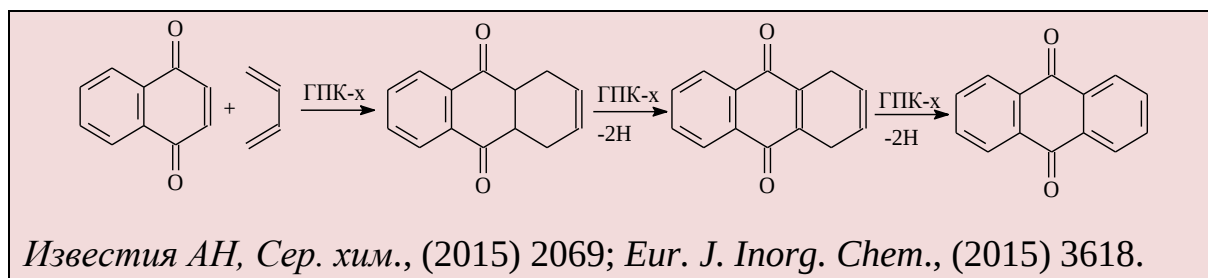
от выбора катализатора. Руководитель работы - д.х.н. С.Н. Осипов (Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН).

18. На основе трансформаций природного дитерпена – левопимаровой кислоты разработан и реализован способ синтеза энантиомерно чистых полифункциональных хиральных азотсодержащих производных. Металлокомплексы, получаемые *in situ* из синтезированных производных левопимаровой кислоты, являются катализаторами асимметрического варианта нитроальдольной конденсации ароматических альдегидов и нитрометана с образованием энантиомерно обогащенных нитроспиртов. Наиболее высокие химические (до 95%) и оптические (до 83%) выходы ароматических нитроальдолей наблюдались для катализаторов на основе комплексов меди(II) с лигандом FPASlan. Руководитель работ - д.т.н. З.П. Пай; отв. исп. - к.х.н. Т.Б. Хлебникова, к.х.н. Л.В. Малышева, В.Н. Конев, Е.В. Лебедева (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).



XXIX науч.-техн. конф. «РЕАКТИВ-2015», Новосибирск, (2015) 41

19. Оптимизирован one-pot процесс синтеза 9,10-антрахинона (АХ) из 1,4-нафтохинона (НХ) и 1,3-бутадиена по реакции диенового синтеза с последующим окислением образующихся аддуктов в растворах Мо-V-Р гетерополикислот, играющих роль бифункциональных катализаторов:



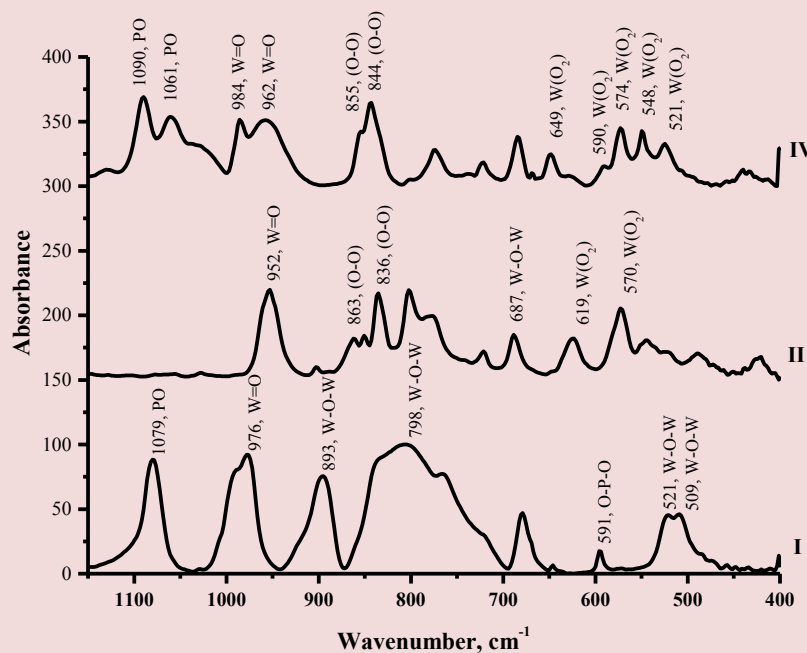
Оптимальные параметры процесса: 80-90 °С, небольшие добавки органического растворителя (1,4-диоксана), брутто-состав 0,2 М раствора ГПК-х – $\text{H}_{17}\text{P}_3\text{Mo}_{16}\text{V}_{10}\text{O}_{89}$ (ГПК-10). При полной конверсии НХ малорастворимый продукт отфильтровывается. По сравнению с предложенным ранее вариантом процесса без органического растворителя в присутствии диоксана выход АХ возрос на 25% : 74% при чистоте 97%. Регенерированный раствор ГПК-10 многократно используется в процессе без потери производительности. Руководитель работ: д.х.н. Е.Г. Жижина, отв. исп.: к.т.н. Л.Л. Гогин, Ю.А. Родикова. (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).

20. Исследования в области тонкого органического синтеза по изучению возможности окисления третичных аминов пероксидом водорода в условиях межфазного катализа с применением бифункциональных металлокомплексных катализаторов на основе оксо- и пероксовольфрамовых соединений. Проведен скрининг катализаторов в реакции окисления *N*-фосфонометилиминодиуксусной кислоты (ФИДУК) 32% раствором пероксида водорода с получением её *N*-оксида – важного полупродукта в синтезе биологически активных соединений. Каталитические системы были охарактеризованы методом ИК спектроскопии (см. Рис.). Показано, что проведение реакции окисления ФИДУК пероксидом водорода до её *N*-оксида в двухфазной системе с использованием тетраядерных пероксополиоксокомплексов вольфрама $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$, где Q_3 -органический катион позволяет осуществлять процесс в одну стадию, в мягких условиях ($T < 100^\circ \text{C}$, P – атм.) с достижением высоких конверсии субстрата (99%) и селективности по целевому продукту (97%), снимая

проблему отделения катализатора (см. Таблицу ниже). Руководитель работ – академик РАН В.Н. Пармон, отв. исп. д.т.н. З.П. Пай; исп. - к.х.н. Т.Б. Хлебникова, Д.Ю. Ющенко (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).

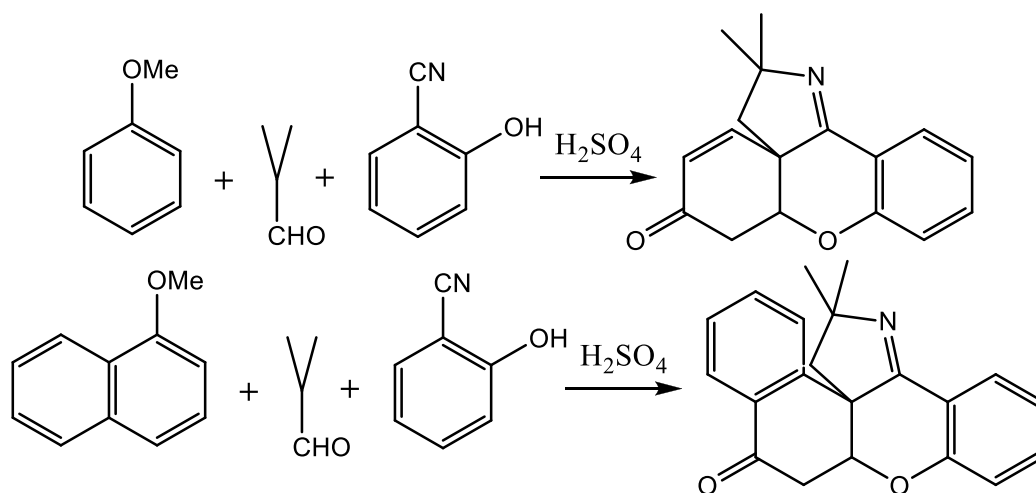
Таблица ($Q = [C_5H_5N(CH_2)_{15}Me]^+$, $T = 70^\circ C$, $\tau_{реак.} = 1.5$ ч.)

№	Катализатор, (Cat)	[Cat] × 10 ³ М	Конверсия ФИДУК, %	Селективность по N-оксид-ФИДУК, %
1	Q ₃ [PW ₁₂ O ₄₀], (I)	0.1	8	80
2	Q ₂ [W ₂ O ₃ (O ₂) ₄], (II)	0.2	64	90
3	Q ₃ {PO ₄ [WO(O ₂) ₂] ₄ }, (IV)	0.1	99	97
4	Na ₂ WO ₄ (III)	0.4	94	95
5	—	0	1-2	0

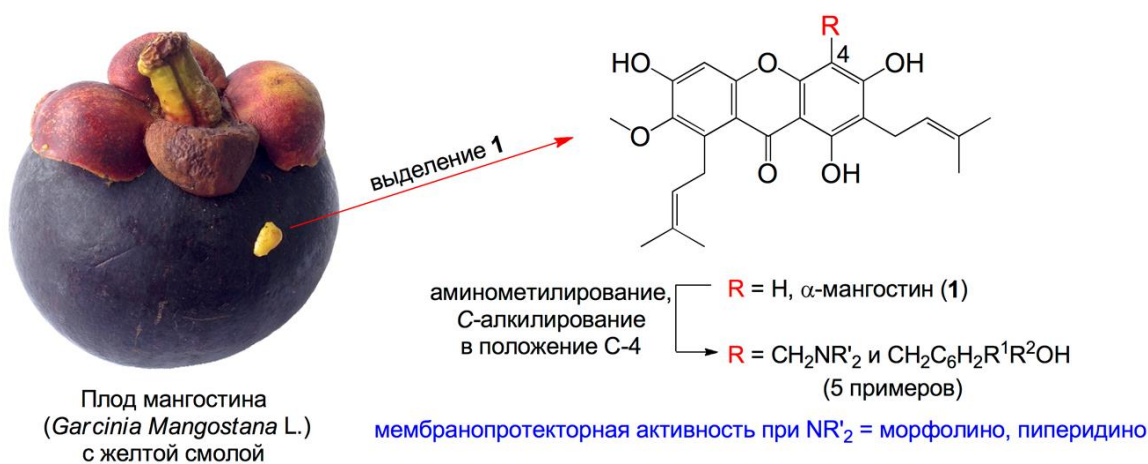


Catalysis Communications, 71 (2015) 102-105.

21. Показано, что стратегия «деароматизация арена – внутримолекулярное присоединение по Михаэлю» успешно осуществляется в трехкомпонентном варианте, что приводит к получению новой гетероциклической системы – ксантонопирролов – базовых соединений для создания библиотек биологически активных соединений. Руководитель работ – профессор Ю.В. Шкляев; исп.– асп. В.В. Морозов (Институт технической химии УрО РАН).



22. Впервые осуществлена функционализация природного пренилированного гидроксиксантиона α -мангостина с использованием реакции аминотетирования и C-алкилирования (бензилирования) 4-бромметил-2,6-диалкилфенолами и показана высокая реакционная способность положения C-4 молекулы α -мангостина в отмеченных превращениях (см. рисунок ниже). Исследована способность синтезированных соединений ингибировать H_2O_2 -индуцированный гемолиз

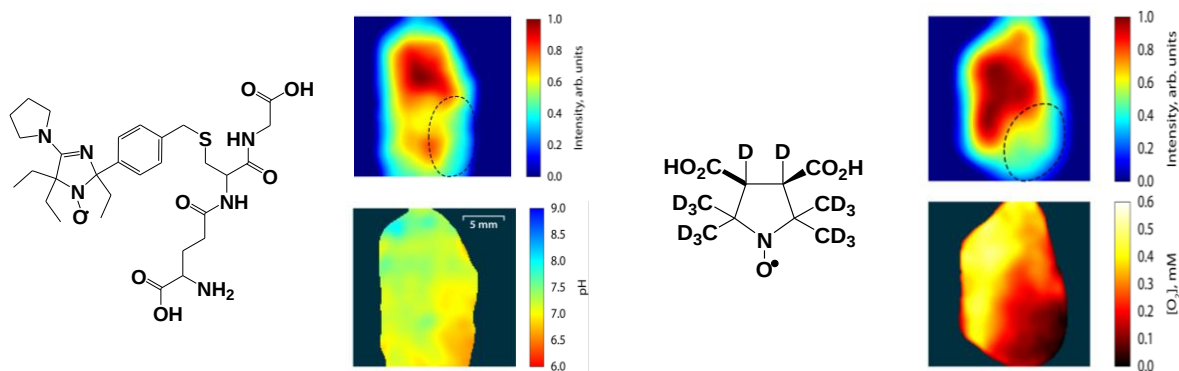


Bioogr. Med. Chem. Lett., 25 (2015) 826–829.

эритроцитов и показано, что введение морфолинометильного и пиперидинометильного фрагментов приводит к снижению токсичности и увеличению мембранопротекторной активности для полученных аминотетильных производных в сравнении с исходным α -мангостином. Модификация молекулы α -мангостина в положении C-4 и исследование закономерности «структура–активность» у полученных производных

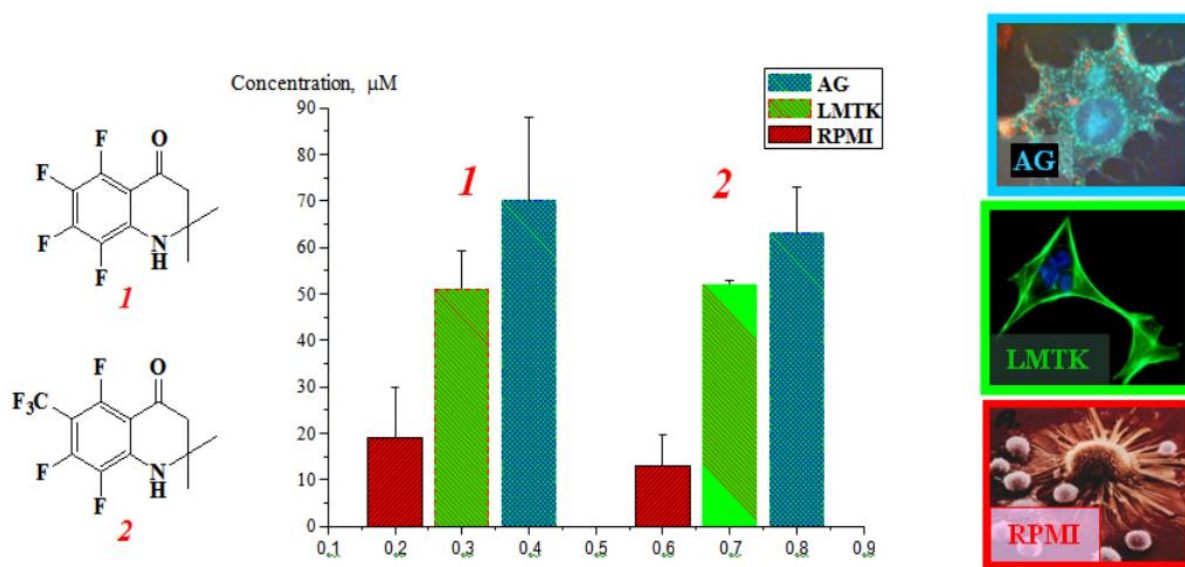
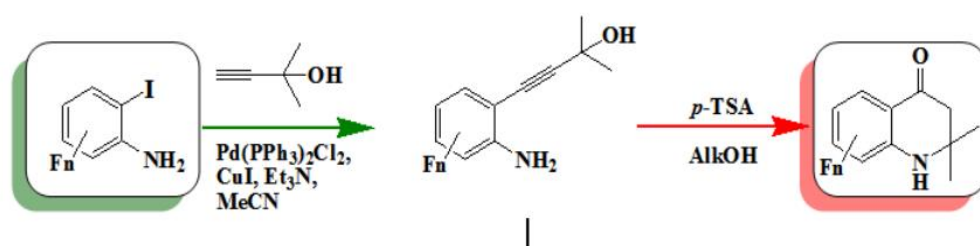
представляет интерес с целью создания новых перспективных биоантиоксидантов. Руководитель работы – член-корр. РАН А.В. Кучин; исп. – к.х.н. Е.В. Буравлёв (Институт химии Коми НЦ УрО РАН), совместно с Институтом биологии Коми НЦ УрО РАН (к.б.н. О.Г. Шевченко).

23. Методом томографии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в спектрально-пространственных координатах с использованием спиновых зондов на основе нитроксильных радикалов впервые были получены изображения оксигенации и рН миокардиальной ткани изолированного и перфузируемого крысиного сердца при региональной ишемии, вызванной окклюзией левой коронарной артерии, и последующей реперфузии. На рисунке ниже для каждого из показанных зондов приведены: в верхнем поле - интегральная интенсивность сигнала ЭПР (ожидаемая область ишемии обозначена пунктирной линией); на нижнем поле - карта рН миокарда, полученная в результате обработки спектральных данных ЭПР томограммы. Полученные изображения показывают дефицит кислорода и значительный ацидоз ишемической ткани. При реперфузии оксигенация ишемической области восстанавливается не полностью. Использованные в работе спиновые зонды продемонстрировали высокую функциональную чувствительность и отсутствие токсического действия. Руководитель работы – к.х.н. Д.А. Комаров (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН), совместно с НГУ и ННИИПК.



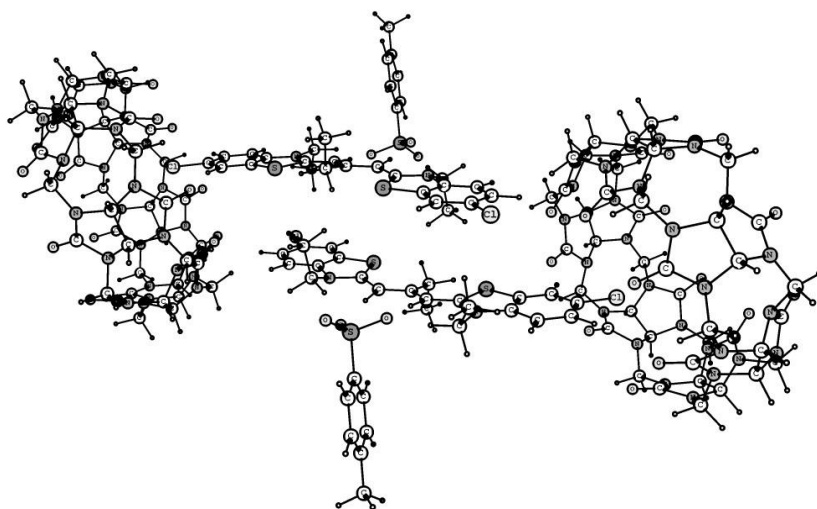
Magn. Reson. Med., 2015, DOI: 10.1002/mrm.25867

24. Разработан способ получения полифторированных по бензольному кольцу 2,2-диметил-2,3-дигидрохинолинонов, включающий в себя Pd-катализируемое кросс-сочетание 2-йодполифторанилинов с 1-алкинами и последующую трансформацию образующихся 2-алкиниланилинов под действием *para*-толуолсульфакислоты (*p*-TSA) в среде алифатического спирта. Результаты тестирования выявили цитотоксическую активность перфторированных 2,2-диметил-2,3-дигидрохинолинонов по отношению к раковым клеткам миеломы человека (RPMI), а также высокую антиоксидантную и антимутагенную активность на фоне достаточно низкой общей токсичности по отношению к нормальным клеткам фибробластов мыши (LMTK) и китайского хомячка (AG). Руководители работы - д.х.н. Третьяков (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН) и Г.А. Невинский (ИХБФМ СО РАН), совместно с НГУ, Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и ИЦиГ СО РАН.



Tetrahedron Lett., 56 (2015) 5328-5332; *J. Fluor. Chem.*, 178 (2015) 142-153.

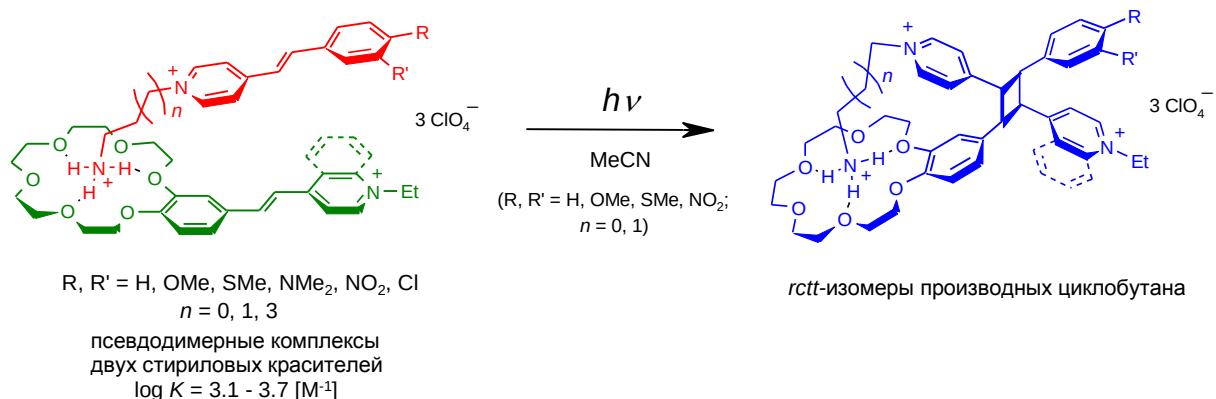
25. Изучено влияние кукурбит[7]урилы (CB[7]) на фотофизические процессы *мезо*-алкилтиакарбоцианиновых красителей. В отсутствие CB[7] красители находятся в растворе в виде смеси мономеров и димеров. Мономеры образуют с CB[7] комплексы включения, что приводит к разгоранию флуоресценции в 5-15 раз. Добавление катионов щелочных металлов к смеси красителей с CB[7] приводит к формированию *транс*-димерных комплексов включения, которые демонстрируют фосфоресценцию и замедленную флуоресценцию Е-типа. Расчетами показано, что структура *транс*-димерных комплексов включения имеет почти параллельную ориентацию двух сопряженных фрагментов, при этом каждый из них частично погружен в полость CB[7]. Руководители работы - член-корр. РАН А. К. Чибисов и член-корр. РАН С. П. Громов; отв. исп. – Г. В. Захарова; исп. С.К. Сазонов и к.х.н. В. Г. Авакян (Центр фотохимии РАН).



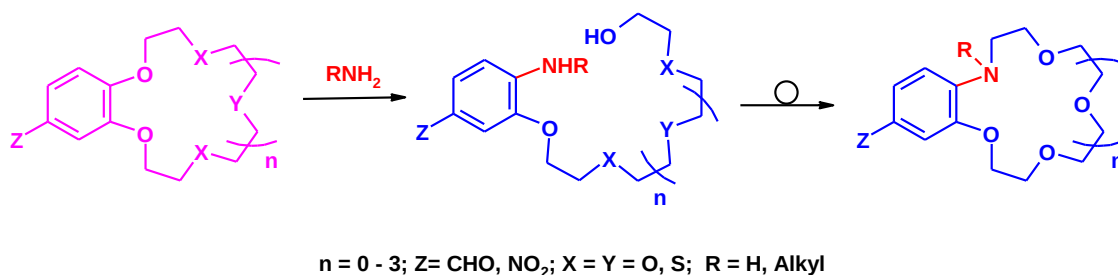
J. Photochem. Photobiol. A., 302 (2015) 69-77.

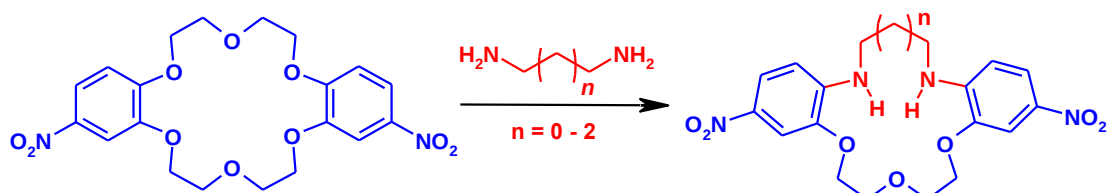
26. Разработан синтез стириловых красителей, имеющих *N*-аммоньоалкильный спейсер. Обнаружено в растворах образование этими красителями псевдодимерных комплексов с 18-краун-6-содержащими стириловыми красителями благодаря взаимодействию аммонийной группы одного красителя с краун-эфирным фрагментом другого красителя с участием водородных связей. В таких комплексах осуществляется предорганизация для протекания стереоспецифической реакции кросс-[2+2]-фотоциклоприсоединения (кросс-ФЦП) с образованием единственного *rcctt*-

изомера производного циклобутана из 38 теоретически возможных (с учетом возможности осуществления реакций авто-ФЦП и кросс-ФЦП в смеси двух красителей). Руководитель работы - чл.-корр. РАН С. П. Громов (Центр фотохимии РАН); отв. исп. – к.х.н. А. И. Ведерников; исп. С. К. Сазонов (Центр фотохимии РАН).



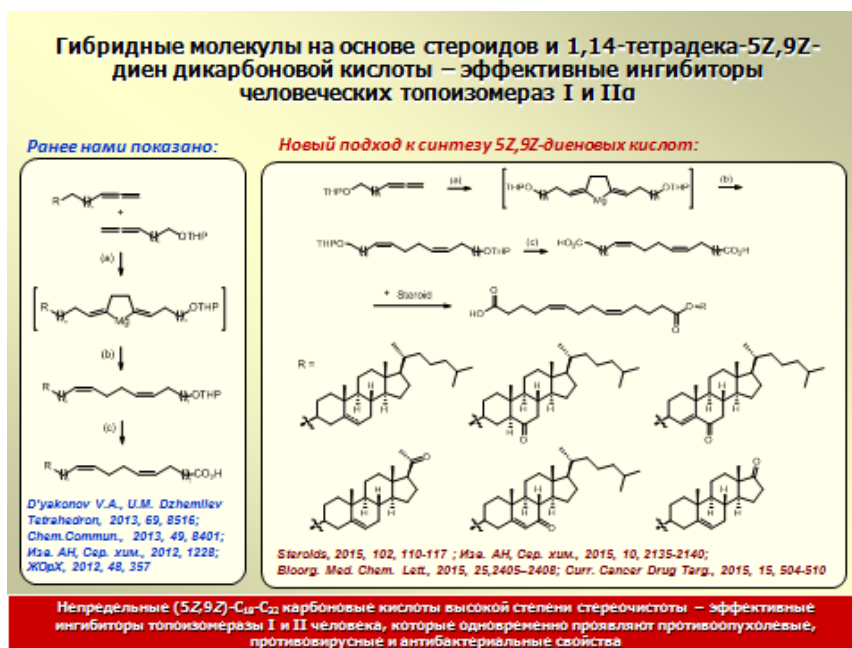
27. Открыта и развивается методология синтеза бензоазакраун-эфиров ступенчатой трансформацией макроцикла бензокраун-эфиров. Показано, что *N*-алкилбензоазакраун-эфиры проявляют намного более высокую способность связывать катионы металлов по сравнению с *N*-фенилазакраун-эфирами. По этим свойствам они сравнимы с бензокраун-эфирами, а иногда превосходят их. Предлагается подход к синтезу динитродибензодиазакраун-эфиров, основанный на одностадийной трансформации макроцикла динитродибензокраун-эфира под действием диаминов. Описан синтез стироловых красителей, содержащих фрагмент *N*-метилбензоазакраун-эфира. Исследования выявили большой потенциал этих красителей для использования в качестве оптических молекулярных сенсоров. Руководитель работы - член-корр. РАН С. П. Громов; отв. исп. – к.х.н. С. Н. Дмитриева (Центр фотохимии РАН).





Изв. РАН, Сер. хим., (2015) 1726-1745.

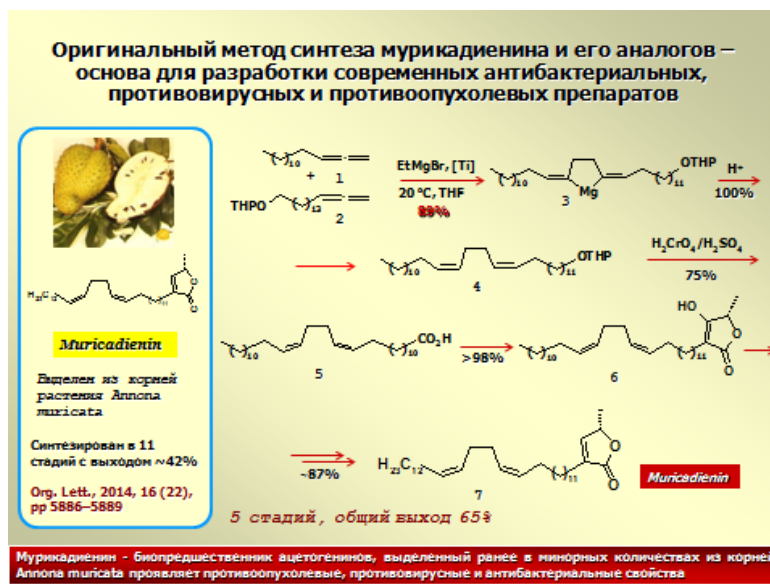
28. Продолжая исследования в области синтеза эффективных ингибиторов топоизомераз человека, представляющих исключительный интерес в качестве малотоксичных таргетных препаратов для лечения злокачественных новообразований, разработано два подхода к стереоселективному синтезу стероид-содержащих 5*Z*,9*Z*-диеновых кислот. Первый подход основан на реакции кросс-цикломагнирования 2-(гепта-5,6-диен-1-илокси)тетрагидро-2*H*-пирана и 1,2-диеновых производных стероидов (холестерин, холестеран, прогестерон, андростерон, прегненолон) с помощью EtMgBr под действием катализатора Cr_2TiCl_2 , а второй реализуется через синтез эфиров гидроксипроизводных стероидов с 1,14-тетрадека-5*Z*,9*Z*-диен дикарбоновой кислотой, полученной в две стадии с применением на ключевой стадии реакции гомо-цикломагнирования 2-(гепта-5,6-диен-1-илокси)тетрагидро-2*H*-пирана (см. рисунок ниже). Обнаружена высокая ингибирующая активность



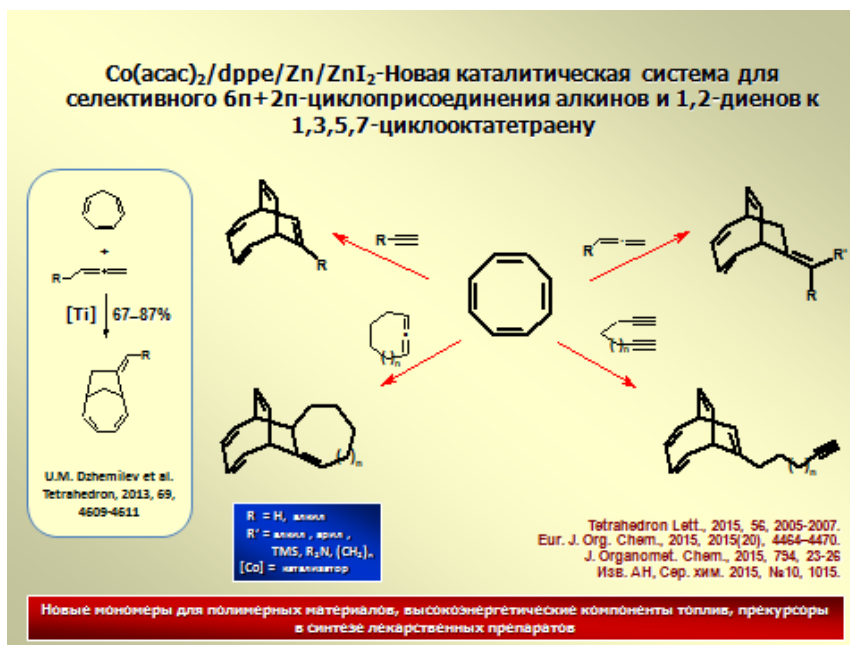
синтезированных стереоизомерно чистых непредельных кислот по отношению к человеческим топоизомеразам I и IIa. Наличие стероидного

фрагмента в структуре синтезированных гибридных молекулу позволит повысить проницаемость кислоты через клеточную мембрану и снизить концентрации за счёт точечной доставки действующего лекарственного вещества к поражённым клеткам. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; исп. - к.х.н. Р.А. Туктарова, д.м.н. Джемилева Л.У., д.х.н. В.А. Дьяконов (Институт нефтехимии и катализа РАН).

29. Реализован пятистадийный синтез биопредшественника ацетогенинов – мурикадиенина, выделенного в минорных количествах из корней *Annona muricata* и проявляющего высокие противоопухолевые, противовирусные и антибактериальные свойства. Ключевой синтон при получении мурикадиенина – (13Z,17Z)-триаконта-13,17-диеновая кислота синтезирована в две стадии с применением разработанной нами реакции кросс-цикломагнирования 1,2-пентадекадиена и пиранового эфира 13,14-пентадекадиенола с помощью EtMgBr в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 (5 мол.%) с последующим окислением образующегося после гидролиза пиранового эфира (13Z,17Z)-триаконта-13,17-диенола реактивом Джонса с выходом ~76%. На завершающей стадии синтеза для формирования терминального α -замещенного бутенолида использована перегруппировка Фриса. Общий выход стереоизомерно чистого мурикадиенина составил ~65%. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; исп. - к.х.н. Р.А. Туктарова, д.х.н. В.А. Дьяконов (Институт нефтехимии и катализа РАН).

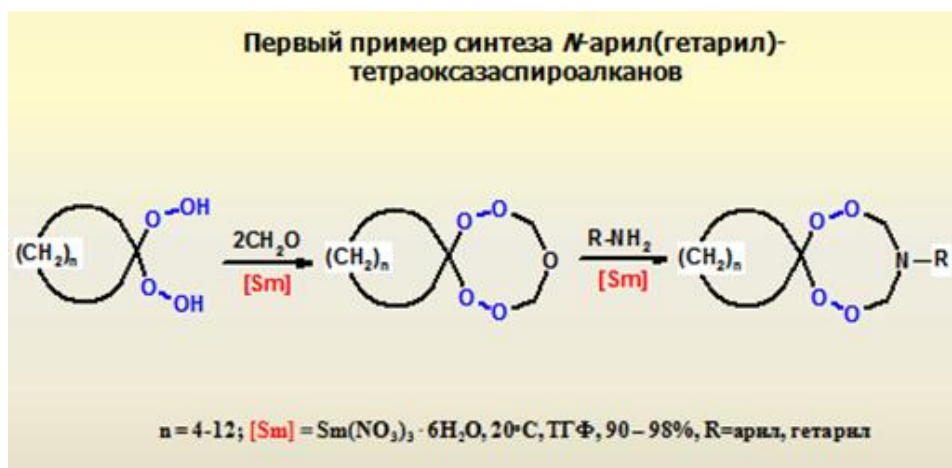


30. Разработана эффективная многокомпонентная каталитическая система $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{dppe}/\text{Zn}/\text{ZnI}_2$ для $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединения терминальных алкинов и 1,2-диенов к 1,3,5,7-циклооктатетраену с получением ранее труднодоступных циклосодимеров – замещенных бицикло[4.2.2]дека-2,4,7-триенов и бицикло[4.2.2]дека-2,4,7,9-тетраенов с выходами 70–90%. Новая каталитическая система отличается высокой степенью воспроизводимости результатов, доступностью исходных компонентов и может быть использована для синтеза содимеров на примере субстратов, содержащих функциональные группы, что открывает перспективы синтеза ранее неописанных и уникальных каркасных соединений, представляющих интерес в качестве новых мономеров для получения полимерных материалов, высших адамантоноидов, основы для разработки современных противовирусных и противоопухолевых препаратов. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; исп. - к.х.н. Г.Н. Кадикова, д.х.н. В.А. Дьяконов (Институт нефтехимии и катализа РАН).

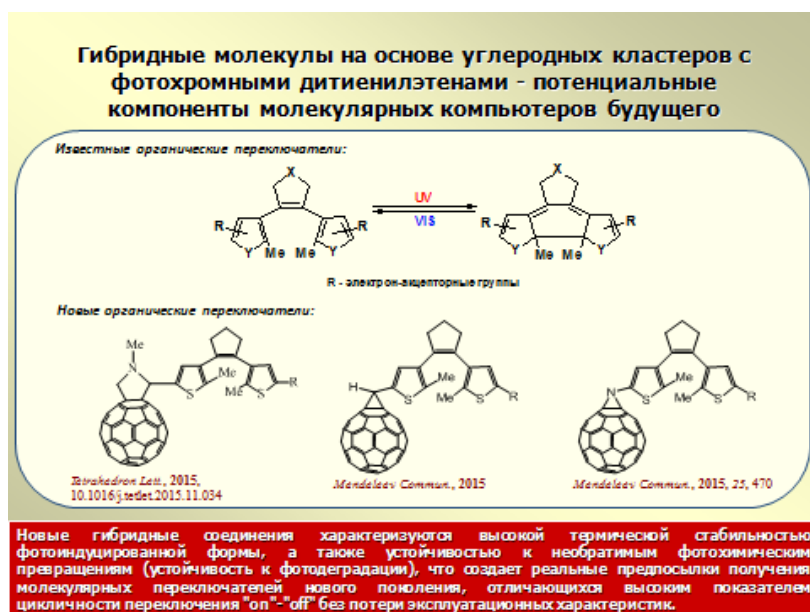


31. Разработан новый, эффективный метод синтеза пентаоксаспироалканов циклоконденсацией 1,1-бис(гидроперокси)циклоалканов с формальдегидом ($\sim 20^\circ\text{C}$, THF, 95%) с участием $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора. Каталитическими превращениями пентаоксаспироалканов с ариламинами получены ранее неизвестные N-арилтетраоксаспироалканы с выходом 90-

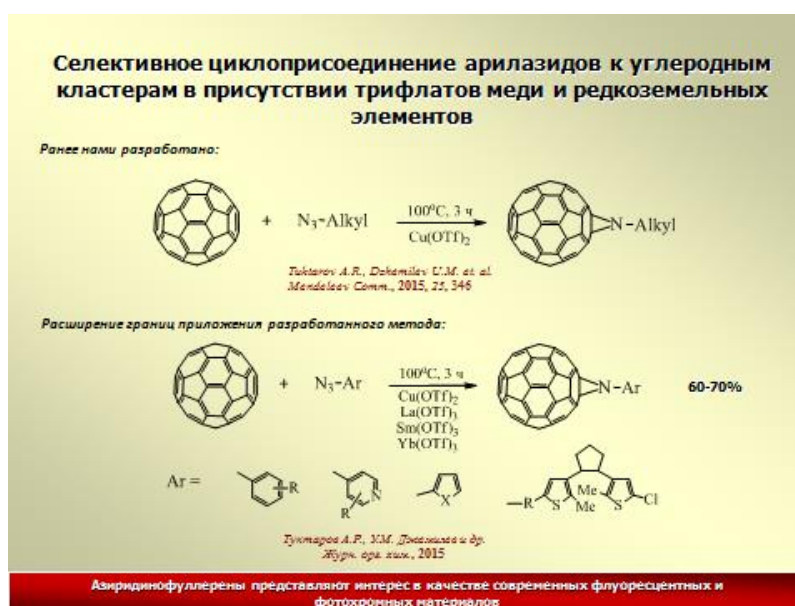
99%. Новые полициклические пероксидные соединения интересны в качестве потенциальных антималярийных, антигельминтных и противораковых лекарственных средств. Руководитель работы - д.х.н. А.Г. Ибрагимов; исп. - к.х.н. Н.Н. Махмудиярова, асп. Л.В. Кулешова (Институт нефтехимии и катализа РАН).



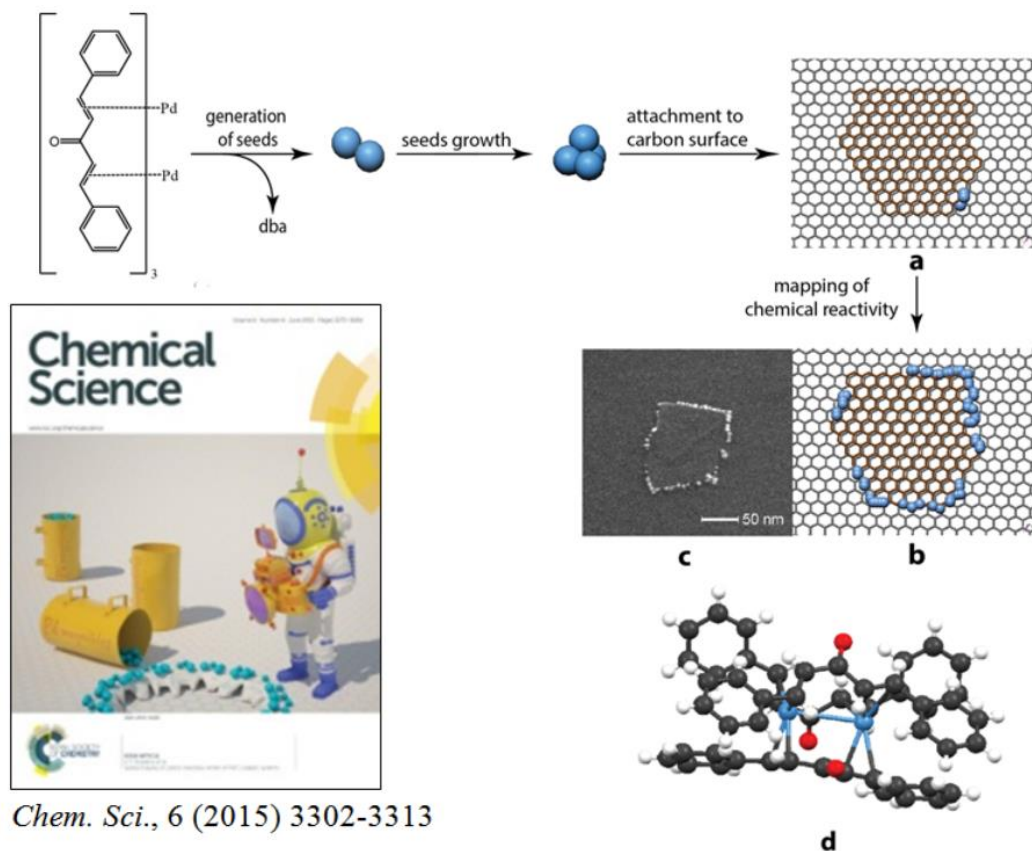
32. С использованием известной реакции Прато осуществлен синтез индивидуальных метано-, азиридино-, азагомо- и пирролидинофуллеренов, ковалентно связанных с фотохромными дигетарилэтенами. В результате проведенных исследований совместно с Центром фотохимии РАН установлено, что полученные образцы функционально замещенных фуллеренов проявляют фотохромные свойства, о чем свидетельствуют их обратимые фотопревращения под действием УФ и видимого излучения. Показано, что положение полос поглощения циклической формы диарилэтенa, входящих в состав фуллереновых аддуктов, эффективность их фотохромных превращений зависят от природы и структуры заместителей дигетарилэтенa. Полученные гибридные соединения термически и фотохимически более устойчивы по сравнению с исходным диарилэтенa, что обусловлено влиянием фуллеренового кора, что открывает перспективы создания на основе фотохромных фуллереновых аддуктов современных материалов. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; исп. - д.х.н. А.Р. Туктаров, к.х.н. А.А., Хузин к.х.н. А.Р. Ахметов (Институт нефтехимии и катализа РАН).



33. С целью разработки перспективных для практического применения методов синтеза труднодоступных индивидуальных азиридинофуллеренов, в том числе представляющих интерес в качестве фотохромных и флуоресцентных материалов, впервые осуществлено селективное циклоприсоединение ароматических и гетероароматических азидов к C_{60} -фуллерену с участием в качестве промоторов трифлатов меди и редкоземельных элементов. Выходы целевых азиридинофуллеренов достигают 60-70 %, что открывает новые возможности в синтезе практически важных индивидуальных азиридинофуллеренов различной структуры. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; исп. - д.х.н. А.Р. Туктарова, к.х.н. А.Р. Ахметов (Институт нефтехимии и катализа РАН).

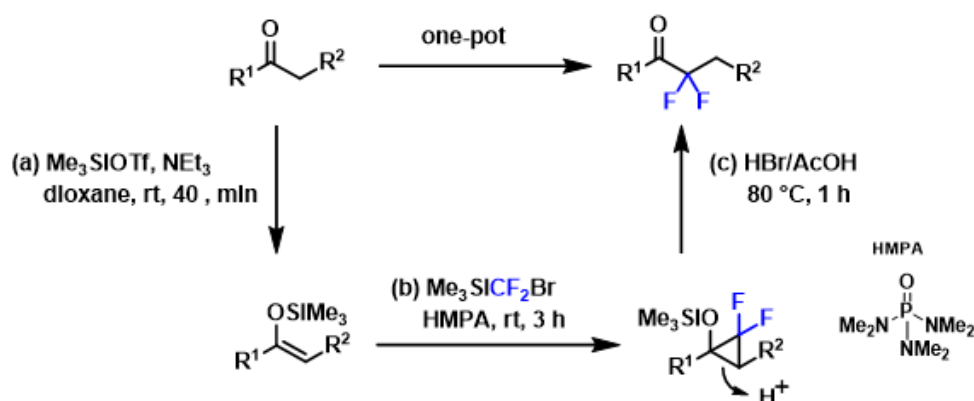


34. Впервые разработан метод визуализации дефектов на поверхности графеновых слоев путем томографического исследования с использованием контрастного вещества на основе наночастиц палладия. Разработанный диагностический метод всего за несколько минут позволяет найти тысячи дефектов на поверхности углеродного материала с помощью стандартного микроскопического оборудования (см. рисунок ниже). Томографическая диагностика графеновых слоев выявила организованные структуры дефектов на больших площадях углеродных поверхностей и позволила исследовать механизм образования ценнейших катализаторов Pd/C, востребованных в промышленности и органическом синтезе. Руководитель работы — член-корр. РАН В.П. Анаников; исп. — Е.О. Пентсак, А.С. Кашин, М.В. Полинский (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с химическими факультетами МГУ и СПбГУ, а также ESRF - The European Synchrotron (Гренобль, Франция).



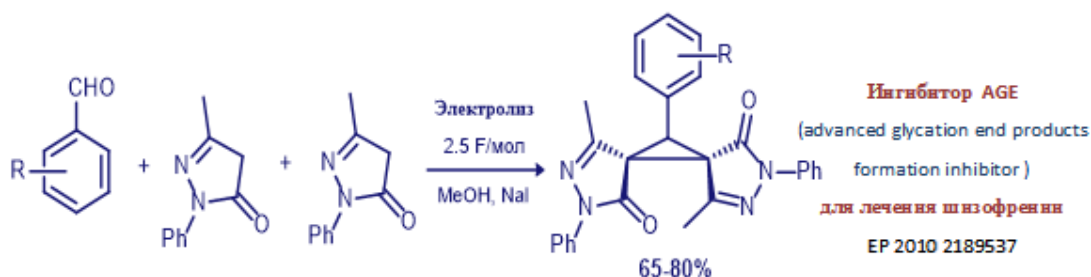
35. Предложен эффективный one-pot метод внедрения CF_2 -фрагмента по C-C связи кетонов. Реакция включает (a) силилирование кетонов; (b)

дифторциклопропанирование C=C связи; (с) раскрытие циклопропана. Все стадии (a,b,c,) проводятся в одной колбе путем последовательного добавления реагентов. Метод применим к широкому кругу кетонов (алифатические, циклические, ацетофеноны). Предложенный метод синтеза α,α -дифторкетонов является самым удобным по сравнению со всеми ранее описанными. α,α -Дифторкетоны представляют интерес для медицинской химии. Эти кетоны могут выступать в качестве ингибиторов протеолитических ферментов, расщепляющих пептидную связь. Руководитель работы — д.х.н. А.Д. Дильман (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



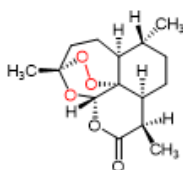
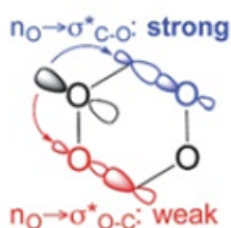
Org. Lett., 17 (2015) 760-764; *J. Org. Chem.*, 80 (2015) 5870-5876.

36. Обнаружена уникальная электрокаталитическая стереоселективная каскадная трансформация альдегидов и двух молекул пиразолин-5-она в фармакологически активные (средства против шизофрении) (R^*,R^*)-бис(спиро-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-он)циклопропаны с выходом 65-80%. Руководитель работы — академик М.П. Егоров, отв. исп. д.х.н. М.Н. Элинсон; исп. — О.О. Дорофеева, А.Н. Верещагин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).

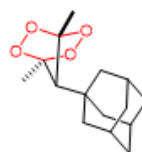


Catal. Sci. Technol. 5 (2015) 2384-2387.

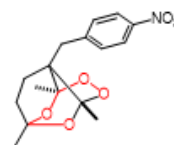
37. Установлено, что аномальная стабильность многих бис-пероксидов и пероксикеталей обусловлена сильным аномерным взаимодействием неподеленной электронной пары кислорода и разрыхляющей орбитали С-О связи ($n_O \rightarrow \sigma^*_{C-O}$) в структурах, в которых пероксидные фрагменты разделены одним атомом углерода. Такие соединения обладают высокой термической устойчивостью и плавятся без разложения при температурах выше 100 °С. Расчеты показывают, что данные структуры лучше описываются как «бис-ацетали», а не «бис-пероксиды». Полученный результат открывает путь к целенаправленному синтезу устойчивых пероксидов с целью их дальнейших испытаний в качестве антипаразитарных и противоопухолевых средств. Руководитель работы — д.х.н. А.О. Терентьев, отв. исп. к.х.н. В.А. Виль (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Артемизинин
 $T_{\text{пл}} = 156-157\text{ }^{\circ}\text{C}$



$T_{\text{пл}} = 135-136\text{ }^{\circ}\text{C}$

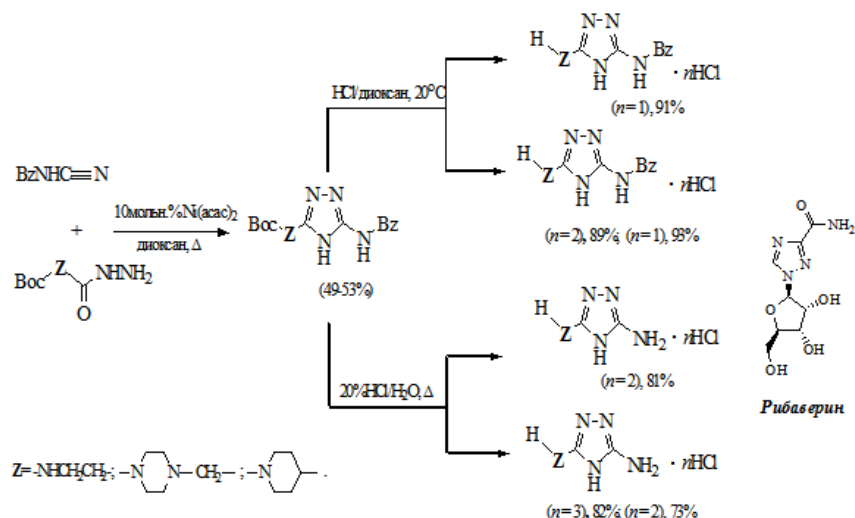


$T_{\text{пл}} = 149-150\text{ }^{\circ}\text{C}$

Chem. Sci., 6 (2015) 6783-6791

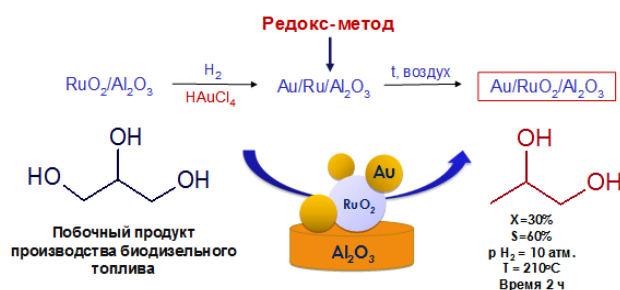
38. Разработан новый простой метод синтеза производных 4*H*-1,2,4-триазола – гетероциклической системы входящей в состав молекул многих лекарственных препаратов, например, противовирусных (рибавирин, вирамидин), противогрибковых (флуконазол). Ряд производных 3-амино-5-алкил-1,2,4-триазола проявляют выраженную гербицидную активность, а также показали положительные результаты клинических испытаний при лечении болезни Альцгеймера, обладают противовоспалительным и обезболивающим действием на человеческий организм. Метод основан на катализируемой ацетилацетонатом никеля(II) реакции присоединения бензоилцианамида по аминогруппе гидразидов ряда *трет.*-бутоксикарбонил(Вос)-защищённых аминокислот. Руководитель работы –

академик Ю.Н. Бубнов, отв. исполнитель д.х.н. С.В. Баранин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Изв. АН Сер. хим. 5 (2015) 1089-1092.

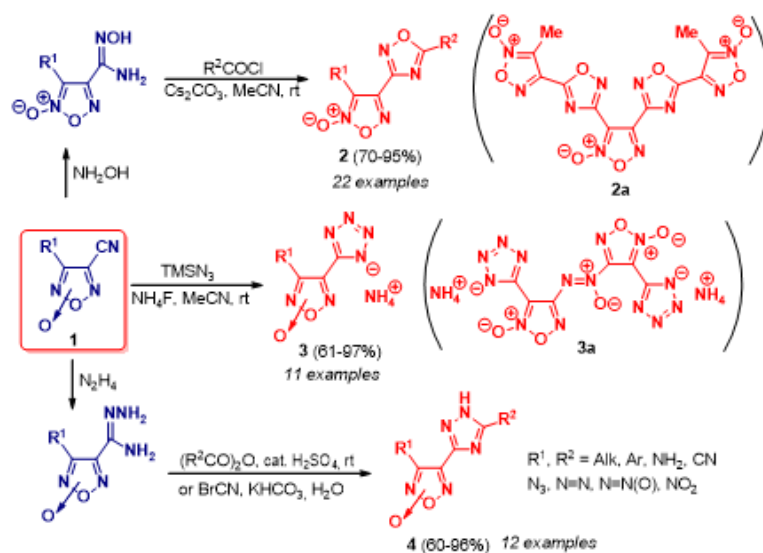
39. Разработаны новые методы получения нанесенных золотосодержащих биметаллических катализаторов путем редокс-нанесения золота на Cu, Pd, Pt, Ru на монометаллический катализатор, позволяющие получать высокодисперсные биметаллические наночастицы Au/Me или Au/MeOx. Синтезированы низкопроцентные биметаллические золотосодержащие катализаторы с ультранизким содержанием золота - 0.025-0.2% масс., биметаллические золотосодержащие системы. Система Au/RuO₂/θ-Al₂O₃ в реакции гидродегидроксилирования глицерина в 1,2-пропандиол по своей эффективности превышает известные сегодня аналоги. Руководитель работы - профессор Л.М. Кустов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского).



Catal.s Today, 246 (2015) 216-231; Adv. Nanotechnol., 13 (2015) 141-160.

40. На основе легкодоступных нитрилов фуроксанкарбоновых кислот разработаны простые one-pot подходы к эффективной сборке недоступных

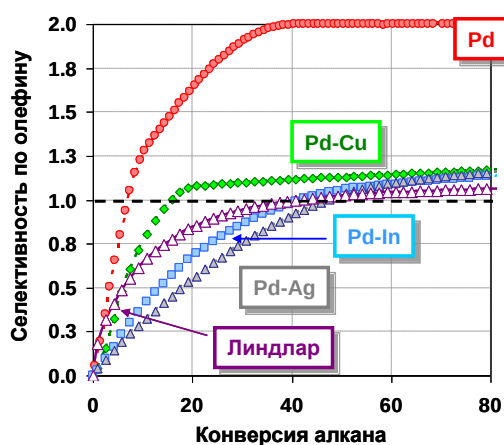
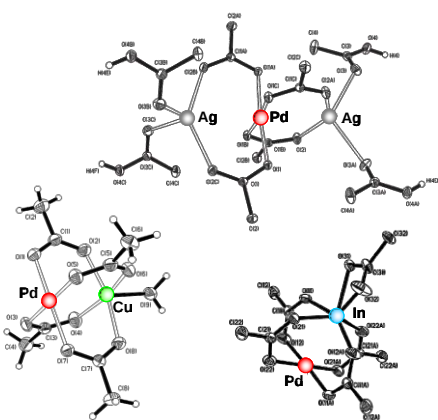
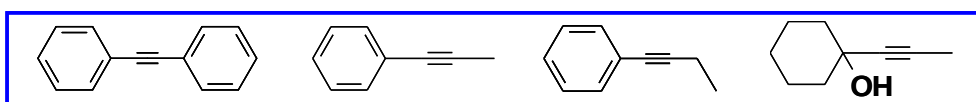
ранее гибридных гетероциклических систем, содержащих фуроксанный цикл в комбинации с высокоазотными и азот-кислородными гетероциклами: тетразолами, 1,2,4-оксадиазолами и 1,2,4-триазолами. Разработанные подходы позволяют синтезировать структуры, включающие до 5 гетероциклов в молекуле, представляющие интерес в качестве потенциальных компонентов высокоэнергетических составов. Среди синтезированных соединений выявлены также структуры с высокой цитотоксической активностью. Руководитель работы д.х.н., профессор Н.Н. Махова; отв. исп. – к.х.н. Л.Л. Ферштадт (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Tetrahedron, 71 (2015) 6764-6775; *RSC Adv.*, 5 (2015) 47248-47260; *Chem. Heterocycl. Compd.*, 51 (2015) 754-759.

41. Разработан ряд высокоселективных биметаллических катализаторов гидрирования Pd-Ag, Pd-Cu, Pd-In, активными центрами которых являются биметаллические наночастицы. Катализаторы имеют параметры активность/селективность, не уступающие параметрам коммерческого катализатора Линдлара (5%Pd-Pb/CaCO₃)-, использованного в качестве образца сравнения, и обеспечивают более высокий выход целевых продуктов при более низком (1%) содержании палладия. Высокие характеристики катализатора достигнуты благодаря использованию при приготовлении гетеробиметаллических ацетатных комплексов Pd-M(OOCMe)₄(OH₂), что

обеспечивает прочную связь между атомами обоих металлов и образование гомогенных биметаллических частиц Pd-M. В отличие от катализатора Линдлара образцы не содержат ядовитых соединений свинца и могут быть использованы в фармакологической и пищевой промышленности. Руководитель работы - профессор А.Ю. Стахеев (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (член.-корр. РАН В.И. Бухтияров).

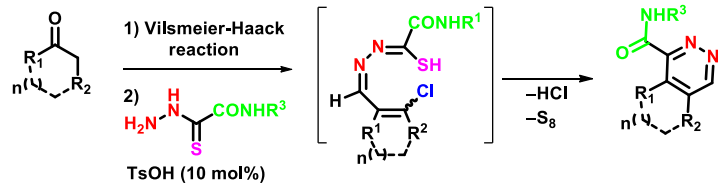
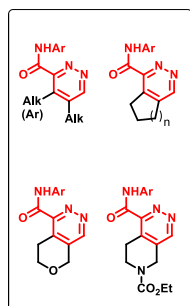


ПРЕИМУЩЕСТВА:

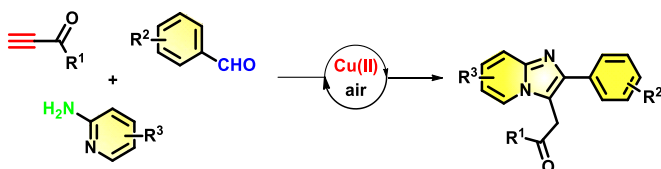
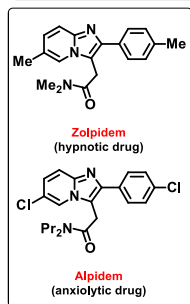
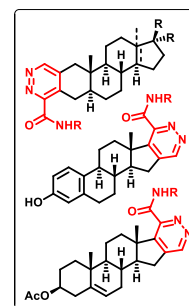
- Низкое содержание Pd (1 вес.% вместо 5 вес.%Pd в катализаторе Линдлара);
- Высокая селективность по алкену (> 95%) (гомогенные биметаллические наночастицы);
- Отсутствие токсичного Pb.

Кинетика и катализ, 56 (2015) 599-605; *Mend. Comm.*, 25 (2015) 267-269.

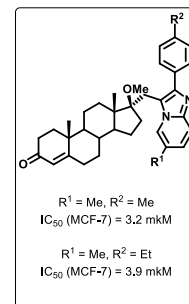
42. На основе новых реакций разработаны подходы к синтезу неизвестных ранее типов стероидов, содержащих гетероциклические фрагменты. Изучена тандемная 5-exo-dig циклизация 17-этинилстероидов с пиридиновыми основаниями Шиффа, протекающая в присутствии солей меди. Метод использован для синтеза новых стероидно-имидазо [1,2-a]пиридиновых конъюгатов, обладающих противоопухолевой активностью. Предложен новый эффективный метод синтеза пиридазинов из кетонов. Каскадная электроциклизация/ароматизация гидразонов приводит к функционализированным пиридазинам, в том числе стероидного ряда. Руководители работы — д.х.н. И.В. Заварзин и профессор М.М. Краюшкин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с университетом Иллинойса (Чикаго, США).



- Inexpensive reagents
- Operationally simple, versatile
- Up to 89% yield
- Functional group tolerant
- 34 examples

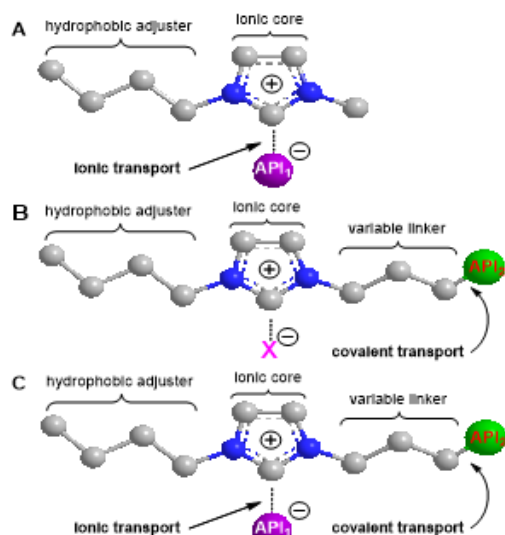


- Inexpensive reagents
- Ease of scale-up
- Operationally simple, versatile
- Up to 95% yield
- Functional group tolerant
- 22 examples



Org. Lett., 17 (2015) 3734–3734; *J. Org. Chem.* 80 (2015) 11212–11218.

43. Впервые проведено сравнительное исследование трех моделей доставки лекарств на основе ионных жидкостей и разработана концепция API-IL для достижения структурного разнообразия и создания фармакологических препаратов двойного действия. Проведенное исследование открывает новые возможности для дизайна препаратов с использованием ионных и ковалентных молекулярных взаимодействий. Руководитель работы — член-корр. РАН В.П. Анаников; отв. исп. - К.С. Егорова; исп. — М.М. Сейткалиева (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с институтом биологии гена РАН, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН и химическим факультетом СПбГУ.



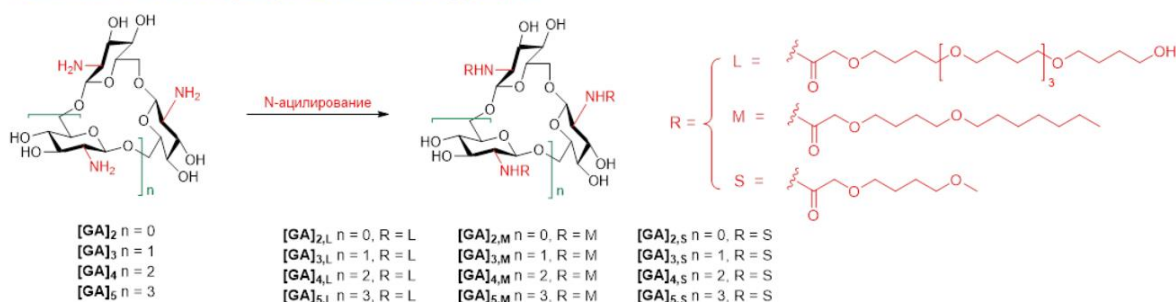
- (A) API-IL containing ionic API as the anion;
(B) covalently linked API within the cation;
(C) both binding options (C).



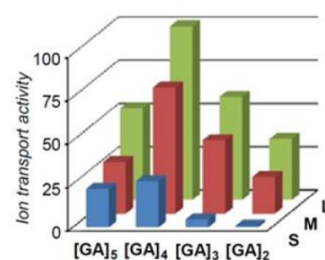
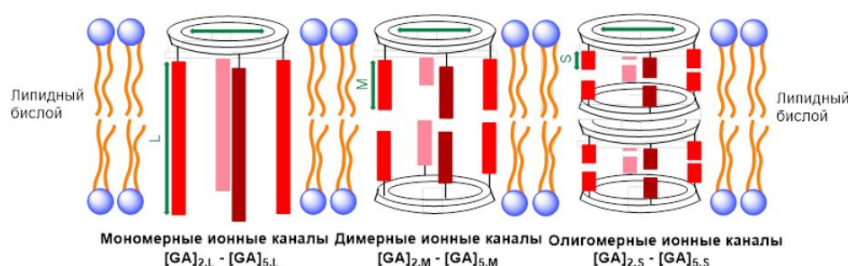
ACS Med. Chem. Lett., 6 (2015) 1099.

44. Ранее авторами работы синтезирован новый класс циклических олигосахаридов - цикло-(1→6)-β-D-глюкозамины. Эти соединения использованы в качестве матриц для создания искусственных ионных каналов. Для их получения проводилось присоединение по аминогруппам в индивидуальных циклических матрицах (построены от 2 до 5 моносахаридов) производных кислот, содержащих длинные гидрофобные цепи (обозначены L), цепи средней длины (M) или короткие цепи (S) (см. верхнюю часть рисунка ниже). Исследованные процессы образования ионных каналов показаны на нижней левой части рисунка. За счет своих гидрофобных цепей полученные соединения способны встраиваться в липидную мембрану, а гидрофильный циклический олигосахарид образует каналобразующую пору, через которую возможен транспорт ионов (см. рисунок ниже). Исследование ион-транспортной активности показало, что

Синтез каналобразующих конструкций



Модели искусственных ионных каналов



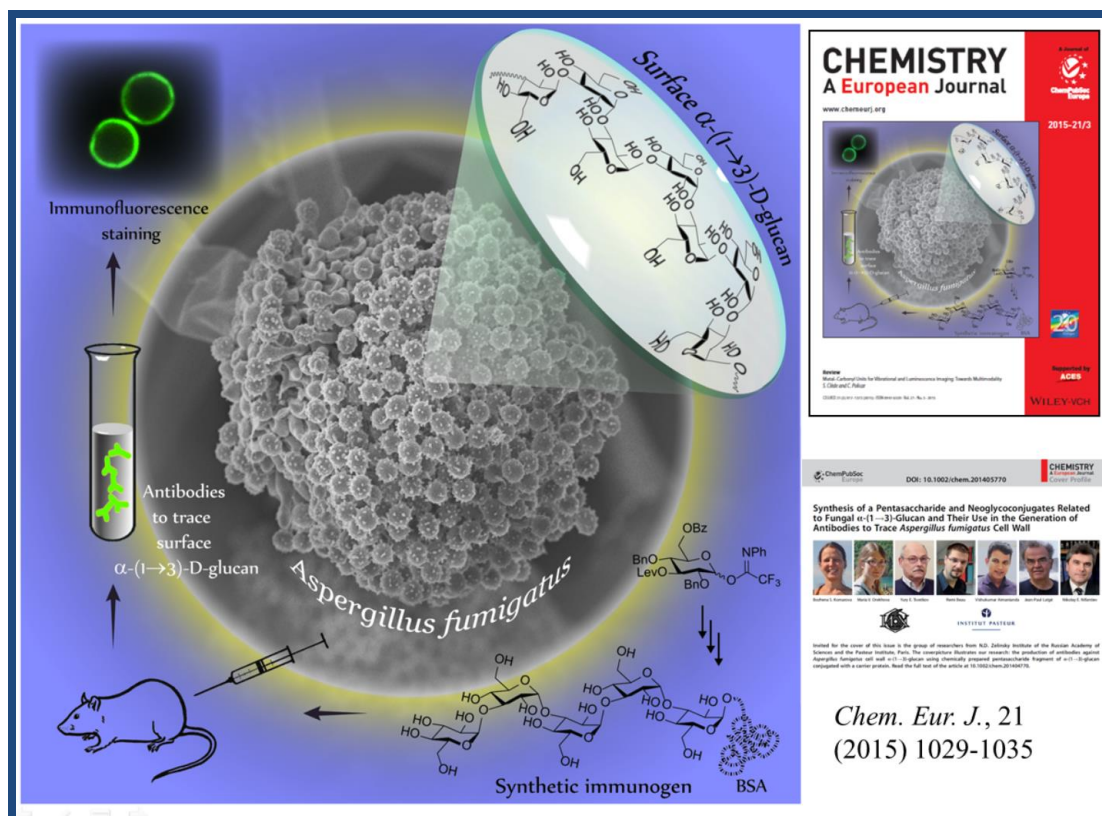
Относительная ион-транспортная активность полученных соединений в зависимости от размера олигосахаридного цикла и длины гидрофобных цепей.

Chem. Eur. J., 2015, 21, 17445–17452

наибольшей активностью обладает циклический тетрасахарид с длинными гидрофобными цепями L. Также показано, что искусственные ионные каналы данного типа обладают селективностью в отношении анионов, причем скорость переноса ионов через мембрану уменьшается в ряду хлорид-ион > бромид > иодид. Руководитель работы - член-корр. РАН Н.Э. Нифантьев;

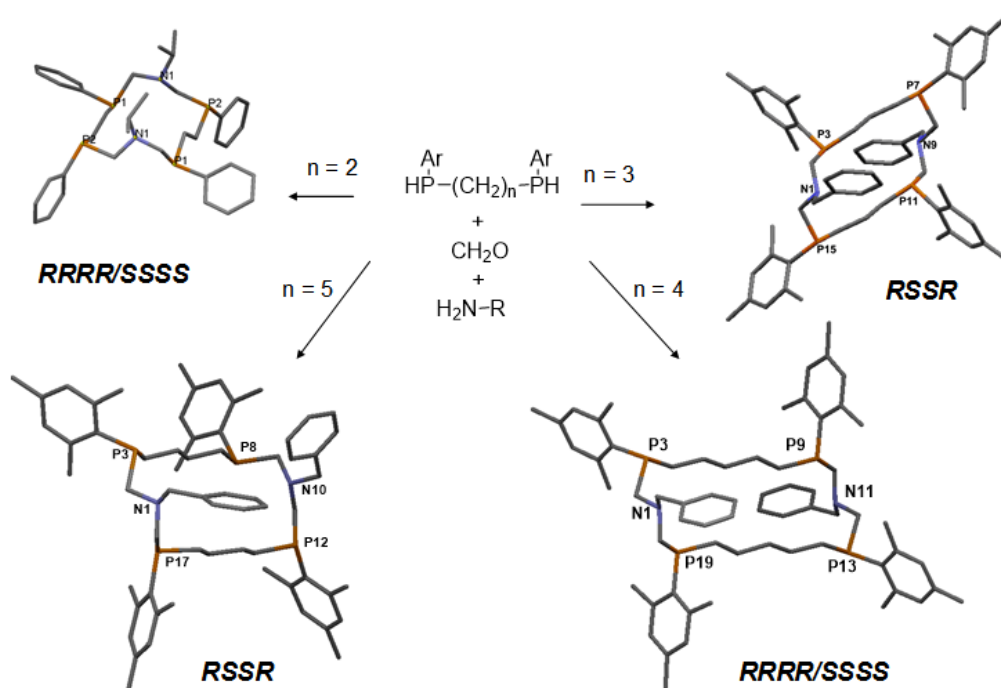
исп. – к.х.н. М.Л. Генинг, к.х.н. Ю.Е. Цветков, к.х.н. О.Н. Юдина, к.х.н. А.Г. Гербст (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с Индийским институтом науки, образования и исследований (Пуна, Индия).

45. С использованием разработанного авторами работы ранее метода стереонаправленного 1,2-цис-гликозилирования, использующего стереоконтролирующее влияние О-ацильных защит, удалённых от аномерного центра, впервые синтезированы спейсерированный (1→3)- α -D-глюко-пентасахарид, структурно родственный (1→3)- α -D-глюкану опаснейшего микопатогена *Aspergillus fumigatus* («чёрная гниль»). Синтезирован и конъюгат указанного пентасахарида с белком-носителем БСА, который был использован в качестве иммуногена для получения гомологичных антител. Их поместили флуоресцеином с образованием эффективного трейсера для детектирования клеток данного патогена. Руководитель работы - член-корр. РАН Н.Э. Нифантьев; исп. - к.х.н. Ю.Е. Цветков, к.х.н. Б.С. Комарова, асп. М.В. Орехова (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с Институтом им. Пастера (Париж, Франция).



Достижения в области химии элементоорганических соединений

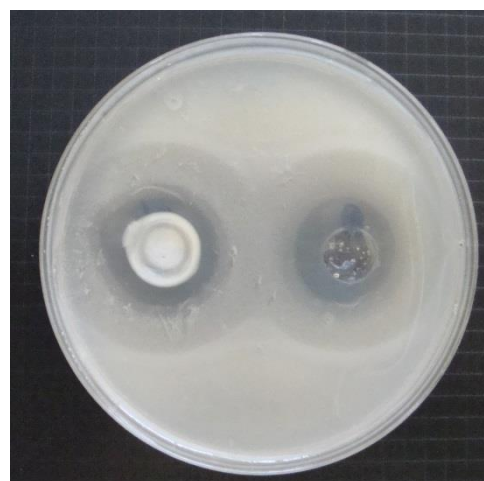
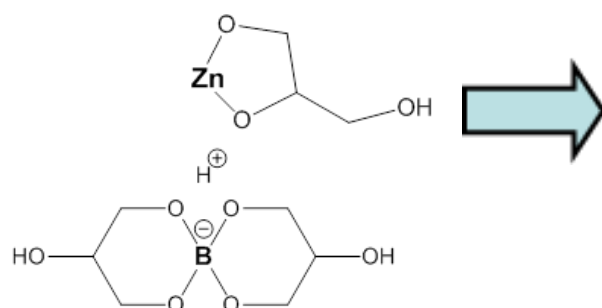
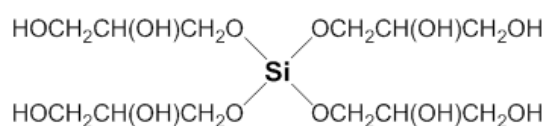
1. Сформулировано эмпирическое правило, позволяющее прогнозировать стереоселективность ковалентной самосборки макроциклических тетракисфосфинов в трех-компонентной системе: вторичный бисфосфин – формальдегид – первичный амин: бисфосфины с четным числом атомов углерода между атомами фосфора образуют *RRRR/SSSS*-изомеры, а с нечетным – *RSSR*-изомеры. Правило подтверждено синтезом трех новых классов 14-, 18- и 20-членных макроциклических фосфинов, представляющих собой уникальную полифункциональную платформу для синтеза металлокомплексных катализаторов и люминесцентных материалов. Руководитель работы: академик О.Г. Синяшин (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН).



Dalton Trans., 44 (2015) 13565-13572; *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 190 (2015) 824-826.

2. Золь-гель методом синтезированы новые кремнийборсодержащие глицерогидрогели (формального состава $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4 \cdot \text{HB}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_2 \cdot x\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$), обладающие ранозаживляющей, регенерирующей и антимикробной активностью (первичные фармакологические исследования выполнены в УГМУ), а также кремнийцинкборсодержащие глицерогидрогели

(формального состава $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4 \cdot \text{ZnC}_3\text{H}_6\text{O}_3 \cdot \text{HB}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_2 \cdot x\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$), обладающие высокой бактерицидной активностью по отношению к возбудителям пиодермий *S. aureus* и *S. Pyogenes* и фунгицидной активностью в отношении всех исследованных тест-культур дерматофитов, включая *Candida* (микробиологические исследования выполнены в УрНИИДВиИ). Разработан ряд эффективных стоматологических средств для лечения: 1) пародонтита и заболеваний слизистой оболочки рта, ассоциированных с геликобактерной инфекцией; 2) пародонтита у больных с хронической почечной недостаточностью; 3) герпетических инфекций. Руководители работы - академик О.Н. Чупахин, академик В.Н. Чарушин; отв. исп. - д.х.н. Т.Г. Хонина; исп. - к.х.н. М.В. Иваненко, к.х.н. Е.В. Шадрина (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



J. Mater. Chem. B., 3 (2015) 5490–5500.

3. Разработан эффективный метод повышения фоточувствительности TiO_2 посредством конъюгации наночастиц CdS. Композиты CdS/TiO_2 получены золь-гель методом при использовании в качестве среды стабильного коллоидного раствора наночастиц CdS. Проведена оценка фотокаталитических свойств композитов CdS/TiO_2 в видимой области спектра, используя в качестве аргумента две реакции окисления: этанола до ацетальдегида ($\lambda > 420$ нм) и гидрохинона до хинона ($\lambda = 440\text{--}460$ нм) (см. рисунок ниже). Установлено, что при парциальном окислении этанола синтезированные композиты CdS/TiO_2 проявляют высокую активность и

стабильность, их квантовая эффективность зависит от мольного соотношения CdS:TiO₂ и составляет ~ 2% (0.81 ммоль/ч). Показано, что степень превращения гидрохинона не зависит принципиальным образом от структуры CdS/TiO₂ и составляет ~ 60%. Руководитель работы - профессор В.И Салоутин; отв. исп. - к.х.н. Т.И. Горбунова (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН) совместно с ИХТТ УрО РАН.

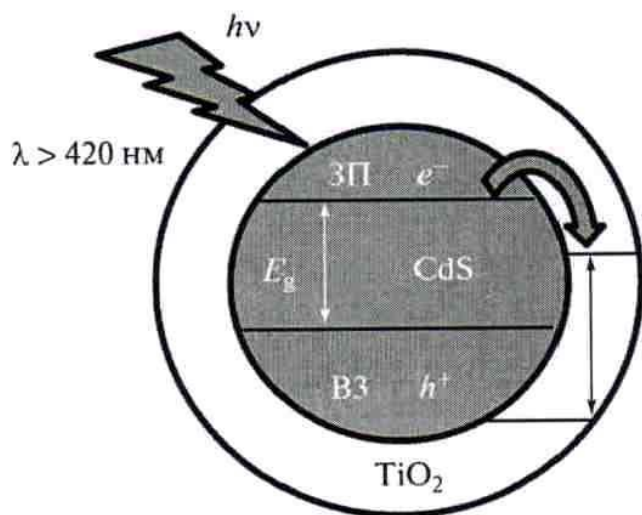
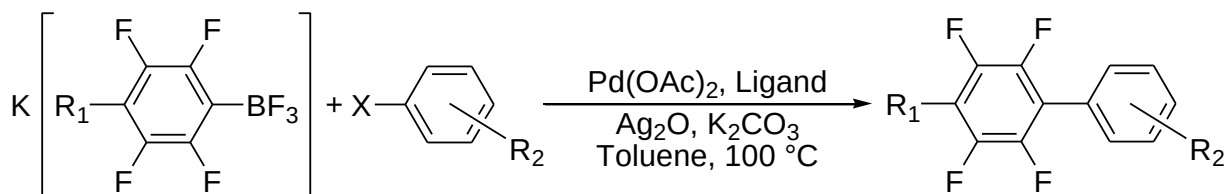


Схема гетеропереходов в композитном фотокатализаторе CdS/TiO₂ (ЗП — зона проводимости, ВЗ — валентная зона, E_g — ширина запрещенной зоны)
Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials. 8 (2015) 149–152.

4. При изучении катализируемых палладием и промотируемых соединениями серебра реакций кросс-сочетания низконуклеофильных арилтрифторборатов калия с арилгалогенидами ArX (4-BrC₆H₄CH₃, 4-IC₆H₄F и 3-IC₆H₄F), были выявлены незначительные различия в реакционной способности солей K[4-RC₆F₄BF₃] (R = H, Bu, MeO, EtO, PrO, i-PrO, BuO, t-BuO, CH₂=CHCH₂O, PhCH₂O, PhCH₂CH₂O, PhO, F, пиразол-1-ил, пиррол-1-ил, и индол-1-ил). Было выдвинуто предположение, что роль соединений серебра (I) AgY (Y = O, NO₃, SO₄, BF₄, F) заключается в поляризации связи Pd-X в незаряженном комплексе ArPdL_nX с образованием соответствующего переходного состояния или формировании высокоэлектрофильного комплекса [ArPdL_n][AgXY], вступающего в реакцию трансметаллирования с низконуклеофильным боратом. Установлено, что эффективность соединений AgY в качестве поляризующих агентов уменьшается в ряду Ag₂O > AgNO₃ ~ Ag₂SO₄ > Ag[BF₄] > AgF. При этом не обнаружено корреляции между реакционной способностью солей K[4-RC₆F₄BF₃] и электронными

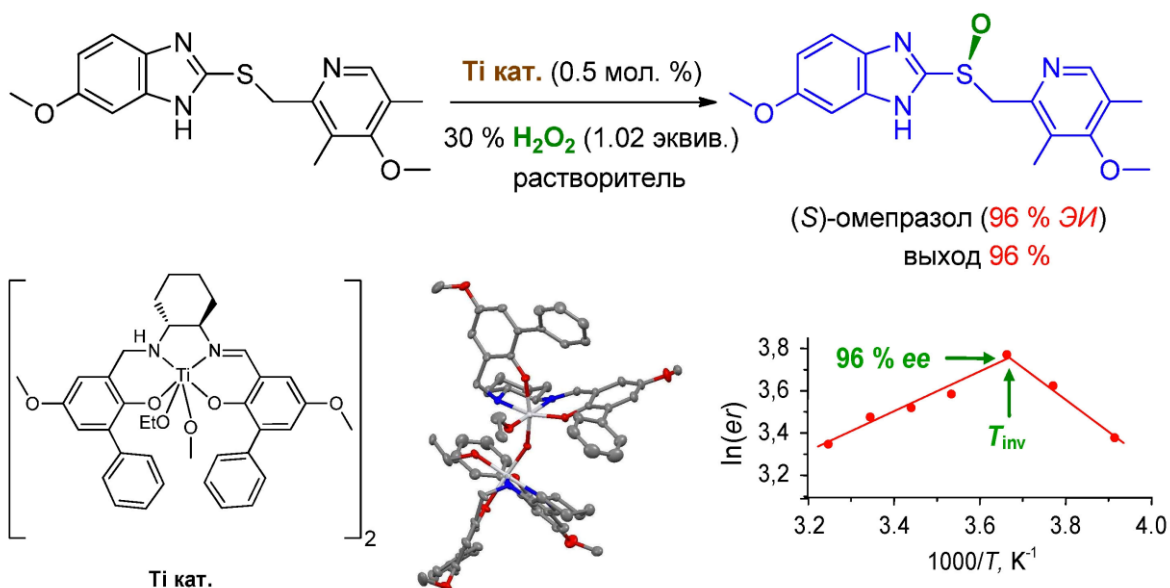
параметрами заместителей, σ_1 и σ_R° , арильных групп 4- RC_6F_4 . Руководитель работ: д.х.н. Н.Ю. Адонин; исп. - (НИОХ СО РАН), к.х.н. А.Ю. Шабалин (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН) совместно с НИОХ СО РАН (д.х.н. В.В. Бардин).



$\text{R}_1 = \text{MeO}, \text{EtO}, \text{PrO}, i\text{-PrO}, \text{BuO}, t\text{-BuO}, \text{PhCH}_2\text{O}, \text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{O}, \text{AllylO}, \text{PhO}, \text{Bu}, \text{Pyr}, \text{Prz}, \text{Ind}, \text{H}, \text{F}; \text{R}_2 = 4\text{-Me}, 3\text{-F}, 4\text{-F}; \text{X} = \text{Br}, \text{I}$

Beilstein J. Org. Chem., 11 (2015) 608-616.

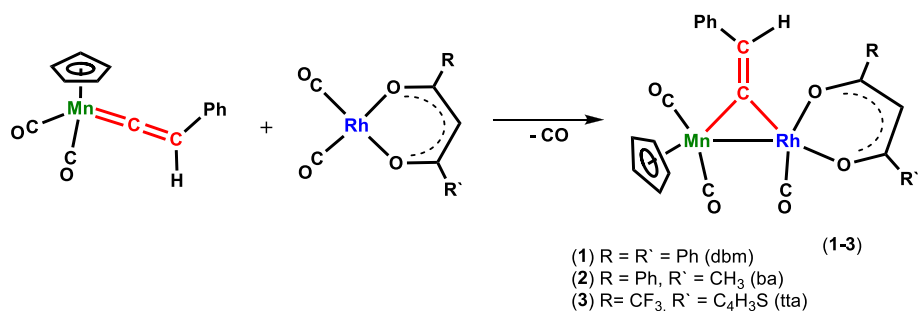
5. Разработаны катализаторы энантиоселективного окисления тиоэфиров в сульфоксиды на основе хиральных салановых и салаленовых комплексов титана(IV), позволяющие окислять пиридилметилтиобензимидазолы в высокоэффективные противоязвенные препараты – ингибиторы протонной помпы (*S*)-омепразол и (*R*)-лансопразол, с энантиомерным избытком до 96 %. По сравнению с используемыми современной промышленностью, новые катализаторы демонстрируют более высокую производительность, энантиоселективность и экологическую безопасность, не требуют ароматических углеводородов в качестве растворителя, используемый окислитель - 30% H_2O_2 (см. Рисунок ниже). Изучен механизм каталитической



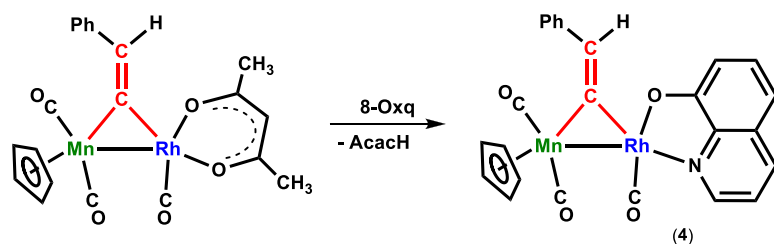
ACS Catalysis 5 (2015) 4673–4679.

реакции и показано, что энантиоселективность окисления зависит от температуры немонотонным образом («принцип изоинверсии»), максимальная энантиоселективность достигается при 273 К. Руководитель работы – д.х.н. К. П. Брыляков (Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН).

6. Получена серия новых гетеробиметаллических μ -винилиденовых комплексов типа $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{bident})$ ($\text{bident} = \text{dbm}$ (**1**), ba (**2**), tta (**3**), 8-oxq (**4**)). Комплексы **1-3** получены путем присоединения ненасыщенных фрагментов $[\text{Rh}(\text{bident})(\text{CO})]$ к винилиденовому комплексу марганца $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$:

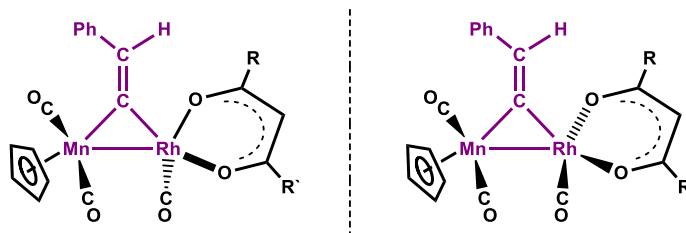


Комплекс $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C=CHPh})(8\text{-oxq})$ (**4**) получен в результате реакции замещения ацетилацетонатного лиганда на 8-оксихинолиновый в биядерном соединении $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{acac})$:

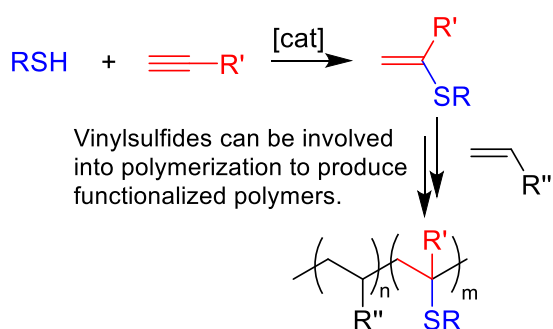


Новые комплексы **1-4** изучены методами спектроскопии ИК и ЯМР ^1H , ^{13}C . Данные спектров ЯМР указывают на то, что комплексы **1-4** существуют в растворах в виде смесей изомеров, что обусловлено различной координацией бидентатных и CO лигандов при атоме родия относительно плоскости $[\text{Mn}](\mu\text{-C=CHPh})[\text{Rh}]$ (см. рисунок ниже). 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, д.х.н. Г.В. Бурмакина, к.х.н. Н.И. Павленко (Институт

химии и химической технологии СО РАН) совместно с Институтом физики им. Л.В. Киренского СО РАН (к.ф.-м.н. А.Д. Васильев).

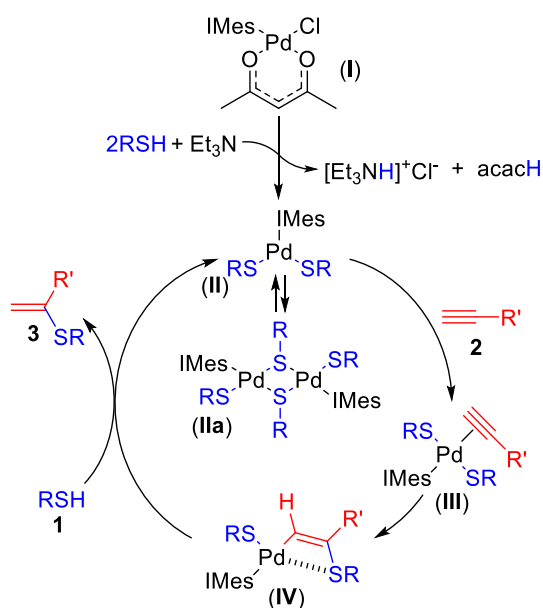


7. Разработана новая каталитическая система на основе комплекса палладия с N-гетероциклическим карбеновым лигандом (Pd/NHC), нацеленная на альтернативную технологию выделения и использования сера-содержащих соединений из нефти. В данной каталитической системе успешно реализовано превращение тиолов в виниловые мономеры - важные компоненты нового поколения полимерных материалов. Даже весьма сложные в обращении низкомолекулярные тиолы EtSH и PrSH удалось вовлечь в каталитическое превращение и были достигнуты высокие выходы и селективность реакции. Руководитель работы — член-корр. РАН В.П. Анаников; исп. – Е.С. Дегтярёва, Ю.В. Бурькина, А.Н. Фахрутдинов, Е.Г. Гордеев (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с химическим факультетом СПбГУ и ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН.



This work:

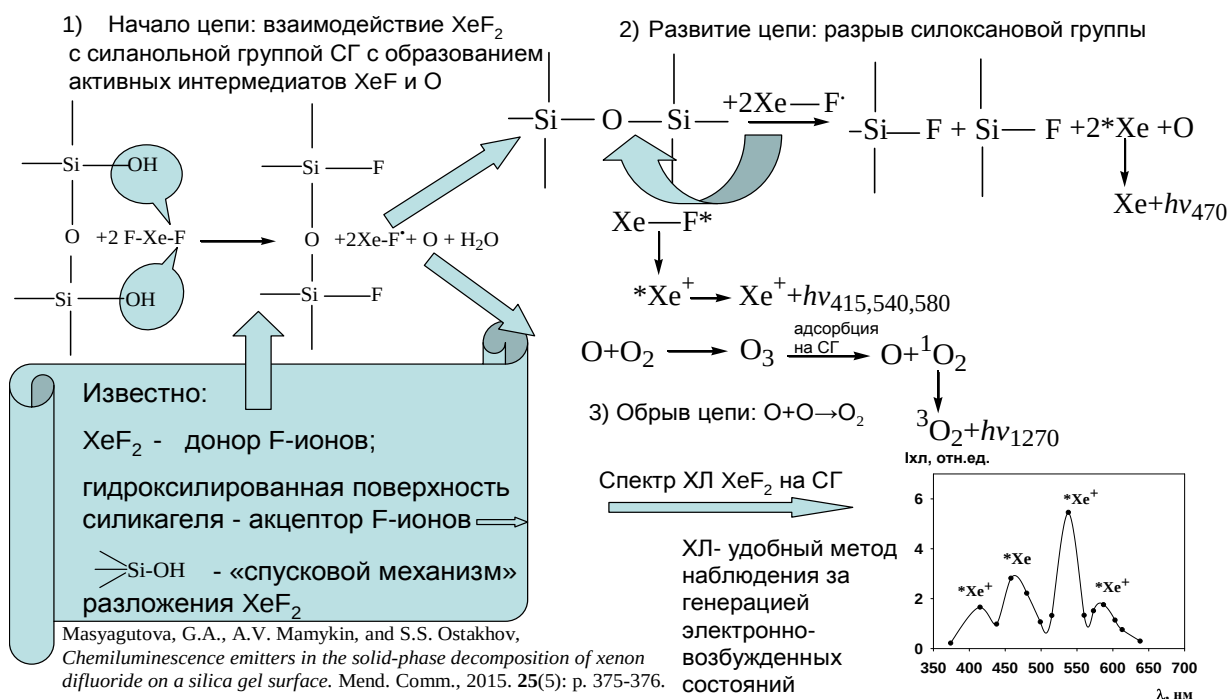
- General catalyst for various thiols (primary, secondary, tertiary aliphatic; benzylic; aromatic)
- Atom-economic
- Naturally occurring thiols



ACS Catal. 5 (2015) 7208-7213.

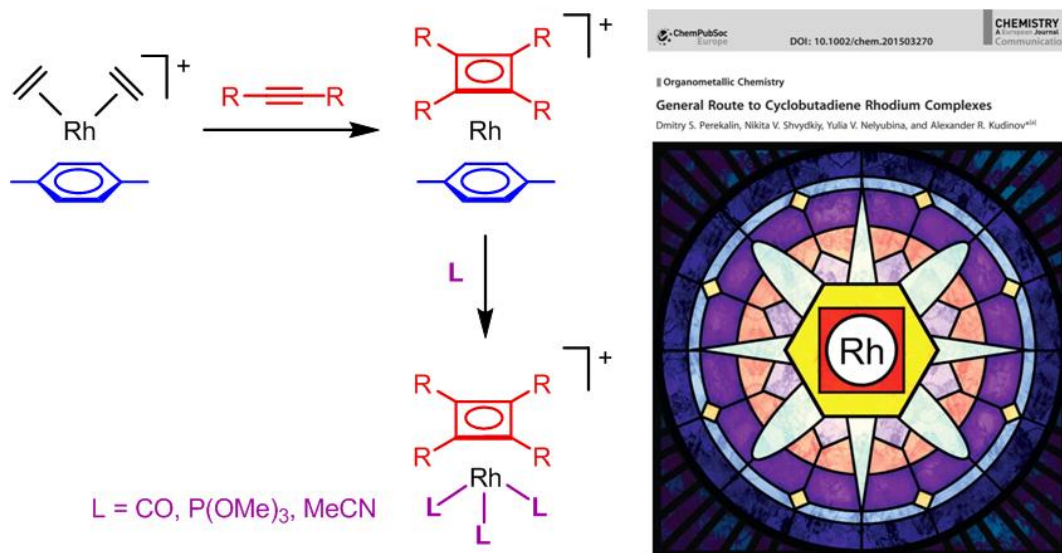
8. Обнаружена мультиэмиттерная хемилюминесценция в процессе разложения XeF_2 на поверхности силикагеля. При разложении дифторида ксенона на поверхности силикагеля (СГ) обнаружена хемилюминесценция (ХЛ), определены эмиттеры излучения: Xe , Xe^+ и $^1\text{O}_2$. В начале происходит взаимодействие XeF_2 с гидроксильной поверхностью СГ с генерацией активных интермедиатов: O и XeF^* , причем последний способен разрывать силоксановую связь. Атомарный кислород в реакции с O_2 образует озон, адсорбционный распад которого сопровождается образованием $^1\text{O}_2$. Полученные результаты подтверждают, что поверхность СГ играет значительную, а возможно, и главную роль в механизме возникновения ХЛ при разложении дифторида ксенона. Руководитель работы – к.х.н. А.В. Мамыкин, исп. – к.х.н. С.С. Остахов, к.х.н. Г.А. Масыгутова (Уфимский институт химии РАН).

Адсорбционное разложение на силикагеле (СГ) XeF_2 и его интермедиатов, сопровождающееся хемилюминесценцией (ХЛ)



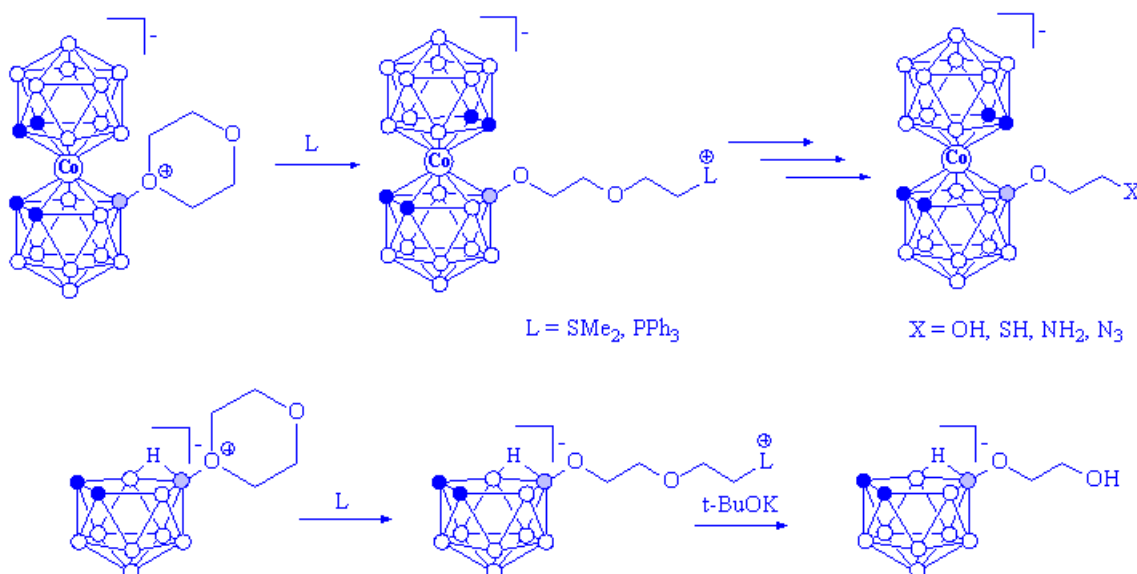
9. Разработан первый общий метод синтеза нового класса катализаторов – циклобутadiеновых комплексов родия. Метод основан на образовании циклобутadiенового лиганда из двух молекул алкина и последующем

расширении круга соединений за счет реакции замещения арена. Руководитель работы - д.х.н. А.Р. Кудинов (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



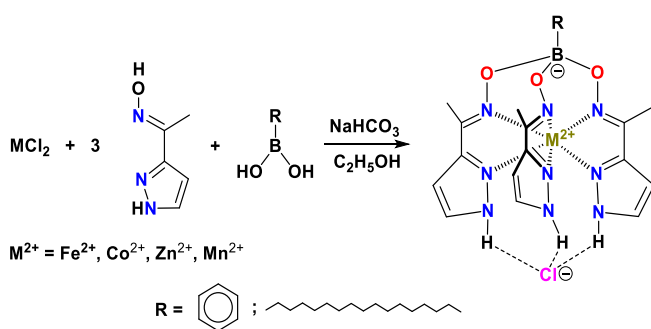
Chem. Eur. J., 21 (2015) 16344-16348.

10. С целью получения новых соединений для бор-нейтронозахватной терапии рака разработан метод синтеза функциональных производных бис(дикарболлид) кобальта с коротким спейсером между борным остовом и концевой функциональной группой (см. рисунок ниже) через раскрытие цикла его 1,4-диоксанового производного действием диметилсульфида или трифенилфосфина с последующим укорочением боковой цепи при обработке t -BuOK. Данный подход может быть использован и в синтезе производных

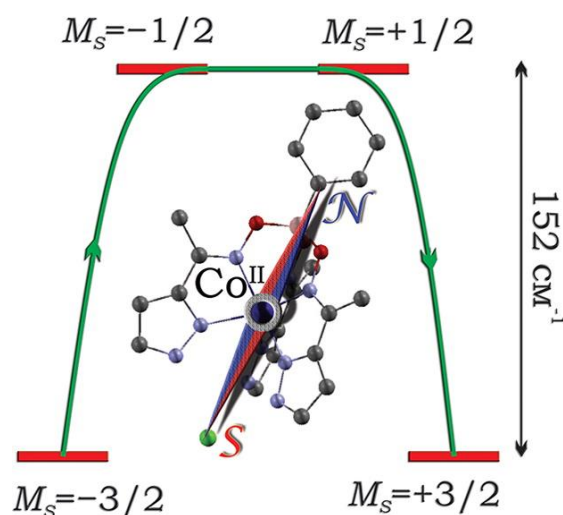


7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатного аниона, в то время как 1,4-диоксановые производные более электронодонорных *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов устойчивы по отношению к SMe_2 или PPh_3 .

11. Разработаны методы химического дизайна борсодержащих трис-пиразолоксиматных лигандов (см. схему ниже), позволившие получить первые высокоспиновые псевдоклатрохелаты кобальта(II) со свойствами молекулярных магнитов (показано на правой части рисунка ниже). Эти химически устойчивые тригонально-призматические комплексы имеют рекордные для кобальт-содержащих молекулярных магнитов значения релаксационного барьера и продемонстрировали высокую химическую устойчивость. Макробициклические комплексы этого типа легко образуются в стандартных условиях темплатной самосборки на матрице – ионе металла и могут быть функционализированы с использованием соответствующих бороновых кислот как сшивающих агентов. Руководитель работы – профессор Я.З. Волошин; исп. - к.х.н. А.С. Белов, к.х.н. В.В.Новиков, к.х.н. А.А. Павлов (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).

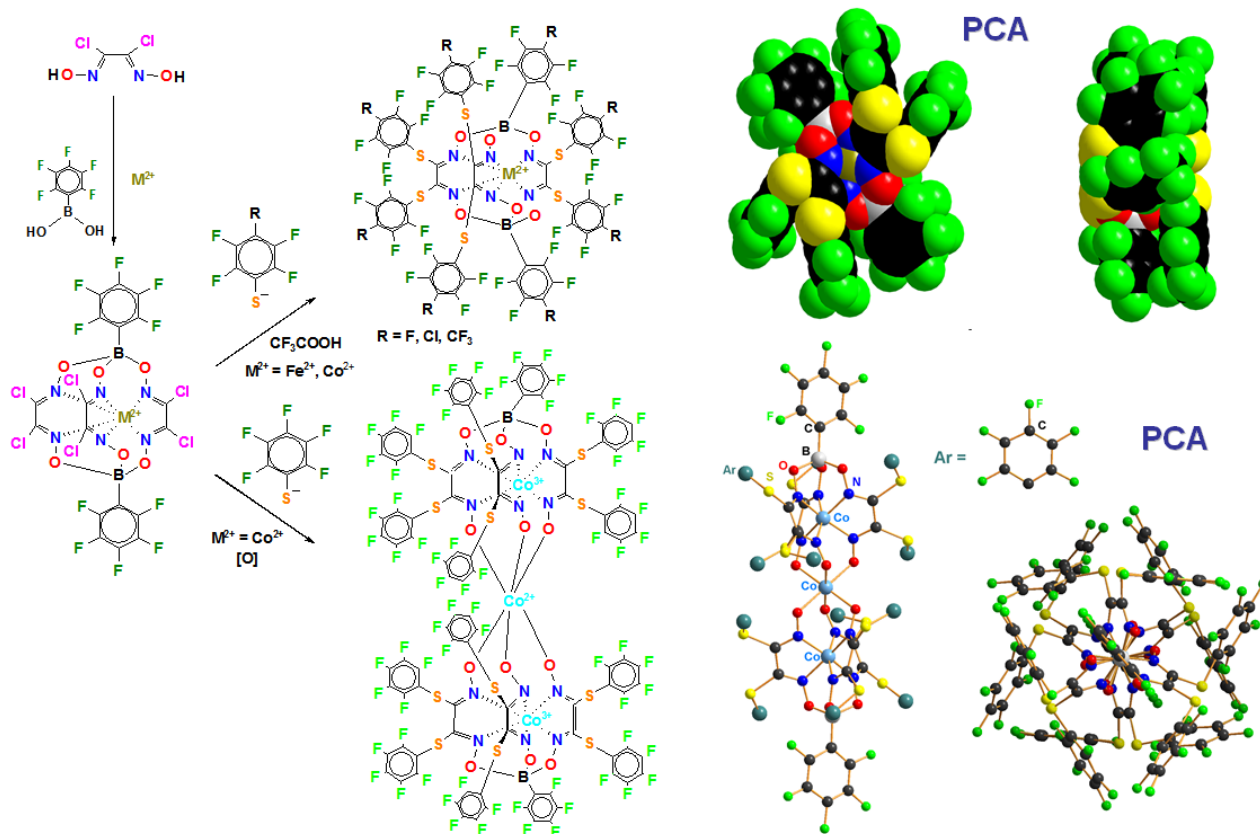


J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 9792.
Inorg. Chem., 53 (2014) 3062–3071.



12. Пентафторфенилборатные гексахлорклатрохелаты железа и кобальта(II) были получены *one-pot* темплатной сшивкой трех молекул дихлорглюксима пентафторфенилборной кислотой на матрицах – ионах железа и кобальта(II) в жестких условиях с использованием трифторуксусной

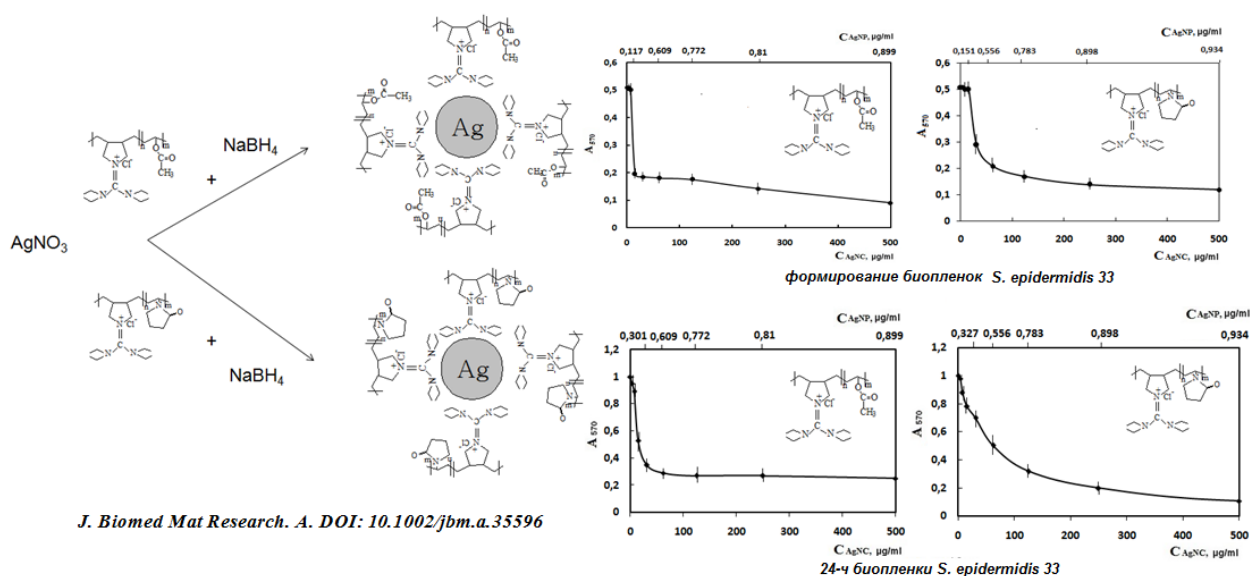
кислоты как растворителя. Эти реакционноспособные предшественники легко претерпевают нуклеофильное замещение с (пер)фторарилтиолат анионами, генерированными *in situ*, приводя к (пер)фторарилсульфидным макробициклическим комплексам с инкапсулированными ионами Fe^{2+} и Co^{2+} . Побочным продуктом реакции в случае комплексов кобальта являются трехядерные $\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ бис-клатрохелаты. По данным PCA вторая супергидрофобная оболочка инкапсулированных ионов железа(II) и кобальта(II,III) образована атомами фтора апикальных и реберных (пер)фторарильных периферийных групп. Руководитель работы – профессор Я.З. Волошин; исп. - к.х.н. А.С. Белов, асп. Г.Е.Зелинский (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



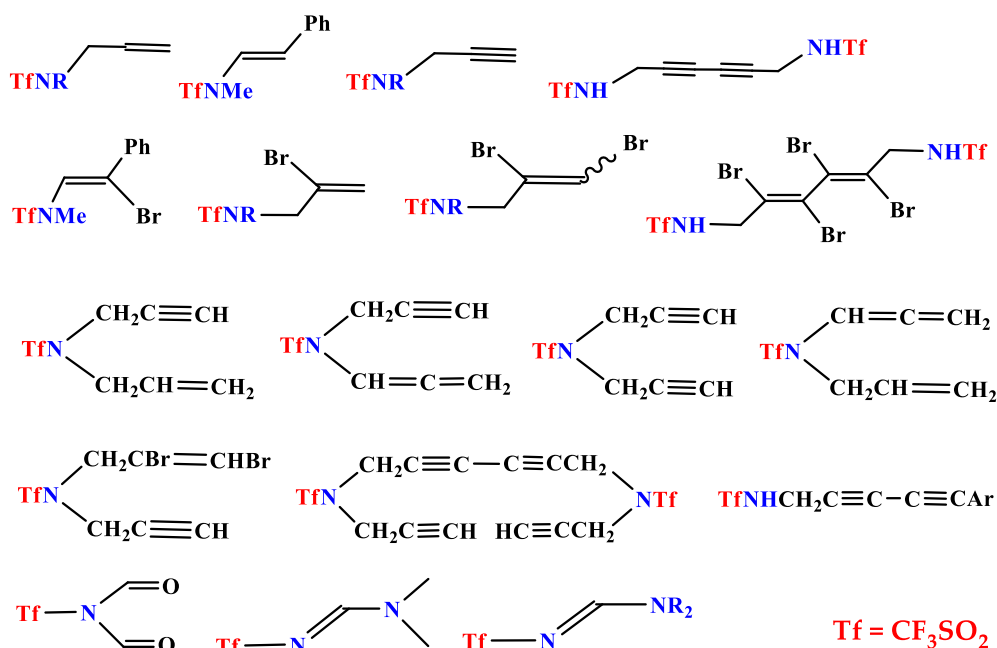
Dalton Trans., 44 (2015) 3773–3784.

13. Восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия в растворе сополимеров 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с винилацетатом и N-винилпирролидоном получены новые водорастворимые полимерные нанокомпозиты серебра. Гуанидинсодержащие сополимеры и

наноккомпозиты на их основе нетоксичны и обладают более высокой по сравнению с исходными сополимерами бактерицидной активностью в отношении грам-положительных и грам-отрицательных микроорганизмов. Новые наноккомпозиты препятствуют образованию биопленок и разрушают уже сформированные биопленки *Staphylococcus epidermidis* 33 ГИСК. Полученные наноккомпозиты могут рассматриваться в качестве платформы для разработки новых водорастворимых биоцидов и антисептиков. Руководители работ – к.х.н. М.Н. Горбунова (Институт технической химии УрО РАН), совместно с Институтом экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН (к.х.н. Л.М. Лемкина).

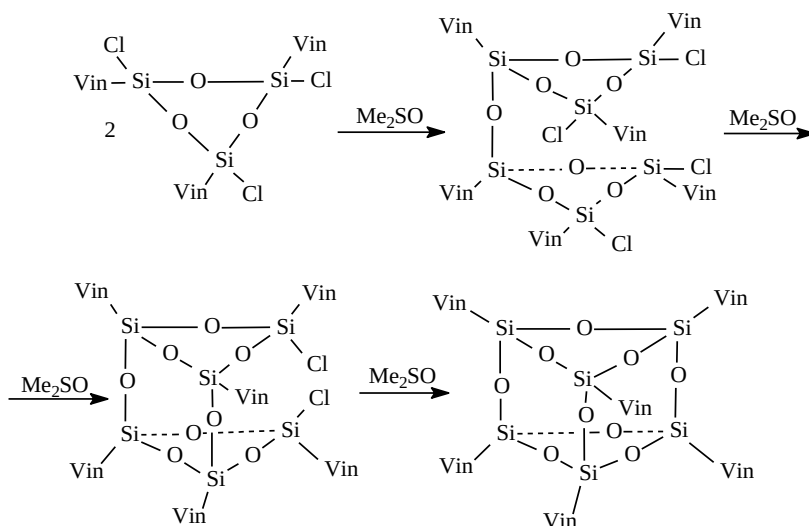
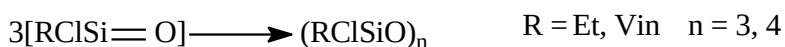


14. Синтезированы новые неперелые и высоконеперелые производные трифторметансульфонамида (трифламида), содержащие от одной двойной или тройной углерод–углеродной связи до четырех тройных связей C≡C, изучены некоторые химические свойства, проведен теоретический анализ сравнительной стабильности различных изомеров и результаты сопоставлены с экспериментом. Разработан простой одностадийный способ получения высокосопряженных низкоосновных N-трифлиламидинов. Впервые определена кристаллическая структура трифламида, состоящая из бесконечных слоев с межслойным расстоянием 3.4 Å. Руководитель работы - профессор Б.А. Шаинян (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).



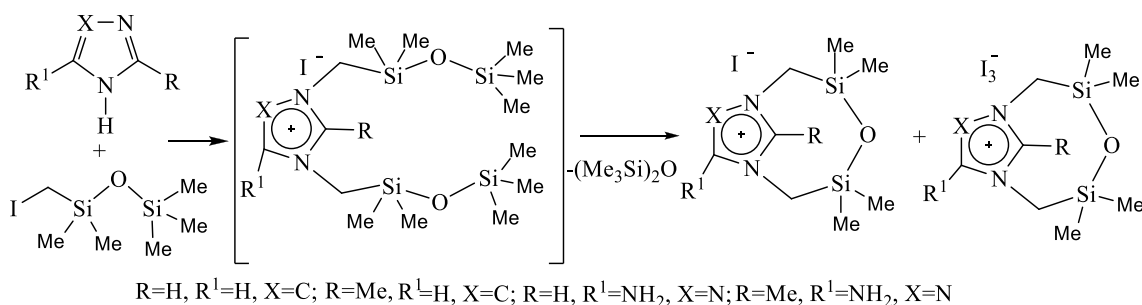
J. Phys. Org. Chem. 28 (2015) 485-489; *Tetrahedron* 71 (2015) 7906-7910; *ЖОрХ* 51 (2015) 491-494, 623-626, 627-631, 952-956.

15. Впервые разработан метод получения гекса(органилсилсесквиоксанов) ($\text{RSiO}_{1,5}$)₆ на основе реакции органилтрихлорсиланов RSiCl_3 ($\text{R} = \text{Et}, \text{Vin}$) с ДМСО. Реакция протекает в несколько этапов. На начальной стадии реакции с выходом 40-80%, образуются труднодоступные 1,3,5-трихлор-1,3,5-триорганилциклоксиланов, а также органил(хлор)олигогомосилсесквиоксаны, которые далее превращаются в гекса(органилсилсесквиоксаны) (см. схему ниже).

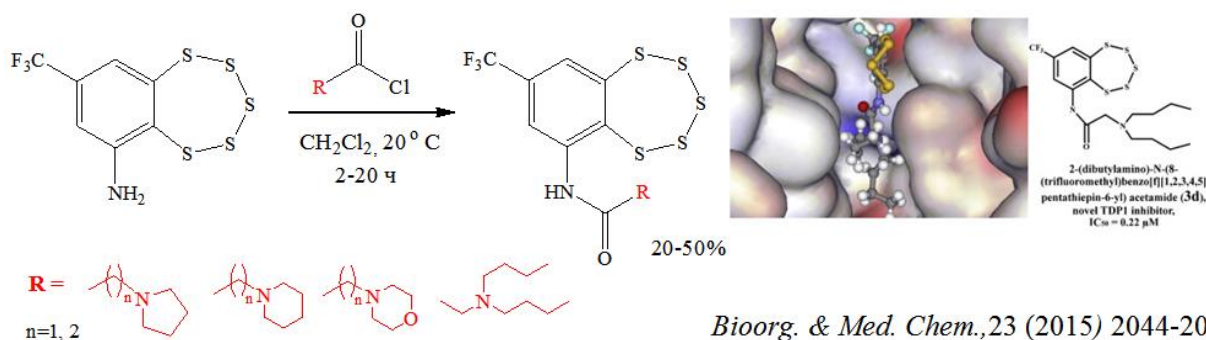


Соединения данного класса предложены для записи информации электронным лучом, а также в качестве "сухих" резистов в микроэлектронике. Руководитель работы - д.х.н. С.В. Басенко; исп. А.А. Майлян (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).

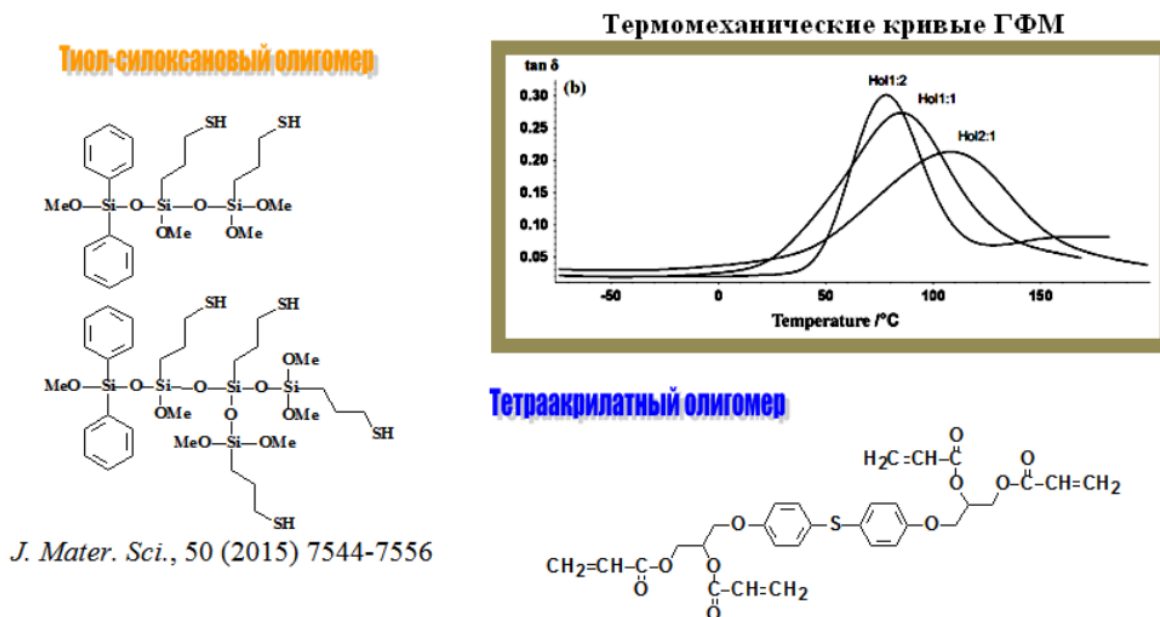
16. На основе изучения реакций азолов с 1-(иодметил)-1,1,3,3,3-пентаметилдисилоксаном впервые продемонстрирована возможность образования ранее неизвестных циклических органосилоксановых иодидов и трииодидов - перспективных кремнийорганических соединений с фармакофорными группами. Реакция протекает без растворителя в одну препаративную стадию как домино-процесс и включает алкилирование азолов по пиррольному и пиридиновому атомам азота, разрыв силоксановых связей, частичное восстановление иодметильных групп силоксана до метильных под действием выделившегося в процессе реакции иодоводорода, формирование трииодид-анионов жидких солей азолов. Руководитель работы - д.х.н. Л. Г. Шагун; исп. - Л.В. Жилицкая, И.А. Дорофеев, Н.О. Ярош (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).



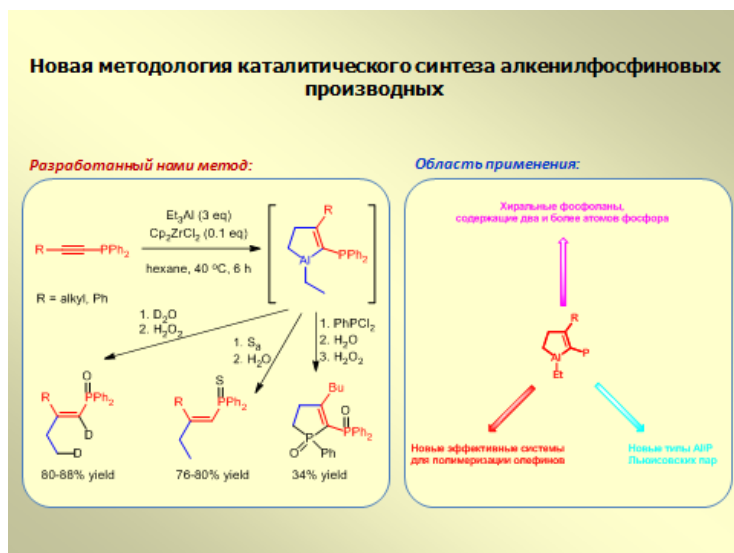
17. Тирозил-ДНК фосфодиэстераза (Tdp1) является ферментом репарации ДНК клетки и перспективной мишенью для разработки новых типов противоопухолевых лекарств. Синтезирован новый класс ингибиторов этого фермента на основе производных бензопентатиопина с активностью IC_{50} 0.2÷0.6 мкМ. Изучение цитотоксичности этих соединений показало, что все соединения вызывают апоптоз клеток в линии MCF-7 и Hep G2 клеток. Руководители работы - профессор Н.Ф. Салахутдинов (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН) и член.-корр. РАН О.И. Лаврик (ИХБФМ СО РАН) совместно с НГУ и АлтГУ.



18. Разработаны методы синтеза тиол-силоксановых и тетраакрилатных олигомеров и на их основе получен гибридный фотополимерный материал (ГФМ) перспективный для применения в оптических технологиях. Структура олигомеров охарактеризована с помощью ряда физико-химических методов: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, включая COSY, HSQC, И HMBC методы и MALDI-TOF масс-спектрометрии. Показано, что гибридный фотополимерный материал обладает высокой устойчивостью к термическому разрушению как в инертной ($T_{10\%}$ более 321°C), так и окислительной атмосфере ($T_{10\%}$ более 314°C). Термомеханические свойства гибридного материала плавно варьируются в зависимости от соотношения в исходной композиции тиолсилоксановых и тетраакрилатных олигомеров. Руководитель работы - д.х.н. В.В. Шелковников (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН) совместно с НГУ, ТГУ и МТЦ СО РАН.

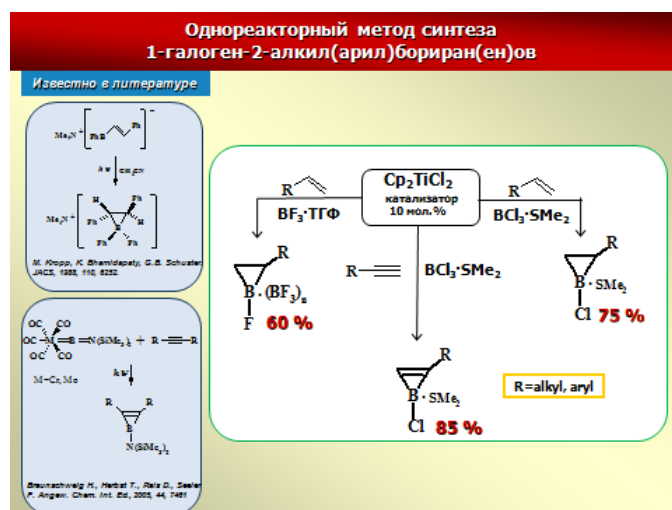


19. Впервые осуществлено каталитическое циклоалюминирование 1-алкинилфосфинов под действием 2–3 мольных эквивалентов Et_3Al в присутствии каталитических количеств Cr_2ZrCl_2 с получением фосфорсодержащих алюминачиклопент-2-енов с выходами 69–84% в зависимости от природы заместителя при ацетиленовой группе синтезированных фосфорсодержащих алюминачиклопентенов. Последующим окислением алюминачиклопентенов с помощью H_2O_2 или S_8 получены соответствующие фосфиноксиды или фосфинсульфиды. Взаимодействие фосфорсодержащих алюминийорганических соединений с PhPCl_2 дало 4-замещенные 5-(дифенилфосфанил)-1-фенил-2,3-дигидро-1H-фосфолы с умеренным выходом. Разработанная методология открывает путь к синтезу новых типов Al/P-люисовских пар и новых эффективных систем для полимеризации олефинов. Кроме того, фосфорсодержащие алюминачиклопент-2-ены перспективны для получения лигандов на основе хиральных фосfolанов, содержащих несколько атомов фосфора. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; исп. - д.х.н. А.Р. Туктарова, к.х.н. А.Р. Ахметов (Институт нефтехимии и катализа РАН).



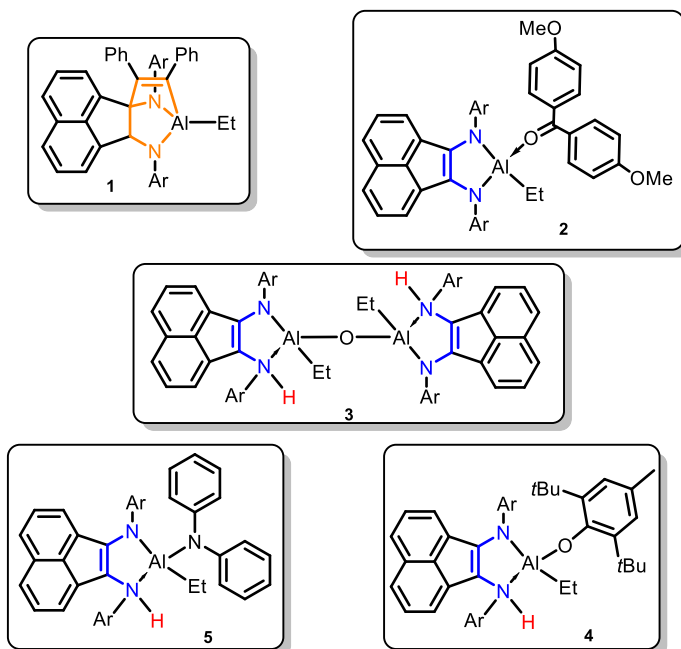
20. Разработан новый каталитический метод синтеза трехчленных борокарбоциклов реакцией α -олефинов или терминальных ацетиленов с BX_3 ($\text{X} = \text{Hal}$) в присутствии акцептора ионов галогена - металлического Mg и катализатора Cr_2TiCl_2 (5-10 мол.%). Разработанный нами метод прямого

циклоборирования α -олефинов и терминальных ацетиленов открывает простой и эффективный одnoreакторный путь синтеза ранее труднодоступных трехчленных циклических борорганических соединений – бориранов и бориранов, представляющих интерес в качестве полупродуктов в производстве высококалорийных топлив, добавок к смазочным маслам, присадок, а также для получения люминесцентных материалов, жидких кристаллов и нейтронопоглощающих материалов для ядерной промышленности. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; исп. - к.х.н. Л.О. Хафизова, к.х.н. Л.И. Хусаинова (Институт нефтехимии и катализа РАН).

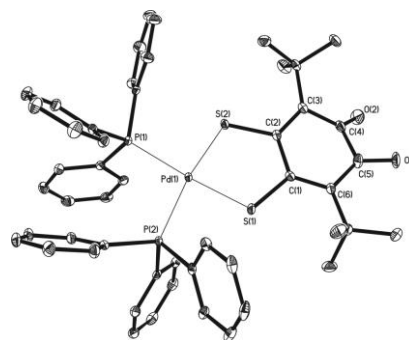
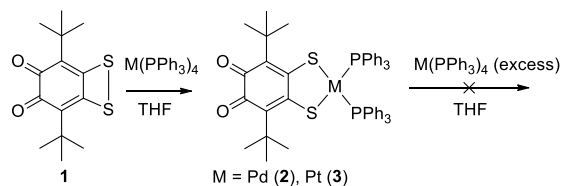


21. В отличие от классической алюминийорганики реакции комплекса (dpp-bian)AlEt(Et₂O), содержащего редокс-активный dpp-bian лиганд с веществами различных классов протекают не по связи алюминий–алкил, но по фрагменту dpp-bian–алюминий. Так, в реакции с толаном образуется продукт циклоприсоединения (1), в реакции с 4,4'-диметоксибензофеноном – нейтральный комплекс (2), в реакции с водой – алкилалюмоксан (3), а в реакциях с дифениламином и фенолом – соответствующие амидное (4) и фенокисьное (5) производные (см. рисунок ниже). Полученные результаты, демонстрируют уникальные возможности редокс-активных лигандов в управлении химическими свойствами металлоорганических соединений. На основе комплексов металлов и редокс-активных лигандов могут быть созданы новые катализаторы окислительно-восстановительных процессов, в

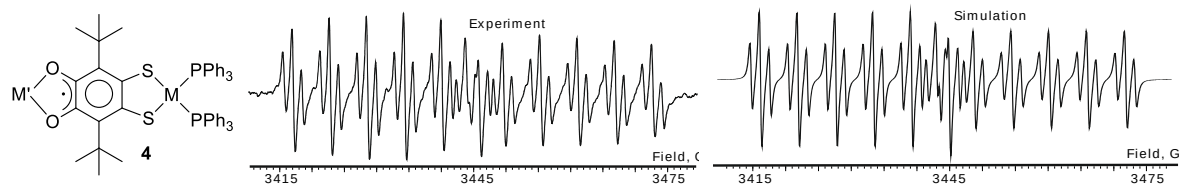
том числе с участием протона. Руководитель работы – член-корр. РАН И.Л. Федюшкин; отв. исп. - к.х.н. М.В. Москалев, исп. к.х.н. А.Н. Лукоянов (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).



22. Была изучена реакционная способность дитиолонового сайта стерически экранированного о-хинона, аннелированного дитиетным циклом по отношению к координации ионов металлов. По реакции окислительного присоединения нульвалентных фосфиновых комплексов палладия и платины были получены соответствующие дитиолатные аддукты. Реакция протекает региоселективно по дитиолоновому узлу и не затрагивает диоксоленовый координационный сайт молекулы даже в присутствии избытка нульвалентного комплекса платины или палладия. Дитиолатные комплексы были выделены и охарактеризованы рентгеноструктурно, а также при помощи спектральных методов анализа. Показано, что диоксоленовый сайт в полученных дитиолатных комплексах проявляет активность в реакциях восстановления со щелочными металлами, таллием, декакарбонил димарганца. Образующиеся семихиноновые комплексы охарактеризованы методом ЭПР в растворе. В спектрах ЭПР зарегистрировано СТВ неспаренного электрона с ядрами фосфора периферических фосфиновых лигандов, координированных на ионах палладия или платины.



Дитиолатный комплекс хинона **1** с палладием



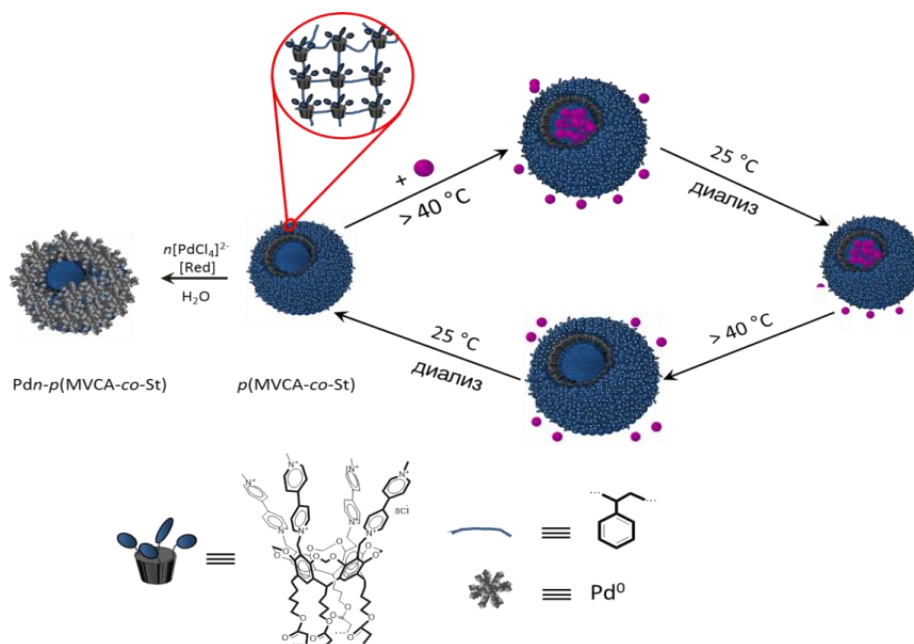
Семихиноновый комплекс **4b** $M = Pd$, $M' = Mn(CO)_3PPh_3$; *Dalton Trans.*, (2016).

Таким образом, учитывая данные предыдущих исследований, можно говорить, что диоксоленовый сайт о-хинона, аннелированного дитиетным циклом региоселективно восстанавливается в реакциях с металлами, образующими ионы, обладающие жесткой Льюисовой кислотностью. Металлы, ионы которых представляют мягкие кислоты Льюиса в реакциях окислительного присоединения координируются на дитиолоновый узел молекулы. Руководитель работы – член-корр. РАН В.К. Черкасов; отв. исп. - к.х.н. В.А. Куропатов, исп. - асп. К.А. Мартыанов (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).

23. Обнаружены особенности химических связей в арилоксидных производных элементов 15 группы и их комплексах с борсодержащими кислотами Льюиса, определяющие термодинамическую устойчивость таких систем. Найденные параметры распределения электронной плотности и энергии связей между фрагментами впервые позволили описать процесс формирования мономерных арилоксидных комплексов сурьмы с трис(пентафторфенил)бором (*Chem. Commun.* 2015, 51, 5932-5935). Руководитель работы – д.х.н. С. Ю. Кетков; отв. исп. – к.х.н. Е.А. Рычагова (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).

Достижения в области химии супрамолекулярных систем

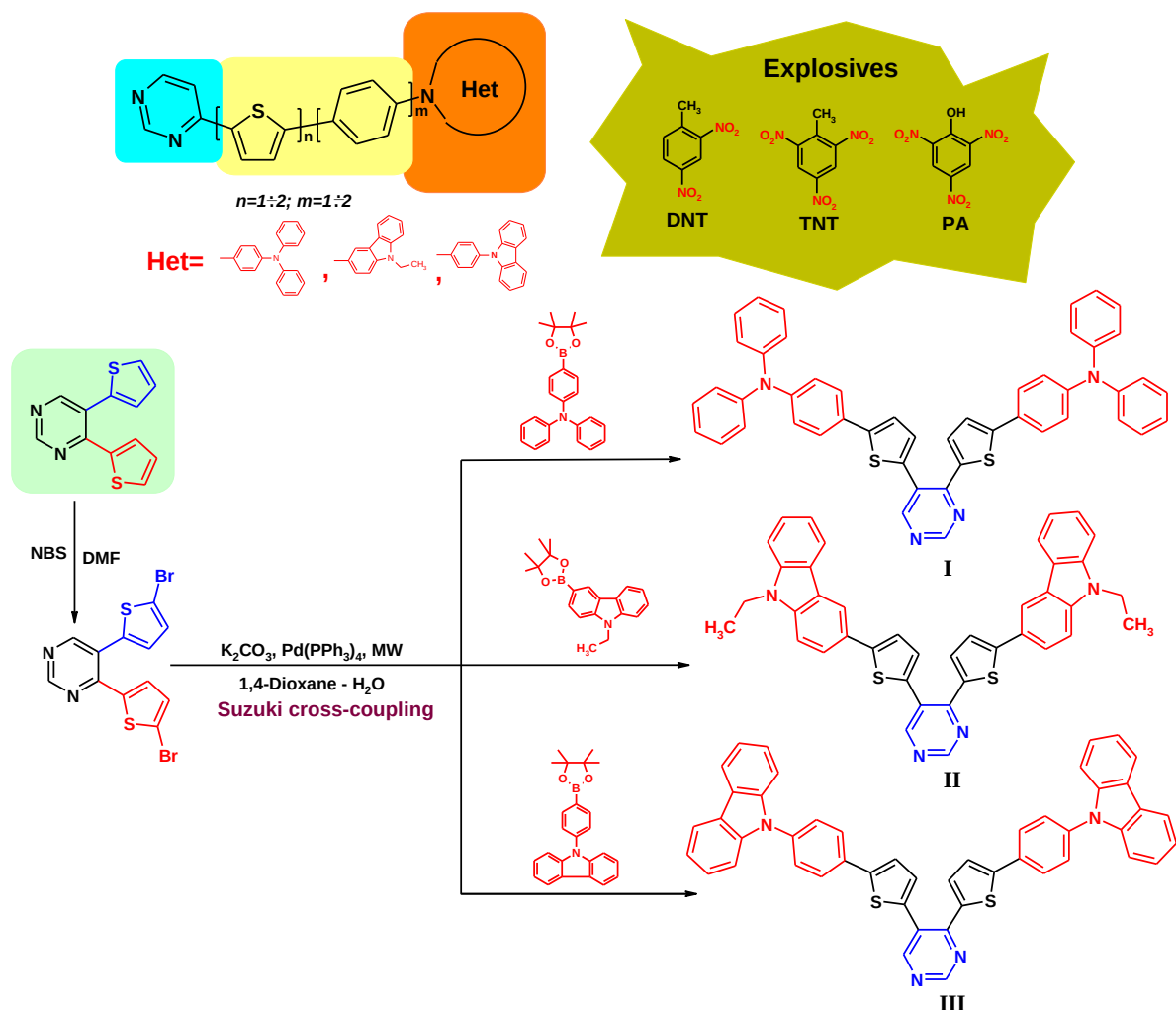
1. Созданы полимерные нанокапсулы путем полимеризации предорганизованных виологен резорцинаренов, которые использованы для термоуправляемой инкапсуляции органических молекул и для иммобилизации на поверхности металлических наночастиц палладия, никеля, платины. Показано, что такие металлокластеры эффективно катализируют реакции восстановления и кросс-сочетания Сузуки-Мияуры, обеспечивая высокие выходы в мягких условиях: в водной среде, при комнатной температуре. Руководитель работы - академик А.И. Коновалов (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН).



Chem. Commun., 51 (2015) 13317-13320; *ChemPlusChem*, 80 (2015) 217-222.

2. Совместно с сотрудниками кафедры экспериментальной физики УрФУ начата работа по созданию и изучению свойств флуоресцентных сенсоров на нитроароматические соединения на основе красителей на пиримидиновой платформе. Как ранее синтезированные 4-(гет)арилзамещенные пиримидины, так и новые 4,5-ди(гет)арилзамещенные производные показали высокую чувствительность (пределы обнаружения до $10^{-6} \div 10^{-7}$ моль/л) по отношению к модельным взрывчатым веществам (2,4-динитротолуол, 2,4,6-тринитротолуолом и пикриновой кислотой). Руководители работы - академик

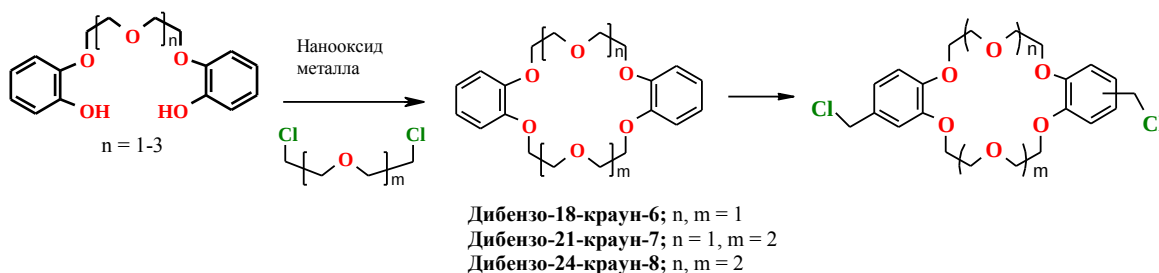
О.Н. Чупахин и академик В.Н. Чарушин; отв. исп. - к.х.н. Е.В.; исп. - Е.М. Чепракова, к.х.н. Г.Л. Русинов (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



Eur. J. Med. Chem., 97 (2015) 225-234.

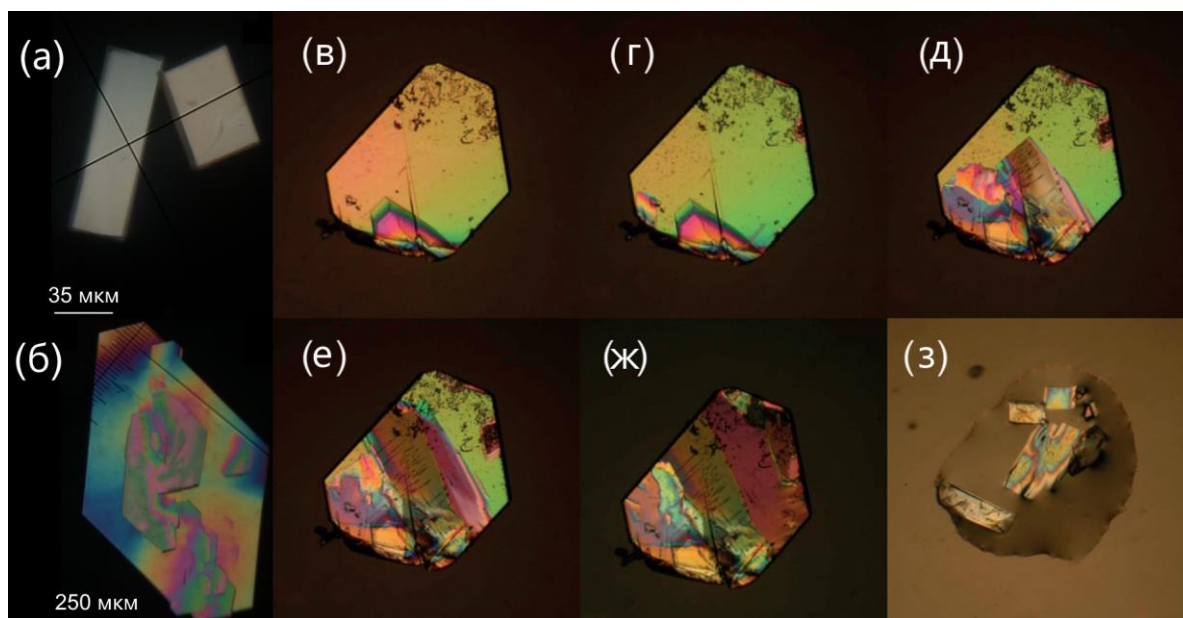
3. С целью создания доступных краун-эфир-содержащих сорбентов разрабатываются подходы к фиксации молекул дибензо-краун-эфира на полимерной или неорганической подложке. Разработан новый метод синтеза дибензо-краун-эфиров, отличающийся от известных методов использованием гетерогенного катализатора – оксида наноразмерного металла. За счет повышения хемоселективности процесса выходы продуктов повышаются, снижается продолжительность процесса, отпадает необходимость в использовании инертного газа, упрощаются процессы выделения промежуточных и целевых продуктов реакции. Метод позволяет использовать вместо дорогих дитозилатов олигоэтиленгликолей их

галогенпроизводные. Запатентованы процессы получения дибензо-краун-эфиров, а также полупродуктов их получения. Разработаны методы синтеза замещенных дибензо-краун-эфиров, содержащих хлорметильные группы, удобные для химической иммобилизации краун-эфиров на полимерную или неорганическую подложку. Руководитель работы - академик В.Н. Чарушин; отв. исп. - к.х.н. Г.Л. Русинов; исп. - к.х.н. О.В. Федорова, к.х.н. И.Г. Овчинникова, А.И. Максимовских Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



4. Изучен полиморфизм толазамида — лекарственного средства, применяемого для лечения инсулиннезависимого сахарного диабета. Получены три полиморфные модификации, расшифрованы их кристаллические структуры. С помощью теоретических расчетов показано, что значения энергий кристаллических решеток всех трех полиморфов находятся в очень узком диапазоне, что свидетельствует об изоэнергетичности структур. Исследования методом ДСК показали, что мелкие призматические кристаллы формы I и относительно большие ромбические кристаллы формы II имеют практически одинаковые температуры плавления (171 °C). С помощью оптической микроскопии обнаружено, что перед плавлением форма II претерпевает фазовый переход в форму I, и далее происходит плавление формы I. Полиморфный переход в толазамиде из формы II в форму I при нагревании наблюдали также методами рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии. На рисунке ниже показаны кристаллы толазамида формы I (а), формы II (б), фазовый переход формы II в форму I при нагревании (в-ж), плавление кристаллов формы I (з). Руководитель работы — д.х.н. Е.В. Болдырева; исп. — асп. С.Г. Архипов,

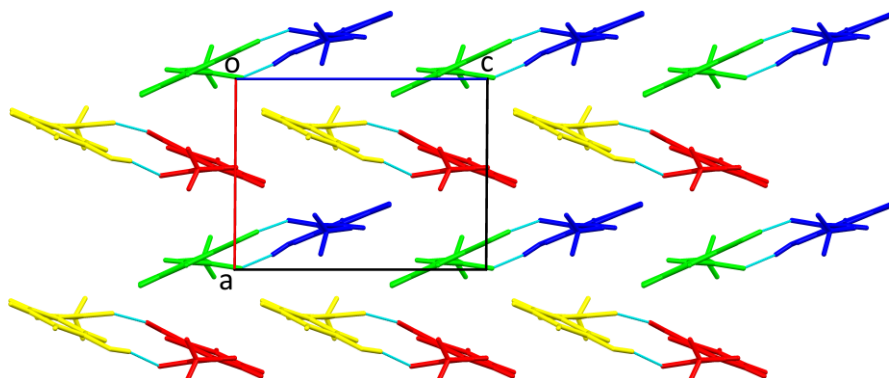
к.х.н. Т.Н. Дребущак, к.х.н. В.А. Дребущак, к.х.н. Е.А. Лосев, к.х.н. А.А. Матвиенко, к.х.н. В.С. Миньков, асп. Д.А. Рычков, д.х.н. Ю.В. Сереткин, к.х.н. Б.А. Захаров (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Институт геологии и минералогии СО РАН, НГУ), Dr. J. Stare (Национальный институт химии, Любляна, Словения).



Chem. Eur. J., 21 (2015) 15395–15404.

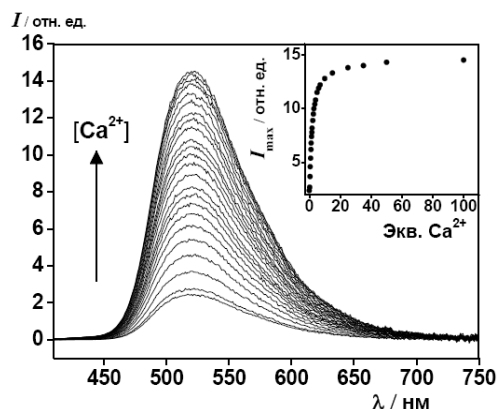
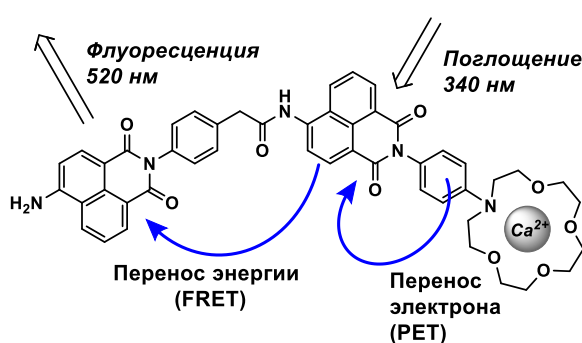
5. Получена новая полиморфная модификация метацетамола — противовоспалительного лекарственного средства, считающегося сегодня перспективной, менее токсичной альтернативой парацетамолу. Отработана методика её кристаллизации, расшифрована кристаллическая структура, изучена термическая стабильность. На рисунке ниже представлен фрагмент кристаллической структуры новой формы метацетамола II, разным цветом обозначены симметрически неэквивалентные молекулы и показаны водородные связи, связывающие молекулы в димеры. Статья, излагающая результаты о получении новой формы метацетамола, названа Статьей декабря. Руководители работы - д.х.н. Е.В. Болдырева и (Университет Эдинбурга); исп. — к.х.н. В.А. Дребущак, асп. Д.А. Рычков, вед. инж. А.Ф. Ачкасов (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирский государственный

университет), совместно с НГУ и Эдинбургским университетом (Prof. C.R. Pulham, Drs. P.L. Coster, S. Day, G.S. Nichol).



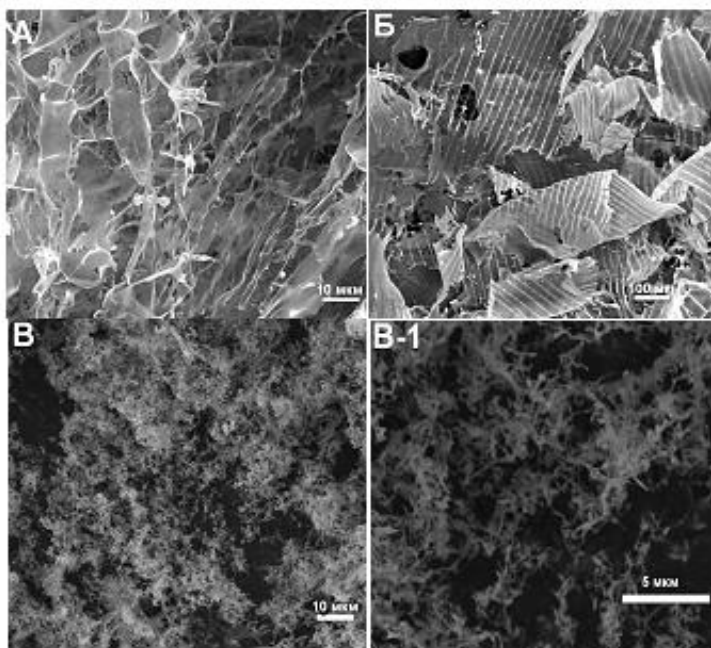
CrystEngComm.,
17 (2015) 6183-
6192.

6. Разработана система на основе биснафталимида, демонстрирующая протекание различных катион-зависимых фотофизических процессов. Такая система позволяет определять концентрацию катиона металла, когда концентрация флуоресцентного лиганда неизвестна. Подобный тип сенсоров представляет интерес для анализа катионов металлов в биологических жидкостях. Руководитель работы - д.х.н. О.А. Федорова (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



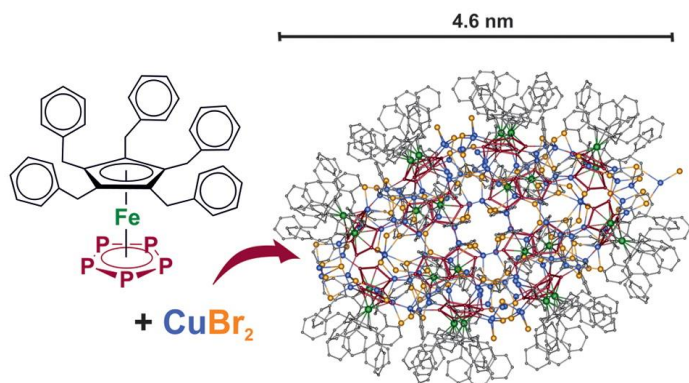
7. Получены устойчивые гидрозоли на основе нанокристаллических частиц целлюлозы (НЦ), синтезированных кислотно-каталитической деструкцией с использованием гетерополисоединений. Установлено, что варьированием параметров лиофилизации гидрозолей НЦ (концентрация частиц, продолжительность процесса) задается морфология материалов: микроламеллярная (ширина ламеллы 10-20 мкм, толщина 0.2-0.5 мкм, рис., А), микроволокнистая (рис., Б) или нановолокнистая (волокна нанометрового диаметра с длиной от 2.0 до 5.0 мкм, рис., В и В-1). Полученные материалы

перспективны для применения в качестве плёнок, покрытий и наполнителей, средств доставки лекарств, темплатов для производства оксидной керамики и гибридных органо-неорганических материалов золь-гель методами. Руководитель работы – член-корр. РАН А. В. Кучин; отв. исп. - к.х.н. Е.В. Удоратина; исп. - к. х. н. М. А. Торлопов.



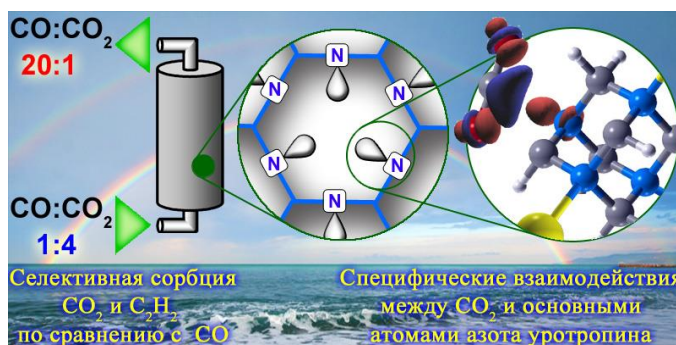
Микроструктура
лиофилизированных
гидрозолей НЦ (СЭМ).
Концентрация частиц НЦ
в исходных гидрозолях,
% масс.:
0.5 (А); 0.15 (В);
0.01 (В и В-1)

8. В результате самосборки $[\text{Cr}^{\text{Bn}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ ($\text{Cr}^{\text{Bn}} = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5$) и CuBr_2 получена и структурно охарактеризована уникальная супрамолекула, состоящая из 24 молекул пентафосаферроцена и разветвленного каркаса, построенного из атомов меди и брома. Супрамолекула, неорганический каркас которой состоит из 312 тяжелых атомов, по форме напоминает мяч для регби. Рентгеноструктурное исследование выявило три различных типа координации циклического лиганда P_5 , включая ранее не встречавшуюся координацию по π -типу. Размеры супрамолекулы (3,7 x 4,6 нм) сопоставимы с размерами простейших белков, а ее объем (32,1 нм³) в 62 раза превышает объем молекулы фуллерена C_{60} . Руководитель работы – д.х.н. А.В. Вировец; исп. - к.х.н. Е.В. Пересыпкина (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН) совместно с университетом Регенсбурга (Германия) (проф. К. Хейндл, проф. В. Кремер, проф. М. Шеер).



J. Am. Chem. Soc.,
137 (2015)
10938–10941.

9. Обнаружена высокоселективная сорбция углекислого газа и ацетилена микропористыми металл–органическими координационными полимерами, в структуре которых содержатся мостиковые молекулы уротропина: $[Zn_4(dmf)(ur)_2(ndc)_4]$ (H_2ndc = 2,6-нафталиндикарбоновая кислота; ur = уротропин; dmf = диметилформамид) и $[Zn_{11}(H_2O)_2(ur)_4(bpdc)_{11}]$ (H_2bpdc = 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота). Предложен простой способ получения, изучено кристаллическое строение и сорбционные характеристики, выполнены квантовохимические расчеты, объясняющие причины сорбционных свойств. Благодаря наличию некоординированных атомов азота фрагментов уротропина, декорирующих внутреннюю поверхность полостей, координационные полимеры обладают высоким сродством к CO_2 и C_2H_2 , что делает их перспективными материалами для селективной сорбции этих газов. 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).



Chem. Commun. 51
(2015) 13918-13921

10. Осуществлен дизайн и синтез нового класса тетрапиррольных соединений – оксантиреноцианинов. Непериферийно-замещенные тетра-15-краун-5-дибутоксид-оксантиреноцианины (H_2 , Mg , Zn) проявляют свойства молекулярного хамелеона, обратимо изменяя поглощение и излучение в

видимой и ближней ИК областях. Введение 15-краун-5- α -дибутоксиксандреновых фрагментов в молекулу приводит, с одной стороны, к высокой растворимости соединений в органических растворителях и существенному сдвигу поглощения в ближнюю ИК область, а с другой - позволяет осуществлять пост-синтетическую модификацию соединений с тонкой настройкой их оптических свойств. Рентгеноструктурный анализ полученных комплексов выявил различия в молекулярных упаковках кристаллов в зависимости от природы металла-комплексобразователя. 1Д цепочки или 2Д координационные полимеры образуются в кристаллических упаковках благодаря межмолекулярным водородным связям. В результате катион-индуцированной агрегации или кислотно-основного равновесия оптические свойства изученного класса соединений можно обратимо изменять с 680 нм до 1030 нм (350 нм). Обратимость процессов может осуществляться благодаря взаимодействию с [2.2.2]криптаном или аминами. Флуоресценцией комплексов можно также обратимо управлять с помощью аналогичных процессов, переключаясь между состояниями ON и OFF. Обратимое контролируемое переключение оптических свойств молекул может быть использовано для разработки новых «интеллектуальных» материалов для оптоэлектроники и сенсорики. Руководители работы - академик А.Ю. Цивадзе и профессор Ю.Г. Горбунова; исп. - к.х.н. А.Г. Мартынов, к.х.н. Е.А. Сафонова (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина и Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН).



Inorg. Chem., (2016) DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02831.

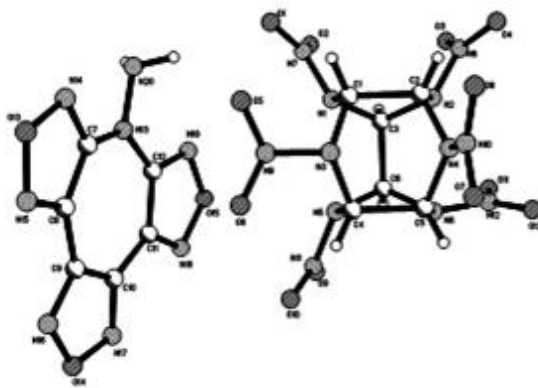
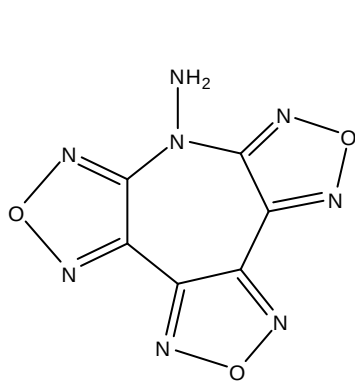
Достижения в области прикладных исследований

1. В 2015 году проведены результативные исследования, завершившиеся выходом на усовершенствованные аналоги противотуберкулезного препарата нового поколения (Перхлозон®), обладающие меньшей токсичностью, повышенной эффективностью и большей технологичностью синтеза. Перхлозон® создан институтом совместно с Компанией "Фармасинтез" для лечения особо опасных форм туберкулеза, устойчивых к действию существующих противотуберкулезных лекарств. Руководитель работы: академик РАН Трофимов Б. А. (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).

2. Исследована кинетика термораспада модельных ЭКС на основе активного связующего, модифицированного гидрида алюминия и нитроаминов – октогена и CL-20 (2,4,6,8,10,12 –гексанитро- 2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана). Показано практически полное отсутствие газовыделения (включая водород) для обоих составов при термостатировании от 7 до 50 часов ($T=80^{\circ}\text{C}$). Через 50 часов от начала термостатирования наблюдается рост давления для обоих составов ЭКС, но с разными скоростями. Для ЭКС на основе октогена рост давления начался раньше и со скоростью $\approx$ в 2,6 раза больше, чем для ЭКС на основе CL-20. Работа выполнена совместно ФГУП «ФЦДТ «Союз» и ИПХФ РАН. Авторы: от ФГУП «ФЦДТ «Союз» - член-корр. РАН Милёхин Ю.М., д.т.н. Матвеев А.А., д.т.н. Шишов Н.И., ИПХФ РАН – академик Алдошин С.М., д.х.н. Гончаров Т.К.

3. Продолжены системные работы в области синтеза и исследования свойств бимолекулярных кристаллов (БМК) на основе энергоёмких соединений. Получены новые БМК CL-20 с трис[1,2,5]оксадиазолоазепин-7-амином (АЗ) и изучен полиморфизм CL-20 в БМК. В зависимости от условий кристаллизации получены четыре различные кристаллические структуры БМК с АЗ – две полиморфные модификации с соотношением $\text{CL-20/АЗ} = 1:1$ (моль/моль) (кристаллы 1 и 2) и две полиморфные модификации с

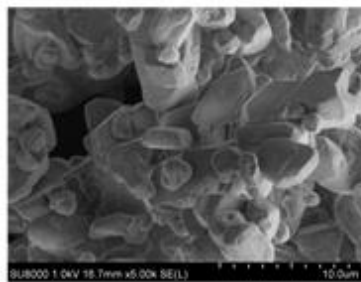
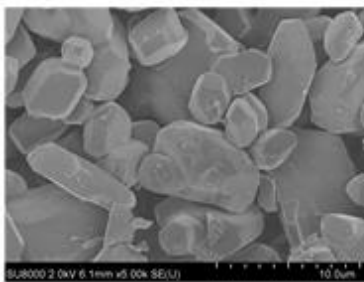
соотношением CL-20/A3 = 1:2 (кристаллы **3** и **4**). В кристалле **1** БМК молекула CL-20 находится в виде искаженного η- конформера. Кристаллы **1** построены из чередующихся в шахматном порядке стопок молекул CL-20 и A3 вдоль направления «а» ячейки. Кристалл **2** представляет собой полиморфную модификацию кристалла **1**, в которой молекула CL-20 находится в форме β- конформации. Структура **2** слоистая. Кристаллы **3** и **4** получены при кристаллизации одних и тех же растворов в практически одинаковых условиях. При этом образование кристаллов **3** сопровождается образованием хорошо ограненных кристаллов БМК с β- конформации CL-20, а кристалл **4** – с молекулой CL-20 в виде равного соотношения ε- и β- конформеров. Работа выполнена совместно ИПХФ РАН, ФГУП «ФЦДТ «Союз» и ФГУП «СКТБ «Технолог». Участники работ: от ИПХФ РАН – академик С.М. Алдошин, д.х.н. Т.К. Гончаров, к.х.н. З.Г. Алиев, от ФГУП «ФЦДТ «Союз» - член-корр. РАН Ю.М. Милёхин, д.т.н. Н.И Шишов., от ФГУП «СКТБ «Технолог» - к.х.н. Д.В. Дашко.



Строение A3 (слева) и кристаллическая структура комплекса A3 с CL-20 (б), входящих в состав БМК-1.

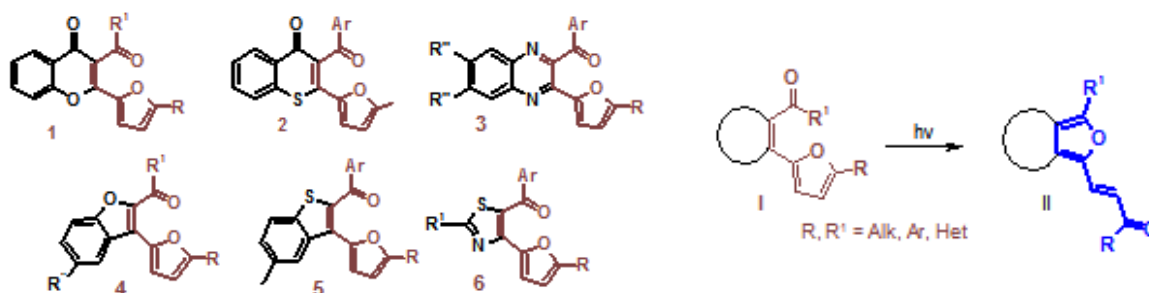
4. Разработан способ флегматизации высокоэнергетических соединений (ВЭС) путем нанесения на их кристаллы ультратонких (15-20 нм) полимерных пленок (1-2 масс.%) в среде сверхкритического диоксида углерода. Данный процесс реализован на опытно-промышленной установке на ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова» (показана на фотографии ниже). Флегматизированные образцы ВЭС, имеющие значительно меньшую (в 2-8 раз) чувствительность к механическим воздействиям, чем исходные образцы, при сохранении энергетических свойств, переданы заинтересованным

организациям для изучения в составах изделий. Полученный результат является важным шагом на пути к созданию новых технологий получения эффективных и безопасных в обращении высокоэнергетических материалов. Руководитель работы - профессор С.Г. Злотин, отв. исп. И.В. Кучуров (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского).



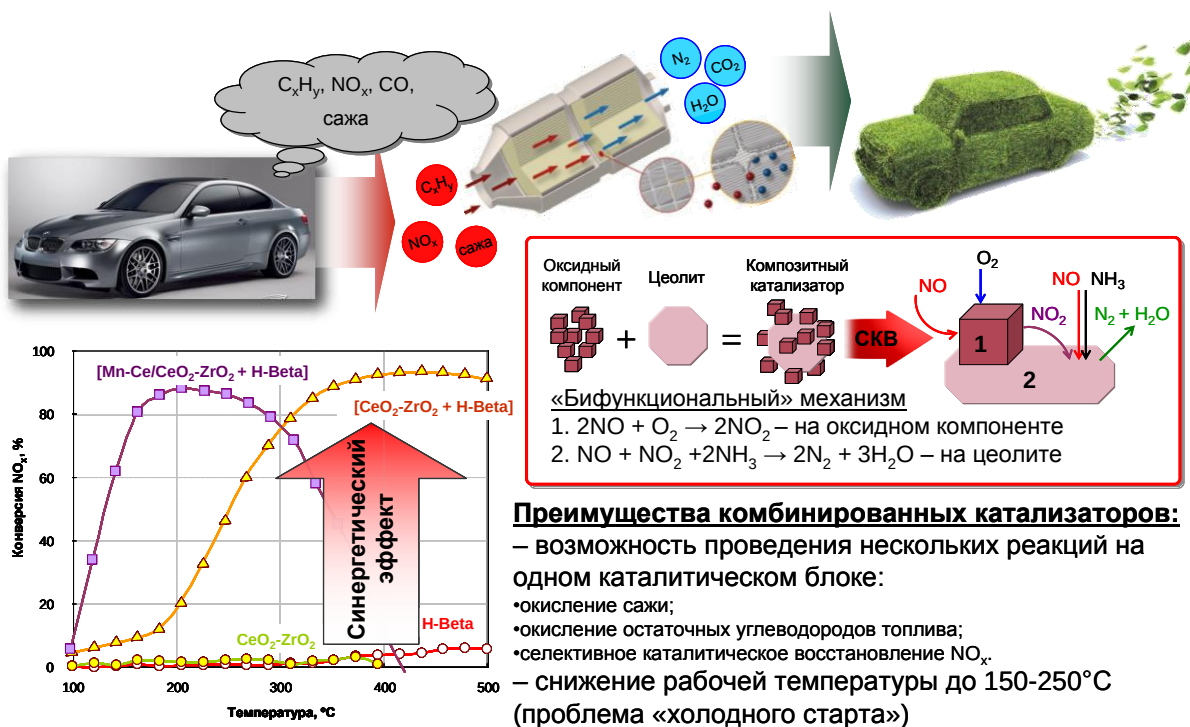
Образцы флегматизированного продукта, обладают более высокой сыпучестью и значительно более низкой чувствительностью к удару и трению (для некоторых образцов достигается 13-кратное и 2-кратное снижение, соответственно), чем штатные соединения при сохранении на прежнем уровне остальных эксплуатационных характеристик.

5. Создана первая в стране установка оптической памяти с трехслойными оптическими дисками, которые приготовлены с использованием разработанного в ИОХ РАН эффективного общего метода создания информационных архивных систем, основанного на фотоперегруппировке активного компонента при УФ-облучении. В качестве таких компонентов использованы синтезированные *виц*-дизамещенные гетероциклические соединения, содержащие 2-(2-фурил)винилкетонный фрагмент, которые под воздействием УФ-облучения трансформируются во флуоресцирующие продукты (показано на рисунке ниже справа). Руководитель работы - профессор М.М. Краюшкин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского) совместно с ИОФ РАН и Центром фотохимии РАН.



Tetrahedron Lett., 56 (2015) 1085

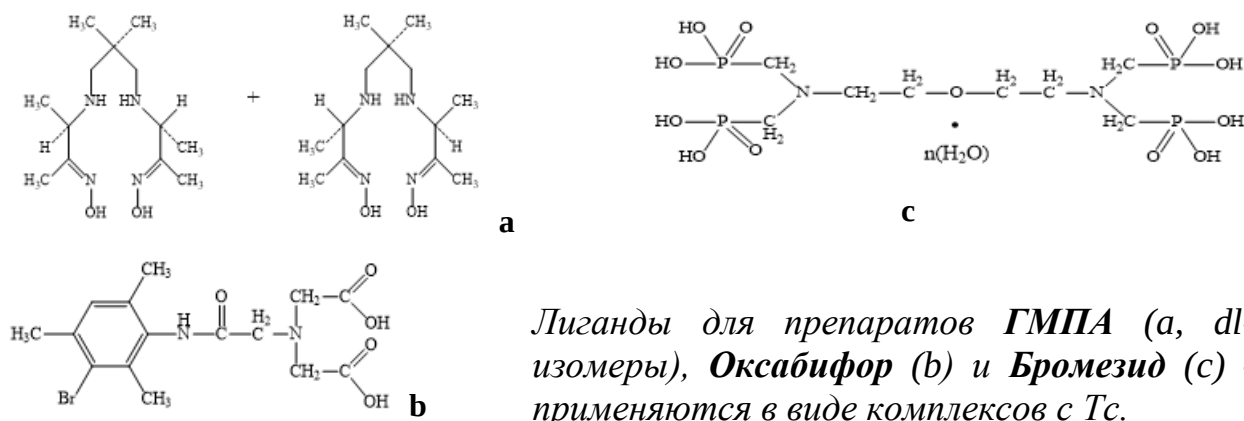
6. Разработан новый тип катализаторов очистки выхлопных газов дизельных двигателей – комбинированная каталитическая система, представляющая собой механическую смесь оксидного ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Mn/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и т.п.) и цеолитного компонентов. Разработанная каталитическая система позволяет одновременно решать несколько задач: окисление сажи, окисление остаточных углеводородов топлива и селективное каталитическое восстановление оксидов азота. Принципиальная новизна подхода заключается в том, что все три процесса могут проводиться на едином каталитическом блоке. При этом удаление оксидов азота путем их селективного каталитического восстановления может осуществляться в области низких температур (150-250°C), что позволяет решать проблему «холодного старта» – нейтрализации загрязняющих соединений, образующихся при запуске двигателя, а также при движении автотранспорта в «городском» режиме – частые остановки и разгоны. Руководитель работы – профессор А.Ю. Стахеев (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского) совместно с компанией «Хальдор Топсе» (Дания).



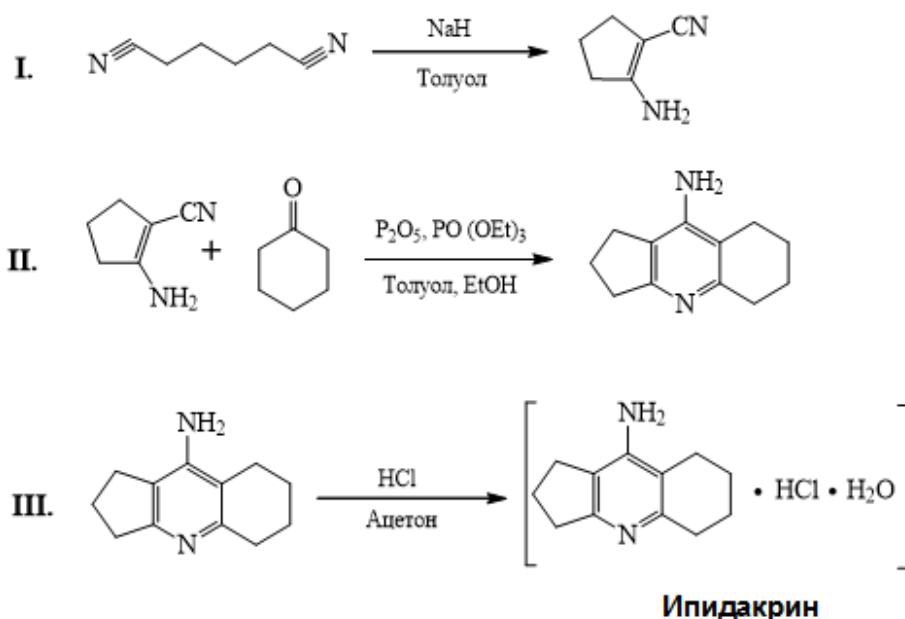
Catal. Today, 258 (2015) 183-189.

7. В рамках сотрудничества с компанией ООО «Диамед» при ФГБУ ГНЦ ФМБЦ имени А.И. Бурназяна разработаны улучшенные методики получения

сырьевых компонентов (лигандов) для получения отечественных радиофармацевтических препаратов, таких как ГМПА, Оксабифор и Бромезид (показаны на рисунке ниже). Это позволило оптимизировать сырьё для указанных препаратов, в том числе, заместить более дорогое импортное на отечественное сырьё. Руководитель работы - профессор В.В. Семенов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского).

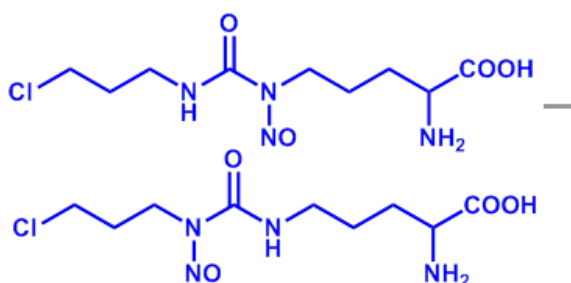


8. При консультационной поддержке ИОХ РАН на ООО «ПИКФАРМА-ХИМ» (Белгород) запущено производство субстанции Ипидакрина хлоргидрата – ингибитора холинэстеразы, активного вещества лекарственного препарата «Аксамон», применяемого при заболеваниях ЦНС. Руководитель работы - профессор В.В. Семенов; отв. исп. - д.х.н. А.В. Самет (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского).



9. Успешно завершено доклиническое изучение оригинального препарата

Ормустин для лечения первичных и метастатических опухолей мозга: проведен полный комплекс химико-технологических и фармакологических исследований; доказана эффективность и безопасность препарата; фармакокинетические исследования показали, что Ормустин избирательно накапливается в опухолевых тканях и головном мозге. Руководитель работы - профессор В.П. Краснов; отв. исп. - д.х.н. Г.Л. Левит; исп. – Т.В. Матвеева, В.В. Мусияк, к.х.н. А.А. Тумашов, Л.Ш. Садретдинова, к.х.н. Д.А. Груздев, к.х.н. Е.Н. Чулаков (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



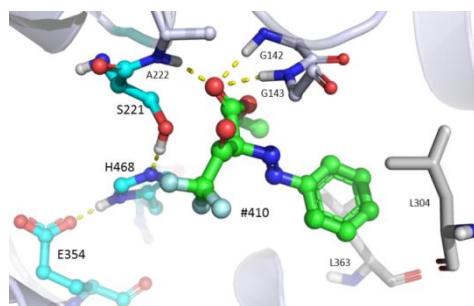
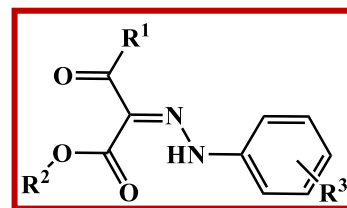
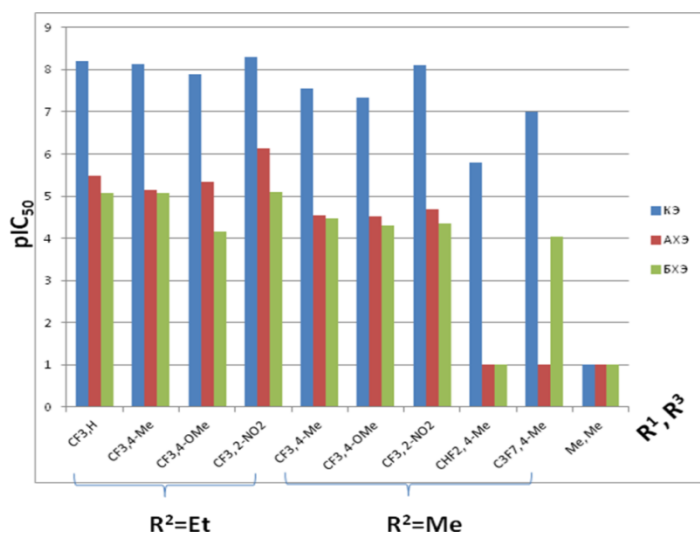
Активная фармацевтическая субстанция Ормустина

Значения коэффициентов распределения ткань/плазма для Ормустина и Лизомустина (препарат сравнения)

	Почка	Печень	Селезенка	Легкое	Мозг	Опухоль
Ормустин	5,71	1,10	0,94	1,08	0,64	1,66
Лизомустин	5,10	1,94	1,42	0,97	0,22	1,23

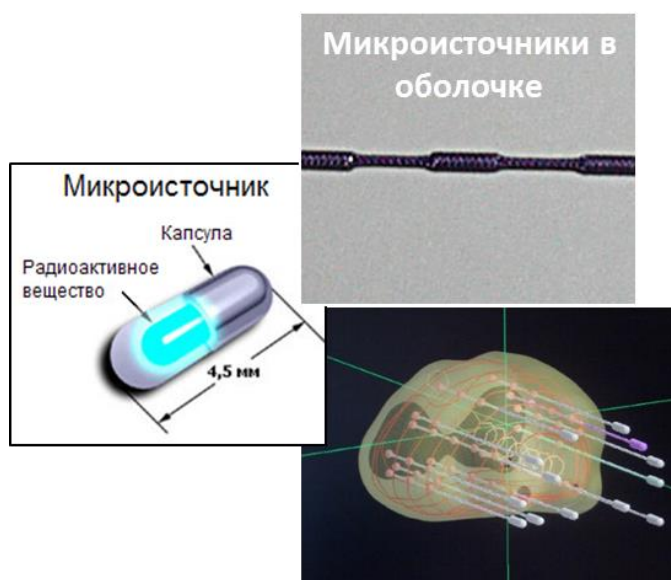
10. В ряду 2-арилгидразинилиден-3-оксо-3-полифторалкилпропионатов найдены высокоэффективные и селективные обратимые ингибиторы карбоксилэстеразы - ключевого фермента гидролитического метаболизма лекарственных препаратов, содержащих сложноэфирную группу. Использование ингибиторов карбоксилэстеразы в качестве солекарств может иметь огромное инновационное значение из-за расширения применимости известных медицинских препаратов, повышения их терапевтической эффективности и снижения побочных эффектов. Ингибирующее действие найденных соединений наблюдается в наномолярном диапазоне, что соответствует лучшим мировым достижениям. Руководитель работы - профессор В.И. Салоутин; отв. исп. - д.х.н. Я.В. Бургарт, к.х.н. Е.В.

Щегольников (Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН) совместно с ИФВ РАН.



Эстеразный профиль 2-арилгидразинилиден-3-оксо-3-полифторалкилпропионатов и их молекулярный докинг в активный сайт карбоксилэстеразы.

11. Разработана композитная рассасывающаяся оболочка на основе сополимеров L- и D,L-лактида с гликолидом и метод ее получения для формирования быстро сборных стрендов (совместно с ГНЦ РФ – ФЭИ имени А.И. Лейпуновского, г. Обнинск) – рассасывающиеся материалы для брахитерапии онкологических заболеваний (начаты клинические испытания разработанных стрендов в Медицинском радиологическом научном центре им. А.Ф. Цыба) (см. рисунок ниже). Получены гибридные пленки этилцеллюлоза-SiO₂, для которых параметр Флори-Хаггинса убывает в ряду: вода > ДМСО > диоксан > ТГФ. Селективность первопарацетонального отделения органических растворителей для 10% растворов изменяется в ряду: 95% (ТГФ) > 83% (диоксан) > 72% (ДМСО). Впервые синтезированы гибридные композиты в матрице целлюлозы состава целлюлоза/SiO₂-TiO₂. При синтезе в качестве матрицы использован природный целлюлозный композит, содержащий нативный оксид кремния. Руководитель работы - академик О.Н. Чупахин; отв. исп. - к.х.н. А.В. Пестов; исп. - к.х.н. В.А. Кузнецов (Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН).



Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials, 8 (2015) 149–152.

12. Установлены основные закономерности термического сольволиза в среде каменноугольного пека термореактивных фенольных и эпоксидных смол, активация деструкции полимеров, перенос водорода от растворителя к фенольным продуктам деструкции. На основе полученных результатов разработан новый подход к утилизации полимерных композитных материалов (ПКМ) с получением химического сырья и регенерацией наполнителя ПКМ. Руководитель работы - академик О.Н. Чупахин; отв. исп. - профессор Е.И. Андрейков; исп. - А.С. Кабак (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



13. Впервые в России разработана технология синтеза метилсилана высокой чистоты (монометилсилан CH_3SiH_3) для производства теплонагруженных узлов перспективных изделий. Метилсилан - новый химический материал, необходимый для получения высококачественных карбидокремниевых керамических покрытий с высокими показателями по окислительной и коррозионной стойкости, сохраняющих эксплуатационные свойства при высоких температурах. Без применения таких материалов невозможно изготовление термостойких и коррозионно-стойких покрытий в электронике, получение фоторезисторов, не теряющих свою работоспособность при сверхвысоких температурах. Руководитель работы член-корр. РАН П.А. Стороженко, отв. исп. - к.т.н. Б.Е. Кожевников, исп. А.В. Апальков, В.Н. Стольников (ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»).



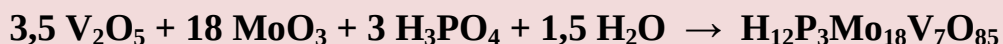
Установка получения метилсилана



Сопло реактивного двигателя с нанесенным покрытием из карбидокремния

14. Высокованадиевые растворы Мо-V-P гетерополикислот *некеггиновских* составов (ГПК-х) – высокоэффективные катализаторы 2-стадийных процессов окисления субстратов разных классов кислородом. Высокая термостойкость растворов ГПК-х позволяет проводить их быструю регенерацию кислородом при 160-170°C, обеспечивая *технологичность* катализаторов. Для обеспечения возможности реализации каталитических процессов с участием растворов ГПК-х разработаны способы синтеза *опытно-промышленных партий* (по 50 л) одного из наиболее устойчивых растворов брутто-состава $\text{H}_{12}\text{P}_3\text{Mo}_{18}\text{V}_7\text{O}_{85}$ (ГПК-7). Получение раствора ГПК-

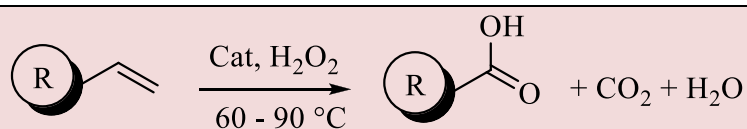
7 осуществляется в несколько этапов, но суммарная стехиометрия его синтеза из оксидов V и Mo, а также H₃PO₄ описывается уравнением:



Катализ в промышленности, (2015) 19-27.

Новым способом наработано 1350 л гомогенного катализатора, опробованного в опытно-промышленном варианте процесса синтеза метилэтилкетона. Руководитель работы - д.т.н. З.П. Пай; исп. - д.х.н. Е.Г. Жижина, к.т.н. Л.Л. Гогин, О.В. Скрыпник (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).

15. Проведены исследования с целью разработки новых способов получения импортозамещающих продуктов - алифатических карбоновых кислот. Исследования приводили на примере реакций окисления α-алкенов (октен-1, децен-1, додецен-1) пероксидом водорода в двухфазной системе с использованием бифункциональных катализаторов на основе пероксвольфраматных комплексов. На выбор α-алкенов в качестве субстратов повлияло то, что они являются дешевыми крупнотоннажными продуктами нефтехимии, получаемые в результате высокотемпературной олигомеризации этилена. Руководитель работы – д.т.н. З.П. Пай; исп. – к.х.н. Л.В. Малышева, П.В. Бердникова, П.В. Оленева (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).



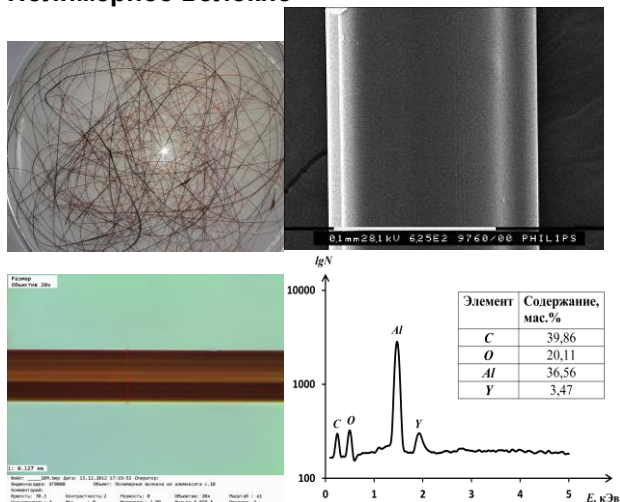
Cat: Q₃{PO₄[WO(O₂)₂]₄}, Q: [Buⁿ₄N]⁺, [C₅H₅N(CH₂)₁₅Me]⁺, [MeOct₃N]⁺.
R: n-Me(CH₂)_m, m = 6, 8, 10.

Патент РФ № 2554000, опубл. 20.06.2015, Бюл. № 17. – 10с.

16. Впервые синтезированы гидролитически устойчивые в атмосфере воздуха растворимые в органических растворителях органоалюмоксановые олигомеры, содержащие иттрийоксановые фрагменты. Установлено, что органоиттрийоксаналюмоксановые олигомеры общей формулы:

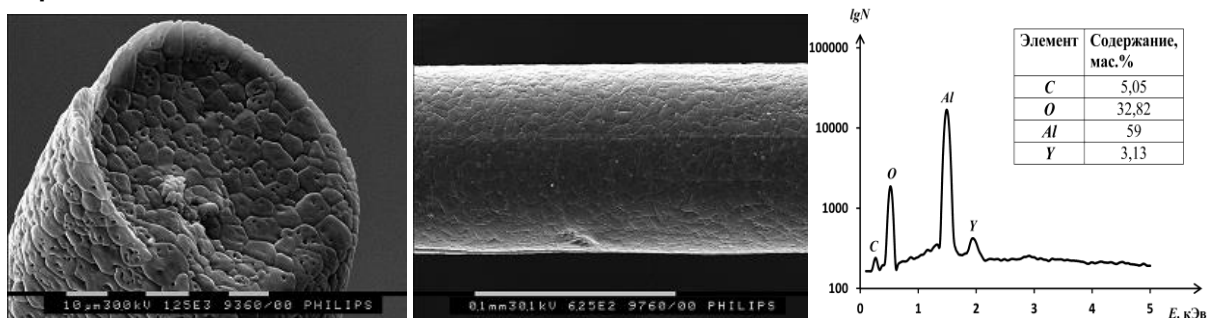
$[Al(OR)_l(OR^*)_x(OH)_z O_y]_m \cdot [(R^{**}O)_s Y(OH)_t O_r]_k$ (m/k менее 200, R^* – $C(CH_3)=CHC(O)OC_nH_{2n+1}$; R^{**} – $C(CH_3)=CHC(O)CH_3$) обладают волокнообразующими свойствами, что позволяет их использовать в качестве прекурсоров тугоплавких оксидных волокон на основе оксида алюминия, модифицированных оксидами иттрия, в том числе волокон состава алюмоиттриевого граната $Al_5Y_3O_{12}$. Руководитель работы - член-корр. РАН П.А. Стороженко; отв. исп. - д.х.н. Г.И. Щербакова; исп. - Т.Л. Апухтина, Н.С. Кривцова, к.т.н. М.С. Варфоломеев (ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»).

Полимерное волокно



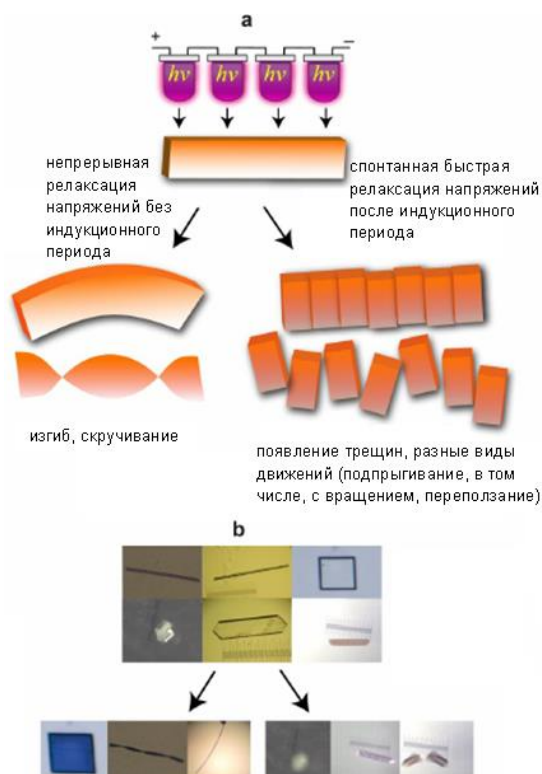
Пат. № 2551431 РФ, С1 от 01.04.2015
Неорг. Матер., 51 (2015) 206-214.

Керамическое волокно



17. Разработана математическая модель, которая позволяет количественно описывать и предсказывать всё многообразие фотомеханических эффектов в молекулярных кристаллах (изгиб, скручивание, скачкообразное или непрерывное перемещение на большие расстояния, хрупкое или пластическое разрушение и т.д.). Эта работа продолжает пионерские исследования ИХТТМ СО РАН в 1980е годы, когда были обнаружены и детально исследованы эти явления. В начале 21го века направление стало

внезапно одним из самых популярных среди химических исследований, в связи с разработкой супрамолекулярных устройств и материалов, а также изучением механизмов физико-химических процессов и механических явлений в живых организмах. При помощи данной модели проанализирован весь массив экспериментальных данных, опубликованных сегодня в литературе, насчитывающий уже не менее тысячи статей. Фотомеханические эффекты в молекулярных кристаллах показаны в левой части на рисунке ниже. Рецензенты обзора охарактеризовали его как «современное классическое произведение (instant classic)», которое «определит развитие данной области науки на десятилетия вперед». Материалы обзора вынесены на обложку журнала *Chemical Reviews*. Руководитель работы - д.х.н. Е.В. Болдырева; исп. – к.х.н. С.А. Чижик (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН), совместно с Новосибирским государственным университетом и New York University Abu Dhabi (Prof. P. Naumov).



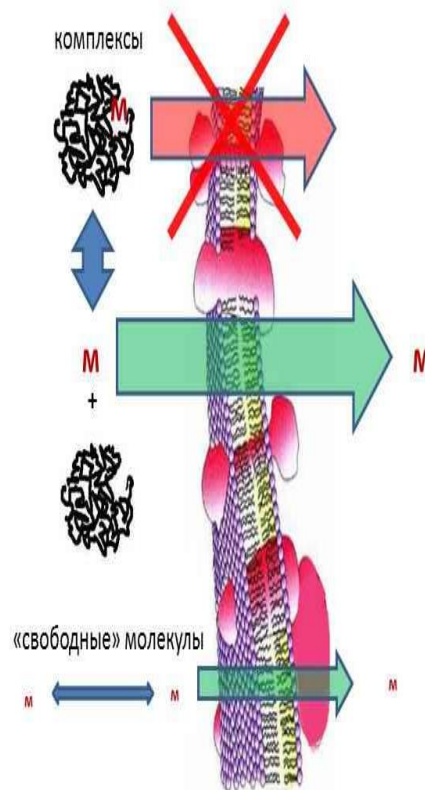
Chem. Rev., 115 (2015) 12440–12490.

18. На примерах лекарственных субстанций антиагрегационного, транквилизирующего, противовоспалительного, антигипертензивного, антигельминтного действия показано, что включение лекарственных молекул

в межмолекулярные комплексы с водорастворимым полисахаридом арабиногалактаном (АГ), выделяемым из древесин лиственниц *Larix sibirica* и *Larix gmelinii*, позволяет повысить их фармакологическую активность при пероральном приеме либо снизить дозы при сохранении базового действия.

Комплексы синтезировали твердофазным механохимическим путем. Показано, что комплексообразование малорастворимых лекарственных молекул с АГ способствует повышению их абсорбции/проницаемости из ЖКТ и повышению их биодоступности, тем самым увеличивая концентрацию в кровотоке, что усиливает фармакологический эффект. Полученные результаты обосновывают подход к получению супрамолекулярных комплексов лекарственных молекул как путь для получения инновационных лекарственных средств повышенной безопасности и эффективности для замены дорогостоящих импортных препаратов.

Физико-химический механизм увеличения абсорбции
липофильных лекарственных молекул из их
комплексов с арабиногалактаном



Докл. акад. наук, 460 (2015)
107-110.

Руководители работы - д.х.н. А.В. Душкин

и профессор Т.Г. Толстикова; исп. - асп. Ю.С. Чистяченко, к.х.н. Д.А. Комаров, к.б.н. М.В. Хвостов (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН).

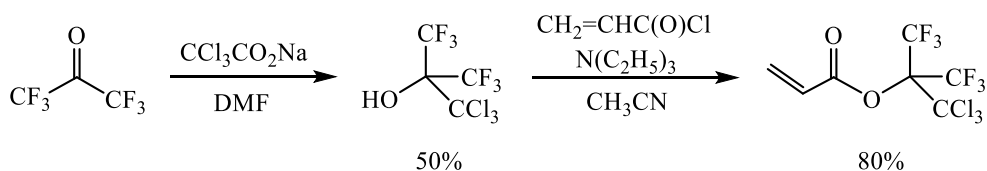
19. Разработан новый метод гидрофобизации композитных материалов на основе аэрогелей (в частности, полученных из SiO_2), основанный на их обработке сверхкритическими спиртами. Работа проведена на примере волокнистого теплозащитного материала на основе супертонких (1-3 мкм) кварцевых волокон. Данный материал является гидрофильным, но после

обработки сверхкритическими гексафторизопропанолом и изопропанолом материал становится гидрофобным. Гидрофобность композитов на основе фторированных аэрогелей усиливается и угол смачивания достигает 145°. Руководитель работы – профессор С.А. Лермонтов; исполнители – А.Н. Малкова, Н.А. Сипягина (Институт физиологически активных веществ РАН).



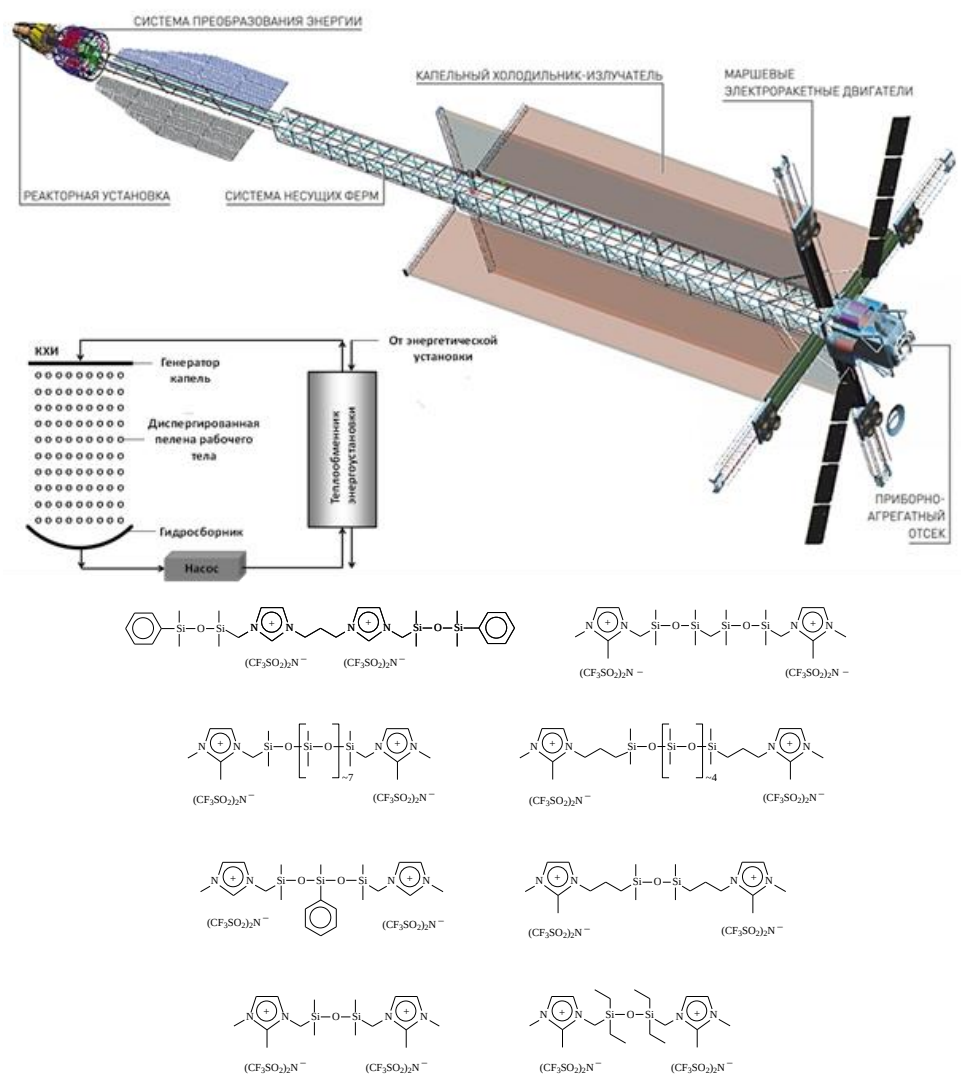
Полученные материалы плавают в воде; краевой угол смачивания достигает 127°. *ЖНХ*, 2015, 10, 1283 – 1285.

20. Синтезирован новый акриловый мономер на основе перфтор-2-трихлорметилизопропанола. Радикальной полимеризацией в массе получен поли(перфтор-2-трихлорметилизопропил)акрилат и исследованы его физико-химические свойства. Установлено, что синтезированный полиакрилат может применяться для изготовления оптических волноводов. Руководитель работы - д.х.н. С.М. Игумнов (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



21. Разработана технология получения препарата осельтамивир, являющегося эффективным средством борьбы против вируса птичьего гриппа H5N1. Использование на заключительной стадии процесса новых золотосодержащих катализаторов, промотированных палладием, разработанных в ИК СО РАН, позволяет успешно гидрировать азидную группу, не затрагивая двойную связь. Разработанная технология предполагает многократное повторное использование катализатора, что значительно снижает себестоимость процесса. Руководитель работы – профессор С.В. Сысолятин (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН) совместно с Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (член-корр. РАН В.И. Бухтияров).

24. В связи с острой необходимостью в разработке жидких теплоносителей для использования в капельных холодильниках-излучателях (КХИ) в условиях открытого космоса в бескаркасных системах отвода низкопотенциального тепла (рисунок) проведены интенсивные исследования новых типов ионных жидкостей на основе кремний-содержащих структур. Впервые синтезирован ряд новых монокатионных и дикатионных ионных жидкостей, обладающих целым комплексом полезных свойств, обуславливающих их использование в условиях открытого космического пространства (вакуум, значительные перепады температур, радиация и т.д.).



Патент №2566755 от 30.09.2015 г. «Ионные жидкости с силоксановым фрагментом в составе катиона в качестве теплоносителей»

Варьируя структуру катиона удалось значительно улучшить такие параметры ионных жидкостей, как температура устойчивости, вязкость,

теплоемкость. Ряд наиболее перспективных структур представлен на рисунке. В 2014-2015 г. проведен первый эксперимент с моделью КХИ в российском сегменте Международной космической станции с использованием в качестве теплоносителя ионной жидкости - 1,2-диметил-3-(1',1',3',3'-тетраметил-3'-фенил-дисилоксанил)метилимидазолий бис(трифторметил-сульфонил)имида. Получены практически неиспаряемые дикатионные ионные жидкости с давлением паров до 10^{-11} торр, пригодные для применения в космосе. Руководители работ - профессор Л.М. Кустов (ИОХ РАН), академик А.А. Коротеев (МАИ); исп. – к.х.н. Е.А. Черникова, к.х.н. В.Г. Красовский, Л.М. Глухов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с Центром «Новые космические технологии» Московского авиационного института.

ДЛЯ ЗАМЕТОК