

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ

Отчётные материалы
Научного совета РАН по органической химии
за 2023 год

Москва 2024

<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 07.04.2023 г.)	8
3. Научные достижения по тематике Совета	11
- Достижения в области органической химии	11
- Достижения в области химии элементоорганических соединений	37
- Достижения в области химии супрамолекулярных систем	60
- Достижения в области прикладных исследований	76

Контактная информация Совета:

К.х.н. Ольга Николаевна Юдина (ИОХ РАН)

Ученый секретарь Научного совета РАН по органической химии

Email: orgchem@ioc.ac.ru

Факс: +7 499 135 8784

<http://zioc.ru/institute/ras-academic-council-in-organic-chemistry>

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 07.04.2023,
протокол №5

Состав
Научного совета РАН по органической химии

Бюро Совета

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

Секция органической химии

1. Академик РАН Егоров М.П. – руководитель Секции
2. Академик РАН Анаников В.П.
3. Профессор Багрянская Е.Г.
4. Академик РАН Бачурин С.О.
5. Академик РАН Белецкая И.П.

6. Академик РАН Бухтияров В.И.
7. Академик РАН Кучин А.В.
8. Чл.-корр. РАН Максимов А.Л.
9. Профессор Мамедов В.А.
10. Профессор Навроцкий М.Б.
11. Профессор РАН Ненайденко В.Г.
12. Чл.-корр. РАН Нифантьев Н.Э.
13. Академик РАН Новаков И.А.
14. Чл.-корр. РАН Русинов В.Л.
15. Чл.-корр. РАН Салахутдинов Н.Ф.
16. Чл.-корр. РАН Сысолятин С.В.
17. Академик РАН Тартаковский В.А.
18. Чл.-корр. РАН Терентьев А.О.
19. Академик РАН Чарушин В.Н.
20. Академик РАН Чупахин О.Н.
21. Академик РАН Юнусов М.С.

Секция химии элементоорганических соединений

1. Академик РАН Синяшин О.Г. – руководитель Секции
2. Академик РАН Бубнов Ю.Н.
3. Профессор Будникова Ю.Г.
4. Чл.-корр. РАН Джемилев У.М.
5. Чл.-корр. РАН Дильман А.Д.
6. Профессор РАН Дьяконов В.А.
7. Чл.-корр. РАН Карасик А.А.
8. Академик РАН Кукушкин В.Ю.
9. Академик РАН Минкин В.И.
10. Чл.-корр. РАН Миронов В.Ф.
11. Академик РАН Музафаров А.М.
12. Чл.-корр. РАН Салоутин В.И.

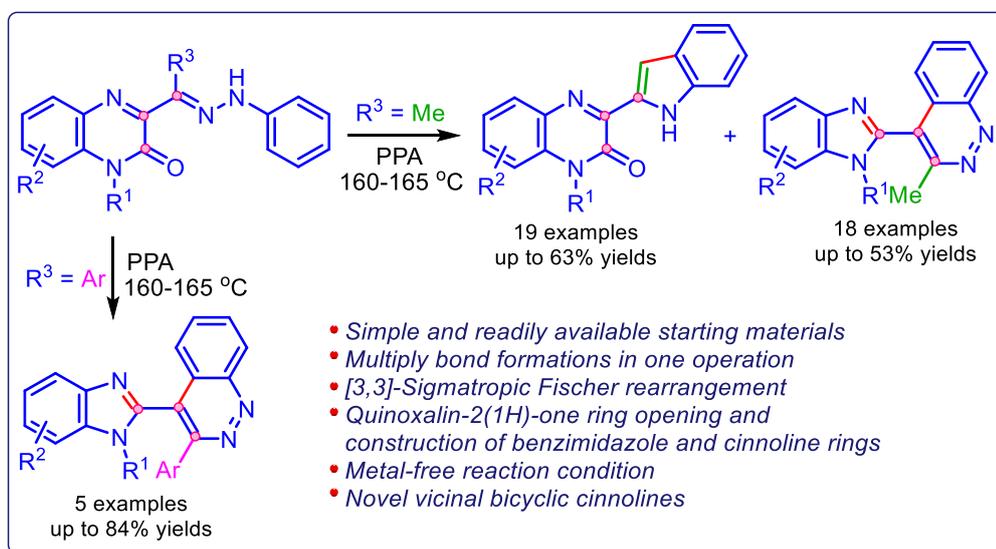
13. Академик РАН Стороженко П.А.
14. Чл.-корр. РАН Трифонов А.А.
15. Академик РАН Трофимов Б.А.
16. Академик РАН Федюшкин И.Л.
17. Профессор РАН Яхваров Д.Г.

Секция химии супрамолекулярных систем

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

Достижения в области органической химии

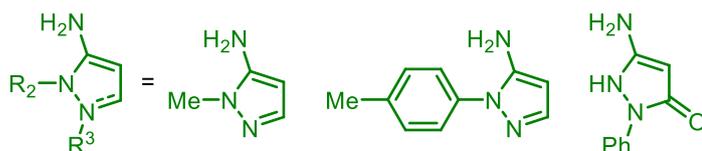
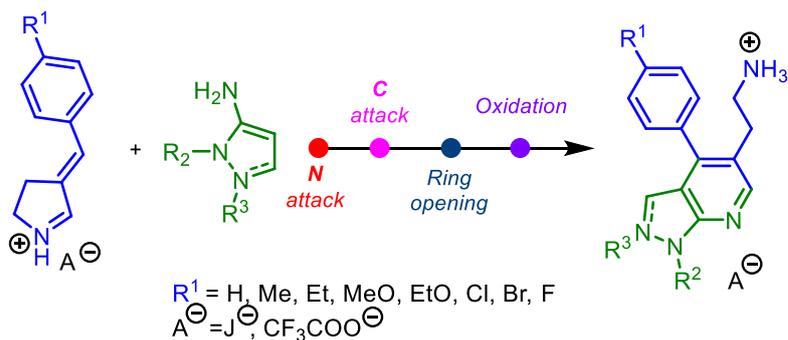
1. Разработан доступный метод синтеза представителей фармакологически ценных бигетероциклических систем – 3-(индол-2-ил)хиноксалин-2-онов и 4-(бензимидазол-2-ил)-3-метил/арил)циннолинов из 3-(метил(2-фенилгидразоно)метил)хиноксалин-2-онов, в основе которого лежат две конкурирующие перегруппировки: Фишера и Мамедова. Замена метильной группы в гидразонной части исходных соединений на арильную приводит к образованию исключительно продуктов перегруппировки Мамедова, а именно 4-(бензимидазол-2-ил)-3-арил)циннолинов, недоступных иными способами. Руководитель работы – профессор В.А. Мамедов, отв. исп. – к.х.н. Л.В. Мустакимова, к.х.н. В.В. Сякаев, к.х.н. В.Р. Галимуллина, Л.Р. Шамсутдинова, к.х.н. И.Х. Ризванов, д.х.н. А.Т. Губайдуллин, д.х.н. О.Г. Сияшин (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН).



J. Org. Chem., 88 (2023) 16864–16890

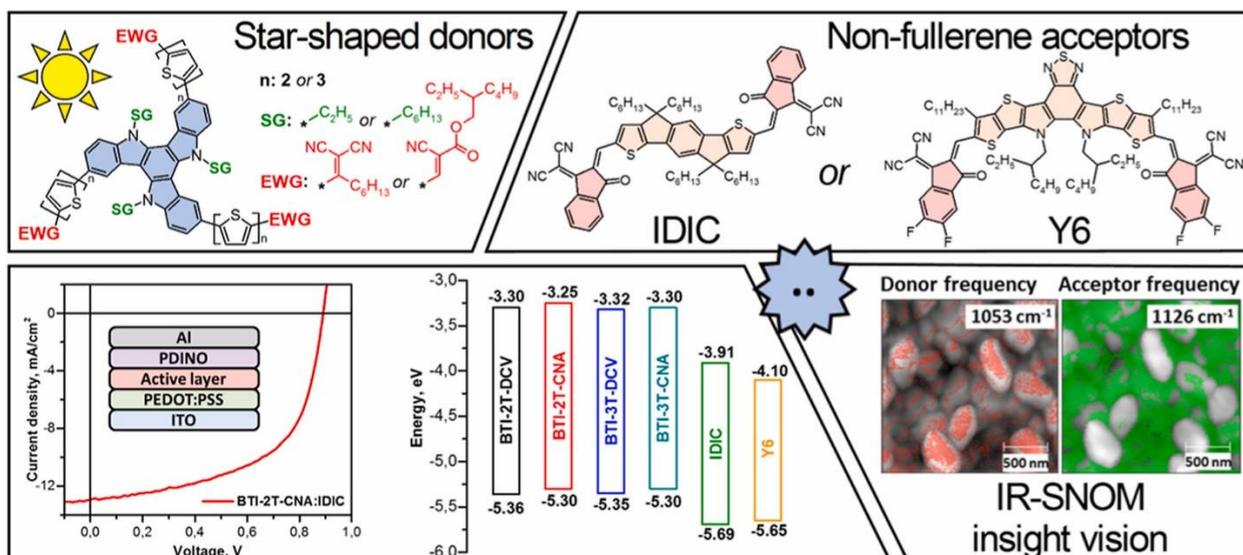
2. Разработан новый региоселективный (one-pot) метод синтеза пиразоло[3,4-*b*]пиридинов, основанный на каскадной реакции 3-арилиден-1-пирролинов с аминопиразолами, позволяющий получать широкий ряд производных пиразоло[3,4-*b*]пиридина, содержащих аминоэтильный фрагмент, с выходами близкими к количественному. Использование этого

метода позволит синтезировать большую библиотеку производных пиразол[3,4-*b*]пиридина, которые широко используются в фармацевтике, в качестве строительных блоков. Руководитель работы – профессор А.Р. Бурилов, отв. исп. – к.х.н. Т.С. Ризбаева, к.х.н. А.В. Смолобочкин, д.х.н. А.С. Газизов, к.х.н. Ю.К. Воронина, к.х.н. В.В. Сякаев, д.х.н. М.А. Пудовик, Д.П. Герасимова, к.х.н. О.А. Лодочникова (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН).



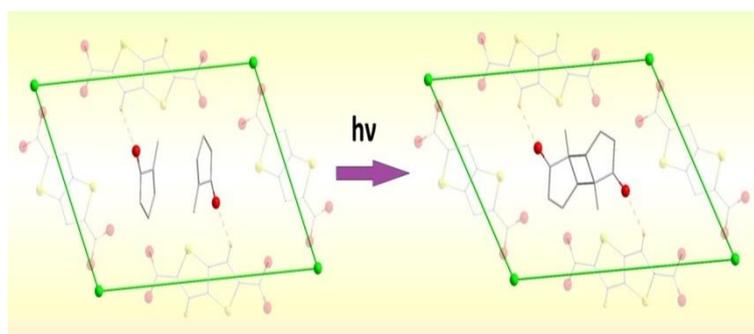
J. Org. Chem., 88 (2023)
11855–11866

3. Синтезирована серия новых звездообразных олигомеров на основе электронодонорного бензотрииндольного (ВТИ) центра, связанного через би- или тертиофеновые π -спейсеры с различными концевыми электроноакцепторными (ЭА) фрагментами. Полученные соединения исследованы в органических солнечных батареях (ОСБ) в качестве донорных материалов в бинарных смесях с нефуллереновыми акцепторными материалами IDIC и Y6. Выявлено влияние природы концевых ЭА-групп донорного материала на эффективность ОСБ, разница в КПД которых достигала 6 раз. Методами микроскопии и спектроскопии нанометрового пространственного разрешения в ИК диапазоне доказано, что это вызвано существенной разницей в морфологии фотоактивного слоя. Полученные результаты демонстрируют высокий потенциал использования звездообразных соединений на основе ВТИ для нефуллереновых ОСБ. Руководитель – д.х.н. Ю.Н. Лупоносков, исп. – к.х.н. Д.О. Балакирев, к.ф.-м.н. А.Л. Маннанов (ИСПМ РАН), Н.А. Емельянов (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).



Dyes and Pigments, **216** (2023), 111343

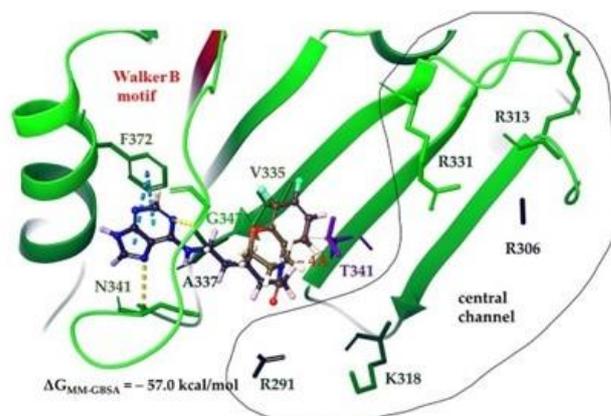
4. Адсорбция циклических сопряженных непредельных кетонов в поры металл-органического каркаса $[\text{Eu}_2(\text{DMF})_4(\text{ttdc})_3]$ (DMF = диметилформамид, ttdc^{2-} = анионы *транс*-тиенотиофен-2,5-дикарбоновой кислоты) позволила упорядочить позиции и ориентацию гостевых молекул в кристаллической «наноколбе». Облучение полученных монокристаллов УФ-светом с длиной волны 365 нм привело к образованию монокристаллов, содержащих исключительно димеры «анти- голова-к-хвосту» в случае 2-циклопентен-1-она и его 2-метильного производного. Руководитель работы – чл.-к. РАН В.П. Федин; отв. исп. – к.х.н. П.А. Демаков (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН).



Chem. Commun., 59
(2023) 9380.

5. Большая субъединица терминазы вируса простого герпеса человека как перспективная мишень для создания противогерпетических препаратов. Вирус простого герпеса 1 типа (ВПГ-1) – широко распространенный возбудитель, характеризующийся рецидивирующими инфекциями.

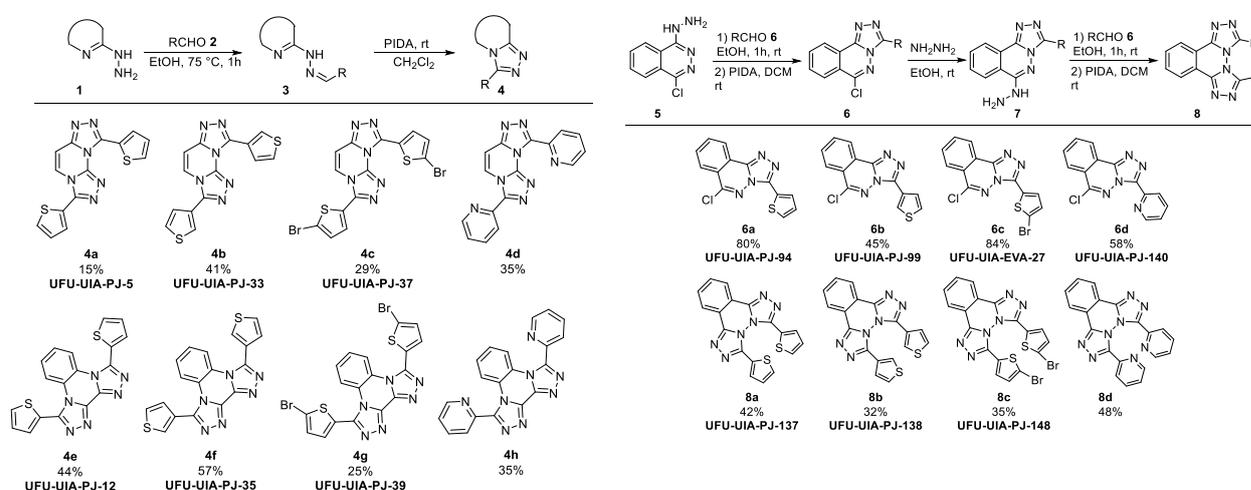
Противовирусные препараты первой и второй линии для лечения ВПГ, такие как, например, ацикловир, избирательно ингибируют ДНК-полимеразу герпесвируса. В ИОС УрО РАН синтезированы конъюгаты пурина, среди которых выявлено соединение-лидер, селективно ингибирующее ВПГ-1, включая ацикловир-устойчивые штаммы. В результате комплекса исследований, проведенных совместно с Институтом вирусологии им. Д.И. Ивановского «НИЦЭМ им. Н.Ф. Гамалеи» МЗ РФ, ИМБ РАН и УИХ УФИЦ РАН, установлено, что соединение-лидер влияет на терминазный комплекс ВПГ-1 (на рисунке ниже показано расположение соединения-лидера в сайте связывания терминазы), а большая субъединица терминазы вируса простого герпеса человека – перспективная мишень для создания противовирусных препаратов. Открытие противовирусных агентов, воздействующих на другие биомишени помимо ДНК-полимеразы, расширяет возможности борьбы с ВПГ-инфекциями, в том числе с инфекциями, устойчивыми к базовым препаратам. Руководитель работы – профессор В.П. Краснов, отв. исп. – д.х.н. Г.Л. Левит, д.х.н. Д.А. Груздев, О.А. Воздвиженская (Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского) совместно с Институтом вирусологии им. Д.И. Ивановского «НИЦЭМ им. Н.Ф. Гамалеи» МЗ РФ (д.б.н., Г.А. Галегов, к.б.н. В.Л. Андропова), ИМБ РАН (д.б.н. А.В. Белявский, О.Ф. Кандараков) и УИХ УФИЦ РАН (к.б.н. С.С. Борисевич).



Molecules, 28 (2023) 7375.

6. Синтез и физиологическая активность [1,2,4]триазолоазинов. В результате проведенных исследований из альдегидов и гетероциклических

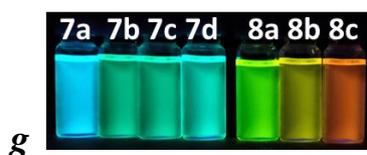
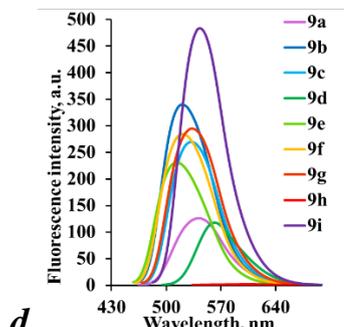
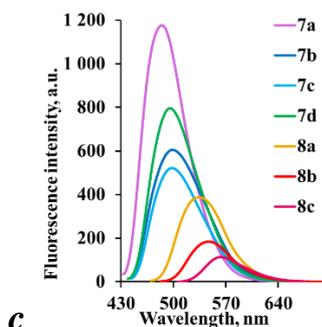
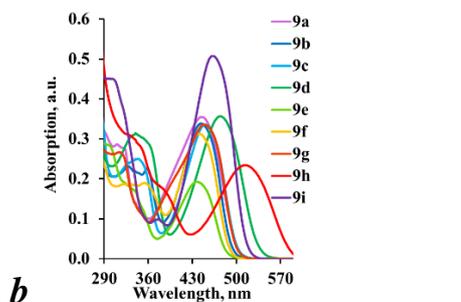
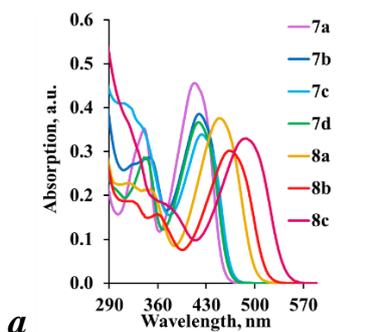
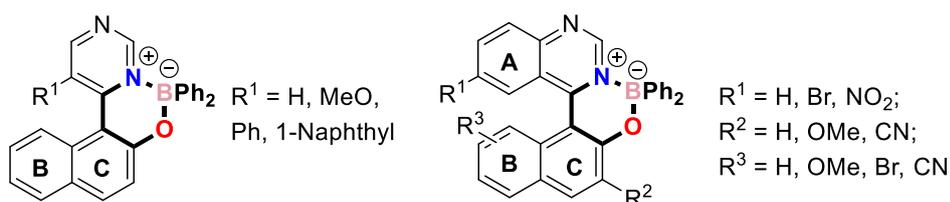
гидразинов были получены ряды бис([1,2,4]триазоло)азинов. Установлено, что окислительная циклизация азинилгидразонов в присутствии PIDA протекает в мягких условиях. Подход позволяет использовать соединения гипервалентного йода(III) для получения производных триазолопиримидинов, триазолохиноксалинов и триазолофталазинов. Было проведено исследование цитотоксической активности в отношении трех линий опухолевых клеток – MCF7, DLD-1, A549. Для ряда соединений удалось достичь уровня цитотоксичности, сравнимого с известными противоопухолевыми препаратами. Наиболее перспективным соединением среди синтезированных является PJ-39, обладающий самой низкой полулетальной концентрацией (39 μM) при действии на клетки опухолей и в то же время высокой полулетальной концентрацией при действии на нормальные фибробласты человека ($>1000 \mu\text{M}$). Руководитель работы – академик РАН О.Н. Чупахин, исп. – д.х.н. И.А. Утепова (Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского).



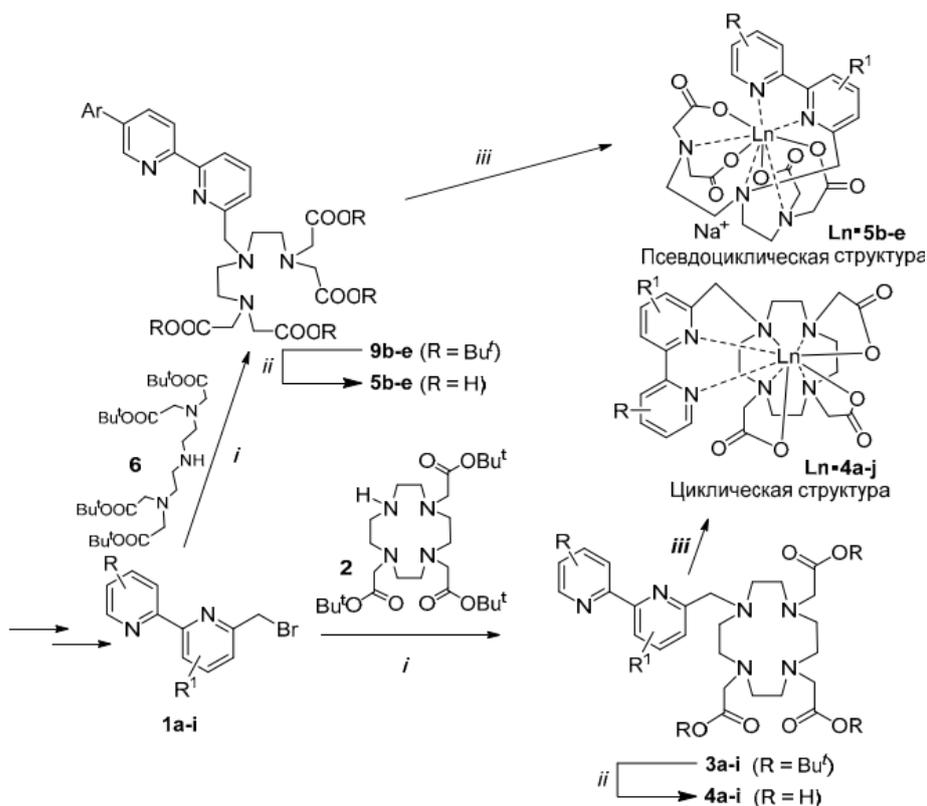
New J. Chem., **47** (2023), 18325–18331

7. Синтез новых флуорофоров тетракоординированных комплексов бора с би(гетеро)арилами. В результате проведенных исследований работы были синтезированы новые тетракоординированные борные комплексы на основе 4-пиримидинилнафтолов (PMNP) и производных 4-хиназолинилнафтолов (QZNP) (на рис. 1 ниже показаны: спектры поглощения (*a*, *b*) и испускания (*c*, *d*) комплексов **7a-d**, **8a-c** и **9a-i** в толуоле; фотографии комплексов **7a-d**,

8a-c и **9a-i** в толуоле при дневном свете (*e, f*) и при при УФ-облучении (*g, h*).
 Изучено влияния ароматической системы фенольной части комплекса и влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в различных положениях хелатирующего гетеробиарила на фотофизические характеристики комплексов в разбавленных растворах и в твердом состоянии. Руководитель работы – академик РАН О.Н. Чупахин, исп. – А.И. Немытов, И.А. Утепова, Н.П. Бельская, А. К. Елтышев , В. А. Ялунина, (Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского).



8. Фотофизические свойства лантанидных комплексов (III) с ДТТА- или ДОЗА-присоединенными арил-2,2'-бипиридинами. Проведено сравнительное исследование фотофизических характеристик комплексов катионов лантанидов, имеющих одинаковую хромофорную часть (арил-замещенный 2,2'-бипиридин) и различный дополнительный хелатирующий узел жесткого характера, а именно ациклический остаток диэтилентриаминотетрауксусной кислоты (ДТТА) или циклический остаток 2,2',2''-(1,4,7,10-тетраазациклодекан-1,4,7-триил)триуксусной кислоты (ДОЗА).

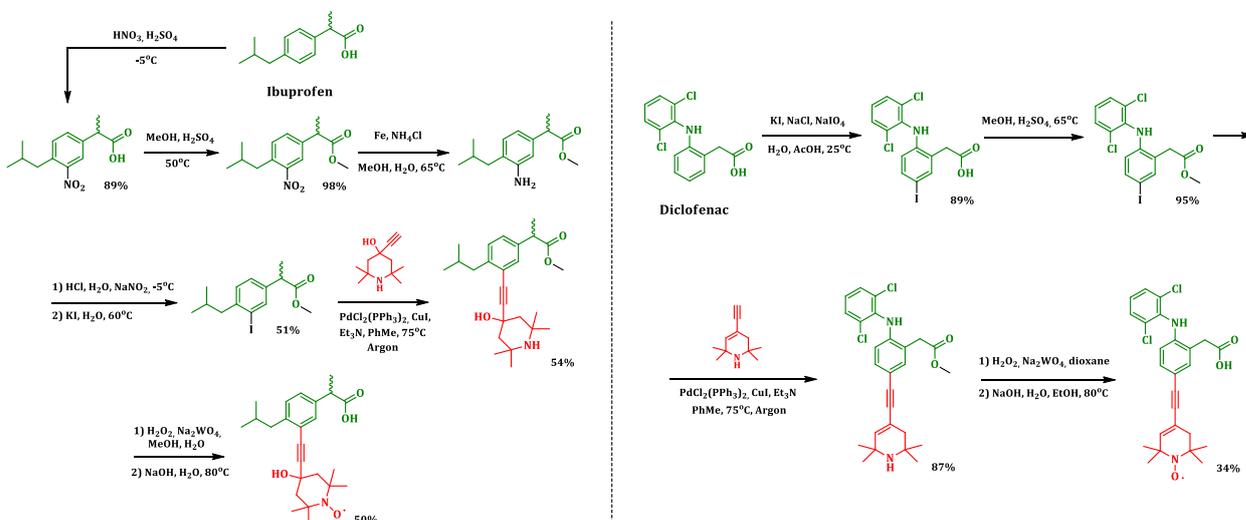


Molecules, 28
(2023) 28020724

Синтез лигандов был выполнен на основе соответствующих альфа-бромметилбипиридинов. Также нами были проанализированы данные некоторых аналогичных пар комплексов, ранее описанных в литературе. Изучение фотофизических характеристик новых комплексов показало, что в ряде случаев замена хелатирующего узла привела к существенному изменению эффективности сенсбилизации катиона лантанида, т.е. значения квантового выхода люминесценции. Анализ полученных данных показал, что наибольший рост интенсивности люминесценции при переходе к циклическому хелатирующему узлу от ациклического наблюдался для

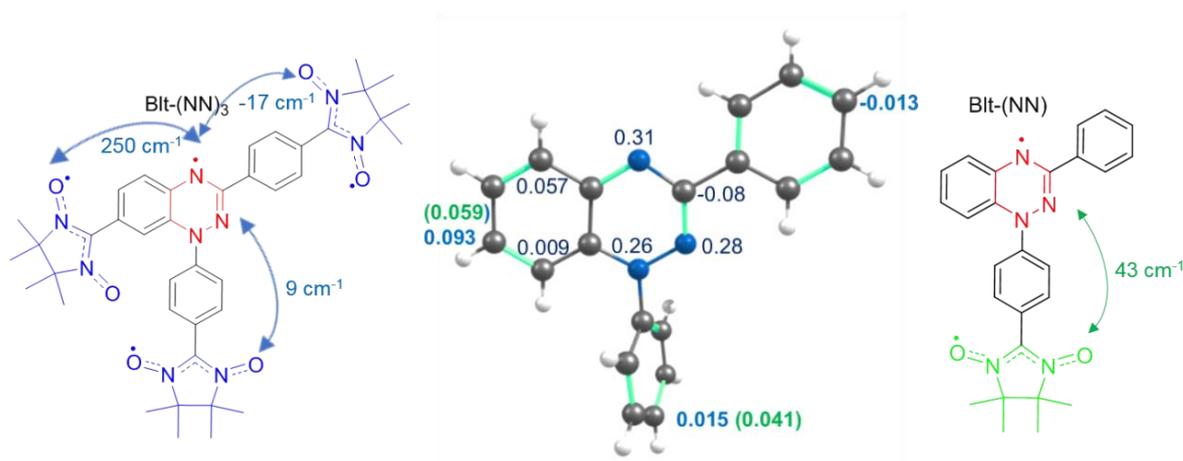
комплексов, имеющих 5-арил-2,2'-бипиридин в качестве хромофора. В случае использования в качестве такового 4-арил-2,2'-бипиридинов в ряде случаев имеет место, напротив, снижение значений квантовых выходов люминесценции катиона лантанида. Руководитель – академик РАН О.Н. Чупахин, исп. – д.х.н. Г.В. Зырянов, д.х.н. Д.С. Копчук (Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского).

9. Используемые широко в терапевтической практике нестероидные противовоспалительные препараты (аспирин, ибупрофен, диклофенак) обладают анальгезирующими, противовоспалительными и жаропонижающими свойствами. Молекулярные механизмы их взаимодействия с белками, клетками и клеточными мембранами в настоящее время активно исследуются. В таких исследованиях могла бы быть использована спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), если бы существовали их спин-меченые аналоги. В ходе настоящей работы проведен синтез спин-меченых ибупрофена и диклофенака, подходящих для исследования методами ЭПР их взаимодействий с биообъектами. Разработанный подход к синтезу основан на последовательности превращений, таких как йодирование, этерификация, кросс-сочетание Соногашира, окисление и омыление (см. рисунок). Руководитель работы – к.х.н. Д.С. Баранов. (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН)

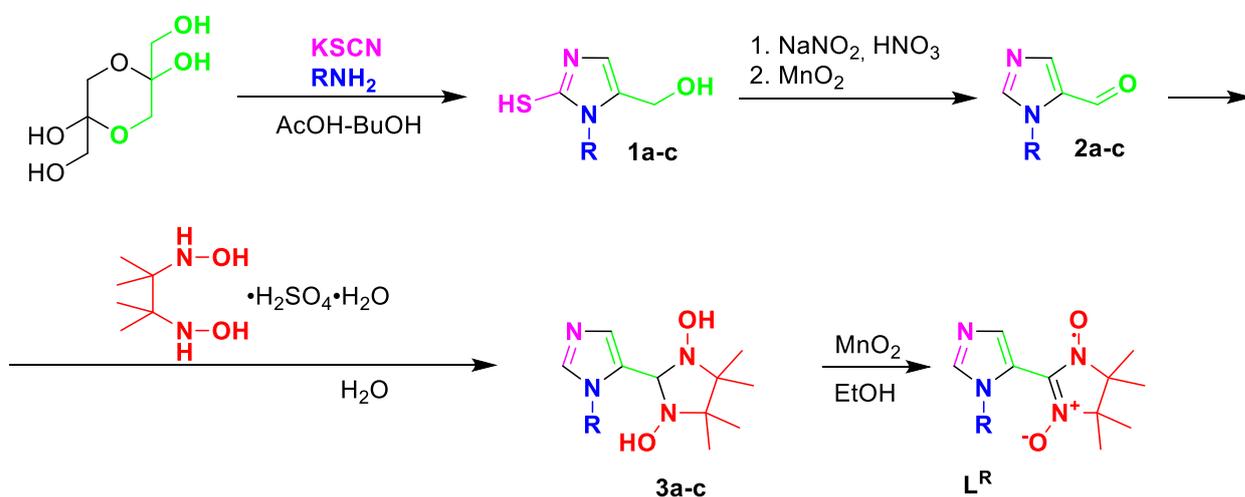


Molecules, 27 (2022) 4127; 28 (2022) 5991.

10. В последнее время возрос интерес к синтезу многоспиновых органических молекул, особенно полирадикалов с высокоспиновым основным состоянием, которые необходимы в качестве строительных блоков для органических магнитов, в спинтронике, спиновых фильтрах, устройствах памяти и т.д. Известно много стабильных дирадикалов, существенно меньше трирадикалов и только несколько тетрарадикалов, которые не отличаются высокой стабильностью. Недавно под руководством проф. Е.В. Третьякова удалось синтезировать термически стабильные тетрарадикалы [1,2], свойства которых исследованы экспериментальными и высокоуровневыми расчетными методами. Для анализа свойств тетрарадикалов развит теоретический подход, состоящий в комбинации CASSCF/NEVPT2 расчетов, как энергии нижних мультиплетов, так и параметров обменных взаимодействий. Установлено, что тетрарадикал на основе радикала Блаттера (рисунок) имеет триплетное основное состояние [1], а на основе оксовердазильного радикала – высокоспиновое квинтетное состояние [2]. Установлена корреляция величины и знака обменного взаимодействия с величиной спиновой плотности на соответствующих атомах родительского радикала с геометрией фрагмента тетрарадикала (рисунок) и предложен простой метод дизайна новых тетрарадикалов с высокоспиновым основным состоянием. Руководители работы – д.х.н. Н.П. Грицан, д.х.н. Е.В. Третьяков, отв. исп. – к.ф.-м.н. А.А. Дмитриев. (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН совместно с ИОХ РАН).



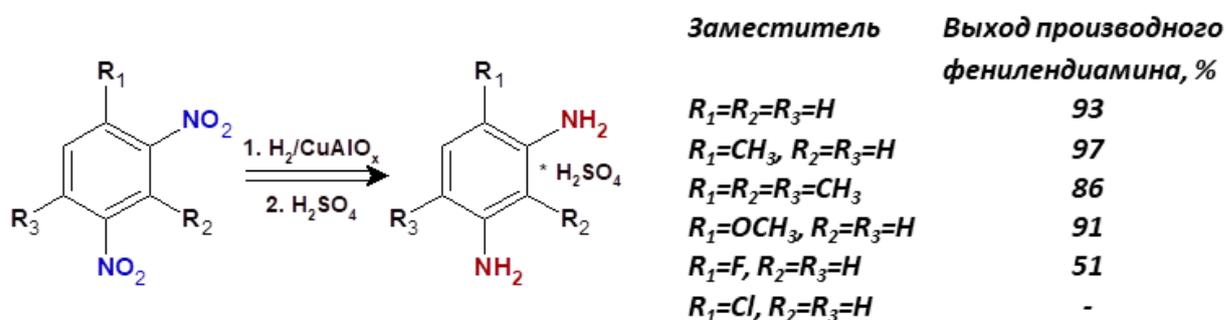
11. Ранее было показано, что комплексы состава $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Me}}_2]$ (L^{Me} – это 2-(1-метилимидазол-5-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил) проявляют хемомеханическую активность. Изучение влияния заместителя R в имидазольном фрагменте на хемомеханическую активность гетероспиновых комплексов потребовало синтеза целевых радикалов L^{R} . Метод синтеза L^{Me} , заключающийся в алкилировании формиимидазола с последующей конденсацией с бис-гидроксиламином и дальнейшим окислением, оказался малоэффективным для получения L^{R} (R = Et, *n*-Pr, *i*-Pr, Bu), поскольку преимущественно происходит образование изомерного 2-(1-R-имидазол-4-ил)-замещенного нитронилнитроксила ($\text{L}^{4\text{R}}$). Решить проблему получения целевых радикалов L^{R} удалось, применив иной подход, подразумевающий введение необходимых заместителей на стадии сборки гетероцикла. Данный подход позволяет получать нитроксилы L^{R} с высокими выходами. Руководители работы – академик РАН В.И. Овчаренко и Г.В. Романенко, исп. – К.А. Смирнова, С.Е. Толстикова, А.С. Богомяков (Международный томографический центр СО РАН).



Chem. Eur. J., 2024, e202303499

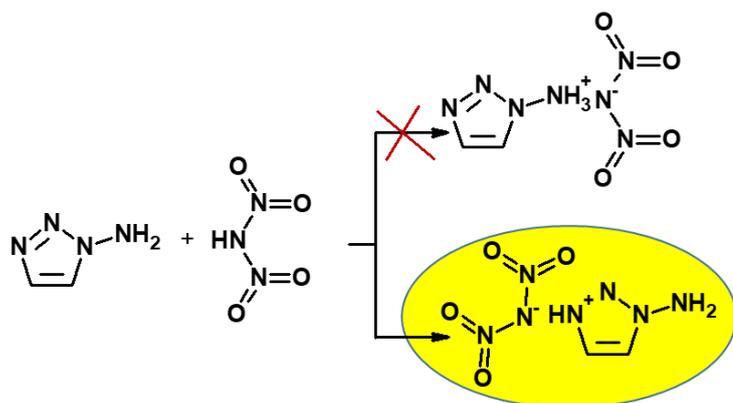
12. Диаминбензолы являются важными промежуточными продуктами в производстве полимеров, красителей, фармацевтических препаратов и других продуктов химического синтеза. Получен ряд полинитропроизводных бензола с различными заместителями в ароматическом кольце, а также

исследована реакция их каталитического гидрирования с использованием смешанного оксида Cu-Al в проточном режиме. С высокими выходами получены и выделены в виде стабильных сульфатов соответствующие производные фенилендиамина. Изучено влияние температуры реакции, давления, скорости потока водорода и природы растворителя на работу катализатора. Руководители работ – к.х.н. Г.А. Бухтиярова (ФИЦ ИК СО РАН), чл.-корр. РАН С.В. Сысолятин (ИПХЭТ СО РАН); отв. исп. – к.х.н. А.Л. Нуждин (ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН), к.х.н. И.А. Щурова (Институт проблем химико-энергетических технологий ИПХЭТ СО РАН).



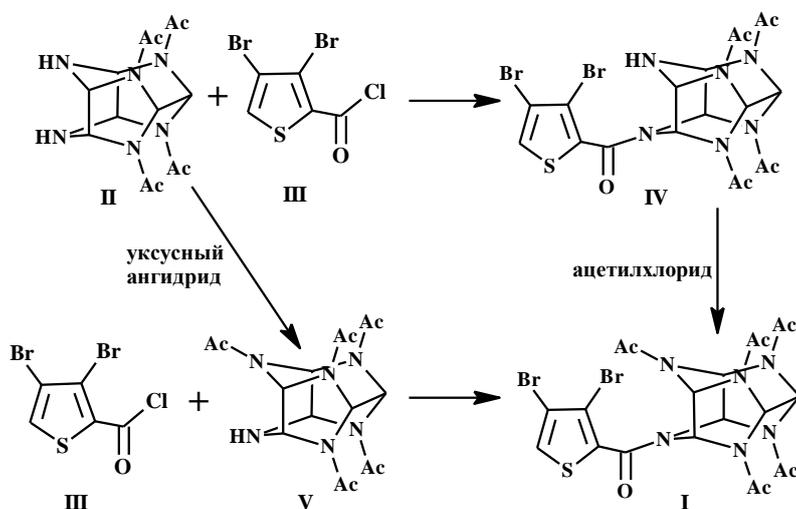
Catalysis Lett., 154 (2023) 1-8.

13. Осуществлен синтез новой высокоэнергетической соли динитрамида взаимодействием динитразовой кислоты с 1-амино-1,2,3-триазолом в среде водного ацетонитрила. Доказано, что протонирование проходит не по аминогруппе, а по атому азота в третьем положении. В ходе процесса солеобразования используется более безопасный и доступный растворитель, чем описано в литературе для ионных солей динитразота на основе различных триазолов. Термодинамические исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показали взрывной характер процесса разложения данного соединения в интервале 143-146 °С сопровождаемый значительным экзотермическим эффектом. Руководитель работы – д.х.н. С.Г. Ильясов, отв. исп. – к.х.н. В.С. Глухачева (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН).



ЖПХ, **95**(2022),
1550. В печати **2023**.

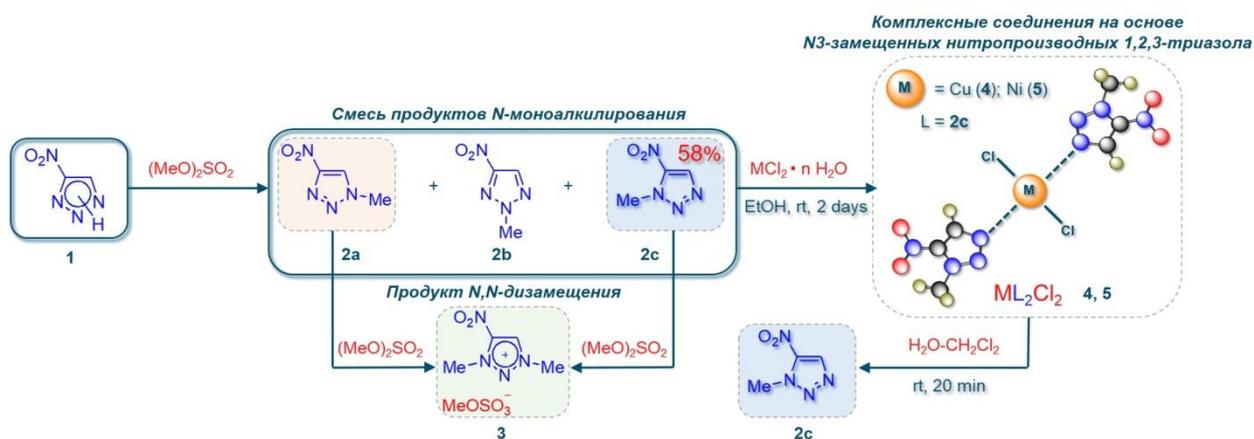
14. Осуществлен синтез 4-(3,4-дибромтиофенилкарбонил)-2,6,8,10,12-пентаацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана, обладающий в тестах, моделирующих болевые состояния различного генеза, выраженной анальгетической активностью, превосходящей активность Трамадола. Данное вещество является перспективным для разработки на его основе анальгетического средства для купирования боли средней и высокой интенсивности различного генеза. Руководитель работы – чл.-корр. РАН С.В. Сысолятин (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН).



Pharm. Chem. J.,
57 (2023) 40–45.

15. Метилирование 4-нитро-1,2,3-триазола (**1**) диметилсульфатом приводит к смеси продуктов *N*-моноалкилирования (региоизомерные *N*1- (**2a**), *N*2- (**2b**) и *N*3-алкилнитротриазолы (**2c**)) и *N,N*-дизамещения (диметилнитротриазолиевая соль (**3**)). Особенностью алкилирования 4-нитро-1,2,3-триазола в нейтральных средах является образование значительного количества *N*3-замещенного производного (до 58 %). Различие в основности и реакционной способности в процессах комплексообразования характерных

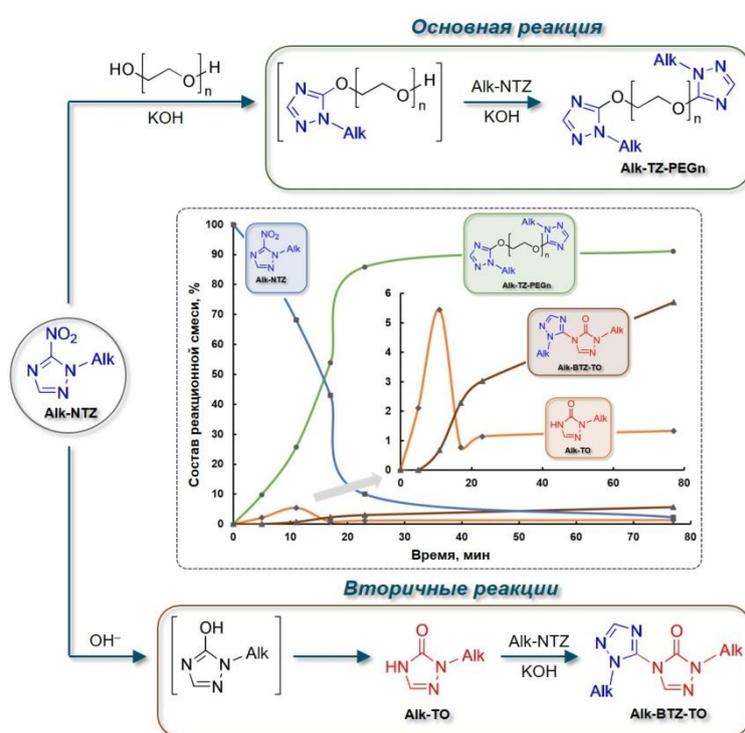
для изомерных алкилнитротриазолов обеспечило возможность выделения из смеси синтезированных региоизомеров малодоступных, но наиболее практически значимых, *N*3-замещенных производных **2c** и синтеза на их основе комплексов с галоидами переходных металлов (Cu^{2+} (**4**), Ni^{2+} (**5**)).
 Руководитель работы – д.х.н. Г.Т. Суханов, исп. – к.х.н. Ю.В. Филиппова, И.А. Крупнова, к.т.н. К.К. Босов, к.х.н. А.Г. Суханова, Е.В. Пивоварова (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН).



ЖПХ, 96 (2024) 366-371.

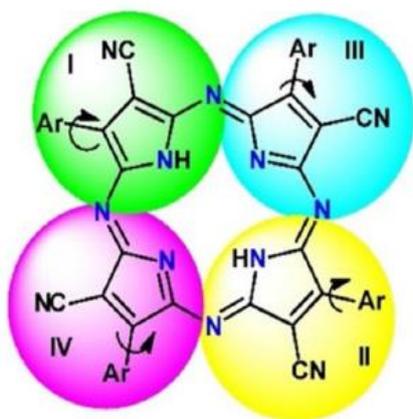
16. С использованием ^1H ЯМР-спектроскопии исследована сравнительная подвижность NO_2 -группы 1-алкил-5-нитро-1,2,4-триазолов (Alk-NTZ) в реакции нуклеофильного гетероциклического замещения алифатическими олигоэфирами. Изучены основные направления процесса S_N^{ipso} -замещения, состав образующихся продуктов конкурентных реакций и обсуждены основные факторы, оказывающие влияние на относительную подвижность нитрогруппы: строение нитротриазольного субстрата, длина углеродного скелета *O*-нуклеофильного агента, условия проведения процесса. В принятых условиях наблюдается несколько независимых конкурентных реакций, направленных на замещение нитрогруппы в положении С(5) алкилтриазольного субстрата нуклеофилами различного типа: алкоксид-, гидроксид- и триазолонат-анионами. Основная реакция приводит к образованию олигоэфиров с концевыми алкилтриазольными гетероциклами (Alk-TZ-PEGn). Результатом вторичных реакций является формирование в реакционной системе соответствующих триазолоновых (Alk-TO) и N-C

триазолилтриазолоновых структур (Alk-BTZ-TO). Полученные результаты могут послужить основой для разработки способа модификации широкого круга коммерчески доступных алифатических олиго- или полиэфиров, обеспечивающего получение функциональных макромолекул, содержащих на концах биологически активные 1,2,4-триазольные гетероциклы, расположенные на желаемом расстоянии друг от друга. Руководитель работы – д.х.н. Г.Т. Суханов; исп. – к.т.н. К.К. Босов, Е.В. Пивоварова, И.А. Крупнова, к.х.н. А.Г. Суханова, к.х.н. Ю.В. Филиппова (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН).



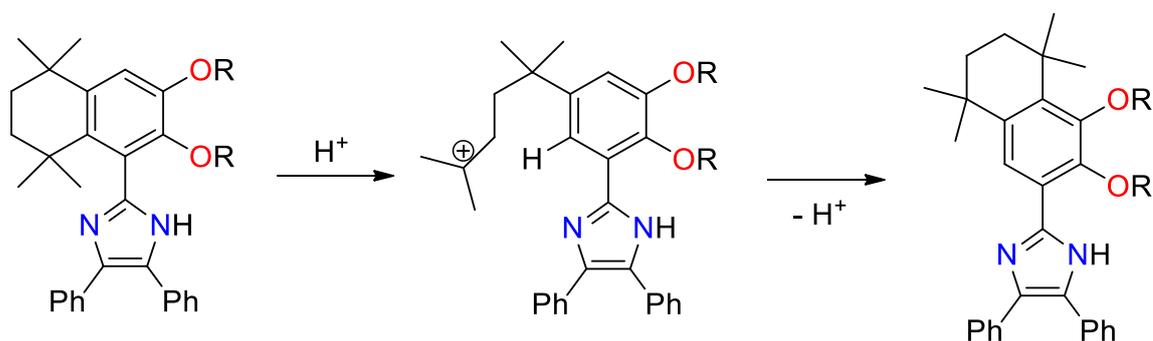
Materials, 16 (2023) 7068

17. Разработано новое семейство (цианоарил)порфиразинов - сенсibilizаторов для фотодинамической терапии, обладающих уникальной зависимостью параметров (интенсивности и времени затухания) флуоресценции от механических и диэлектрических свойств локального окружения. Наблюдение за изменениями параметров флуоресценции фотосенсibilizатора в процессе ФДТ дает возможность в режиме реального времени получать информацию о функциональном статусе клеток опухоли и эффективности терапевтического воздействия. Руководитель работ – Л.Г. Клапшина (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).



Int. J. Mol. Sci., 24 (2023) 5818.

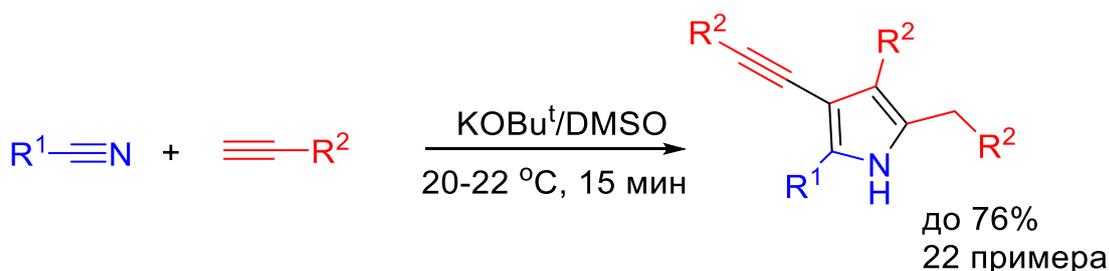
18. На примере имидазолзамещенных пирокатехинов обнаружена перегруппировка аннелированного алкильного фрагмента. Данное превращение демонстрирует устойчивость 1,1,4,4-тетраметилбутандиильного заместителя по сравнению с традиционно используемым в химии пространственно-экранированных пирокатехинов третичным бутилом, а также позволяет получить из известных 4,5-ди-трет-алкилзамещенных пирокатехинов соединения, содержащие трет-алкильные заместители в положениях 3 и 4. Это открывает путь к получению новых редокс-активных лигандов фенольного ряда, биологически-активных соединений, ингибиторов радикальных процессов, в том числе управляемых видимым светом. Руководитель работ – С.А. Чесноков, ответственный исп. – М.В. Арсеньев (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).



Изв. АН. Сер. Хим., 72 (2023) 2102-2118.

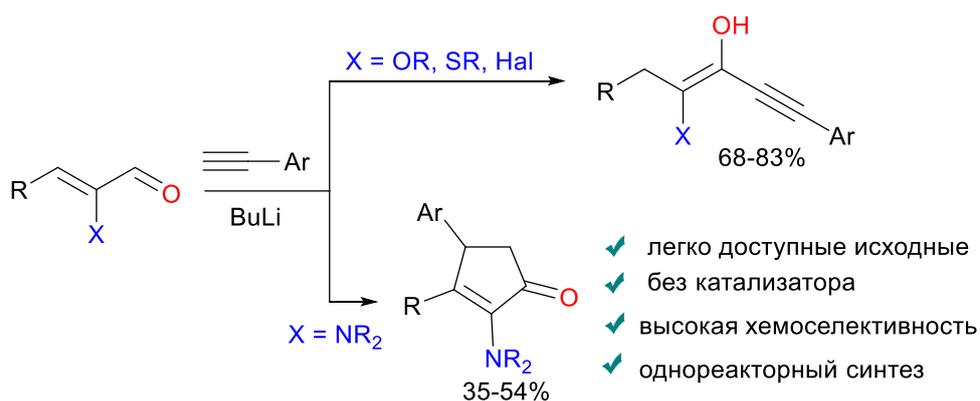
19. Открыта уникальная реакция – одnoreакторная каскадная сборка полиариллированных пирролов (фундаментальных жизненно важных гетероциклов) из ацетиленов и нитрилов в сверхосновной каталитической

системе без участия переходных металлов. Реакция протекает как низкobarьерный (комнатная температура) и необычно быстрый (15 мин) процесс, в результате которого четыре реагирующие молекулы (три молекулы ацетилен и одна молекула нитрила) самоорганизуются в сложные молекулярные структуры, в которых пиррольное кольцо связано с ароматическими или гетероароматическими системами. В результате открыт простой путь к уникальному семейству перспективных прекурсоров высокотехнологичных материалов и лекарственных препаратов – Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. Руководитель – академик РАН Б.А. Трофимов, отв. исп. – д.х.н. Е.Ю. Шмидт, к.х.н. И.В. Татарина, к.х.н. Н.А. Лобанова, к.х.н. И.А. Ушаков (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).



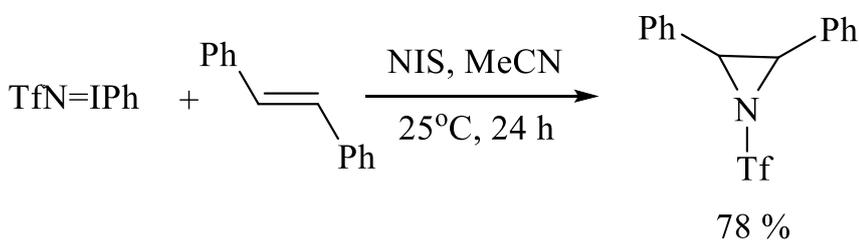
$\text{R}^1 = \text{aryl, hetaryl}; \text{R}^2 = \text{aryl, hetaryl}$ *Org. Biomol. Chem.* 21 (2023) 7209-18.

20. Замещённые циклопентеноны – важные представители карбоциклических соединений, чей структурный фрагмент нередко встречается в молекулах природных и биологически активных веществ. Найдена реакция, которая может оказаться очень полезным инструментом в синтезе этих карбоциклов. Впервые изучено взаимодействие функционально замещённых еналей с терминальными алкинами, что позволило разработать новый подход к сборке 2-циклопентенонов из легкодоступных реагентов. Ключевой стадией этого неожиданного превращения является перегруппировка промежуточных аддуктов, несущих аминогруппу, которая запускает дальнейшую циклизацию по Назарову. Руководитель – д.х.н. А.Ю. Рулев, отв. исп. – Р.Б.А. Шнигирёв, к.х.н. И.А. Ушаков (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).



J. Org. Chem.,
 88 (2023)
 4886-4890.

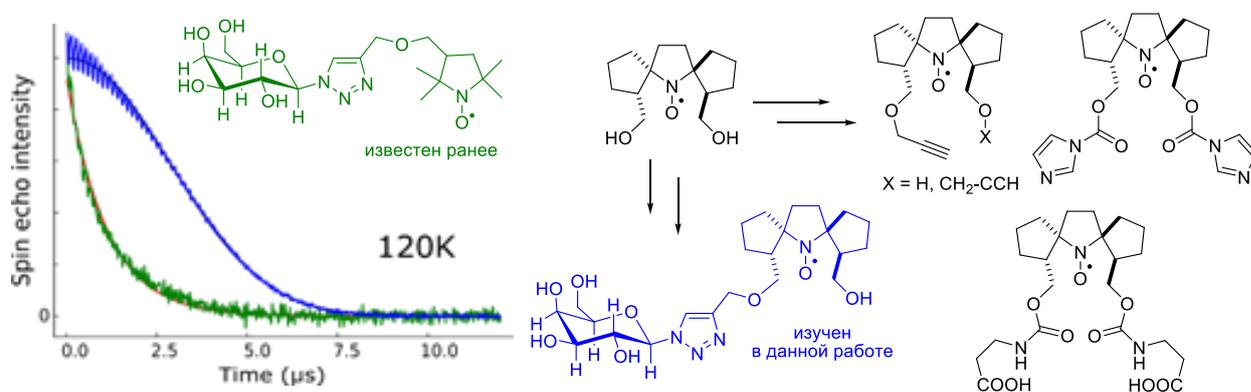
21. Впервые изучены реакции алкенов с фенил-*N*-трифлилимино- λ^3 -йоданом $\text{PhI}=\text{NTf}$. Данное производное, синтезированное на основе аренсульфонамидов является универсальным источником *N*-сульфонилнитренов, однако реакции гетероциклизации с использованием *N*-трифторметилсульфонил замещенных аналогов в литературе описаны не были. На основе данного реагента впервые был синтезирован 2,3-дифенил-1-трифлилазирин с хорошим выходом (см. ниже). Фенил-*N*-трифлилимино- λ^3 -йодан $\text{PhI}=\text{NTf}$ потенциально является хорошим реагентом для высокоселективной аминифункционализации как двойной связи $\text{C}=\text{C}$, так $\text{Sp}^3\text{-CH}$ связей, позволяющим одновременно вводить трифторметилсульфонильную группу и атом азота по соответствующим реакционным центрам. Руководитель – профессор Б.А. Шаинян, отв. исп. – к.х.н. А.С. Ганин, д.х.н. М.Ю. Москалик (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).



Int. J. Mol. Sci.,
 24 (2023) 15947.

22. Разработан подход для синтеза спиновых меток на основе пространственно затруднённых пирролидиновых нитроксильных радикалов, сочетающих высокую устойчивость к восстановлению с высокими временами спиновой релаксации и пригодных для исследований в живых системах методом SDSL-PELDOR. Метод основан на внутримолекулярном

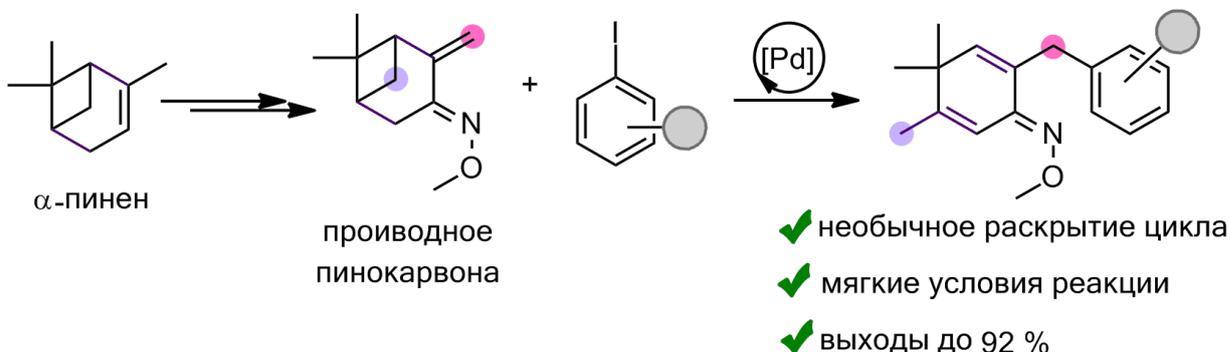
1,3-диполярном циклоприсоединении в циклических пентенилнитронах. Полученные спиновые метки способны присоединяться к биомолекулам через ацилирование или азид-алкиновое циклоприсоединение и сочетающие высокую устойчивость к восстановлению с повышенными временами спиновой релаксации T_1 , T_2 и T_m при температурах 80-150 К. Руководители работ – профессор Е.Г. Багрянская и к.х.н. И.А. Кирилук; исп. - студ. Д.А. Кузнецов, асп. Ю.В. Хорошунова, к.х.н. Д.А. Морозов, Т.В. Рыбалова (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН) совместно с Новосибирским национальным исследовательским государственным университетом и Институтом химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН.



Int. J. Mol. Sci. 24 (2023) 11498.

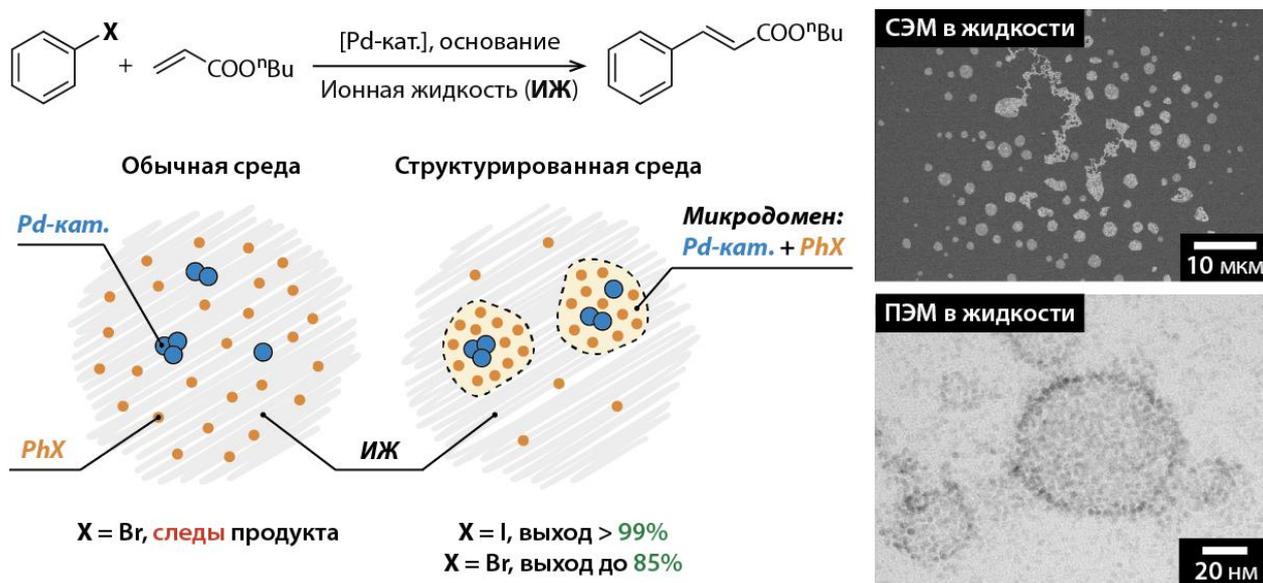
23. Обнаружена и исследована новая необычная перегруппировка пинанового остова, происходящая при палладий-катализируемом кросс-сочетании *O*-метилоксиа пинакарвона с арилгалогенидами по типу реакции Хека. Методами масс-спектрометрии с привлечением квантово-химических расчётов изучен механизм ключевой стадии процесса – перегруппировки пинанового остова и сформулирована непротиворечивая схема каталитического цикла, в которую укладываются все наблюдаемые экспериментальные данные. Разработан метод синтеза ряда необычных арилированных производных 4,4,5-триметилциклогекс-2,5-диен-1-она. Руководитель работ – профессор А.В. Ткачев; исп. - к.х.н. Ю.П. Устименко, к.х.н. А.М. Агафонцев, к.х.н. А.В. Ластовка, к.ф.-м.н. Д.Н. Половяненко (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО

РАН) совместно с Институтом органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (к.х.н. Ю.В. Бурыкина, к.х.н. Е.С. Шутовская), Институтом неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (к.х.н. Т.С. Сухих) и Новосибирским национальным исследовательским государственным университетом.



Adv. Synth. Catal., 365 (2023) 4256.

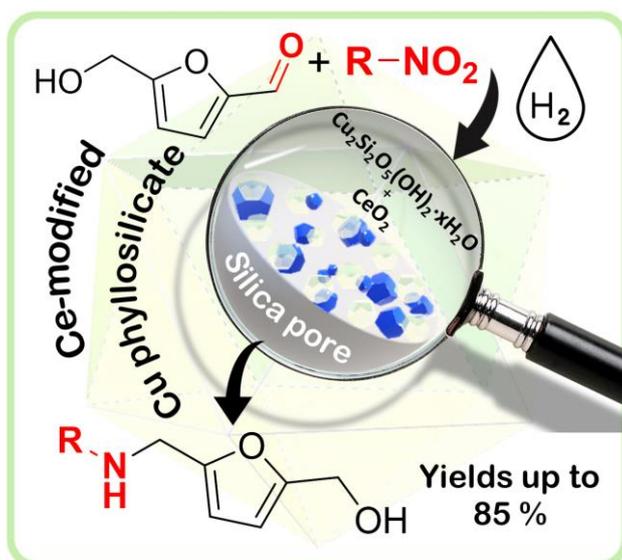
24. Предложен метод повышения активности палладиевых каталитических систем в жидкофазных реакциях образования связей углерод-углерод за счёт создания жидких реакционных сред с определённой морфологией. На примере реакции Мизороки-Хека в среде имидазолиевых ионных жидкостей (ИЖ) с использованием жидкостной электронной микроскопии показано, что проведение реакции в микроструктурированной системе ИЖ/арилгалогенид позволяет активировать даже те субстраты, которые не вступают в целевую реакцию в обычных средах при использовании аналогичных предшественников катализатора и сходных условий проведения процесса.



Small, 19 (2023) 2302999.

Полученные результаты также имеют большую теоретическую значимость, поскольку наглядно демонстрируют, что нано- и микроструктура реакционной среды могут оказывать несравнимо большее влияние на целевой каталитический процесс, чем свойства субстратов на молекулярном уровне. Руководитель работы – академик РАН В.П. Анаников, отв. исп. – к.х.н. А.С. Кашин, к.х.н. Д.М. Архипова, к.х.н. Д.О. Прима (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).

25. Разработаны микро-мезопористые каталитические системы на основе филлосиликата меди, проявляющие высокую активность в реакциях one-pot гидроаминирования замещенных нитробензолов. Полученные катализаторы представляют собой нанесенные наночастицы фазы филлосиликата Cu со структурой $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ внутри пор силикатного носителя. Впервые показано, что филлосиликат меди проявляет каталитическую активность в селективном гидроаминировании 5-гидроксиметилфурфурала производными нитробензола в относительно мягких условиях (150 °С, ТГФ, 1 МПа H_2) при конверсии исходного нитро-соединения – до 100%, а выходом продукта – до 85%. Руководитель работ – профессор Л.М. Кустов, основные исп. – Е.А. Редина, О.А. Кириченко, Г.И. Капустин, И.В. Мишин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



12% Cu/SiO₂-CeO₂

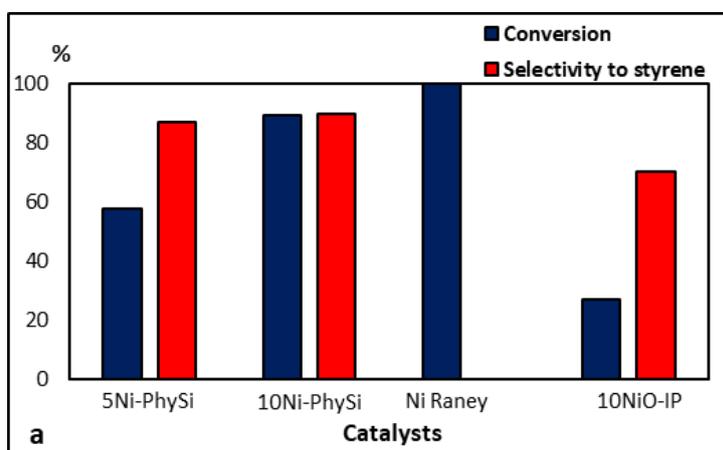
H₂ 10 атм, 150 °С

R= H, Me, HOOC, HO, Cl.

ChemCatChem, 2023,
e202300294

26. Разработан новый метод синтеза катализаторов с использованием СВЧ-излучения для процессов селективного гидрирования различных классов

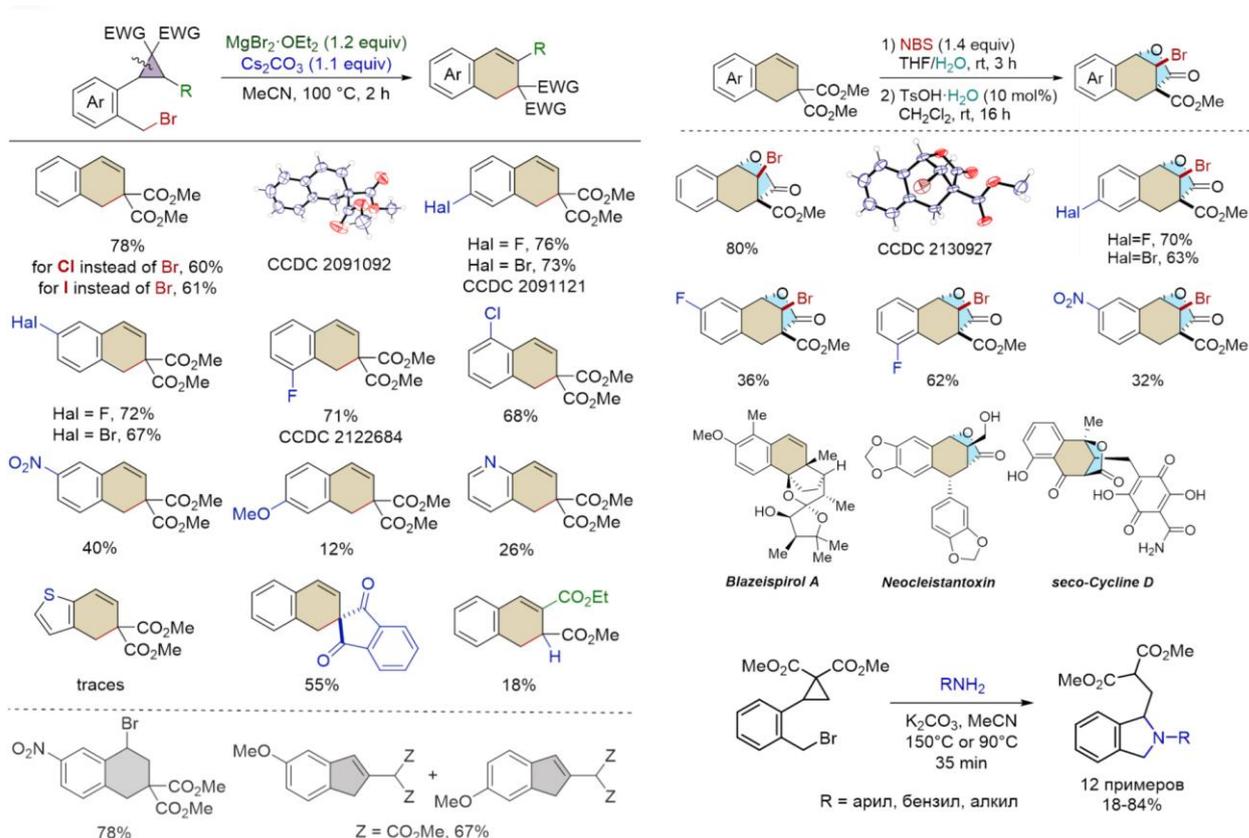
соединений. Применение СВЧ-нагрева для получения нанесенных наночастиц металлов позволило получить высокоэффективные каталитические системы на базе таких доступных металлов, как никель при сокращении времени синтеза в 2-3 раза по сравнению с традиционными методами осаждения, которые требуют времени синтеза более 9 часов. Было показано, что СВЧ синтез способствует образованию высокодисперсных наночастиц нанесенных металлов размером менее 5 нм с узким распределением частиц по размерам. В присутствии никель-содержащих катализаторов со структурой филлосиликата, приготовленных с использованием СВЧ-нагрева, получена селективность образования С=C связи выше 95% при полной конверсии соответствующих ароматических и алифатических алкинов. Руководитель работ – профессор Л.М. Кустов, исп. – А.А. Шестеркина, К.В. ВIKANова, Е.В. Шувалова, А.А. Стрекалова (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Int. J. Mol. Sci., 24 (2023) 8272;
Nanomaterials, 13 (2023) 2247;
Mol. Cat., 547 (2023) 113341.

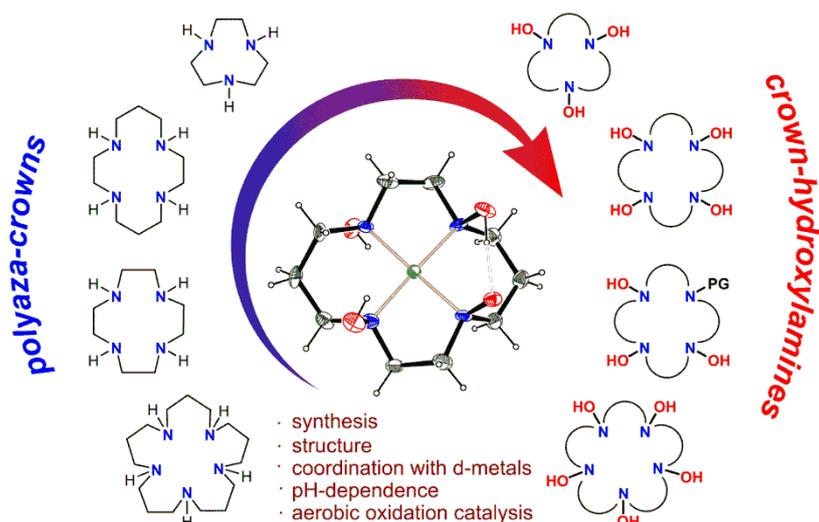
27. Впервые осуществлена реакция рециклизации, в которой все атомы, образывавшие исходный цикл, входят в состав нового цикла, для создания которого требуется образование по крайней мере одной новой связи донорно-акцепторных циклопропанов, в которой в качестве экзоциклической группы принимает участие электрофильный sp^3 -атом углерода. Показано, что при действии бромида магния и основания донорно-акцепторный циклопропан, содержащий в качестве донора гетероароматический заместитель с бромометильной группой в орто-положении, перегруппировывается в 1,2-

дигидронафталин-2,2-дикарбоксилат (или родственные соединения с двумя другими акцепторами). Полученные дигидронафталины превратили в мостиковые трициклические лактоны, представляющие интерес для фармакологии. Руководитель работы — д.х.н. И.В. Трушков (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с МГУ им. М.В. Ломоносова и НИИЦ ДГОИ им. Д. Рогачева.



Org. Lett., 25 (2023) 7963-7967.

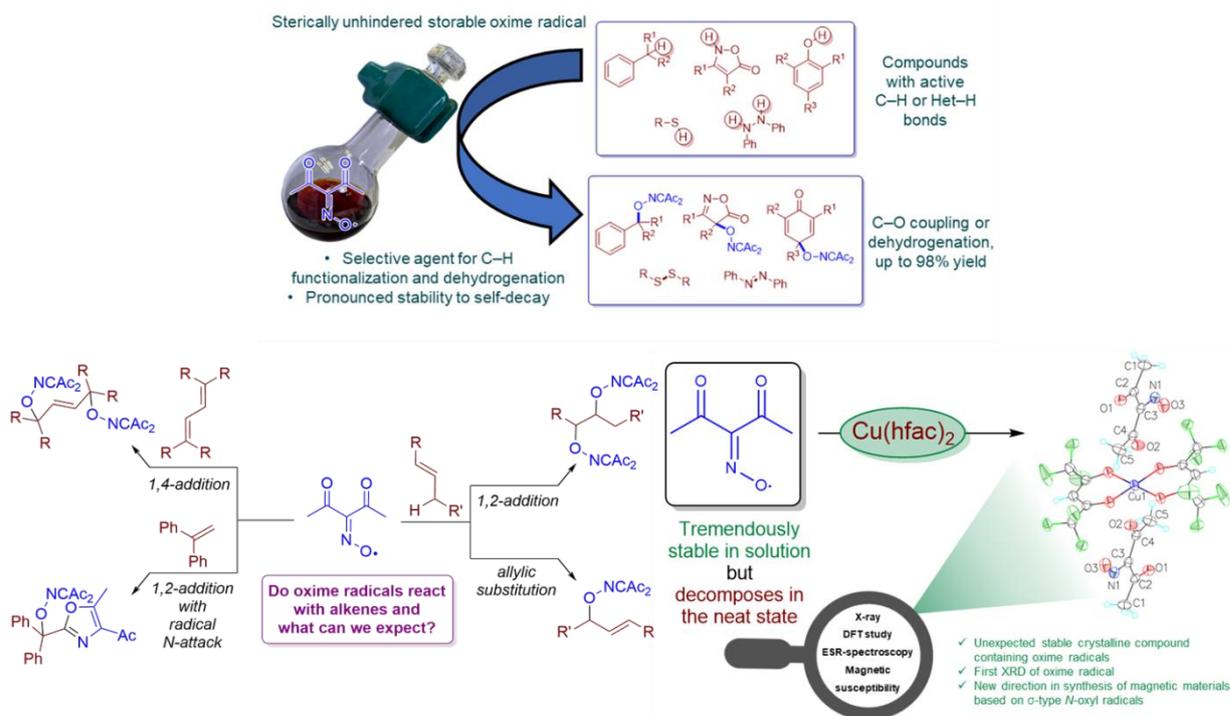
28. Разработан новый класс хелатирующих лигандов - макроциклические N-гидроксиламины (“краун-гидроксиламины”). Эти лиганды проявляют рН-зависимое поведение и образуют устойчивые металлокомплексы, в которых ион переходного металла координирован сразу несколькими (от трех до шести) гидроксиламиновыми группами. Медные комплексы краун-гидроксиламинов проявляют каталитическую активность в реакциях аэробной активации связей N-H и S-H (промышленный процесс MEROX). Руководитель работы — профессор А.Ю. Сухоруков (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Nature Commun.,
14 (2023) 7673

29. Исследованы свойства диацетилиминоксильного радикала в качестве нового радикального агента в органическом синтезе. Долгое время область свободнорадикальных реагентов в органической химии ассоциировалась с аминоксильными радикалами (ТЕМРО и аналогами). Диацетилиминоксил — первый синтетически легкодоступный оксимный радикал, резко отличающийся от аминоксильных радикалов по строению и реакционной способности, обладающий большей устойчивостью к самораспаду по сравнению с другими стерически незатрудненными оксимными радикалами. Показано, что при окислительной функционализации субстратов с расщеплением связей ОН, СН, NH и SH, а также в процессах дегидрирования и присоединения по кратным С=С связям, диацетилиминоксил является высокоселективным реагентом, избирательно отщепляющим атом водорода от активированных субстратов или функциональных групп. Диацетилиминоксил также является эффективным перехватчиком стабилизированных и стерически затрудненных С-центрированных радикалов, которые не взаимодействуют с типичными перехватчиками радикалов, такими как ТЕМРО. Впервые определено пространственное строение диацетилиминоксильного радикала в его комплексе с гексафторацетилацетонатом меди (II). Полученный комплекс является первым примером участия оксимных радикалов в синтезе стабильных

магнитных материалов. Руководитель работы — член-корр. РАН А.О. Терентьев; исп. - к.х.н. И.Б. Крылов, асп. А.С. Будников (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН совместно с РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИНЭОС РАН, ИОНХ РАН, ИХКГ СО РАН, Университетом Чжэнчжоу (Китай))

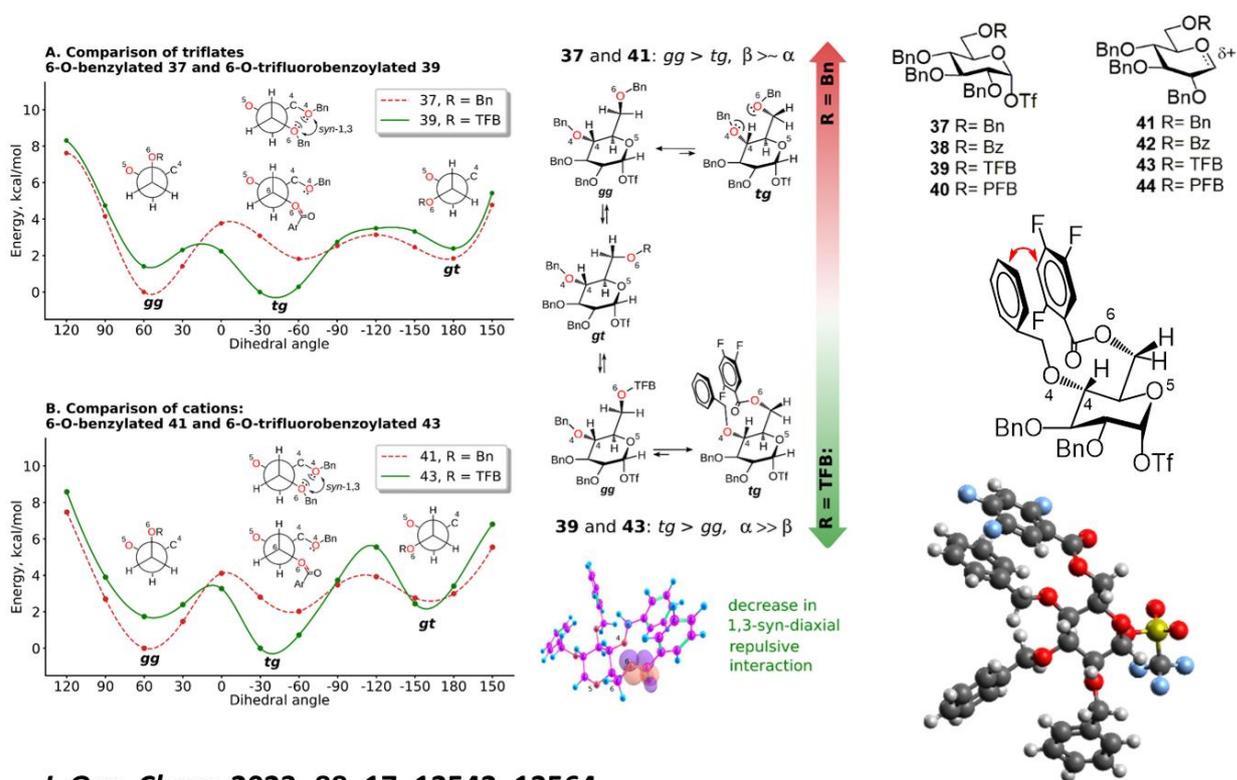


Org. Chem. Front., 10 (2023) 388-398; *Inorg. Chem.*, 62 (2023) 10965–10972

Org. Biomol. Chem., 21 (2023) 7758-7766

30. Методами квантовой механики проведено изучение серии предполагаемых интермедиатов, образующихся в реакции глюкозилирования с участием глюкозил-трифлатов и соответствующих им оксокарбениевых ионов (см. рис.). В качестве модельных соединений использованы сполна бензилированные моносахариды, различающиеся заместителями при О-6. Методом функционала плотности проведено сканирование торсионного угла, описывающего вращение вокруг связи С5-С6 в исследованных структурах. Найдено, что при замене заместителя при О-6 с бензильного на бензоильный происходит заметное изменение конформационного поведения данной связи: вместо *гош-гош* конформера, характерного для обычных производных глюкозы, становится заметен вклад *транс-гош* конформера, а в случае

электроотрицательных фторсодержащих бензоильных заместителей данный конформер становится преобладающим. Обнаруженный эффект был объяснён исходя из предположения, что наличие при О-6 бензоильного заместителя, особенно электроотрицательного, приводит к ослаблению 1,3-*син*-диаксиального расталкивания неподеленных пар на атомах кислорода О-6 и О-4. Данный вывод был подтвержден результатами квантово-химических расчетов методом NBO. Дополнительным вероятным объяснением наблюдаемого конформационного эффекта, вызываемого заместителем при О-6, может являться и π - π взаимодействие фенильных колец в *транс*-*гош* конформерах (показано красной стрелкой), возможность которого подтверждено расчетами. Полученные результаты могут быть объяснением наблюдаемого экспериментально изменения α/β -селективности в реакциях глюкозилирования.



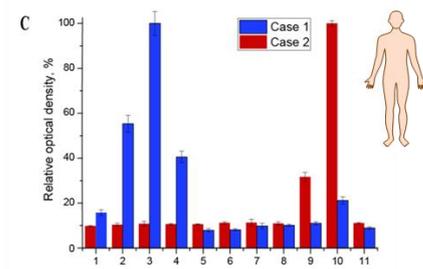
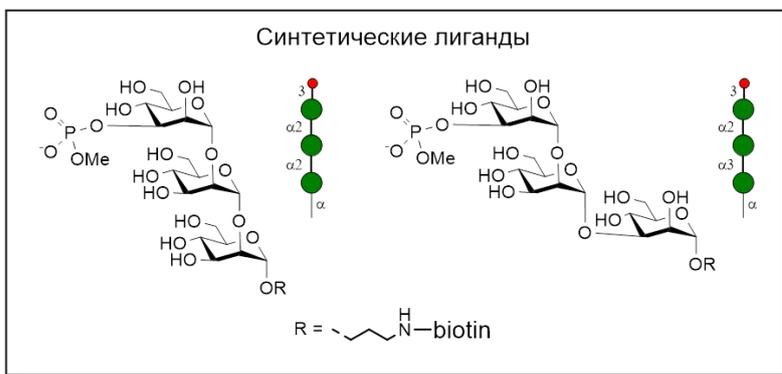
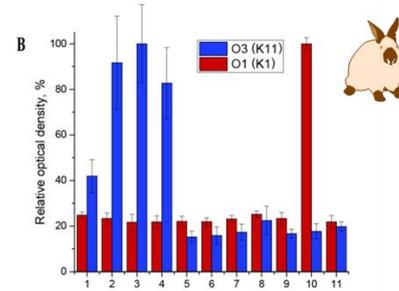
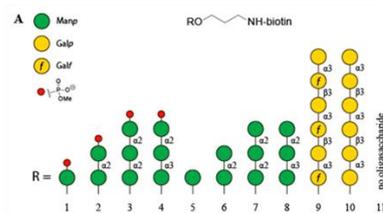
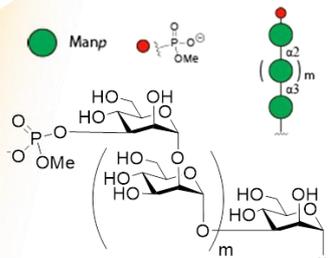
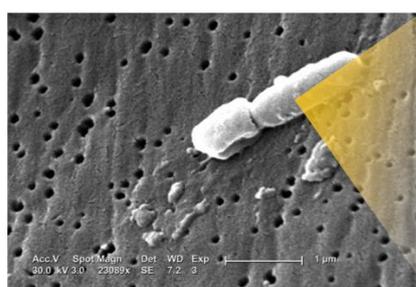
J. Org. Chem. 2023, 88, 17, 12542–12564

Найденные закономерности влияния заместителя при О-6 были успешно использованы нами для стереоспецифичного синтеза серии α -(1 \rightarrow 3)-связанных олигоглюкозидов, структурно родственных фрагментам α -(1 \rightarrow 3)-D-глюкана патогенного грибка *Aspergillus fumigatus*. Руководитель работы –

чл.-корр. РАН Н.Э. Нифантьев, отв. исп. – к.х.н. А.Г. Гербст и к.х.н. Б.С. Комарова (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).

31. Впервые проведен стереонаправленный синтез биотинилированных олигосахаридов, отвечающих терминальным фрагментам О-цепи липополисахарида (ЛПС) патогенной бактерии *Klebsiella pneumoniae* серотипа O3. С использованием специально разработанного метода для анализа антигенных свойств олигосахаридов, установлены иммунодетерминантные фрагменты природного полисахарида, что создало основу для последующей разработки вакцинных препаратов против госпитальных инфекций, вызываемых антибиотикорезистентными штамми *K. pneumoniae*, – опаснейшего заболевания характеризующегося тяжелым течением и высокой летальностью. Руководители работы – чл.-корр. РАН Н.Э. Нифантьев и д.х.н. В.Б. Крылов, отв. исп. – д.м.н. Е.А. Курбатова, асп. Е.М. Денисова (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) в сотрудничестве с НИИ вакцин и сывороток им. И.И. Мечникова (Москва), ФГБУ "НМИЦ онкологии" Минздрава России (Ростов-на-Дону), ФГБУ ДНКЦИБ ФМБА (С.-Петербург).

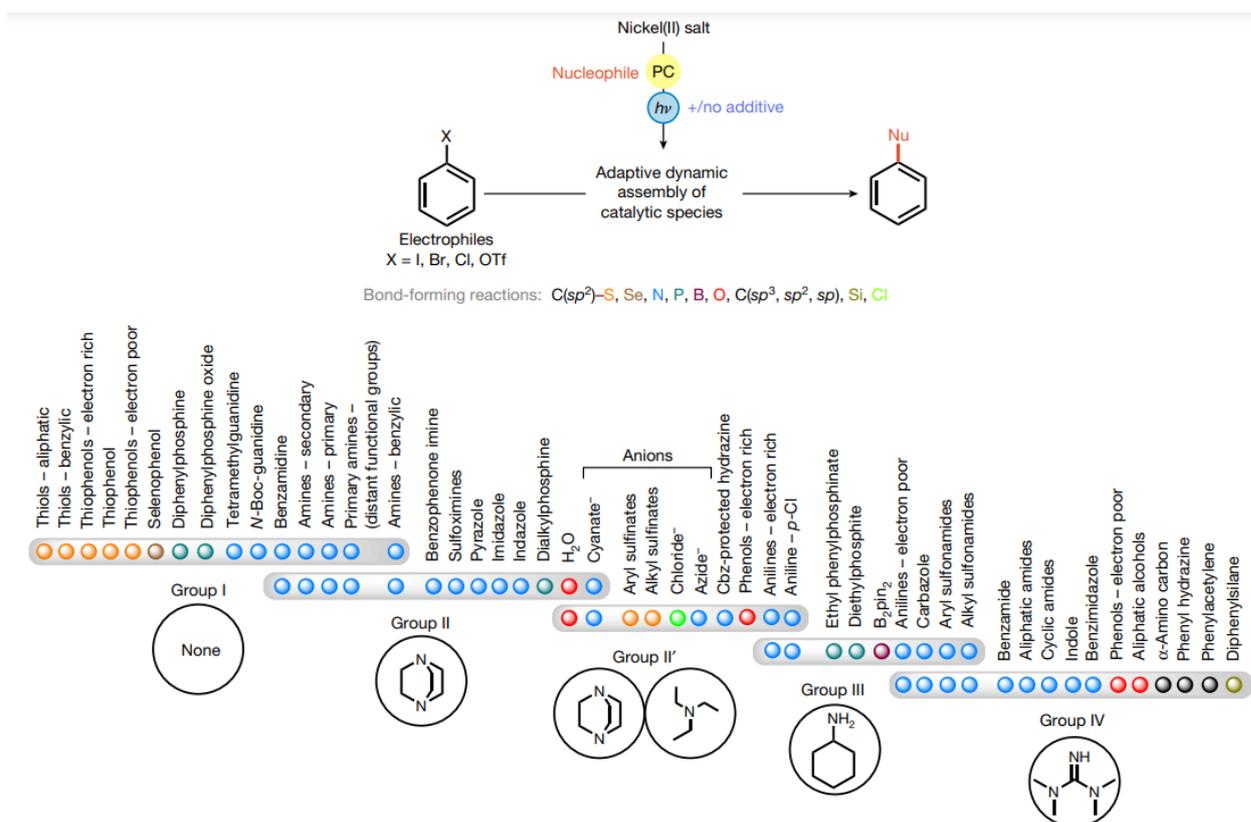
Klebsiella pneumoniae O3



Org. Biomol. Chem., 21(41), 2023, 8306-8319

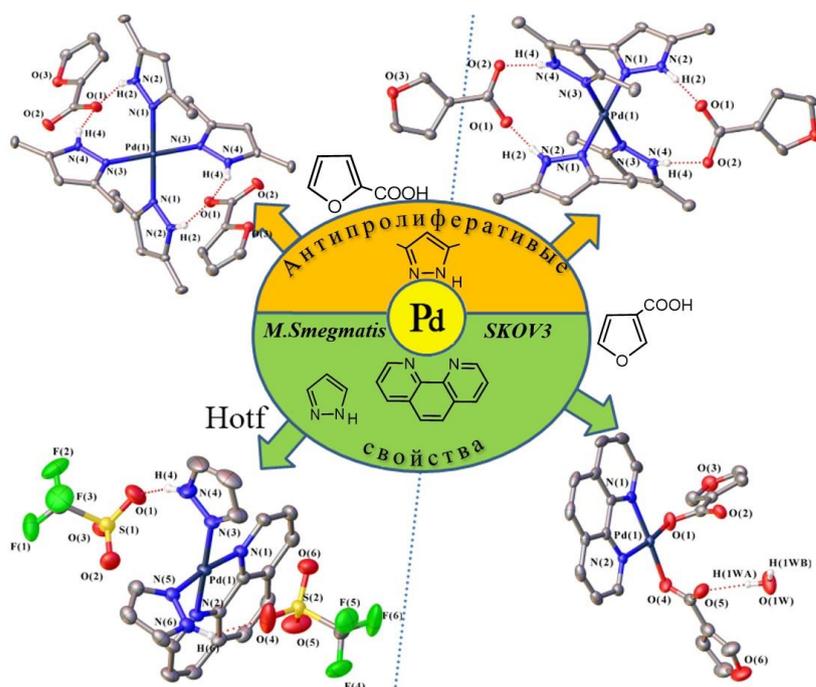
Достижения в области химии элементоорганических соединений

1. Разработана дуальная каталитическая система, состоящая из простой соли никеля (II), основания и цианаренового катализатора 4CzIPN для реакции кросс-сочетания арилгалогенидов и различных нуклеофилов и создания связи C-N, C-S, C-Se, C-P, C-P, C-B, C-O, C-C, C-Cl (Рисунок 1). В зависимости от реакционной способности используемого нуклеофила было подобрано оптимальное основание, которое позволяет активировать систему. С помощью масс-спектрометрии высокого разрешения были зарегистрированы ключевые комплексы и предположен механизм реакции. В рамках предложенной методологии было выделено и охарактеризовано 282 соединения, содержащих заместители различной природы. Совместный проект с Университетом Регенсбурга (Германия). Руководитель работы российской группы – академик РАН В.П. Анаников, отв. исп. – к.х.н Н.С. Шлапаков и к.х.н Ю.В. Бурыкина (Институт органической химии РАН им. Н.Д. Зелинского) совместно с университетом Регенсбурга (Германия).



Nature, 619 (2023) 87–93.

2. Синтезированы новые моноядерные комплексы палладия $[[Pd(Hdmpz)_4](2-fur)_2$ (**1**), $[Pd(Hdmpz)_4](3-fur)_2$ (**2**), $[Pd(3-fur)_2(phen)]H_2O$ (**3**) и $[Pd(Hpz)_2(phen)](CF_3SO_3)_2$ (**4**) (2-Hfur – 2-фуранкарбоновая кислота, 3-Hfur – 3-фуранкарбоновая кислота, phen – 1,10-фенантролин, Hpz – пиразол), структура которых определена методом РСА. В комплексах **1**, **2** и **4** катион Pd^{2+} находится в плоско-квадратном окружении N-донорных лигандов, связанных водородными связями с внешнесферными анионами. Изучение антипролиферативных свойств соединений показало, что комплекс **4** проявляет высокую активность в отношении клеток аденокарциномы яичников SKOV3 ($IC_{50}=15 \mu M/L$) с шестикратно более слабым действием на здоровые фибробласты ($IC_{50}=90 \mu M/L$), что делает его кандидатом для изучения в качестве противоопухолевого средства.

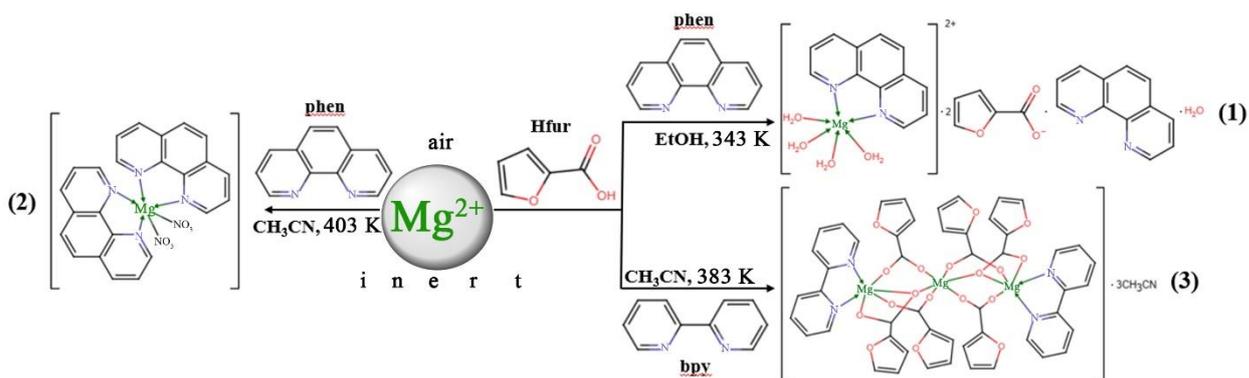


Inorganica Chimica Acta,
(2023) 121649

Изучены антимикобактериальные свойства в отношении непатогенного микобактериального штамма *Mycobacterium smegmatis*, который является модельным для *M. tuberculosis*, и было установлено, что введение в комплексы фенантролина значительно усиливает биоактивность (МИК для **3** и **4** 50 нмоль/диск). Веществами сравнения выступали препараты первого ряда лечения туберкулеза – изониазид (730 нмоль/диск) и рифампицин (5 нмоль/диск). Устойчивость соединений при растворении и хранении в 5%

растворе глюкозы и физиологическом (0.9% NaCl) подтверждена электронными спектрами поглощения. Руководители работы – академик РАН И.Л. Еременко, д.х.н. И.А. Луценко, исп. – к.х.н. М. А. Уварова, д.х.н. Ф.М. Долгушин, Д.Е. Баравиков (ИОНХ РАН), к.б.н. О.Б. Беккер (ИОГен РАН)].

3. Взаимодействием Mg^{2+} с 2-фуранкарбоновой кислотой (HFur) и олигопиридинами в зависимости от условий синтеза получены новые разнолигандные комплексы $[Mg(H_2O)_4(phen)] \cdot 2HFur \cdot phen \cdot H_2O$ (1), $[Mg(NO_3)_2(phen)_2]$ (2) и $[Mg_3(Fur)_6(bpy)_2] \cdot 3CH_3CN$ (3), структура которых определена по данным РСА. В комплексе 1, полученном в нормальных условиях, комплексообразователь координирует четыре молекулы воды и один фенантролиновый фрагмент, тогда как в 2 и 3, синтезированных в инертной атмосфере, лигандное окружение формируется нейтральными молекулами олигопиридина и анионами кислот. Дополнительная стабилизация супрамолекулярного уровня осуществляется с помощью водородных связей (1) и π -стэкинг взаимодействий (1–3). Термическое поведение соединений 1 и 2 было изучено методом синхронного термического анализа (СТА), которое показало, что 1 стабилен до 92 °С, тогда как 2 отличается чрезвычайной термостабильностью (до 397 °С).

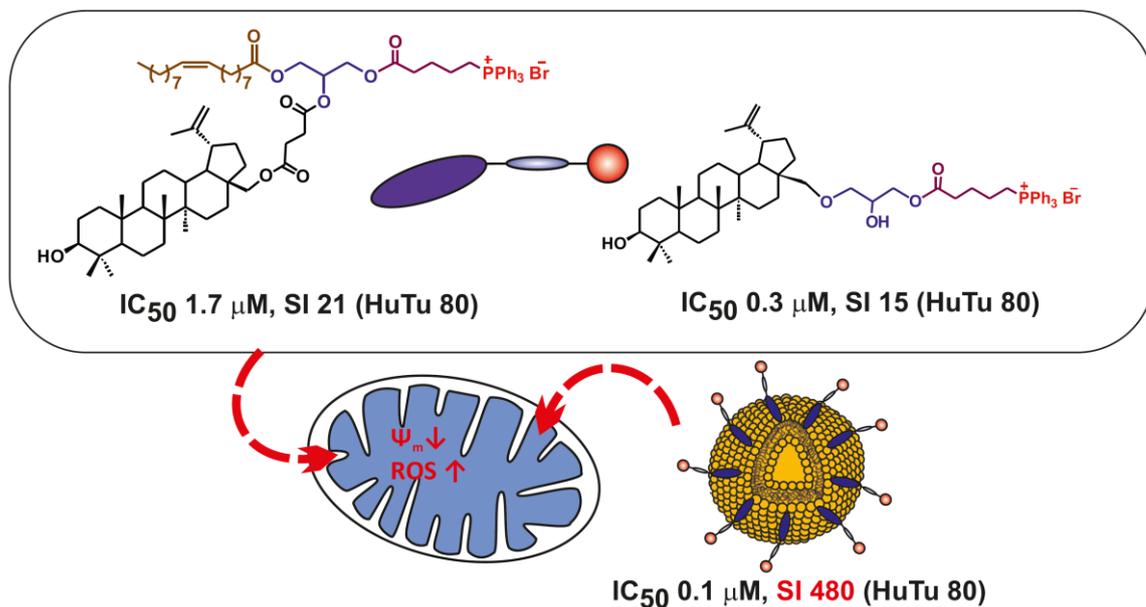


Crystals, 13 (2023) 1306

Биологическую активность комплексов 1–3 изучали *in vitro* в отношении непатогенного микобактериального штамма *Mycolicibacterium smegmatis* и вирулентного *M. tuberculosis H37Rv* (палочка Коха). Во всех случаях полученные значения МИК сравнимы с активностью препаратов первого

ряда лечения туберкулеза – рифампицином и изониазидом. Руководители работы – академик РАН И.Л. Еременко, д.х.н. И.А. Луценко, исп. – к.х.н. Д.С. Ямбулатов, к.х.н. М.Е. Никифорова, Д.Е. Баравиков (ИОНХ РАН), д.х.н. Ю.В. Нелюбина (ИНЭОС РАН), к.б.н. О.Б. Беккер (ИОГен РАН)], к.б.н. К.Б. Майоров (ЦНИИТ)].

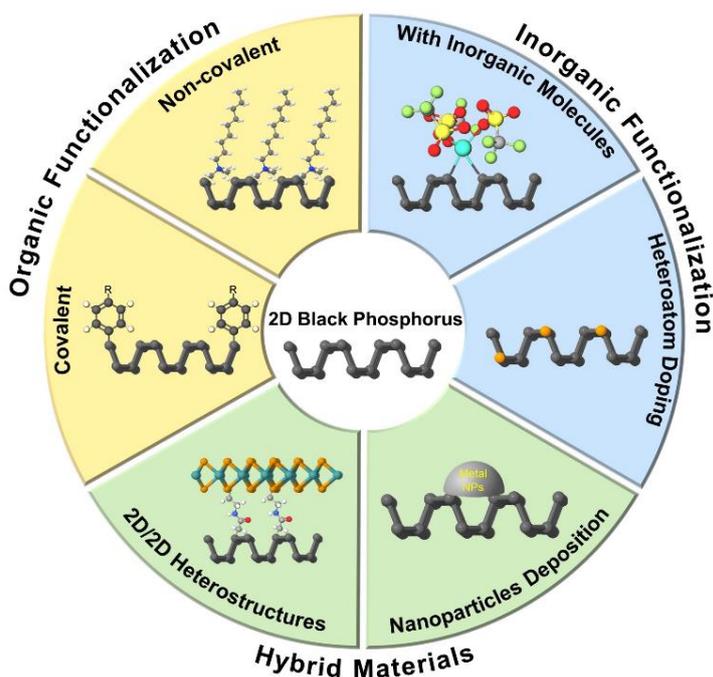
4. Впервые получены митохондриотропные фосфониевые соли, содержащие терпеноидный и глицериновый фрагменты, обладающие высокой активностью в отношении раковых клеток аденокарциномы двенадцатиперстной кишки (HuTu 80, IC₅₀ 1.7 мкМ) и аденокарциномы предстательной железы (DU-145, IC₅₀ 2.2 мкМ), а также высокой селективностью (SI для HuTu 80 составляет 480). Руководитель работы – член-корреспондент РАН В.Ф. Миронов, отв. исп. – к.х.н. О.В.Цепаева, к.х.н. А.В.Немтарев, к.х.н. Т.Н. Паширова, А.П. Любина, С.К. Амерханова, к.б.н. А.Д.Волошина (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН).



RSC Med. Chem., 14 (2023) 454-469.

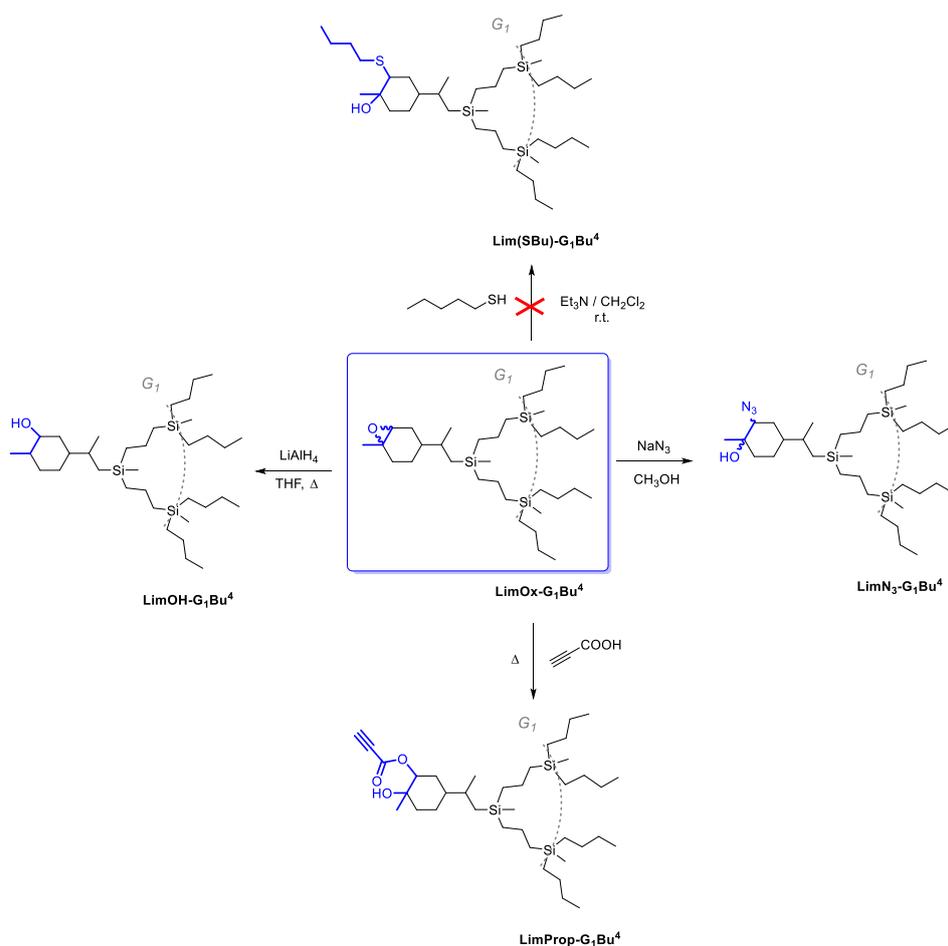
5. Впервые осуществлено электрохимическое метилирование малослойного черного фосфора и его функционализация карбеновыми интермедиатами. Показано, что производные малослойного чёрного

фосфора, функционализированные дихлоркарбенами, являются активными гетерогенными катализаторами процесса электрокаталитического разложения воды до молекулярного водорода. Руководитель работы – профессор РАН Д.Г. Яхваров, отв. исп. – Айдар М. Кучкаев, Айрат М. Кучкаев, к.х.н. А.В. Сухов, к.х.н. И.Р. Низамеев, к.х.н. А.Б. Добрынин, к.х.н. В.М. Бабаев, д.х.н. А.Т. Губайдуллин, д.х.н. О.Г. Синяшин (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН).



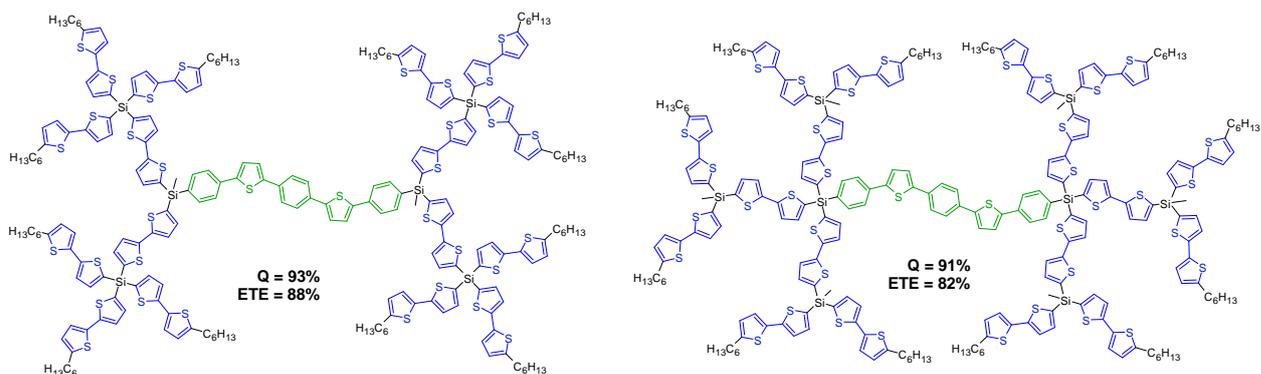
Nanomaterials, 13 (2023), 826–839; *Int. J. Mol. Sci.*, 24 (2023), 3095.

6. Предложен новый подход получения функциональных карбосилановых дендронов отталкиваясь от природного соединения – лимонена. Показано, что, используя разную реакционную способность лимонена, его можно использовать в качестве центра ветвления дендрона, и затем функционализировать его двойную связь разными методами. Проведен синтез библиотеки функционализированных дендронов на основе лимонена, которые можно использовать для доставки лекарственных средств, в катализе и для получения более сложных структур. Руководитель работы – академик РАН А. М. Музафаров; основные исп. – к.х.н. Ф.В. Дроздов и к.х.н. С.А. Миленин (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН).



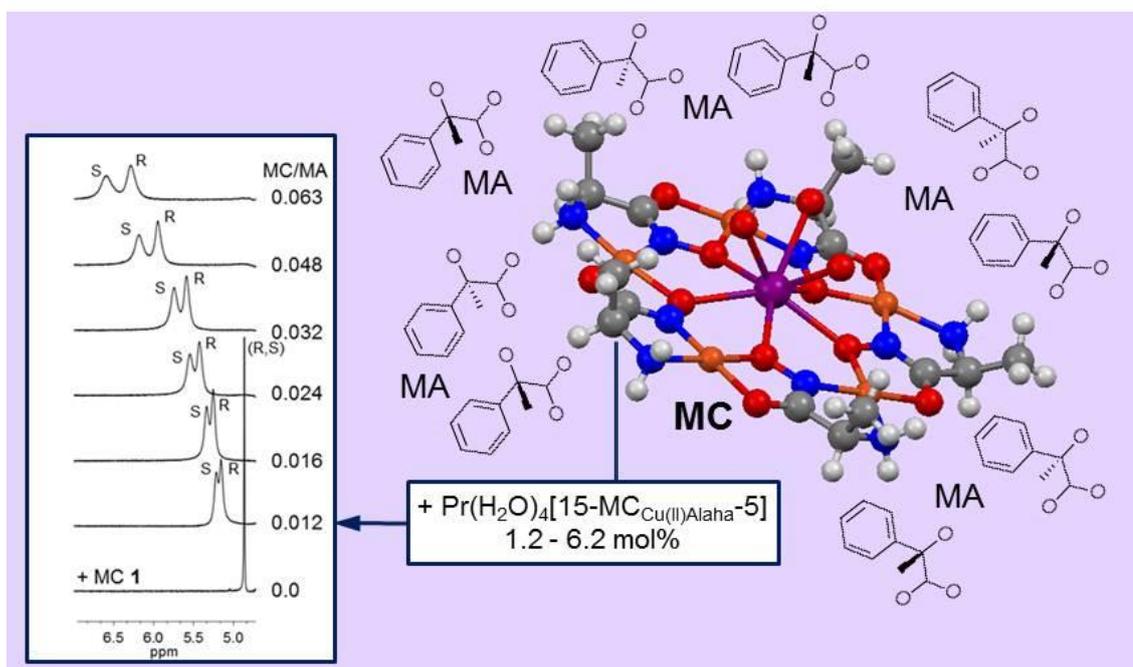
Appl. Sci., 13
(2023) 2121

7. Разработана схема синтеза люминесцентных кремнийорганических дендримеров с плотной молекулярной оболочкой, содержащие до 18 битиофенсилановых (2TSi) донорных фрагментов и один центральный 1,4-бис(5-фенилтиенил-2-ил)бензолный (РТРПР) акцепторный фрагмент. Благодаря уникальной химии хлорсиланов с гидридной группой удалось достичь высокого выхода основного прекурсора и исключить очистку промежуточных продуктов. Полученные дендримеры обладают высоким молярным коэффициентом экстинкции в видимой и ближней УФ-области (до $3,83 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), большим квантовым выходом люминесценции (83-93%) и коротким временем высвечивания (0,9 нс). Эффективность переноса энергии электронного возбуждения от периферийных 2TSi фрагментов (доноры) к центральному РТРПР фрагменту (акцептор) составляет 82-88%. Руководитель темы – чл.-корр. РАН С.А. Пономаренко, основные исп. – д.х.н. О.В. Борщев, к.х.н. М.С. Скоротецкий, к.ф.-м.н. Н.М. Сурин (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН).



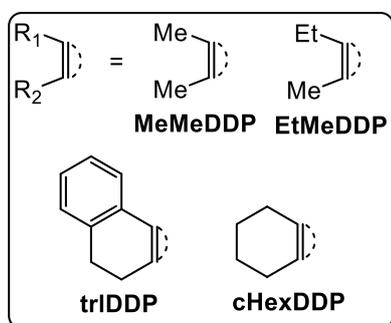
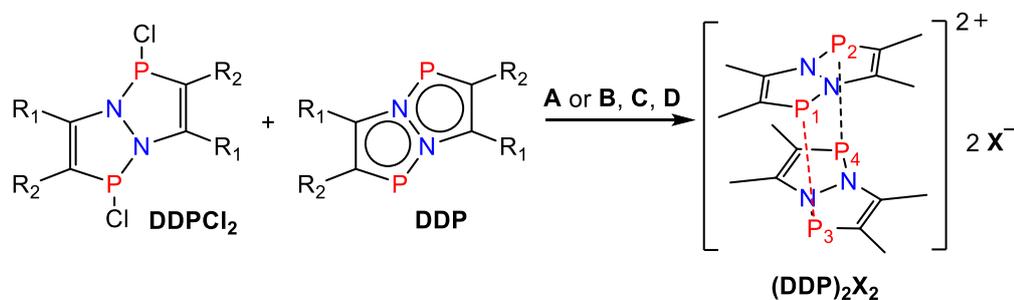
Polym. Sci. Ser. C, 65 (2023) 220–229.

8. Разработан новый класс хиральных агентов для ЯМР-распознавания энантиомеров манделат-анионов, используемых в качестве модели биологически значимых (R,S)-реагентов в водных средах. Показано влияние связывания кислотного остатка миндальной кислоты с катионом лантаноида в парамагнитных гетероядерных Cu(II)-Ln(III) металломакроциклических комплексов ранних лантаноидов на сдвиги ЯМР сигнала протона при хиральном атоме углерода манделат-аниона. Обнаружено, что наиболее высокая селективность достигается при взаимодействии (R,S)-энантиомеров манделат-аниона с катионом Pr^{3+} . Руководитель работы – С.Ю. Кетков, ответственный исп. – М.А. Каткова (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).



Inorg. Chem., 62 (2023) 3827–3835.

9. В результате систематических исследований охарактеризован новый класс соединений – двухпалубные 3а,6а-диаза-1,4-дифосфепенталены дикатионного типа $(DDP)_2X_2$ (X = галоген или комплексный ион). В кристаллическом состоянии для соединений наблюдается нековалентное взаимодействие палуб, а межпалубное расстояние превышает сумму ковалентных радиусов P-P. Энергия межпалубных взаимодействий оценивается в 10-15 ккал/моль. Для объяснения существования комплексов в такой геометрии впервые введен термин «межпалубная ароматичность» на основании энергетического, структурного и магнитного критериев. Руководитель работы – А.Н. Корнев (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).



A = $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$; **X** = $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ (OTf^-)

B = ECl_n ($E = \text{B, Ge, Zn}$); **X** = ECl_{n+1}^-

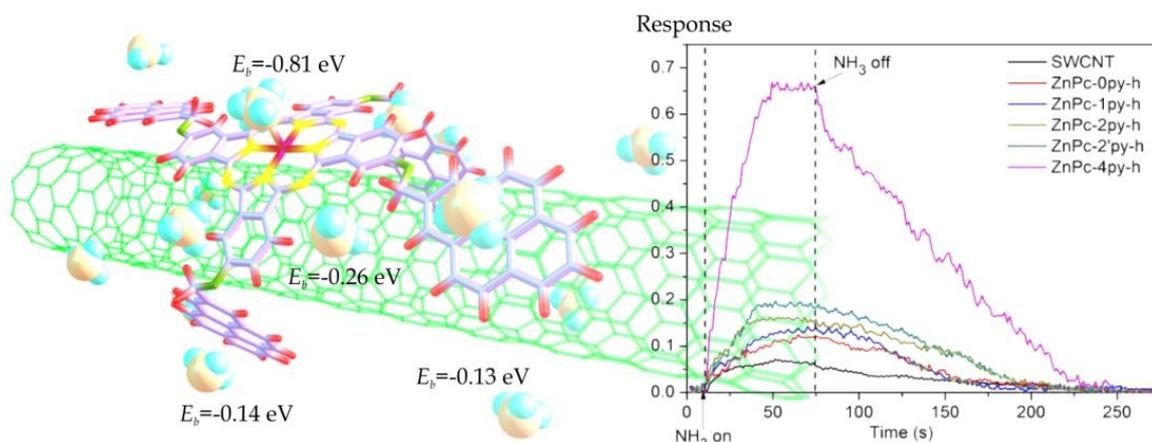
C = MeI ; **X** = I^-

D = no reagent; **X** = Cl^-

Eur. J. Inorg. Chem., 26 (2023) e202300252.

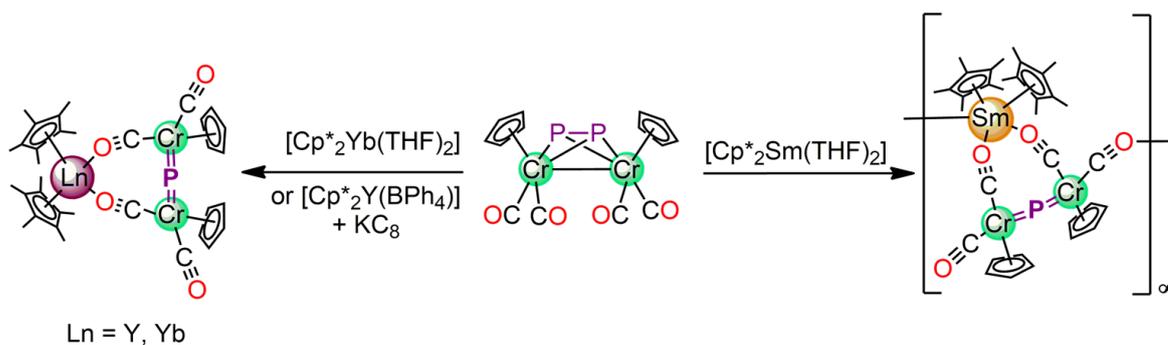
10. Изучено влияние количества пиреновых заместителей (от 1 до 4) в молекулах фталоцианина цинка(II) на сенсорные свойства их гибридных материалов с углеродными нанотрубками. Показано, что адсорбционно-резистивный сенсорный отклик растет с увеличением количества пиреновых заместителей. Для объяснения зависимости отклика от количества пиреновых заместителей проведены квантово-химические расчеты. Изученные пленки обладают высокой чувствительностью и селективностью, низким пределом обнаружения (0,4 ppm), малым временем релаксации (155 с

при 50 ppm NH₃) и могут успешно применяться для создания активных слоев сенсорных устройств для определения аммиака. Руководитель работы – профессор РАН Т.В. Басова, ответственный исп. – к.х.н. В.Н. Иванова (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН); совместно с Техническим университетом Гебзе (Турция, проф. М. Дурмуш).



Sens. Actuators B: Chem., 375 (2023) 132843.

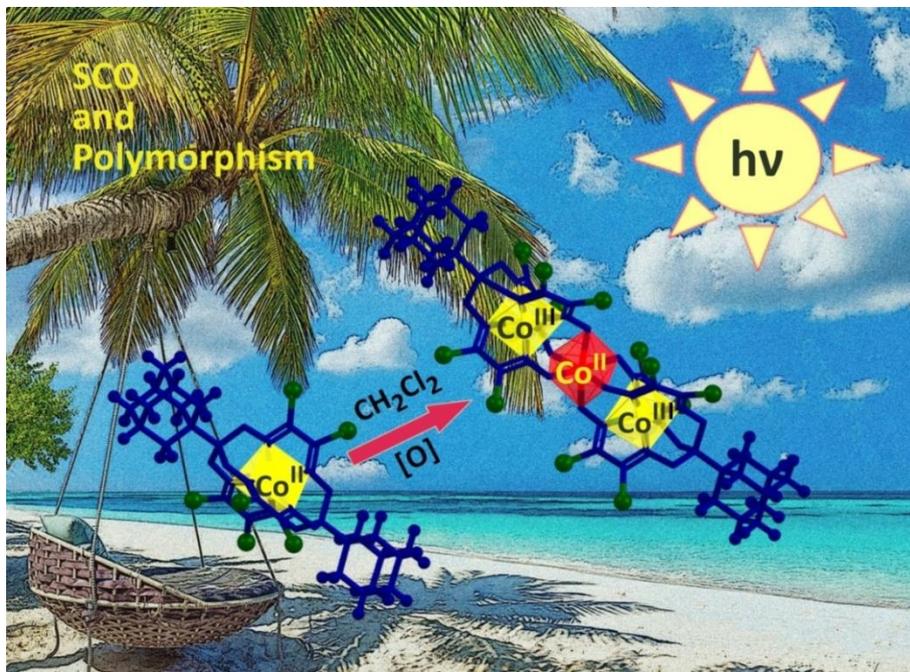
11. В реакции восстановления полифосфидного карбонильного комплекса хрома соединениями двухвалентных самария или иттербия получены первые примеры гетерометаллических фосфидных комплексов Cr/Ln (Ln = Sm, Yb). Комплекс иттрия с аналогичным ядром Cr/Yb получен в трехкомпонентной реакции, где в качестве восстановителя выступает интеркалированный калием графит. В комплексах обнаружен нетипичный для химии фосфидных соединений хрома фрагмент с двумя кумулированными двойными связями Cr=P=Cr. Наличие этого фрагмента приводит к аномальному сдвигу в спектрах ЯМР ³¹P сигналов от фосфора в слабое поле, что подтверждено квантово-химическими расчётами. Гетерометаллические пниктидные комплексы переходных металлов и лантаноидов являются перспективными объектами для создания катализаторов и магнитных материалов; разработанный восстановительный подход позволит получать такие комплексы практически для всего ряда лантаноидов. Руководитель работы – д.х.н. С.Н. Конченко; ответственный исп. – к.х.н. М.Ю. Афонин (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН).



Inorg. Chem., 62 (2023) 10110-10119

12. Исследован синтез, полиморфизм кристаллов и температурный спиновый переход адамантилборатного гексахлороклатрохелата кобальта(II) с его превращением в уникальный $\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ -трёхъядерный додекахлорсодержащий бис-макробициклический комплекс. Так, быстрая кристаллизация исходного макробициклического комплекса кобальта(II), полученного темплатной конденсацией дихлорглиоксима как хелатирующего α -диоксиматного лигандного синтона и диэтилового эфира адамантилбороновой кислоты как сшивающего агента – кислоты Льюиса на матрице – ионе кобальта(II), из бензола и хлористого метилена привела к его триклинному и гексагональному полиморфам, соответственно. Длительная кристаллизация этого моноклатрохелата из хлористого метилена на воздухе в присутствии солнечного света неожиданно привела к образованию $\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ -трехъядерного додекахлоро-бис-клатрохелатного комплекса, молекула которого включает два макробициклических остова с инкапсулированными низкоспиновыми ионами кобальта(III), которые «сшиты» μ_3 -мостиковым ионом Co^{2+} как бифункциональной кислотой Льюиса. Предложенный путь его образования основан на фотоиницированном радикальном окислении хлористого метилена кислородом воздуха с образованием высокорекреакционноспособных частиц, вызывающих такую необычную трансформацию его моноклатрохелатного предшественника. Последний претерпевает температурный спиновый переход $1/2 \rightarrow 3/2$ как в растворах, так и в твердом состоянии, на основные параметры которого оказывают влияние как природа использованного

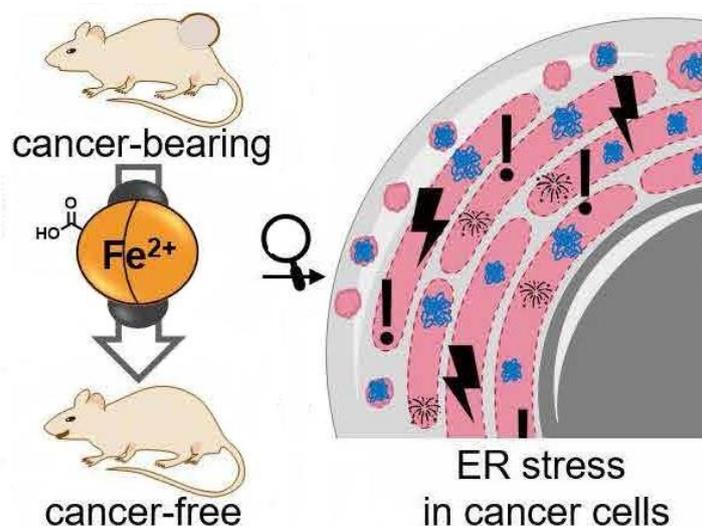
растворителя, так и полиморфизм его кристаллов. Руководитель работы – профессор Я.З. Волошин, отв. исп. – д.х.н. А.С. Белов, к.х.н. А.В. Вологжанина (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова).



Dalton Trans., 52
(2023) 347–359

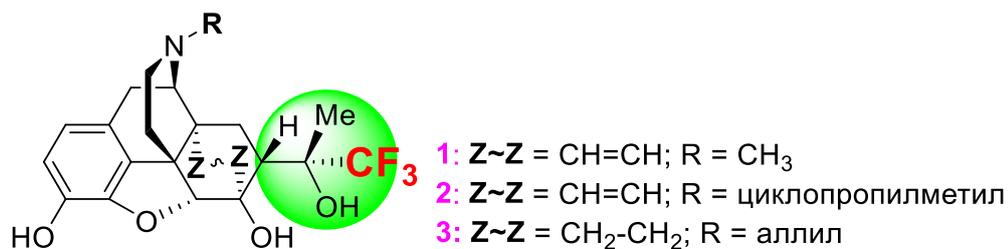
13. Синтезирован новый тип клатрохелата железа(II), эффективно поглощающийся опухолевыми клетками по опосредованному клатрином и кавеолином механизма и проявляющий *in vitro* противоопухолевую активность от высокой до умеренной по отношению к ряду линий опухолевых клеток крови (HL-60, VL-2, Jurkat), яичников (A2780) и легких (SK-MES1, LLC1). Такая активность сохраняется *in vivo*, что экспериментально подтверждено для двух моделей лимфомы Немета–Келлнера и для модели рака легкого LLC1 (IC_{50} находятся в диапазоне от 0.6 до 21 мкМ). Клатрохелат проявил также антиметастатическую активность в отношении модели рака легких LLC1. В то же время, этот макробициклический комплекс не влиял на уровень АФК в репрезентативных нераковых клетках, включая клетки крови (лейкоциты, эритроциты, тромбоциты, нейтрофилы, моноциты, лимфоциты) и костного мозга, что свидетельствует о его специфичности по отношению к опухолевым клеткам (в том числе, *in vivo*), а также о возможном

терапевтическом потенциале. Руководитель работы – профессор Я.З. Волошин (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова и Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова).



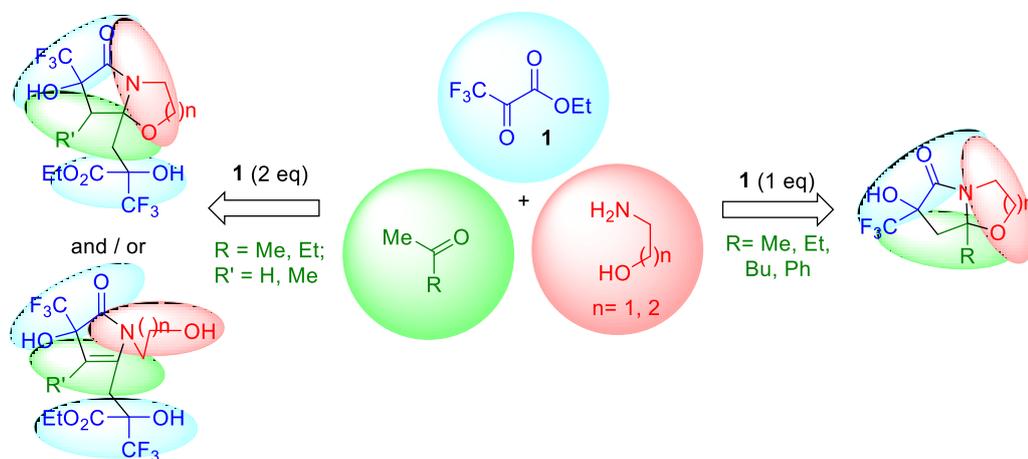
J. Am. Chem. Soc., 145 (2023),
22252 – 22264

14. Опиоидная система человека опосредует целый ряд важнейших функций организма, включая модуляцию болевых ощущений, что делает безальтернативным использование опиоидных (наркотических) анальгетиков, проявляющих сильные негативные побочные эффекты. Изучена возможность создания более эффективных и безопасных аналогов опиоидного лиганда орвинолы, в которых часть протонов заменена на атомы фтора (см. **1-3** на рисунке ниже). Соединение **1** показало анальгетическую активность, превышающую активность морфина, соединение **2** проявило колоколообразную зависимость «доза-эффект», характерную для агонист-антагонистов, соединение **3** анальгетическим эффектом не обладало. Соединения **1-3** не влияли на общее состояние животных, не подавляли двигательную активность, не привели к гибели ни одного животного. Эти результаты показывают перспективность предложенного подхода для создания целевых лекарственных соединений. Руководитель работы – д.х.н. С.К. Моисеев; отв. исп. – к.х.н. И.В. Сандуленко (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова) совместно с Первым Санкт-Петербургским государственным медицинским университетом им. академика И.П. Павлова.



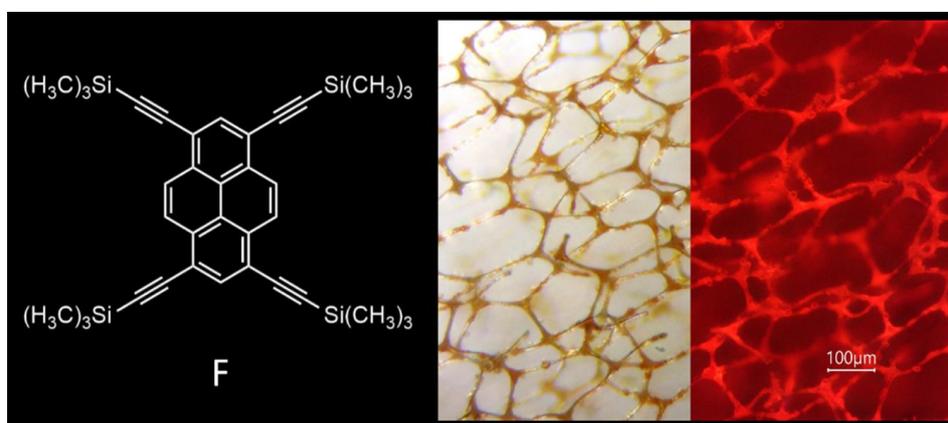
Eur. J. Med. Chem., 252 (2023) 115296.

16. Найден подход к получению биоактивных бициклических γ -лактамов, основанный на трехкомпонентной циклизации этилтрифторпирувата с метилкетонами и аминспиртами (см. рис. ниже). В результате синтезирован ряд трифторметилзамещенных тетрагидропирролооксазолонов и тетрагидропирролооксазинонов. Введение двукратного избытка этилтрифторпирувата в реакцию с аминспиртами и ацетоном позволило получить бициклы, функционализированные гидроксиэфирным фрагментом, образующиеся за счет четырехкомпонентных взаимодействий реагентов. Превращения с бутаноном и аминоэтаноном также приводят к подобным бициклам, но аналогичная реакция с аминпропанолом дает *N*-гидроксипропилдигидропирролоны. Практически все бициклы образуются в виде двух диастереомеров. Домино-механизм образования пирролооксазациклов подтвержден их постадийным синтезом путем предварительного получения альдолей из этилтрифторпирувата и метилкетонов. Руководитель работы – чл.-корр. РАН В.И. Салоутин; отв. исп. – д.х.н. Я.В. Бургарт, к.х.н., М.В. Горяева (Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского).



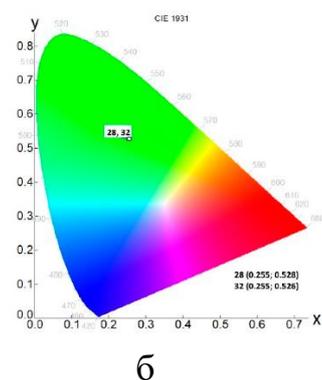
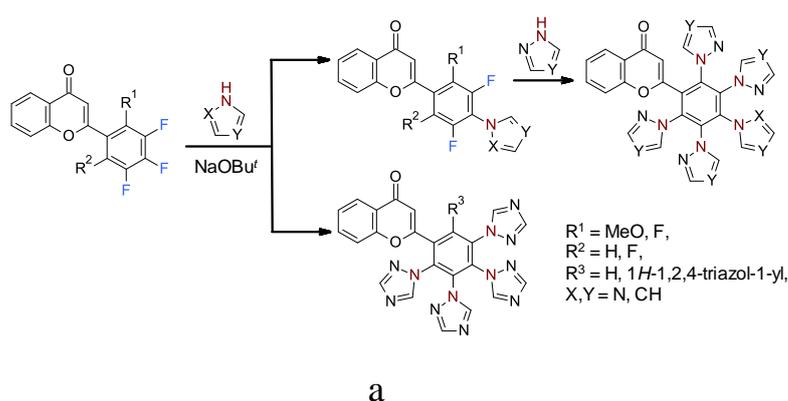
Molecules, 28 (2023) 1983.

15. Изучены материалы, допированные триметилсилилэтинил-замещенным пиреном, как высокочувствительные флуоресцентные сенсоры на нитроароматические соединения. Известный флуорофор 1,3,6,8-тетраakis[(триметилсилил)этинил]пирен (F) всесторонне изучен в качестве флуоресцентного сенсора на нитроароматические соединения в растворах и газовой фазе. Три прототипа флуоресцентных материалов для детектирования в газовой фазе были изготовлены посредством электроспиннинга, нанесения капель на меламина-формальдегидную пену с флуорофором в виде чистого твердого вещества или в качестве легирующей добавки в полистирольной матрице. Показано, что этот флуорофор и твердые флуоресцентные материалы на его основе имеют высокие пределы обнаружения на различные нитроароматические соединения в диапазоне от 10^{-8} до 10^{-9} М в растворе ацетонитрила и в диапазоне до миллиардных долей в паровой фазе. Установлено, что все прототипы могут быть использованы в качестве сенсорных материалов, обладающих хорошей чувствительностью и селективностью, для оригинального самодельного портативного детектора-обнаружителя нитросодержащих взрывчатых веществ в газовой фазе в реальном времени. Руководители работы – академик РАН В.Н. Чарушин и профессор РАН Е.В. Вербицкий; отв. исп. – к.х.н. Г.Л. Русинов и Мохамад Зен Еддин (Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского) совместно с Уральским Федеральным Университетом (к.ф.-м.н. К.О. Хохлов и к.т.н. А.А. Баранова).



Chemosensors,
11 (2023) 167

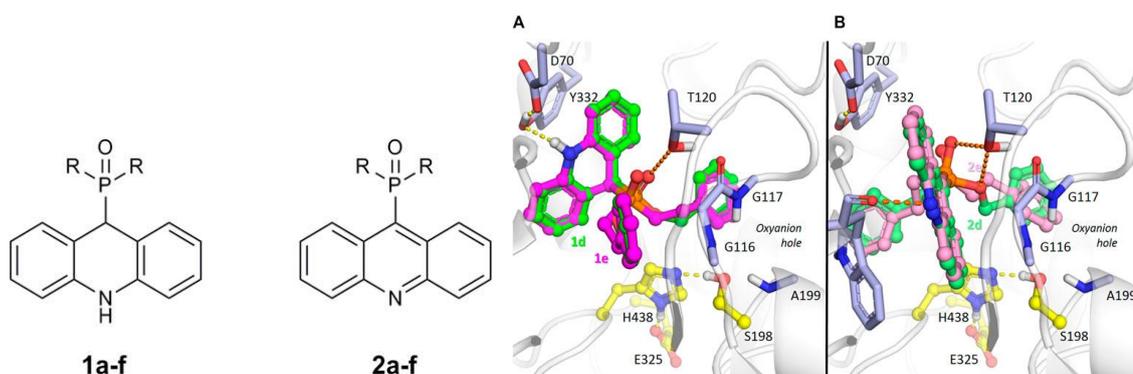
17. Разработаны подходы к функционализации 2-(полифторфенил)хромен-4-онов, имеющих различное число атомов фтора, за счет реакций с 1,2,4-триазолом и имидазолом в условиях основно-прототируемого нуклеофильного ароматического замещения. Обнаружена высокая селективность моно-замещения при использовании системы азол (1.5 экв.) / NaOBu^t (1,5 экв.) / MeCN. Обнаружена способность пента- и тетрафторфлавонов образовывать перзамещенные продукты с триазолом при использовании системы азол (6 экв.) / NaOBu^t (6 экв.) / ДМФА в отличие от аналогичных превращений с имидазолом. На основе моно(азолил)-содержащих полифторфлавонов в реакциях с триазолом и пиразолом получены полиядерные гибридные соединения, содержащие различные азольные фрагменты. Некоторые синтезированные производные показали слабую фунгистатическую активность, а для поли(пиразолил)замещенных флавонов обнаружено зеленое свечение в твердом состоянии при УФ-облучении. На рис. ниже показаны синтез моно- и полиазолилсодержащих гибридов на основе полифтор-флавонов (а) и диаграмма цветности для поли(пиразолил)замещенных флавонов (б). Руководитель работы – чл.-корр. РАН В.И. Салоутин; отв. исп. – д.х.н. Я.В. Бургарт, к.х.н. К.В. Щербаков (Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского).



Molecules, **28** (2023), 869

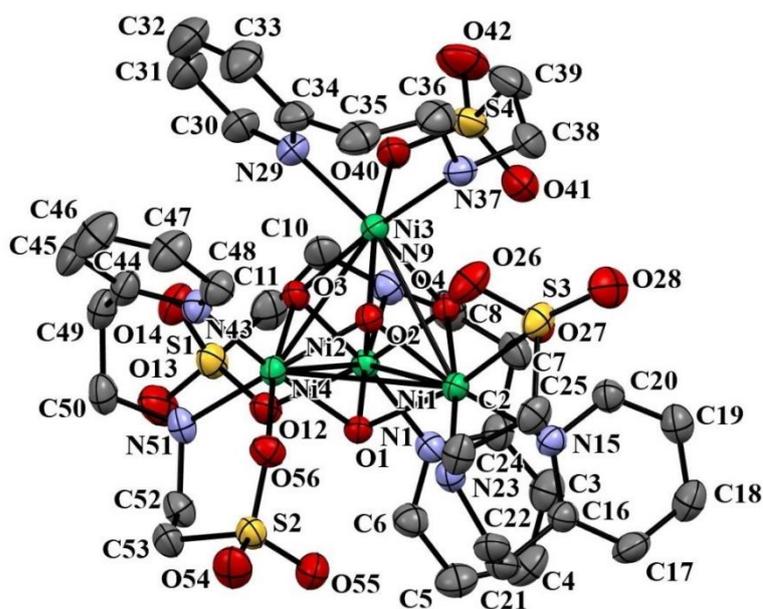
18. Исследована ингибирующая активность 9-фосфорил-9,10-дигидроакридинов и 9-фосфорилакридинов в отношении ацетилхолинэстеразы (АХЭ), бутирилхолинэстеразы (БХЭ) и карбоксилэстеразы (КЭ).

Изучена способность соединений препятствовать самоагрегации β -амилоида ($A\beta_{42}$) в тиофлавиновом тесте, а также их антиоксидантная активность в тестах ABTS и FRAP. Было обнаружено, что наиболее перспективными свойствами обладают 9-фосфорил-9,10-дигидроакридины, проявляя высокую ингибирующую активность по отношению к БХЭ, самоагрегации β -амилоида ($A\beta_{42}$) и антиоксидантные свойства в тестах ABTS и FRAP. Изученные вещества представляют интерес, как терапевтические средства при болезни Альцгеймера. Руководители работы – академик РАН В.Н. Чарушин, академик РАН О.Н. Чупахин; исп. – д.х.н. И.А. Утепова, к.х.н. А.В. Щепочкин, аспирант М.А. Аверков (Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского)



Front. Pharmacol., 14 (2023) 1219980

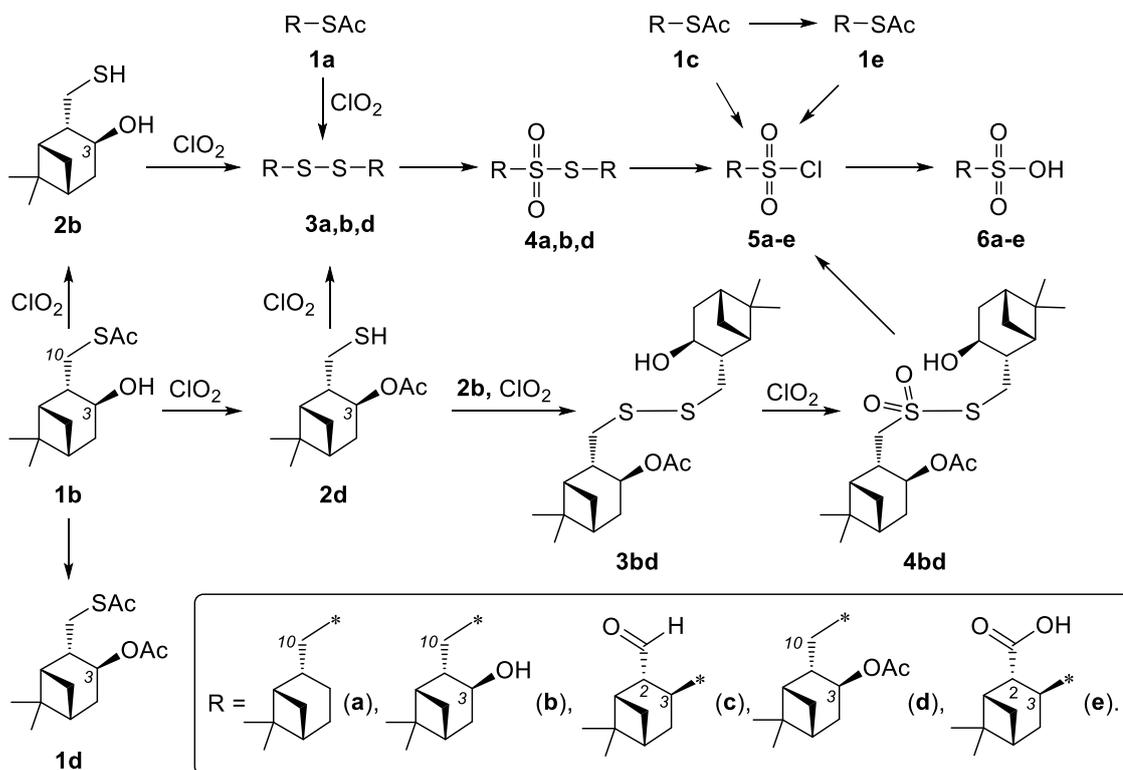
19. Синтезирован новый кубаноподобный комплекс никеля(II) на основе *N*-2-(2-пиридил)этил-2-аминоэтансульфо кислоты и изучено его строение методом рентгеноструктурного анализа (см. ниже). В кристалле комплекса металлоцентры объединены в тетраэдры с расстояниями Ni...Ni 3.144-3.201 Å, дополняемые до кубанов μ_3 -мостиковыми атомами кислорода гидроксильных групп. Координационное окружение каждого металлоцентра – искаженный октаэдр, лиганд депротонирован, находится в фациальной конформации, выполняет тридентатную функцию, формируя два шестичленных сопряженных хелатных цикла. Руководитель работы – Л.А. Хамидуллина; отв. исп. – к.х.н. И.С. Пузырев; исп. – к.х.н. А. В. Пестов, Е.О. Землякова (Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского).



Коорд. Хим., 49 (2023)
441–448.

20. Впервые реакцией пинанилтиоацетатов **1a–c** с диоксидом хлора (ClO_2) получены новые сульфанил- и сульфонилпроизводные пинановой структуры, перспективные для органической и медицинской химии. Предложена схема реакция тиоацетатов с ClO_2 , включающая стадии одноэлектронного окисления атома серы, деацетилирования и окисления образовавшихся тиолов или дисульфидов. Выявлено, что в реакциях *транс*-3-гидрокси-*цис*-миррантиоацетата **1b** с ClO_2 происходит миграция ацетильной группы на пространственно доступную OH-группу с образованием соответствующих *транс*-3-ацетил-10-сульфанил- **2d**, **3d** и *транс*-3-ацетил-10-сульфонил-производных **4d–6d**. Этому процессу способствует поляризация связи OH-группы в растворителях с неподеленными парами электронов (Et_2O , MeCN). В основном пиридине деацетилирование происходит за счет связывания ацетильной группы молекулой растворителя, поэтому основным продуктом является (3*S*)-гидроксимирранилсульфо кислота **6b**. Наличие в реакционной смеси терпеновых радикалов с различными функциональными группами в положении C3 приводит к образованию несимметричных дисульфидов **3bd** и тиолсульфонатов **4bd**. Показано, что в реакциях пинанового 2-формил-3-тиоацетата **1c** с диоксидом хлора в условиях малополярных растворителей в первую очередь реализуется направление реакции с окислением альдегидной

группы до карбоксильной с образованием тиацетата **1e**, а в случае высокополярных растворителей – сначала окисляется атом серы с последующим деацетилированием и окислением образовавшегося дисульфида до соединений **5c**, **6c**. Руководитель работы – д.х.н. С.А. Рубцова, отв. исп. – к.х.н. О.М. Лезина (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).



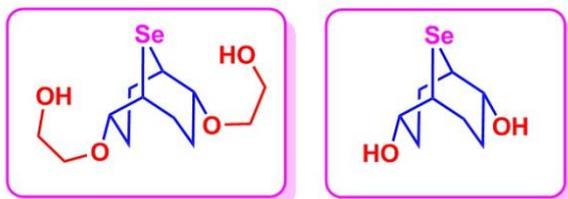
Изв. АН Сер. Хим., 72 (2023) 2224–2234

21. На основе реакций дибромида селена с циклооктадиеном в присутствии нуклеофильных реагентов разработан комплекс эффективных методов трансаннулярной бис-функционализации. В ряду синтезированных продуктов открыты селенорганические соединения, проявляющие высокую глутатионпероксидаза-подобную активность и значительно повышающие активность глутатионредуктазы. Такое сочетание активности не описано в литературе. Наиболее активными продуктами являются водорастворимые 2,6-бис(2-гидроксиэтилокси)- и 2,6-дигидрокси-9-селенабицикло[3.3.1]-нонаны. Полученные продукты в перспективе могут стать препаратами и для профилактики и лечения сердечно-сосудистых заболеваний, инсульта головного мозга и инфаркта миокарда. Руководитель – профессор В.А.

Потапов, отв. исп. – к.х.н. М.В. Мусалов, профессор С.В. Амосова (Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского СО РАН) совместно с Сибирским институтом физиологии и биохимии растений СО РАН.

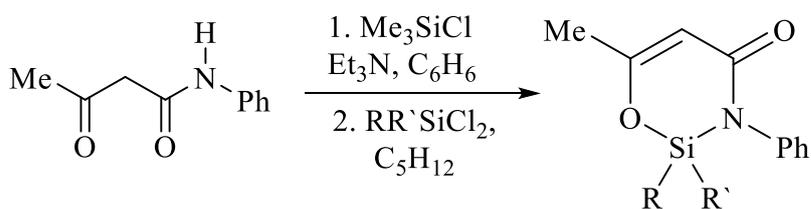


R = H, Ac, Me, Et, Pr, i-Pr, Bu, i-Bu, CH₂=CH-CH₂, HC≡C-CH₂, C₂H₄OH, CH₂Ph, 4-MeOC₆H₄, 3,5-Me₂C₆H₃, 3,4,5-(MeO)₃C₆H₂CH₂



Inorganics, 11 (2023), 1-15

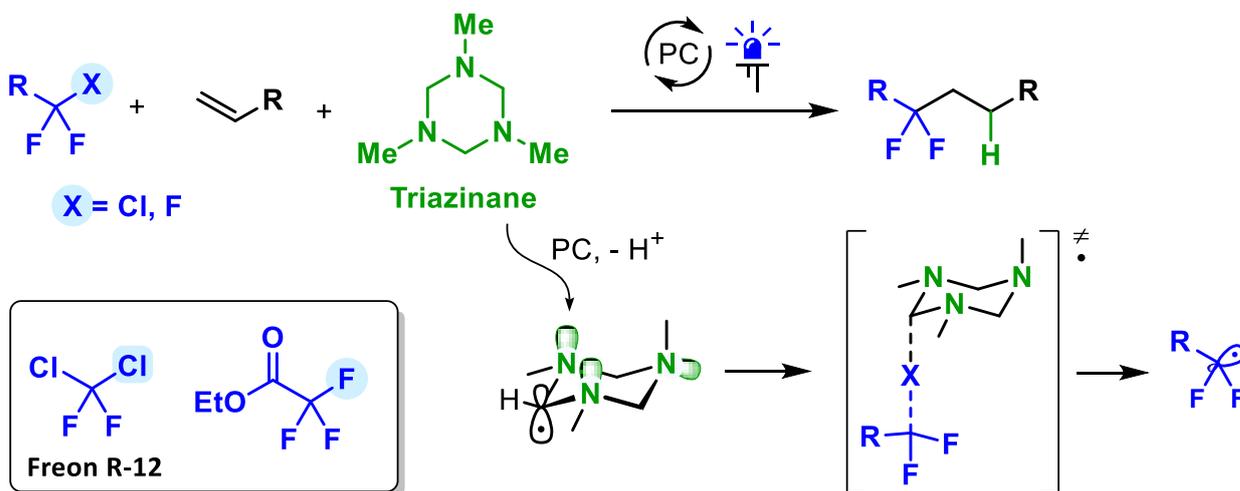
22. Впервые получены ранее неизвестные полифункциональные Si-содержащие гетероциклы – 1,3,2-оксазасилин-4-оны по реакции ацетоацетанилида и диорганилдихлорсиланов (см. схему ниже). Методики получения продуктов экспериментально просты и позволяют проводить синтез данных гетероциклов из коммерчески доступных химических веществ в качестве исходных реагентов: ацетоацетанилида и диорганилдихлорсиланов. Строение гетероциклов доказано с помощью ЯМР-спектроскопии и подтверждено РСА на примере Si-диметил- и Si-дифенил производных. Помимо того, что данные продукты – интересные объекты для дальнейшей функционализации, они представляют интерес с точки зрения медицинской химии, ведь 1,3-оксазины с различными заместителями во втором положении обладают анальгетической, седативной и антимикробной активностью. Руководитель работы – д.х.н. Н.Ф. Лазарева; отв. исп. – к.х.н. А.С. Солдатенко, к.х.н. И.В. Стерхова (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).



R, R' = Me, Ph

J. Organometal. Chem.,
997 (2023) 122777

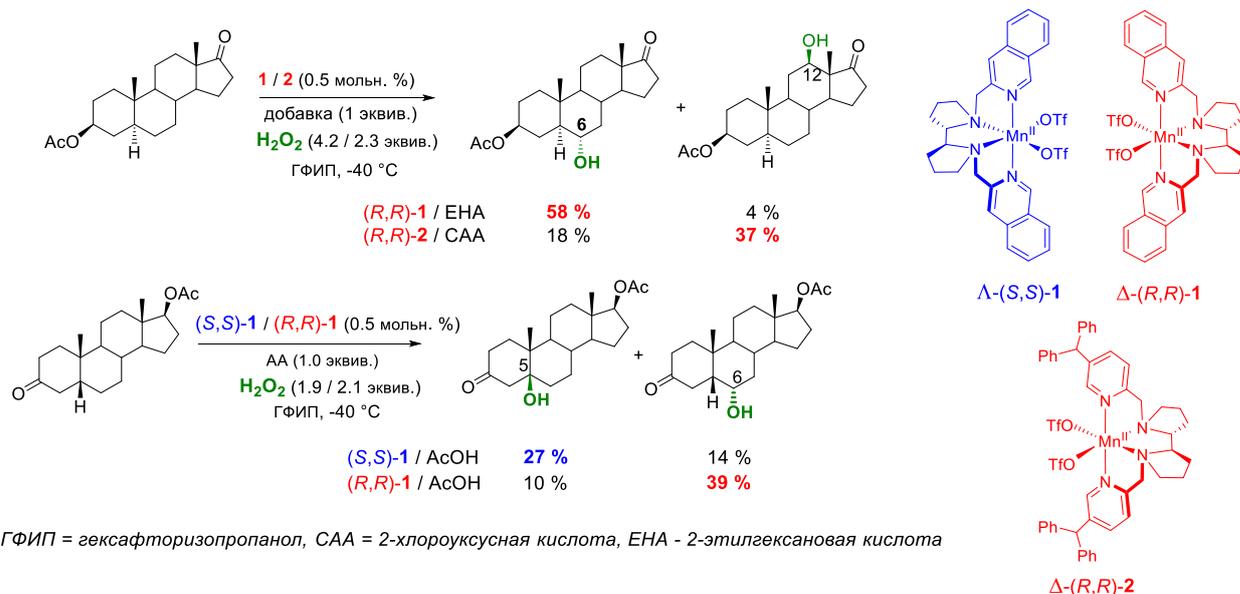
23. Предложен новый способ для эффективной генерации органических радикалов за счет разрыва связи углерод-галоген при облучении видимым светом. В качестве ключевого реагента выступает триметилтриазианан - легкодоступное циклическое соединение аминального типа. С помощью триазианана удастся генерировать фторзамещенные радикалы за счет активации прочных связей углерод-хлор и углерод-фтор. Высокая реакционная способность этого реагента обусловлена стереоэлектронными эффектами в промежуточном циклическом аминальном радикале. Руководитель работы — член-корр. РАН А.Д. Дильман, отв. исп. — д.х.н. В.В. Левин, студ. В.С. Костромитин, студ. А.А. Сорокин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Chem. Sci., 14 (2023) 3229–3234; *Org. Lett.*, 25 (2023) 6598–6602.

24. Разработаны каталитические системы на основе хиральных бис-амино-бис-пиридилметильных комплексов марганца для хемо-, регио- и стереоселективного гидроксирования алифатических С-Н групп сложных молекул природного происхождения. Каталитические системы характеризуются высокой производительностью, позволяющей использовать низкие загрузки катализатора (0.3-0.5 % мольн.); в качестве стехиометрического окислителя используется экологически безопасный пероксид водорода. Региоселективность окисления определяется стерической нагруженностью и знаком абсолютной хиральности комплекса Mn. Использование в качестве растворителя сильного донора водородной связи –

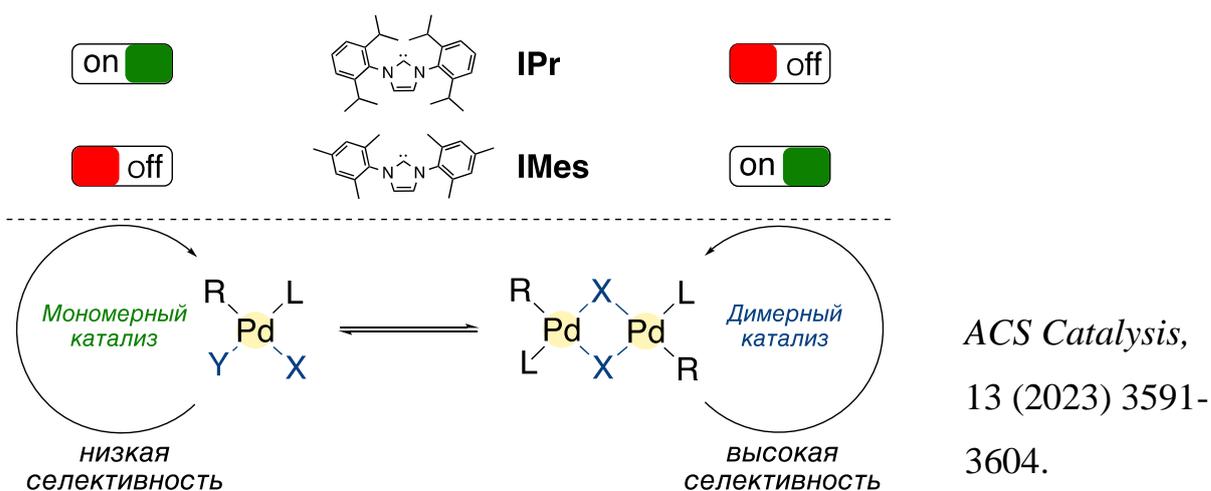
гексафторизопропанола – позволяет останавливать окисление метиленовых фрагментов на стадии вторичного спирта. Синтетический потенциал данной системы продемонстрирован на ряде стероидных молекул природного происхождения, достигнуты высокие выходы (до 58%) химически и диастереомерно чистых продуктов замещения. Руководитель работы – профессор РАН К.П. Брыляков, отв. исп. — к.х.н. Р.В. Оттенбахер (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



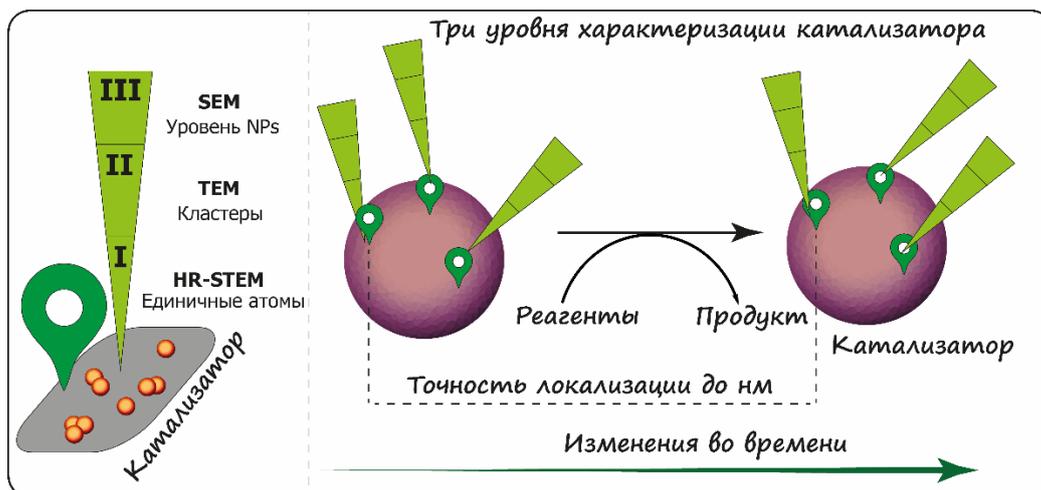
J. Catal., 425 (2023) 32-39; *ACS Catal.*, 13 (2023) 10770-10795.

25. Проведено детальное исследование механизма реакции, определившее роль димерных комплексов палладия, образующихся в ходе активации комплексов Pd/NHC (NHC-N-гетероциклический карбен) в реакции гидротиирования алкинов. Экспериментально и теоретически была подтверждена активность димерных комплексов палладия в каталитическом цикле. При этом было показано, что димерный путь реакции предпочтителен поскольку позволяет селективно получать продукты присоединения по правилу Марковникова, без образования побочных продуктов присоединения дисульфида. При этом оказалось, что на возможность образования димерных комплексов палладия влияет природа NHC-лиганда. Благодаря этому удалось объяснить различную селективность присоединения тиолов к алкинам в присутствии карбеновых комплексов палладия с различными NHC

лигандами. Квантово-химическое моделирование показало, что димерный катализ протекает за счет разрыва только одной мостиковой связи с сохранением димерной структуры комплекса. Вторая мостиковая связь сохраняется, что предотвращает мономеризацию комплекса. Руководитель работы – академик РАН В.П. Анаников; отв. исп. – асп. Л.Т. Сахарова, к.х.н. Ю.В. Бурыкина, к.х.н. А.Ю. Костюкович, асп. Д.А. Бойко, А.Н. Фахрутдинов (Институт Органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



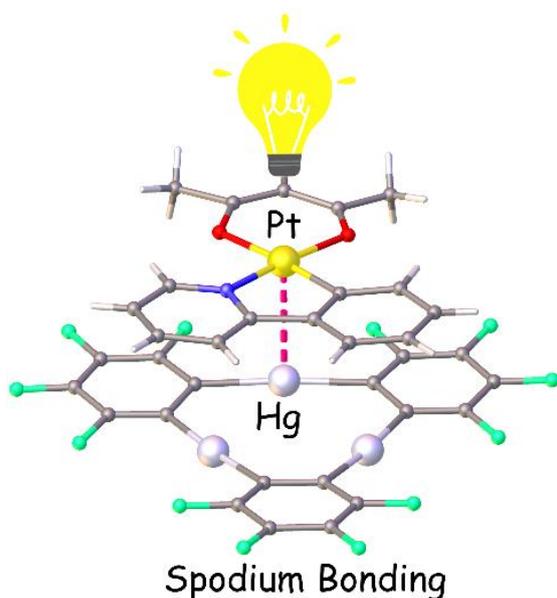
26. Проведено комплексное исследование катализатора Pd/C на уровне массива наночастиц, отдельных наночастиц и отдельных атомов. Показано, какие изменения могут происходить с этими каталитическими центрами в ходе каталитических реакций Мизороки-Хека и Сузуки-Мияуры. Применение данного подхода позволило впервые сделать вывод о ключевой роли одиночных атомов палладия в данных реакциях. Также впервые показана негативная роль металлических наночастиц в катализе, заключающаяся в необратимом связывании и выведении из системы высокоактивных отдельных атомов металла. Обнаруженная динамическая природа всех активных сайтов во времени расширяется до концепта 4D-катализа: пространственно-локализованная эволюция каталитических центров во времени. Руководитель работы – академик РАН В.П. Анаников, отв. исп. – к.х.н. А.С. Галушко, исп. – асп. Д.А. Бойко, к.х.н. Е.О. Пенцак, (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



JACS, 145 (2023) 9092-9103.

Достижения в области химии супрамолекулярных систем

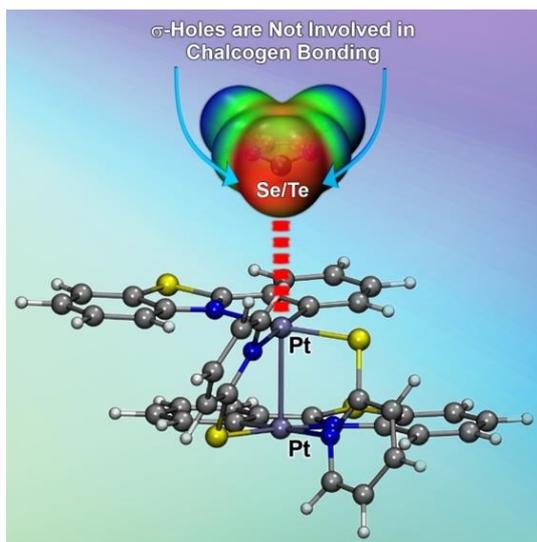
1. Плоскоквадратные комплексы платины(II) были сокристаллизованы с антикрауном $\text{Hg}_3(1,2\text{-C}_6\text{F}_4)_3$ с образованием многослойных гетеропланарных ансамблей, в которых структуроопределяющим является сподиевое взаимодействие $\text{Hg}^{\text{II}}\cdots\text{Pt}^{\text{II}}$. В этом типе нековалентного связывания положительно заряженный ион платины(II) выступает в роли основания Льюиса за счёт своей d_z^2 -орбитали. Супрамолекулярная стекингвая интеграция приводит к увеличению времени жизни флуоресценции, а также к увеличению квантового выхода в твёрдом состоянии до 6 раз. Руководитель работы – В.Ю. Кукушкин, исп. – А.В. Рожков, Е.А. Катленок, М.В. Жмыхова, М.Л. Кузнецов, В.Н. Хрустален, К.И. Тугашов, Н.А. Бокач (Институт высокомолекулярных соединений РАН и Санкт-Петербургский государственный университет).



Inorg. Chem. Front., 10 (2023) 493–510.

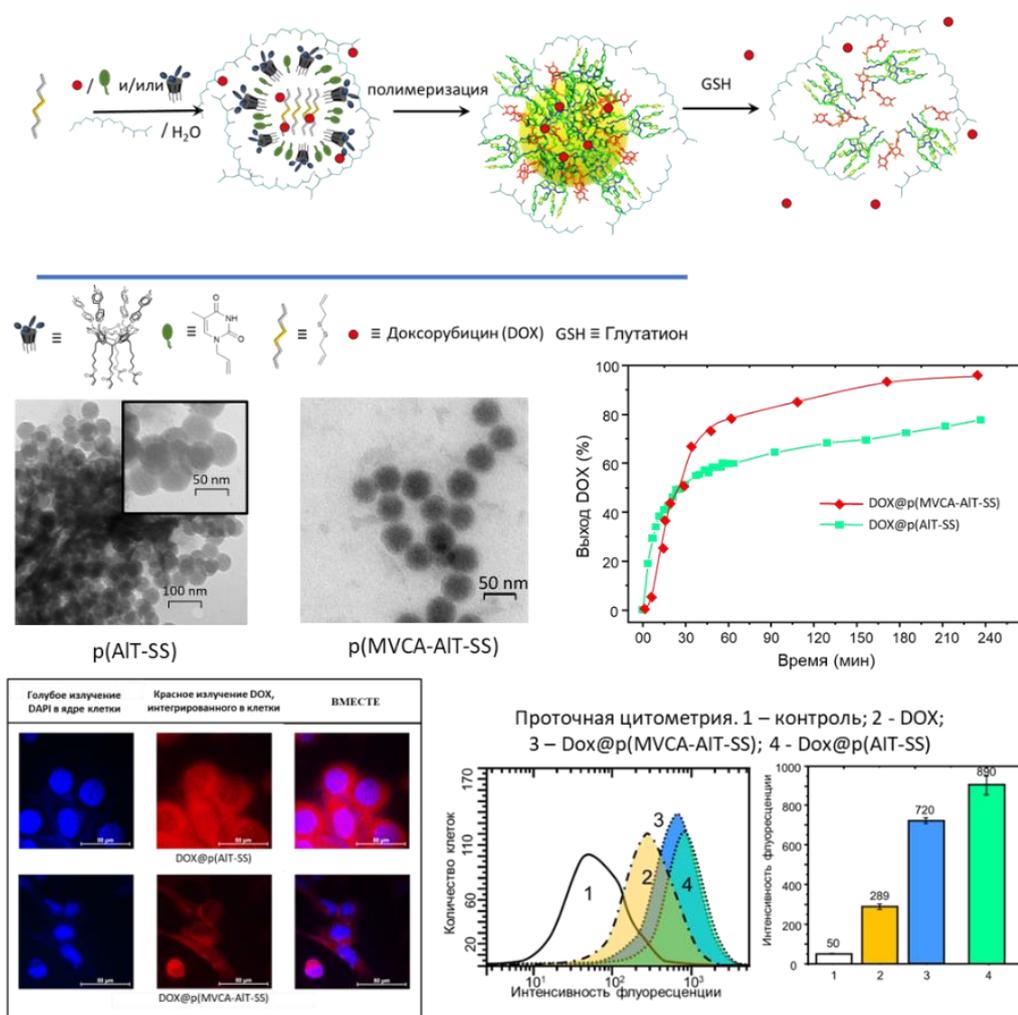
2. В структурах сокристаллов плоскоквадратных комплексов платины(II) с халькогенадиазолами были обнаружены короткие контакты $\text{Ch}\cdots\text{Pt}^{\text{II}}$ ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$). Примечательно то, что две обширные σ -дырки развёрнуты от d_z^2 -орбиталей иона платины. Это является первым примером халькогенной связи, которую нельзя отнести к категории σ -дырочных взаимодействий. Комплексное квантово-химическое исследование (PBE0-D3BJ; QTAIM, ELF,

IGMH, MEP, CDF, ETS-NOCV и SAPT) показало, что платина(II) не взаимодействует с сигма-дырками доноров халькогенной связи, а участвует в других типах взаимодействий, включая, в частности, π -дырку на самом атоме халькогена. Руководитель – В.Ю. Кукушкин, исп. – Е.А. Катленок, Н. А. Семенов, М.Л. Кузнецов, Н.А. Бокач (Институт высокомолекулярных соединений РАН и Санкт-Петербургский государственный университет).



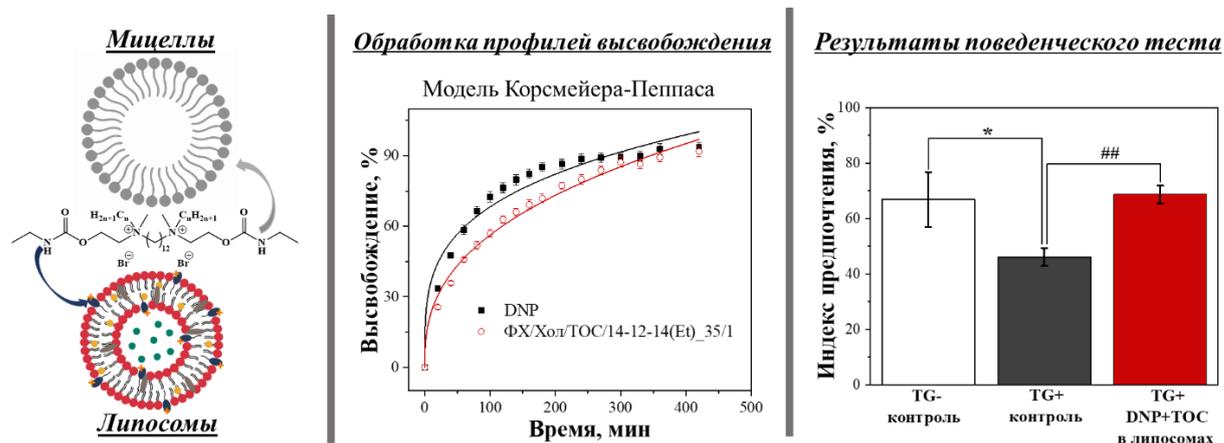
Inorg. Chem. Front., 10 (2023) 3065–3081.

3. Разработаны новые редокс-чувствительные наноносители для доставки лекарственного препарата доксорубицина в клетки глиобластомы. Носители представляют собой сферические наноразмерные полимерные частицы с глутатион-чувствительным ядром и гидрофильной оболочкой, состоящей из тиминовых и виологеновых групп. Установлено, что при повышенном уровне глутатиона, характерном для раковых клеток, ядро носителей разрушается и выпускает доксорубицин. Полученные композиции доксорубицин-наноноситель демонстрируют избирательную цитотоксичность в отношении клеток глиобластомы T98G по сравнению со здоровыми клетками печени Chang Leave. Руководитель работы – член-корреспондент РАН И.С. Антипин; отв. исп. – Э.Э. Мансурова, А.П. Любина, С.К. Амерханова, к.б.н. А.Д. Волошина, к.х.н. М.М. Шулаева, к.х.н. И.Р. Низамеев, д.х.н. М.К. Кадиров, д.х.н. А.Ю. Зиганшина, д.х.н. В.Э. Семенов (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН).



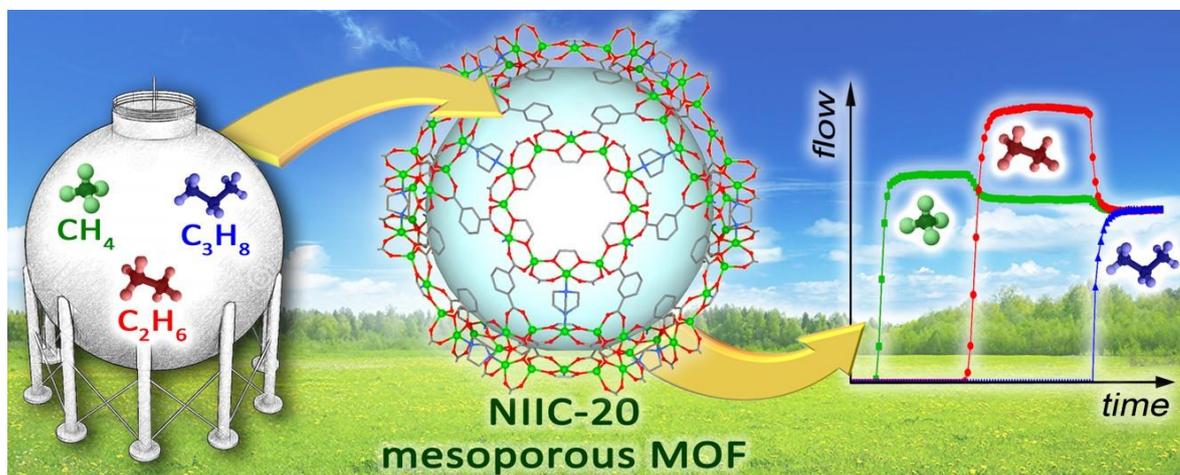
Molecules, 28 (2023) 551; *New J. Chem.*, 46 (2022) 12572-12580

4. Впервые получены катионные липосомы, модифицированные новыми карбаматсодержащими геминальными ПАВ, применимые для мультитаргетной доставки α -токоферола (антиоксидант) и донепезила гидрохлорида (ингибитор ацетилхолинэстеразы) в головной мозг трансгенных мышей (модель болезни Альцгеймера). Показано, что интраназальное введение липосомальных препаратов в течение 21 дня улучшает когнитивные функции у животных и снижает у них уровень амилоидных отложений в гиппокампе и энторинальной коре головного мозга. Руководитель работы – профессор Л.Я. Захарова, отв. исп. – к.х.н. Г.А. Гайнанова, Л.А. Васильева, к.х.н. Д.М. Кузнецов, к.х.н. Ф.Г. Валеева, к.х.н. И.В. Зуева, Г.П. Беляев, А.П. Любина., к.б.н. А.Д. Волошина, к.б.н. К.А. Петров, д.х.н. О.Г.Синяшин (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН).



Int. J. Mol. Sci., 24 (2023) 12312; 10494; *ЖОХ*, 93 (2023) 1867–1899.

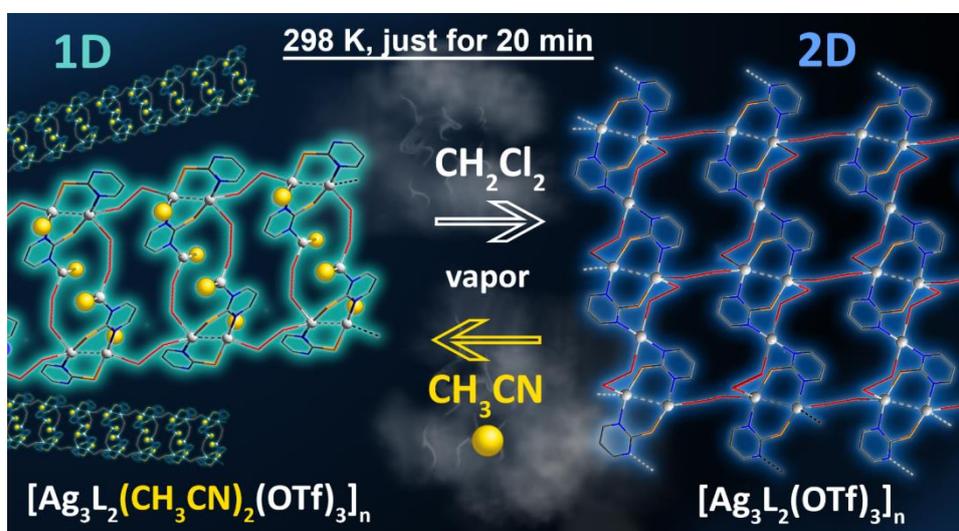
5. Мезопористые металл-органические координационные полимеры серии NIIC-20 способны с высокой эффективностью и рекордной производительностью разделять легкие компоненты природного газа на отдельные компоненты (метан, этан, пропан), тем самым увеличивая глубину процессов переработки и превращая доступное природное сырье в комплекс ценных реагентов для химической промышленности. Руководитель работы – член-корреспондент РАН В.П. Федин, отв. исп. – д.х.н. Д.Н. Дыбцев (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН).



Chem. Eng. J., 453 (2023) 139642

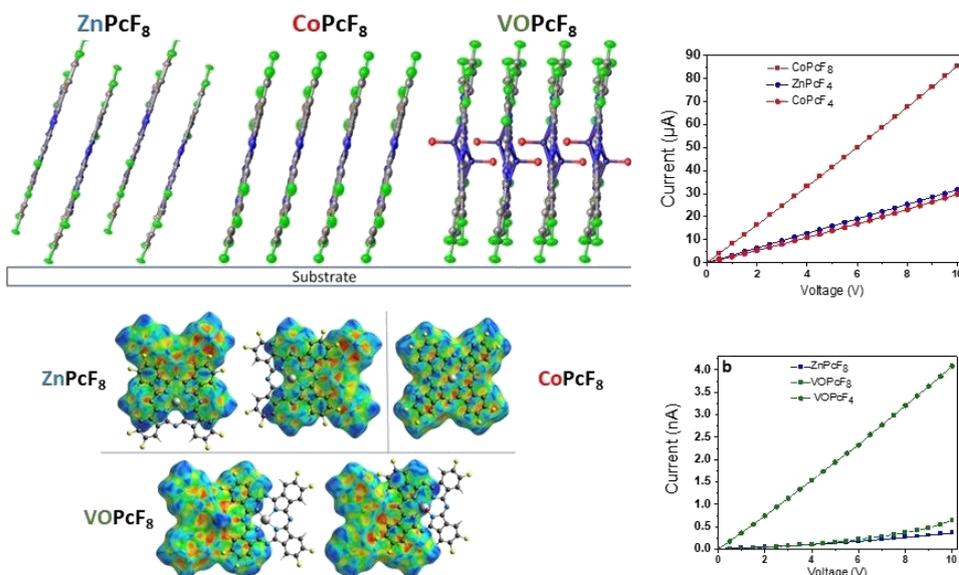
6. Обнаружена беспрецедентно быстрая и обратимая трансформация между цепочечным (1D) и слоистым (2D) координационными полимерами Ag(I) под действием паров органических растворителей (CH_3CN , CH_2Cl_2 , CHCl_3). Превращения $1\text{D} \leftrightarrow 2\text{D}$ происходят в поликристаллической фазе при комнатной температуре всего за 15–20 мин и сопровождаются видимым

изменением наблюдаемой фосфоресценции. Обнаруженная трансформация была также реализована авторами на поверхности бумаги, цвет люминесценции которой быстро и обратимо изменяется при внесении в пары дихлорметана или хлороформа. Полученные результаты дают новое представление о дизайне люминесцентных координационных полимеров, размерность которых легко и быстро переключается при внешних воздействиях. Руководитель работы – д.х.н. Артемьев А.В. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН); совместно с НИОХ СО РАН и Ратгерским университетом (США, проф. Кариньян Г.).



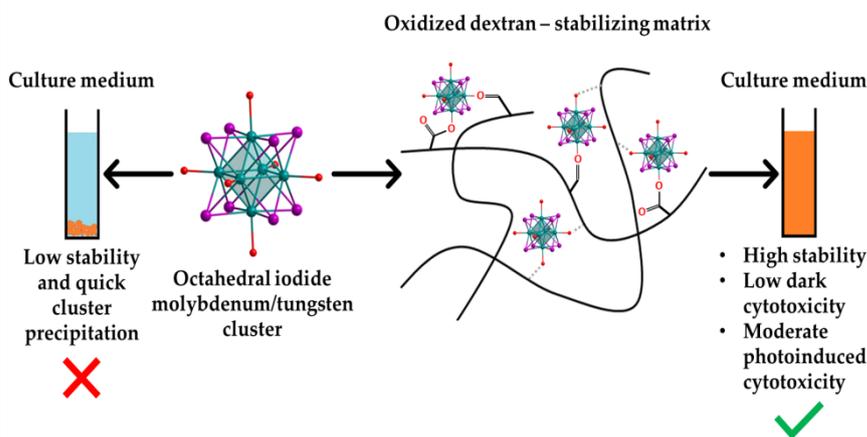
Chem. Commun.,
59 (2023) 11413

7. Синтезированы октафторзамещенные фталоцианины цинка, ванадила и кобальта ($M\text{PcF}_8$, $M=\text{Zn, Co, VO}$). Впервые определены структуры монокристаллов CoPcF_8 и VOPcF_8 , уточнена структура ZnPcF_8 . Изучены корреляции между упаковкой молекул и проводимостью в тонких пленках. Показано, что октафторзамещенный фталоцианин кобальта обладает наибольшей удельной проводимостью среди изученных комплексов, что, по-видимому, связано с наибольшим перекрытием π -орбиталей соседних молекул в стопке. Полученные данные открывают возможности для дальнейшего использования пленок фталоцианина кобальта для изготовления транзисторов и сенсорных устройств. Руководитель работы – профессор РАН Т.В. Басова, отв. исп. – к.х.н. А.С. Сухих (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН).



Int. J. Mol. Sci.,
24 (2023) 2034

8. Продемонстрирована эффективность окисленного полисахарида декстрана для стабилизации октаэдрических иодидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама $[\{M_6I_8\}(DMSO)_6](NO_3)_4$ в водном растворе и в питательной среде. Количество и соотношение функциональных альдегидных и карбоксильных групп, а также молекулярная масса полимера оказывают влияние на степень стабилизации кластерных комплексов.

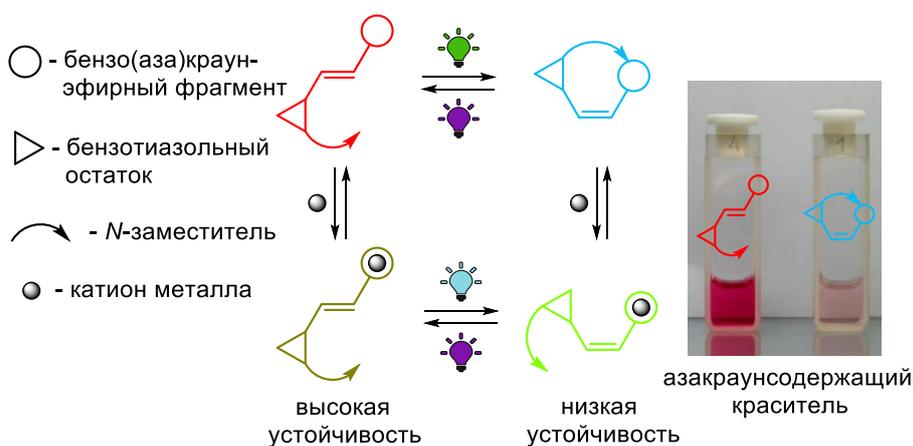


Int. J. Mol. Sci.,
24 (2023) 10010

Наиболее стабильный материал на основе кластерного комплекса вольфрама обладает низкой темновой цитотоксичностью и умеренной фотоиндуцированной цитотоксичностью, что вместе с высоким клеточным поглощением делает этот материал перспективным агентом для биовизуализации и фотодинамической терапии. Руководитель работы – д.х.н. М.А. Шестопапов; ответственный исп. – к.х.н. Е.В. Пронина (Институт

неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН); совместно с Институтом неорганической химии Чешской академии наук (К. Ланг).

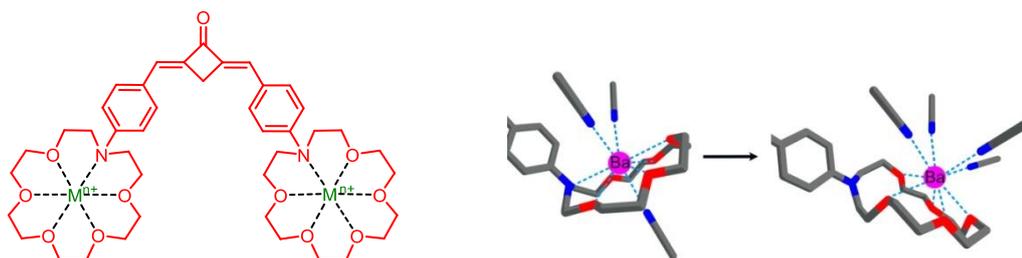
9. Синтезированы стироловые красители, фотоиндуцированные *Z*-изомеры которых способны образовывать внутримолекулярные комплексы между терминальной группой аммония *N*-заместителя и (аза)краун-эфирным фрагментом. Получены данные об относительной устойчивости внутримолекулярных катион-“накрытых” комплексов, образованных *Z*-изомерами. Показано, что константы равновесия комплексообразования Va^{2+} с *E*-изомерами красителей почти на три порядка выше, чем с *Z*-изомерами, что может указывать на применимость этих красителей в качестве фотопереключаемых супрамолекулярных устройств. Эти результаты могут быть полезны для разработки искусственных трансмембранных ионных каналов, управляемых светом, мембран с фотоуправляемой ионной проводимостью, а также для фотоуправляемой экстракции. Руководитель работы – чл.-корр. РАН С. П. Громов (Центр фотохимии РАН); отв. исп. – д.х.н. Е. Н. Ушаков и к.х.н. Т. П. Мартьянов (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).



New J. Chem.,
 47 (2023) 20557-
 20567.

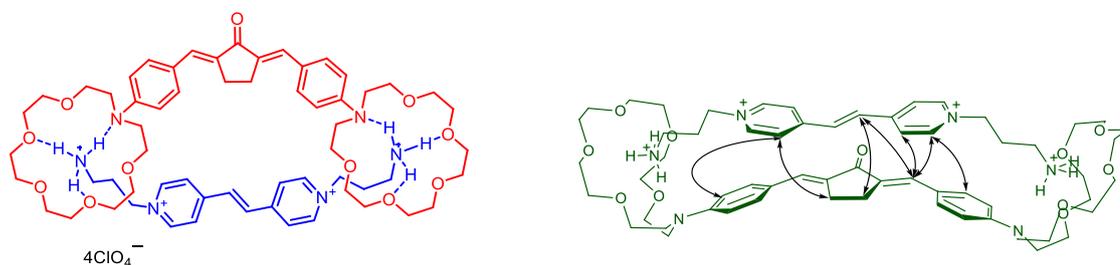
10. Синтезирован бис(аза-18-краун-6)содержащий дибензилиденциклобутанон и изучено образование им комплексов состава 1:2 с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Установлено, что в возбужденном состоянии происходит безбарьерная рекоординация катионов металлов в полостях азакраун-эфирных остатков в результате значительного ослабления или разрыва связей М-*N*. Как само комплексообразование, так и обнаруженная фоторекоординация в металлокомплексах, могут служить

инструментами управления хромофорными свойствами красителя. Полученные результаты расширяют возможности использования реакции фоторекоординации за счет использования бисазакраун-соединений и супрамолекулярной самосборки для построения фотопереключаемых супрамолекулярных рецепторов и устройств для аналитического применения. Руководители работы – чл.-корр. РАН С.П. Громов (Центр фотохимии РАН) и д.х.н. М.Я. Мельников (химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова); исп. – к.х.н. В.В. Волчков, к.х.н. М.В. Фомина.



Mendeleev Commun., 33 (2023) 380-383; 769-773.

11. Обнаружено, что бис(аза-18-краун-6)содержащий ди(бензилиден)-циклопентанон и бисаммониопропильное производное дипиридилэтилена образуют супрамолекулярный комплекс, характеризующийся внутрисупрамолекулярным переносом заряда (КПЗ), который может действовать как флуоресцентный сенсор «выключено-включено» (“off-on”) для ионов Ca^{2+} и 1,12-додекандиаммония. Молекулярная структура этого комплекса изучена методами ЯМР-спектроскопии и с помощью расчетов методом DFT (на рис. ниже указаны NOE-взаимодействия).



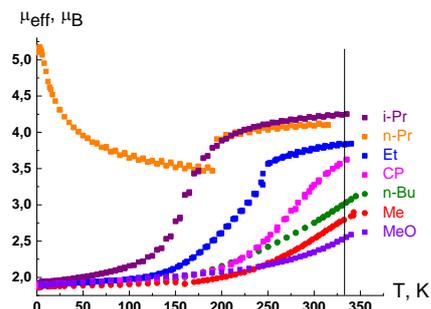
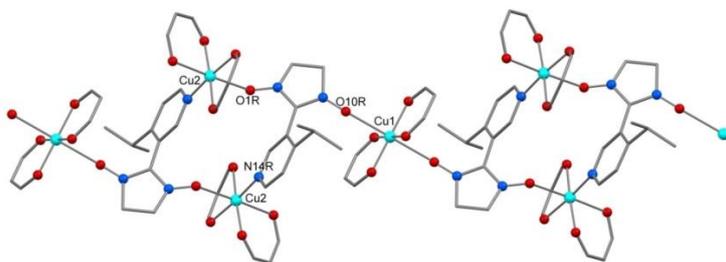
Front. Chem., 11 (2023) 1263440.

Полученные результаты позволяют предположить возможность использования комплексов этого типа в качестве таких фотоактивных супрамолекулярных устройств, как флуоресцентные супрамолекулярные

сенсоры. Руководитель работы – чл.-корр. РАН С.П. Громов; ответственный исп. – к.х.н. М.В. Фомина (Центр фотохимии РАН).

12. Исследована зависимость температуры фазового перехода от объема заместителя в цепочечных полимерных комплексах $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с алкилпиридил-замещенными нитроксилами. Дышащие кристаллы на основе гетероспиновых комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с нитроксильными радикалами привлекают внимание исследователей как класс соединений, для которых вследствие структурных фазовых переходов, инициированных изменением температуры или давления, происходит изменение магнитных свойств, т.е. реализуются эффекты, схожие со спиновыми переходами. Магнитные характеристики комплексов чрезвычайно чувствительны к строению органических парамагнитных лигандов, что открывает широкие возможности в управлении характеристиками магнитно-структурных переходов путем модификации заместителя в гетероциклическом фрагменте. Была получена серия пиридил-замещенных нитронилнитроксильных радикалов с различными заместителями R в пиридиновом цикле и синтезирована серия цепочечно-полимерных комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ состава $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2\text{Cu}(\text{hfac})_2\}$, где L^{R} – пиридил-замещенный нитроксиламин – 2-(4-R-пиридин-3-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил, R = Me, Et, MeO, *n*-Pr, *i*-Pr, *n*-Bu, CP). Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что цепочки образованы циклическими димерами $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}})]_2$, которые связаны между собой фрагментами $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ посредством координации не участвующих в формировании димера атомами O_{NO} нитронилнитроксильных фрагментов. Показано, что изменение температуры вызывает структурные трансформации окружения атомов Cu в димерных фрагментах и отражается на температурной зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}}(\text{T})$. Выявлены корреляции между температурой фазового перехода и объемом доступного для заместителя R в пиридиновом цикле свободного пространства в кристаллической структуре. Руководители работы – академик РАН В.И. Овчаренко и Г.В. Романенко;

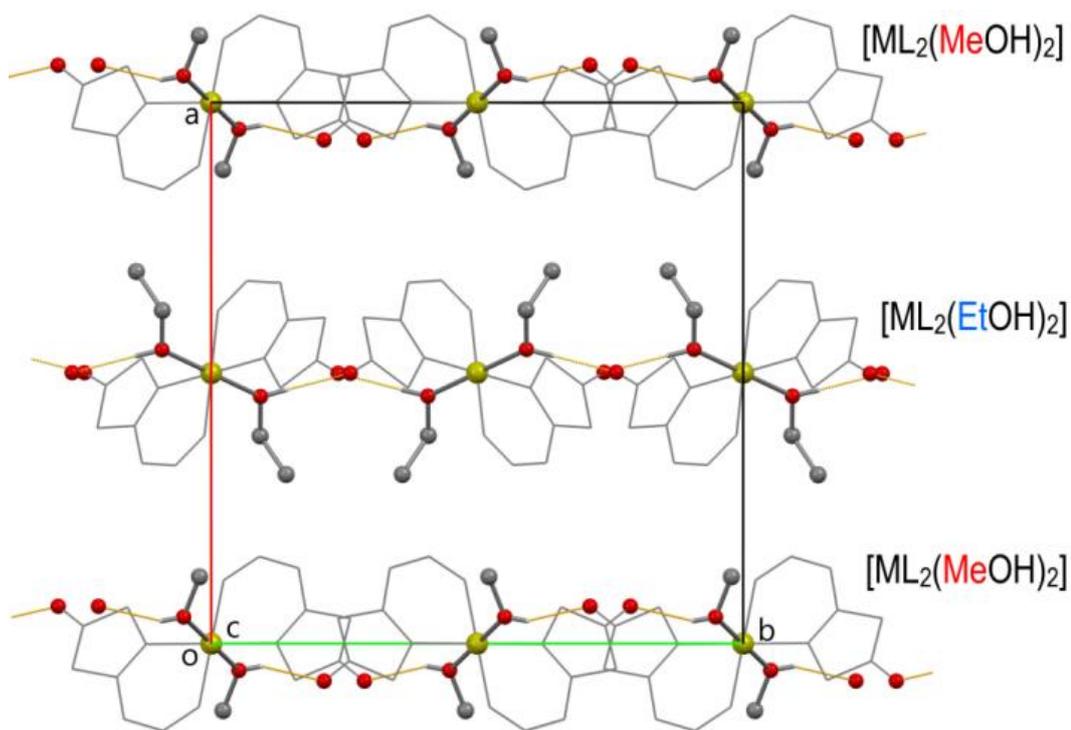
исп. – К.А. Смирнова, С.Е. Толстиков А.С. Богомяков (Международный томографический центр» СО РАН).



Строение цепочки $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2\text{Cu}(\text{hfac})_2\}$ на примере комплекса с L^{iPr} Экспериментальные зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2\text{Cu}(\text{hfac})_2$

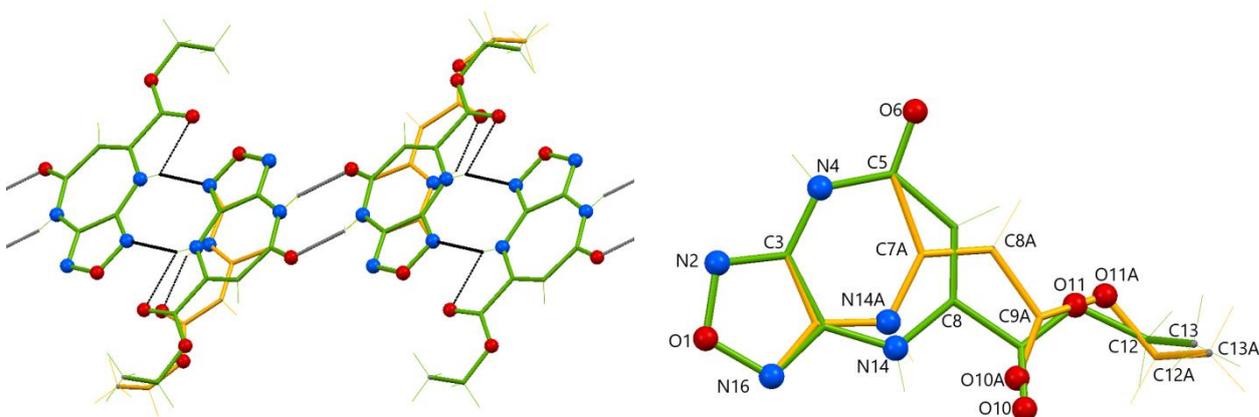
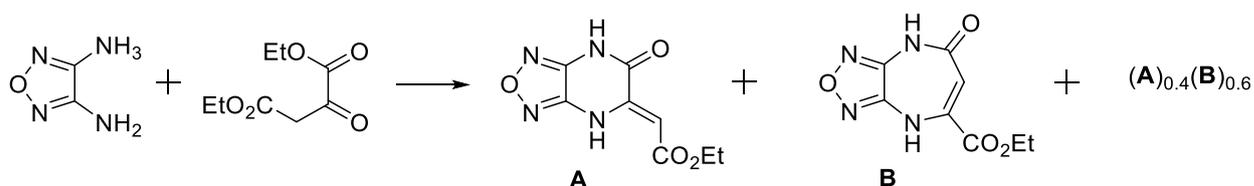
Polyhedron, 230 (2023) 116212

13. Слоисто-полимерные комплексы $[\text{ML}_2(\text{ROH})_2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}, n\text{-Bu}, i\text{-Bu}$) с 3-имидазолиновым нитроксидом L, проявляющие ферромагнитные свойства при низких температурах, легко образуются из спиртовых растворов ML_2 . Обнаружено, что из раствора, содержащего MeOH и EtOH в соотношении 1:10, в твердую фазу выделяются бимолекулярные комплексы $[\text{ML}_2(\text{MeOH})_2][\text{ML}_2(\text{EtOH})_2]$. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что в кристаллической структуре комплекса наблюдается упорядоченное чередование метанол- и этанол-содержащих супрамолекулярных слоев (см. иллюстрацию ниже). По сравнению с индивидуальными $[\text{ML}_2(\text{ROH})_2]$ при формировании кристаллов происходит значительная деформация MeOH-содержащих слоев, которые "подстраиваются" под этанол-содержащие слои. Упорядоченное чередование супрамолекулярных слоев $\{[\text{ML}_2(\text{MeOH})_2]\}$ и $\{[\text{ML}_2(\text{EtOH})_2]\}$ при росте кристаллов разноспиртовых комплексов связано с реализацией более сильных взаимодействий между слоями. Как и моноспиртовые комплексы, они обладают способностью к магнитному упорядочению при температурах ниже 5 К. Руководители работы – академик РАН В.И. Овчаренко и Г.В. Романенко, исп. – Е.Ю. Фурсова, Г.А. Летягин, В.А. Морозов, А.С. Богомяков (Международный томографический центр» СО РАН).



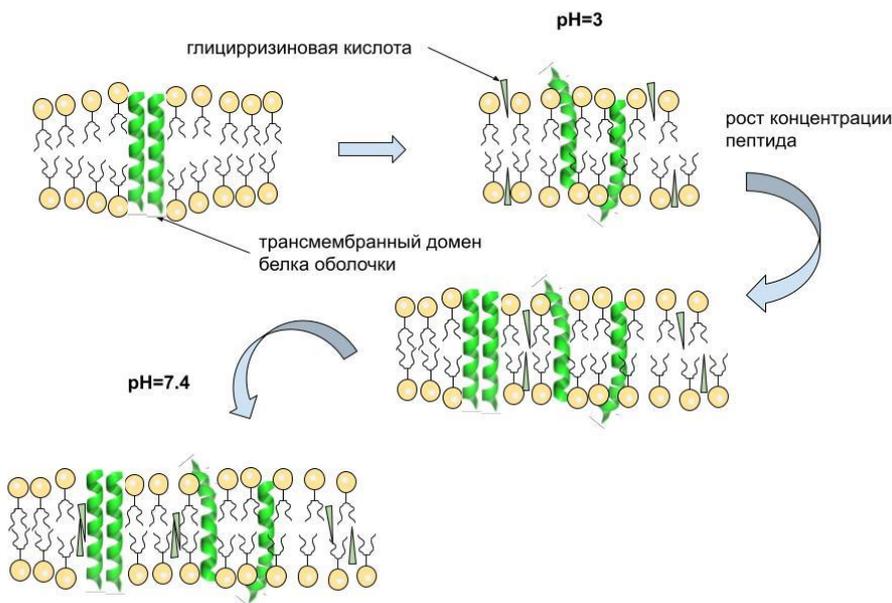
CrystEngComm, 25 (2023) 6194–6203.

14. При получении производных фуразанопиразина – соединений, активно изучающихся в области энергетических материалов, было установлено, что результате взаимодействия 3,4-диаминофуразана с диэтил-2-оксосукцинатом образуются производные фуразано[3,4-*b*]пиразин-6-она (**A**) и фуразано[3,4-*b*][1,4]дiazепин-7-она (**B**), являющихся структурными изомерами. Было найдено, что наряду с индивидуальными фазами в полученной поликристаллической массе продуктов реакции присутствует необычное соединение – результат их сокристаллизации (**A**)_{0.40}(**B**)_{0.60}. (на иллюстрации ниже показан фрагмент структуры сокристалла (**A**)_{0.40}(**B**)_{0.60} с указанием водородных связей (Н-связи показаны серыми линиями) и суперпозиция молекул **A** и **B** в сокристалле (**A**)_{0.40}(**B**)_{0.60}). Данное соединение – редкий пример образования сокристалла двумя изомерами, молекулы которых занимают в кристалле одну и ту же позицию, несмотря на различия в строении бициклических фрагментов. Руководители работы – академик РАН В.И. Овчаренко и Г.В. Романенко; исп. – С.В. Фокин, С.Е. Толстикова, Г.А. Летягин (Международный томографический центр» СО РАН) в сотрудничестве с ИОХ РАН (К.В. Стриженко, А.Б. Шереметев).



CrystEngComm, **25**(2023), 5413-5419

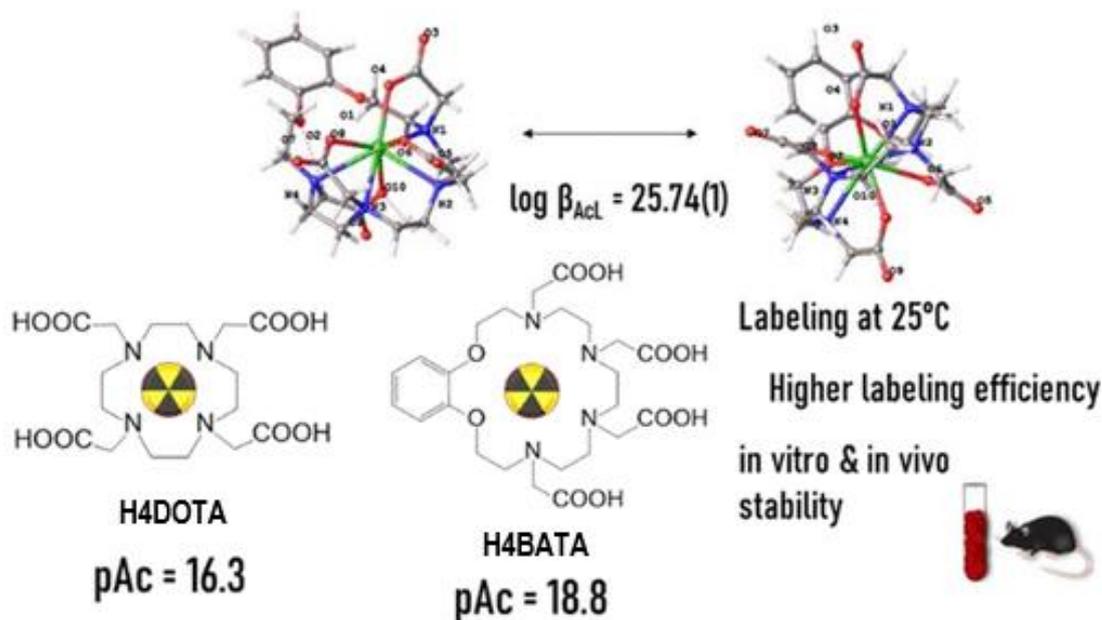
15. Белок оболочки коронавируса SARS-CoV-2 играет важную роль в функционировании вирусных частиц, так как необходим для их формирования. Глицирризиновая кислота (ГК) – тритерпеновый гликозид из экстракта корня солодки, обладает широким спектром биологической активности. Она проявляет противовирусную активность в отношении различных ДНК- и РНК-вирусов. Механизм действия ГК предположительно связан с её взаимодействием с липидной оболочкой вирусов. Результаты молекулярного докинга показывают, что ГК может быть потенциальным ингибитором каналов, образованных трансмембранным доменом белка оболочки SARS-CoV-2. В настоящей работе показано, что ГК способна частично разрушать самоассоциаты трансмембранного домена белка оболочки, что проявляется в изменении его локализации. Присутствие трансмембранного домена способствует более глубокому проникновению молекул ГК в мембрану и их ассоциации. Данное взаимодействие демонстрирует зависимость от рН среды, что имеет отдельное значение, поскольку процесс слияния вирусной частицы с клеткой-хозяином также носит рН-зависимый характер. Руководитель работы – д.х.н. Н.Э. Поляков, исп. – к.ф.-м.н. О.Ю. Селютина, П.А. Кононова. (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН)



Membranes,
13 (2023) 505

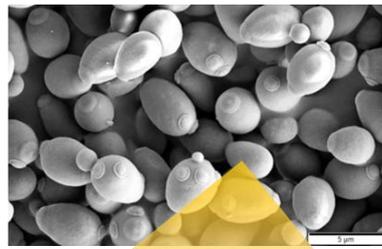
16. Таргетная радионуклидная терапия является передовым методом лечения рака благодаря высокой эффективности при минимальных побочных эффектах. Суть терапии заключается в введении в организм радиофармпрепарата (РФП) – комплекса радионуклида с хелатором в комбинации с биологической молекулой, который избирательно накапливается в пораженном органе. РФП на основе актиния-225 рассматриваются в качестве кандидатов для терапии рака предстательной железы. Актуальной задачей для построения радиофармпрепаратов на основе актиния-225 является поиск новых эффективных хелаторов. В настоящей работе разработан хелатор $\text{H}_4\text{ВАТА}$ и проведено его исследование в качестве хелатора для радионуклида ^{225}Ac . Показано, что радионуклид прочно связывается лигандом при комнатной температуре в течение 1-3 минут. Комплекс $^{225}\text{Ac}\cdot\text{ВАТА}$ остается стабильным в биологической среде и эффективно выводится из организма, не накапливаясь в здоровых органах. Таким образом, хелатор $\text{H}_4\text{ВАТА}$ является лучшим кандидатом для применения в терапии радионуклидом ^{225}Ac . Руководители работы – к.х.н. Б.В. Егорова, к.х.н. А.Д. Зубенко, профессор О.А. Федорова, исп. – Е.В. Матазова, к.х.н. А.А. Митрофанов, А.В. Пашанова, С.В. Ермолаев, А.Н. Васильев (Институт элементоорганических соединений им. А. Н.

Несмеянова) совместно с Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова.

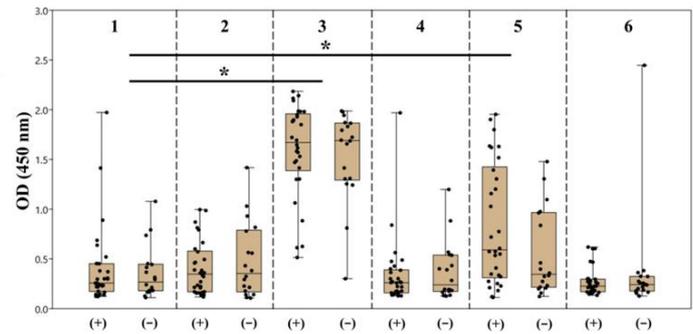
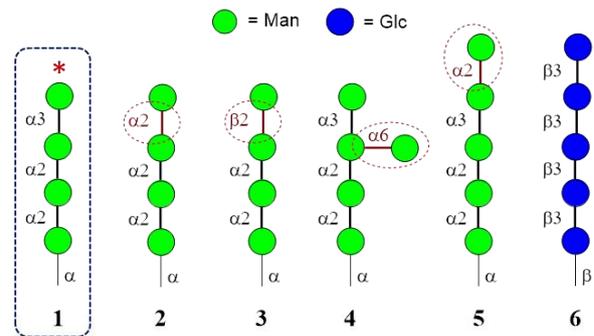
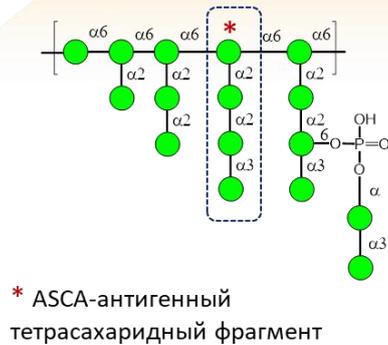


Inorg. Chem., **62**(2023), 12223–12236.

17. Впервые проведено систематическое исследование уровня антител к олигосахаридам, родственным известному маркеру воспалительных заболеваний кишечника (ASCA-антигену), в сыворотках крови пациентов с колоректальным раком и здоровых доноров. С использованием специально разработанных методик формирования углеводного дисплея и широкого набора специально синтезированных олигосахаридов (см. рисунок ниже), определены структурные модификации в цепях α -маннана *Candida albicans*, существенно изменяющие их антигенные свойства, а также выявлены перспективные олигосахаридные лиганды, демонстрирующие различающиеся титры антител для двух исследованных групп. Полученные результаты открывают новые возможности для совершенствования существующих тест-систем ИФА, а также для разработки диагностических наборов на основе фрагментов грибковых маннанов с новыми свойствами. Руководители работы – член-корреспондент РАН Н.Э. Нифантьев и д.х.н. В.Б. Крылов, отв. исп. – д.х.н. Д.В. Яшунский (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН), в сотрудничестве с НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина (академик РАН Н.Е. Кушлинский).



Маннан *Saccharomyces cerevisiae*

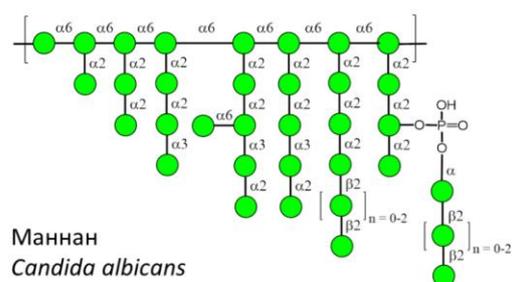


Результаты скрининга сывороток пациентов с колоректальным раком (+) (N = 30) и здоровых доноров (-) (N = 18)

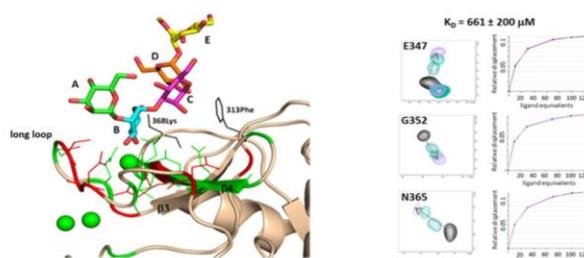
Front. Mol. Biosci. **2023**, 10: 1296828

18. Рецептор DC-SIGN, экспонированный на дендритных и некоторых других иммунных клетках играет важную роль в формировании защитной реакции иммунной системы человека. Долгое время имелась противоречивая информация о структуре углеводных лигандов данного рецептора, экспонированных на поверхности клеток патогенов, распознавание которых индуцирует формирование защитной реакции иммунной системы. В частности, сообщалось, что такими лигандами являются производные олигосахаридов **34** и **35** (см. рисунок ниже), а также, что наиболее активный лиганд входит в состав гетерогенного разветвленного полисахарида маннана, экспонированного на клеточной мембране *Candida albicans* и ряда других микопатогенов. С использованием панели специально синтезированных олигосахаридов, родственных основным типам грибковых полисахаридов, была выявлена группа высокоспецифичных лигандов DC-SIGN, включающих пентаманнозидный фрагмент, состоящий из последовательности маннозных звеньев, соединенных между собой α -(1 \rightarrow 2)- и α (1 \rightarrow 3)-связями. Проведенные конформационный анализ, теоретический экспериментальный докинг (ЯМР-STD) позволили установить топологию

углевод-белкового распознавания и выявить структуру высокоафинного эпитопа, вовлечённого во взаимодействие с DC-SIGN. Он не является общим для всех видов грибов, что может объяснять видоспецифический характер распознавания патогенов через рецептор DC-SIGN. Показано, что найденные высокоаффинные лиганды DC-SIGN являются не только инструментами для исследований механизмов грибкового врожденного иммунитета и антикандидозной защиты, но и создали основу для дизайна иммуномодуляторов и компонентов вакцин, которые уже ведутся авторами работы. Руководители работы – член-корреспондент РАН Н.Э. Нифантьев и д.х.н. В.Б. Крылов, отв. исп. – д.х.н. Д.В.Яшунский (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН), в сотрудничестве с коллегами из Университетов Бильбао (Испания) и Экстера (Великобритания).

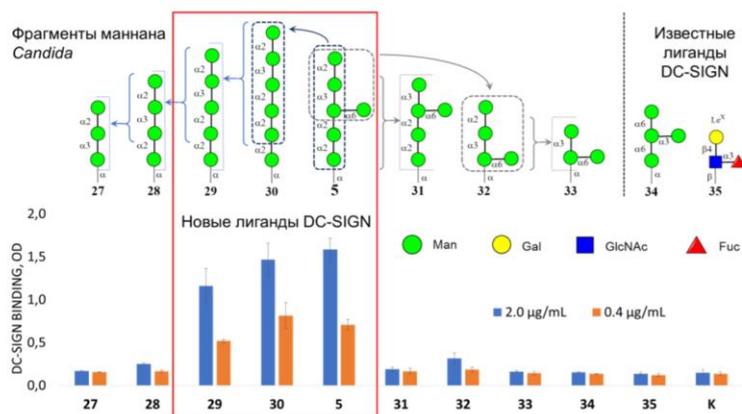


Конформационные и ЯМР исследования



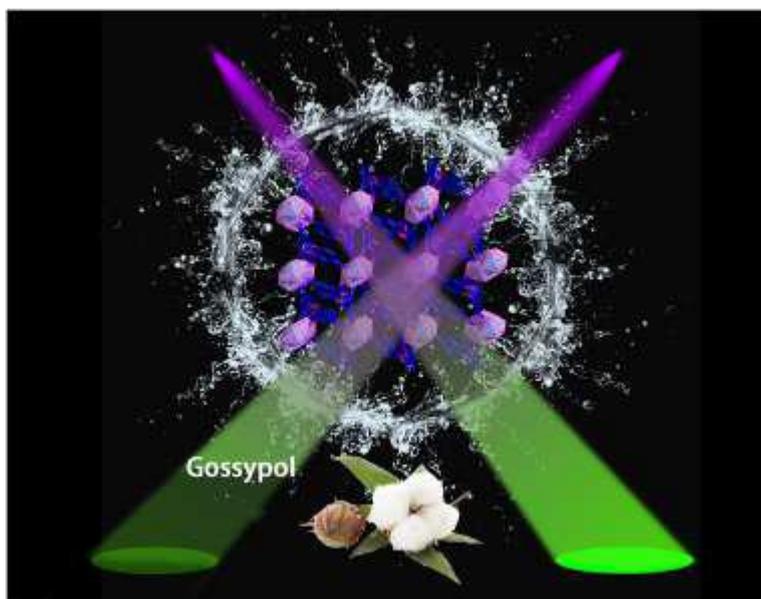
Cell Surf., 10 (2023) 100109

Скрининг на панели олигосахаридных лигандов



Достижения в родственных прикладных исследованиях

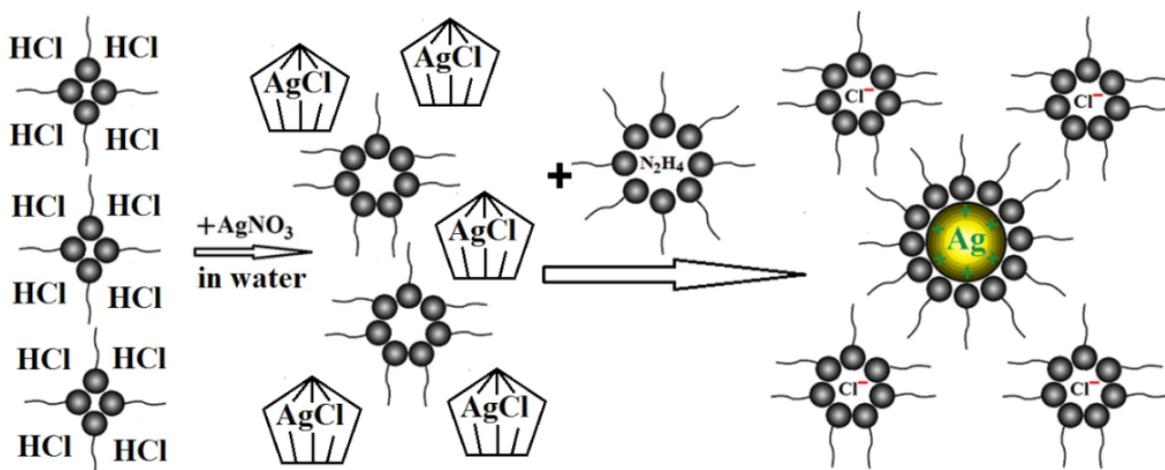
1. Новый гидролитически стабильный металл-органический координационный полимер на основе Tb(III) является первым примером люминесцентного сенсора с исключительно высокой чувствительностью к фитотоксиканту госсиполу в воде (предел обнаружения 0,76 нМ). Разработаны простые и надежные методы анализа которые позволяют количественно определять следовые количества госсипола в сыром хлопковом масле и образцах пищевого хлопкового масла. Руководитель работы – чл.-корр. РАН В.П. Федин, отв. исп. – д.х.н. А.С. Потапов (Новосибирский государственный университет и Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН).



J. Hazardous Materials, 452
(2023) 131289

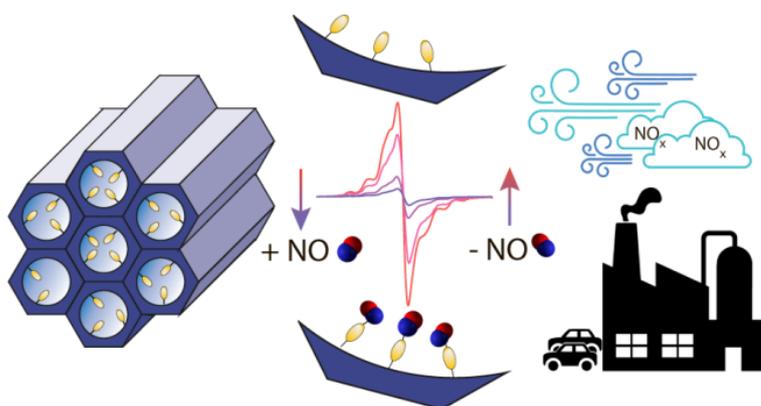
2. Найден первый пример получения заряженных наночастиц серебра, стабилизированных новым коммерчески доступным этоксилированным ПАВ Ecosurf SA4 в среде предельных углеводородов. Термический анализ соединения показал наличие значительного количества хлора, обуславливающего, по мнению авторов, способность частиц двигаться во внешнем электрическом поле. Этоксилаты с узким диапазоном действия являются одним из наиболее распространенных классов неионных ПАВ. Концентрат наночастиц серебра был использован для получения проводящих

покрытий, что представляет интерес для печатного способа получения электронных устройств. Руководитель работы – к.х.н. П.С. Поповецкий; отв. исп. – к.х.н. П.Е. Плюснин (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН); совместно с Новосибирским государственным университетом (Касьянов А.).



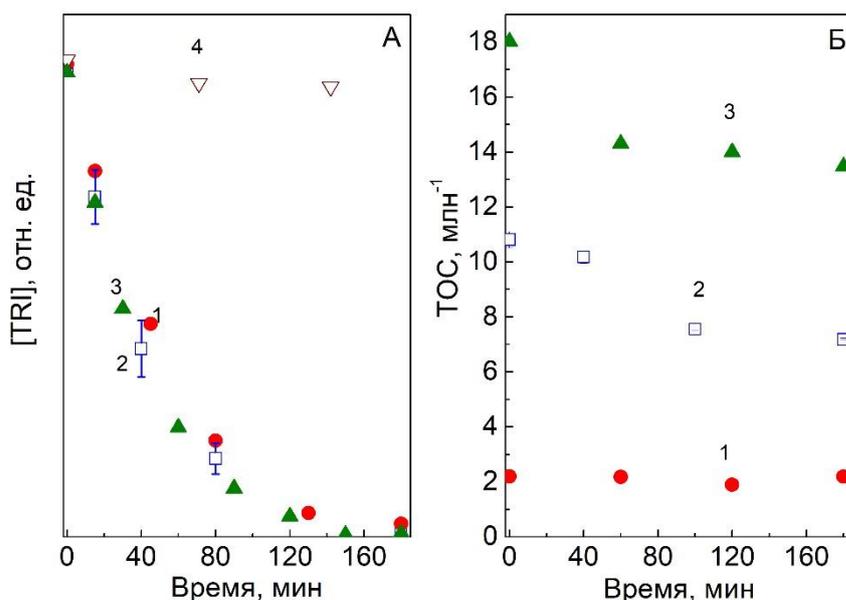
J. Mol. Liq., 374 (2023) 121273

3. Разработаны новые перспективные материалы для сорбции оксида азота по из воздуха Оксиды азота – токсичные газы, присутствующие в атмосфере и оказывающие нежелательное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. В данной работе мы предлагаем новый тип мезопористых материалов, способных улавливать монооксид азота (NO) из воздуха. Разработанный материал сочетает в себе стабильный каркас из диоксида кремния SBA-15 (Santa Barbara Amorphous-15) и ультрастабильные радикалы типа Блаттера, действующие как ловушки NO. Используя *in situ* спектроскопию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), мы продемонстрировали, что улавливание NO из воздуха является селективным и обратимым в естественных условиях, что делает диоксид кремния с нанесенными радикалами Блаттера весьма перспективным для экологических приложений. Руководитель работы – профессор РАН М.В. Федин, исп. – А.С. Порываев, А.А. Язикова, Д.М. Полюхов, Я.Н. Альбрехт, А.А. Ефремов, Н.А. Кудрявых, В.В. Яньшолё («Международный томографический центр» СО РАН) совместно с Гамбургским университетом (Германия).



ACS Appl. Mater. Interfaces, 15 (2023) 5191-5197

4. Фотохимия карбоксилатных комплексов трехвалентного железа с природными органическими кислотами привлекает большое внимание в связи с их влиянием на баланс органических веществ в природных водах и потенциальной возможностью их использования в так называемых процессах глубокой очистки. Методом стационарного фотолиза с ВЭЖХ регистрацией и анализом общего органического углерода показано, что присутствие комплексов трехвалентного железа с лимонной (Cit) и этилендиаминдисуксиновой (EDDS) кислотой усиливает УФ-фотодеградацию и минерализацию органического гербицида триклопира (TRI) в водных растворах (см. рис.). Данный феномен связан с генерацией активных форм кислорода при фотовозбуждении указанных комплексов, приводящих к окислению целевого соединения.

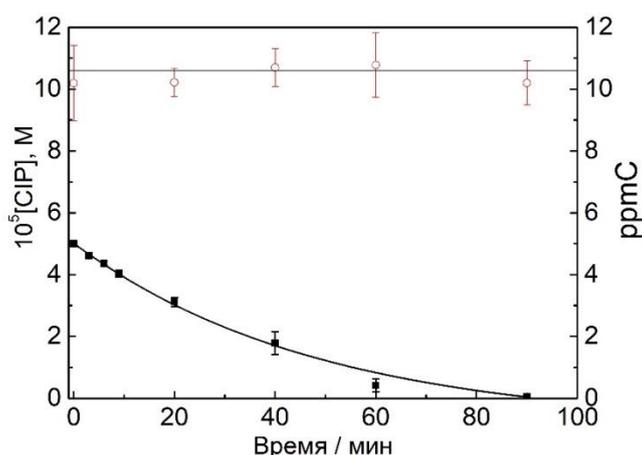


High Energy Chemistry, 57 2023, в печати

Полученные результаты важны для понимания фотохимических процессов в природных водах и разработки фотохимических способов очистки воды от

устойчивых загрязнителей. На рисунке ниже показано изменение концентрации TRI (А) и общего органического углерода (TOC) (Б) при стационарном (308 нм) фотолизе TRI без (1) и в присутствии комплексов $[\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}]^-$ при pH 5.3 (2) и $[\text{Fe}(\text{EDDS})]^-$ при pH 7 (3). Так же показаны данные по стабильности смеси TRI и $[\text{Fe}(\text{Cit})\text{OH}]^-$ без облучения (4).
 Руководитель работы – к.х.н. И.П. Поздняков, отв. исп. – Ю.Е. Тютерева, исп. – Н.М. Новиков. (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН).

5. Определены механизмы и эффективность фотолиза ряда лекарственных средств: налидиксовой кислоты, ципрофлоксацина, карбамазепина и хлорамфеникола. Использована комбинация методов лазерного импульсного фотолиза, стационарного фотолиза с ВЭЖХ и ВЭЖХ-МС регистрацией и квантовой химии для получения детального механизма фотохимических реакций, ведущих к деградации целевых соединений. Установлено, что для всех соединений прямой фотолиз не приводит к существенному падению концентрации общего органического углерода даже в условиях полной деградации целевых соединений, что связано с накоплением в растворе устойчивых к фотолизу органических продуктов.

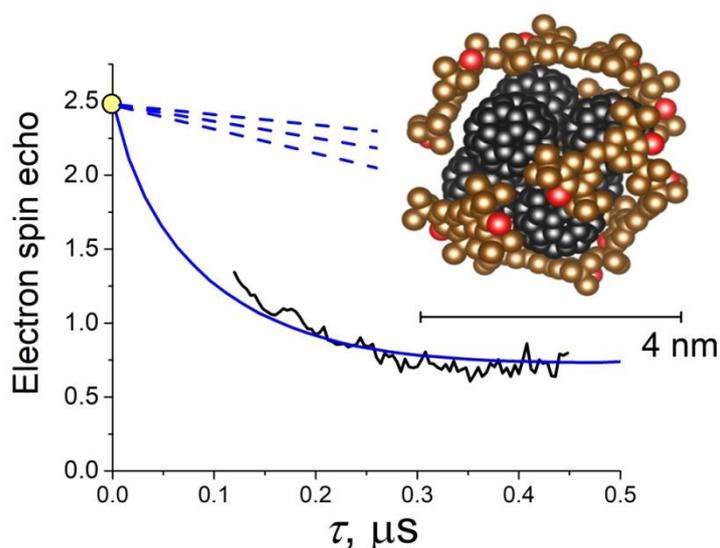


Chemosphere, 329 (2023)
 138652; 334 (2023) 138952

Дальнейшее фотоокисление и минерализация полученных продуктов требует использования фотокатализаторов и/или окислительных добавок. На рисунке выше изображен фотолиз (308 нм) анионной формы ципрофлоксацина (5×10^{-5} М, pH 11) в насыщенных воздухом водных растворах. Левая шкала – изменение концентрации исходного соединения в

ходе фотолиза, правая – изменение концентрации органического углерода (ТОС) в единицах ppm C. Руководитель работы – к.х.н. И.П. Поздняков, исп. – Ю.Е. Тютерева, Н.М. Новиков. (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН).

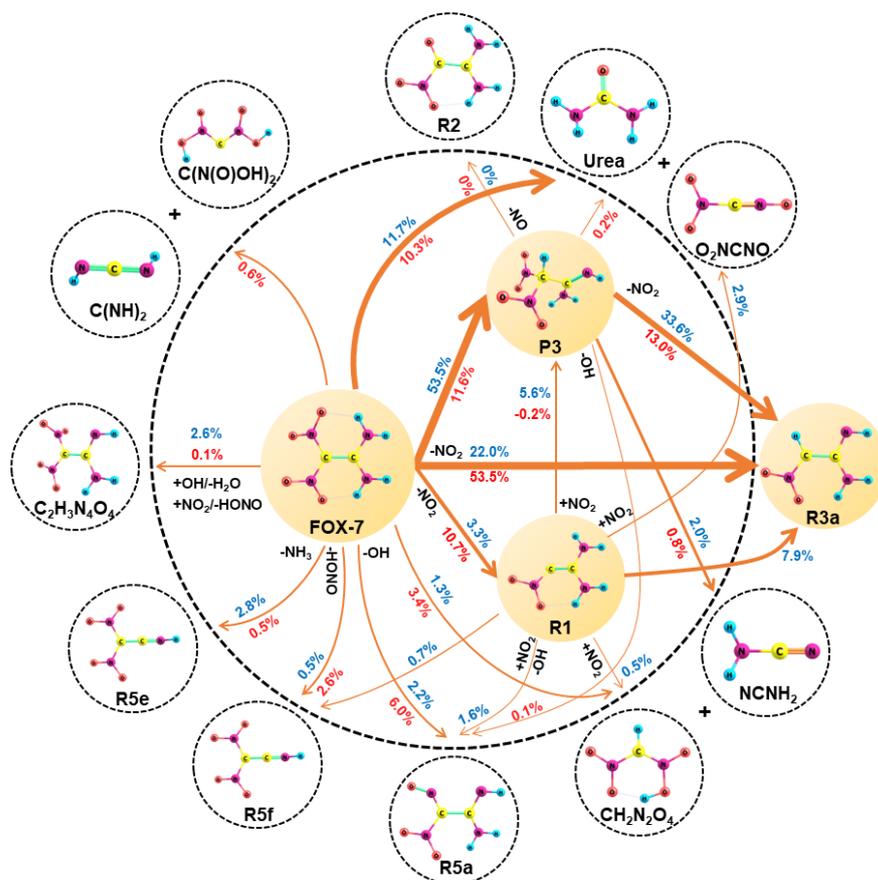
6. Добавление гальвиноксильного радикала в состав активного слоя органических фотовольтаических ячеек – композита на основе полупроводящего полимера и фуллерена – приводит к увеличению эффективности ячеек. Причина этого пока не ясна. В настоящей работе проведено исследование методом электронного спинового эха (ЭСЭ) композита из полимера PCDTBT и модифицированного фуллерена PCBM с добавлением гальвиноксила. Результаты показали, что молекулы гальвиноксила формируют кластер из 8-ми молекул на поверхности сферы радиусом 2,0 нм за счет октаэдрической упаковки 6-ти молекул PCBM. Появление кластеров при весовом содержании гальвиноксильного радикала 2% коррелирует с данными об усилении фототока в фотовольтаических ячейках, что и может обуславливать такое усиление. Руководитель работы – д.ф.-м.н. С.А. Дзюба, отв. исп. – к.ф.-м.н. М.Н. Уваров, исп. – д.ф.-м.н. Л.В. Кулик. (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН).



Phys. Chem. Chem. Phys.,
25 (2023), 26219–26224

7. Диамино-динитроэтилен (FOX-7) – одно из перспективных достаточно новых (синтезировано в 1998 г.) низкочувствительных энергетических материалов (ЭМ). Термическая стабильность – один из важнейших

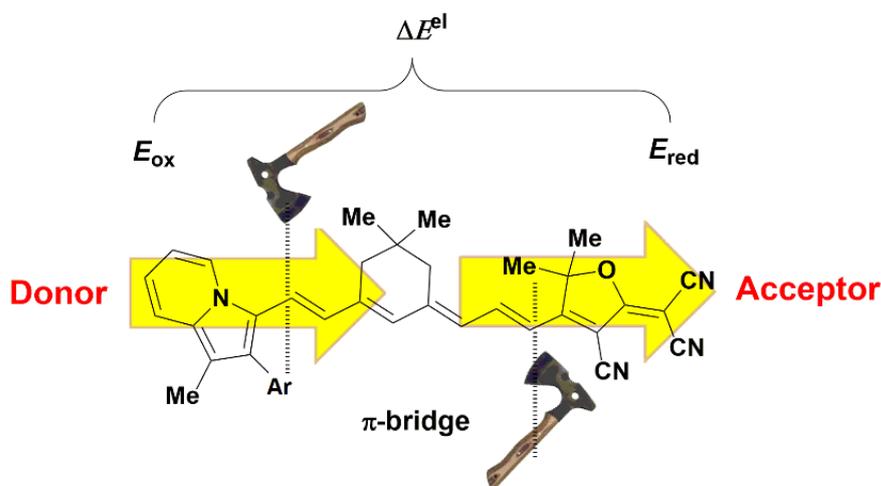
параметров безопасности, определяющих возможности практического применения ЭМ. Ранее в работах нашей лаборатории были определены новые каналы термического разложения FOX-7, уникальные для данного соединения (энамино-имино таутомеризация и внутримолекулярное окисление). В отчетный период в сотрудничестве с коллегами из Сингапура и Китая было проведено кинетическое моделирование газофазного термолита FOX-7 с использованием наиболее полного на сегодняшний день механизма, включающего 131 реакцию. Результаты моделирования (Рисунок) показывают, что энамино-имино таутомеризация с последующим радикальным отщеплением нитрогруппы является доминирующим каналом разложения FOX-7 при высоких давлениях и температуре 1500К. Руководитель работы – к.ф.-м.н. В.Г. Киселев; исп. Д.Лю. (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН) совместно с National University of Singapore и Northwestern Polytechnical University.



Comb. Flame 255
(2023) 112877.

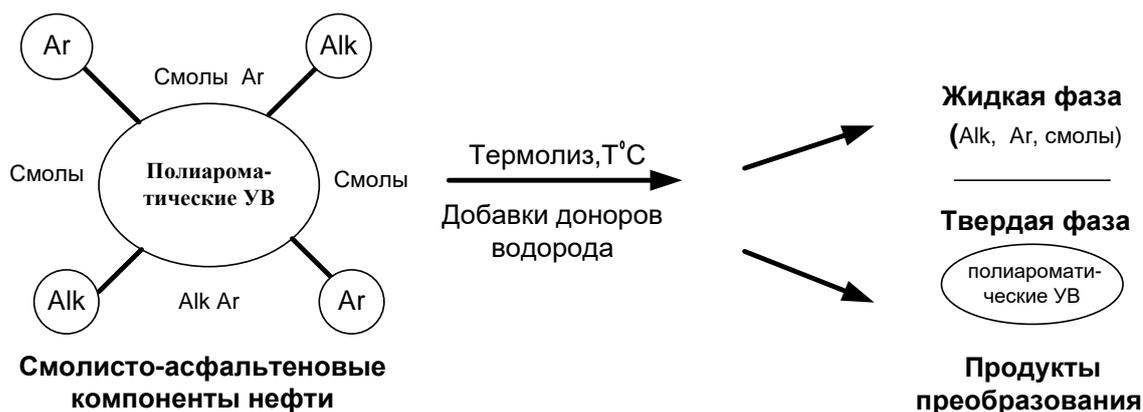
8. На основе анализа электрохимических и квантово-химических данных установлена корреляция между обратным квадратом величины

энергетической щели и значением первой гиперполяризуемости (β_0) широкого ряда полиеновых D- π -A хромофоров, что вместе с данными о редокс потенциалах концевых структурных блоков может использоваться для настройки β_0 – нелинейно-оптической активности хромофоров. Руководитель работы – д.х.н. Ю.Г. Будникова, отв. исп. - к.х.н. Ю.Б. Дудкина, к.х.н. Г.М. Фазлеева, к.х.н. Л.Н. Исламова, к.х.н. А.И. Левицкая, к.ф.-м.н. О.Д. Фоминых, д.х.н. А.А. Калинин, д.х.н. М.Ю. Балакина (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН).



Electrochim. Acta,
459 (2023) 142547

9. Впервые в процессе термоллиза тяжелых нефтей и органического вещества сланцевых пород показано, что в присутствии воды деструкция смолисто-асфальтеновых компонентов сопровождается образованием дополнительного количества полициклических структур с более высокой ароматичностью, что снижает коллоидную стабильность продуктов, как нефтяной дисперсной системы. Для снижения количества образующихся в процессе термоллиза полиароматических структур и повышения коллоидной стабильности продуктов обосновано использование высококипящих дистиллятных и мальтеновых фракций, обогащенных би- и трициклическими нафтено-ароматическими углеводородами в качестве добавок доноров водорода. Руководитель работы – д.х.н. М.Р. Якубов, отв. исп. – к.х.н. И.П. Косачев, д.х.н. Г.П. Каюкова, к.х.н. С.Г. Якубова, к.х.н. Н.А. Миронов, к.х.н. Д.В. Милордов (ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН).



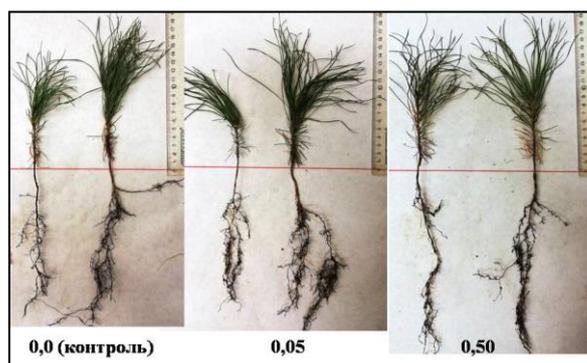
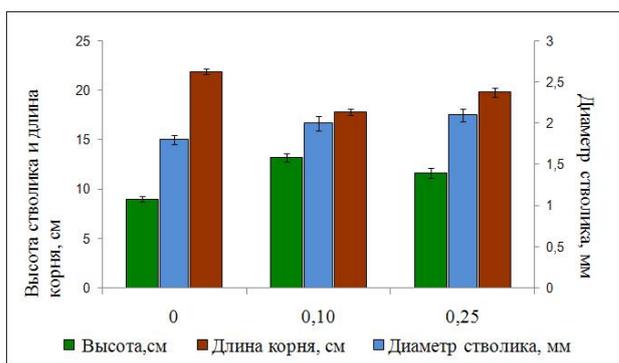
где: Ar – моноароматические структуры; Alk – алкильные заместители.

Petr. Sci.Tech., 41 (2023) 302-311; *Petr. Chem.*, 63 (2023) 365-393;

Химия и технология топлив и масел, 2023, 21-24.

10. Эмульсионный экстракт древесной зелени ели предложен для стимуляции скорости роста сеянцев сосны обыкновенной. Для стимуляции скорости роста сеянцев сосны обыкновенной предложен способ обработки семян сосны экстрактом древесной зелени ели, выделенным экологически безопасным методом эмульсионной экстракции водными растворами оснований. Действующим веществом экстракта являются природные фенольные соединения. Установлено, что обработка водным раствором эмульсионного экстракта ели семян сосны перед посевом и внекорневое опрыскивание сеянцев, обеспечивает увеличение ростовых параметров и фитомассы сеянцев в лесных питомниках, позволяет получить сеянцы стандартных размеров в условиях низкого уровня плодородия пахотного слоя почвы на второй год после посева. Применение эмульсионного экстракта ели повышает устойчивость хвойных сеянцев к болезням, вызываемым фитопатогенными грибами. Использование экологически безопасных биостимуляторов может решить проблему выращивания качественных хвойных сеянцев на разных типах почв лесных питомников для искусственного восстановления хозяйственно ценных лесобразующих пород. Сеянцы, предназначенные для искусственного лесовосстановления, должны обладать хорошими морфометрическими параметрами надземной части и развитой корневой системой. Новая стратегия развития лесного

комплекса в Российской Федерации (Пр-1816, п. 2к-1, 2к-5), учитывает мероприятия по научно-технической модернизации лесного хозяйства и лесной промышленности на основе достижений науки. [http://www.kremlin.ru/acts/assignments/orders/64379]. Исследования выполнены совместно с Ботаническим садом УрО РАН. Руководитель работы – академик РАН д.х.н. А.В. Кучин; исп. – н.с. Н.Н. Скрипова, к.х.н. Т.В. Хуршкайнен (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).



Патент РФ 2790667 (2023); Изв вузов. Прикл. химия биотех., 13 (2023) 99.

11. Впервые экстракт древесной зелени ели, выделенный экологически безопасным методом эмульсионной экстракции водными растворами оснований, исследован в качестве стимулятора роста растений подсолнечника. Действующим веществом экстракта являются природные фенольные соединения. В настоящее время для эффективного роста и развития сельскохозяйственных культур используют различные природные биопрепараты, которые отличаются экологической безопасностью, обладают высокой физиологической активностью, положительно влияют на качество получаемой продукции. В органическом земледелии они могут успешно заменить химические пестициды и агрохимикаты, а достигаемое при их применении увеличение урожайности растений в значительной степени компенсирует потери от комплекса вредных организмов. Испытания экстракта древесной зелени ели на растениях подсолнечника проводили в двух почвенно-климатических зонах РФ. В Астраханской области опрыскивание растений экстрактом ели повысило урожайность подсолнечника на 13-18%, масличность – на 10-11%; в Ростовской области

урожайность возросла на 21-23%, масличность – на 10%. Отмечено положительное влияние исследуемого экстракта на устойчивость подсолнечника к заболеваниям альтернариозом и ржавчиной. Применение эмульсионного экстракта ели для обработки подсолнечника является экономически выгодным для хозяйствующих субъектов. Предлагаемое решение позволяет повысить ростовые процессы, урожайность подсолнечника, снизить заболеваемость растений. Руководитель работы – академик РАН А.В. Кучин, исп. – н.с. Н.Н. Скрипова, к.х.н. Т.В. Хуршкайнен (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).



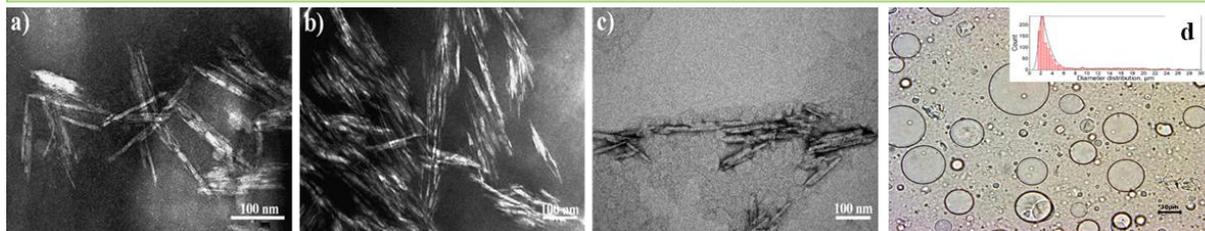
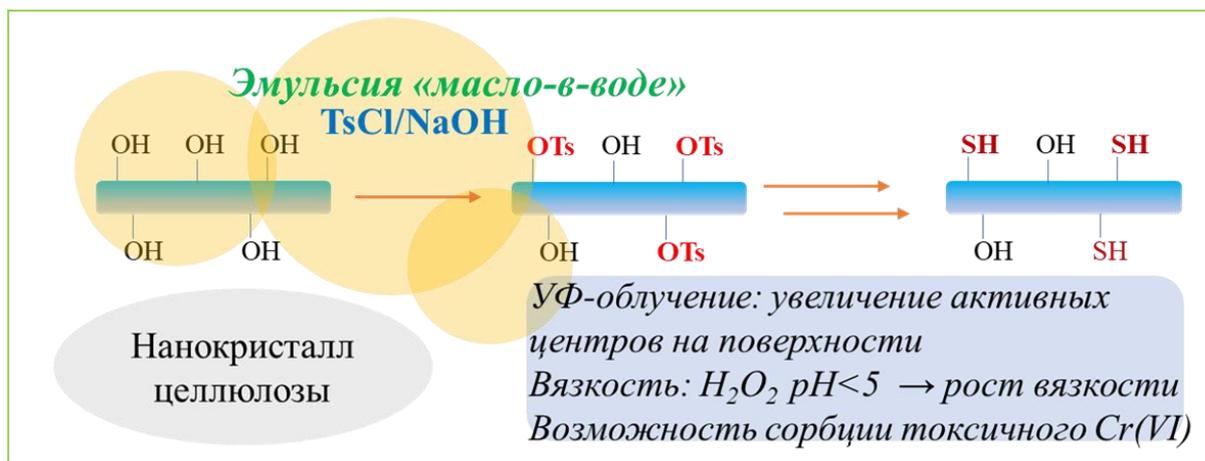
Древесная зелень ели

Picea Abies



Заявка на патент РФ № 2023102350, приор. 02.02.2023;

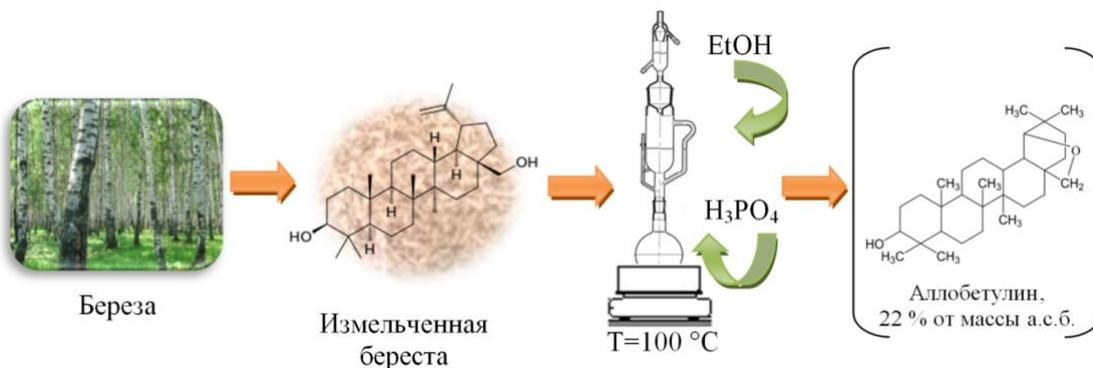
12. Синтезированы целлюлозные нанокристаллы (НКЦ) типа «ядро-оболочка», размеры 150 нм × 7 нм (a-c). Реакция осуществлена в эмульсионной среде (d). Поверхность частиц функционализована тозильными группами (НКЦ-Ts, q до 2.5 ммоль·г⁻¹) и далее модифицирована SH-группами (НКЦ-SH, q до 1.5 ммоль·г⁻¹). SH-группы на поверхности НКЦ-SH частично окислены и включены в плотную сеть водородных связей. Коллоидные и реологические свойства гидрозолей НКЦ-SH зависят от присутствия окислителей, изменения pH и УФ-облучения. НКЦ-SH обладают высокой способностью к сорбции Cr(VI) в кислых средах. Нанокристаллы содержащие SH-группы являются органическим наноматериалом, перспективным для участия в фотоиницируемых реакциях, представляющими интерес как сорбенты и мукоадгезивные носители. Руководитель работы – к.х.н. М.А. Торлопов, исп. – к.х.н. В.И. Михайлов, к.х.н. П.А. Ситников (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).



Carbohydr. Polym., 319 (2023) 121.

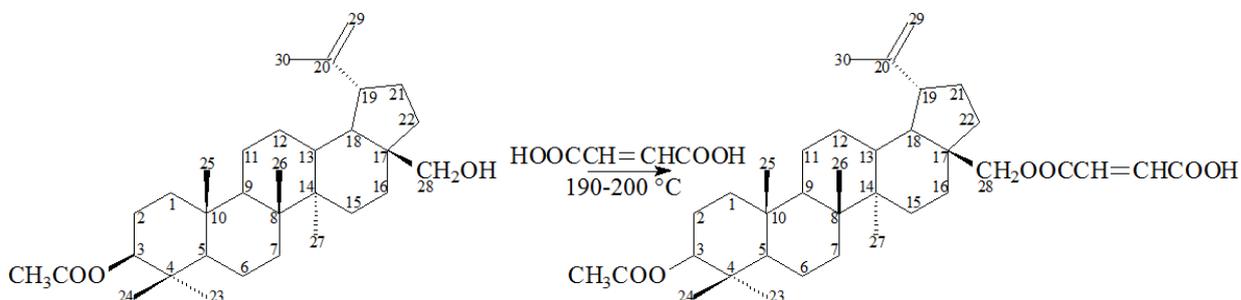
13. Разработан новый одностадийный способ получения аллобетулина непосредственно из бересты коры березы путём совмещения стадий экстракции бетулина этанолом и его изомеризации в аллобетулин в присутствии катализатора ортофосфорной кислоты. Установлено влияние продолжительности процесса обработки бересты этанолом и содержания H_3PO_4 на выход аллобетулина. Наибольший выход неочищенного аллобетулина (35 % от массы а.с.б.) достигается при продолжительности процесса 8 часов в присутствии 5 % H_3PO_4 , а также при продолжительности 15 часов в присутствии 3 % H_3PO_4 . Выход перекристаллизованного аллобетулина составляет около 22 % от массы а.с.б. Состав образца аллобетулина после перекристаллизации из изопропанола подтвержден методом элементного анализа, а его строение – методами ИК- и 1H ЯМР-спектроскопии. В экспериментах *in vivo* и *in vitro* установлены антиоксидантные свойства аллобетулина. Введение аллобетулина способствует достоверному снижению уровня малонового диальдегида, а также значимому повышению активности супероксиддисмутазы и каталазы. Руководитель работы – профессор Б.Н. Кузнецов, исп. – Е.С. Скурыдина, к.х.н. Н.Ю. Васильева,

д.х.н. С.А. Кузнецова (Институт химии и химической технологии СО РАН),
к.б.н. Н.М. Титова (Сибирский федеральный университет).



Химия растительного сырья, 2023, №3, 243-252.

14. Сложные эфиры бетулина, содержащие остатки биоактивных ароматических и алифатических карбоновых кислот, представляют интерес для химико-фармацевтической промышленности в качестве гепатопротекторов, противовоспалительных, противоязвенных и иммуномоделирующих веществ. Разработан новый «зеленый» способ получения 3-ацетата-28-малеата бетулина. Метод основан на взаимодействии 3-ацетата бетулина с расплавом малеиновой кислоты при температуре 190–200 °C в течение 4-5 минут.

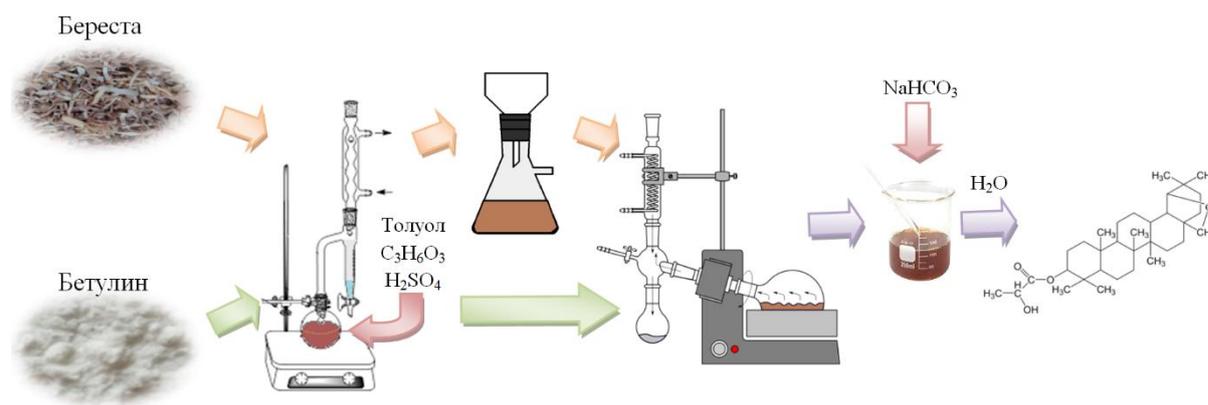


Патент РФ 2807379 (2023).

Преимущества разработанного способа, по сравнению с известными, заключаются в отсутствии токсичных растворителей (пиридин, хлористый

метилен), сокращении продолжительности синтеза с 15–20 часов до 4–5 минут, использовании доступной малеиновой кислоты вместо дорогостоящего ангидрида малеиновой кислоты. Руководитель работы – профессор Б.Н. Кузнецов, отв. исп. – д.х.н. В.А. Левданский, к.х.н. А.В. Левданский, к.х.н. Н.В. Гарынцева (Институт химии и химической технологии СО РАН).

15. Предложены новые одностадийные способы синтеза 3-О-лактата аллобетулина из бетулина и из бересты берёзы *Betula pendula Roth*. Состав и строение, полученных образцов 3-О-лактата аллобетулина, подтверждены физико-химическими методами. Одностадийный способ получения 3-О-лактата аллобетулина из бетулина основан на совмещении стадий изомеризации бетулина в присутствии серной кислоты и образовании эфира с молочной кислотой, что не требует дополнительной стадии синтеза аллобетулина. Одностадийный способ получения 3-О-лактата аллобетулина непосредственно из бересты берёзы основан на совмещении стадии экстракции бетулина, его изомеризации в аллобетулин и этерификации аллобетулина, это позволило исключить стадии выделения бетулина и синтеза аллобетулина.

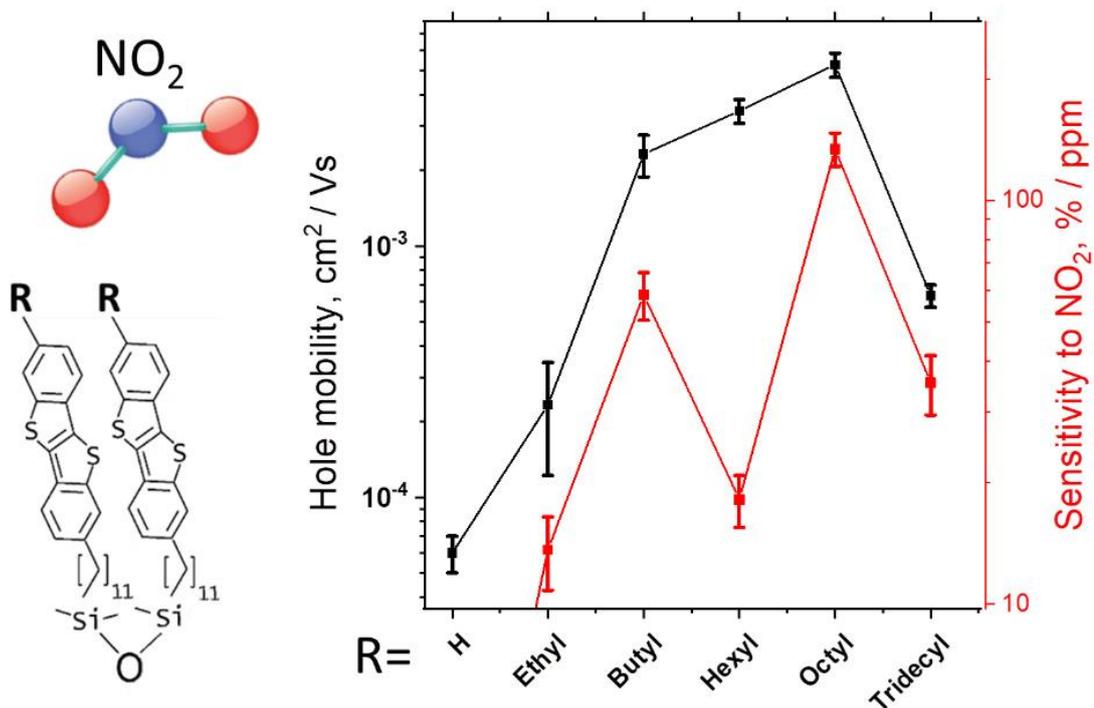


Химия растительного сырья, (2023) 367-374.

Учитывая, что аллобетулин и его производные обладают антибактериальной, иммуностропной, противоязвенной и противовирусной активностью, а производные молочной кислоты проявляют иммуномодулирующую, противовоспалительную и противомикробную

активность, можно ожидать, что 3-О-лактат аллобетулина будет проявлять улучшенные по сравнению с исходными веществами фармакологические свойства. Руководитель работы – профессор Б.Н. Кузнецов, исп. – Е.С. Скурыдина, к.х.н. С.А. Новикова, д.х.н. С.А. Кузнецова (Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск), д.х.н. Т.П. Шахтшнейдер (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск).

16. Синтезированы и систематически исследованы кремний-органические производные органического полупроводника бензотиено[3,2-b][1]бензотиофена (ВТВТ) с различной длиной концевых алкильных групп (от C2 до C13) и без них, способные к самосборке на границе раздела вода–воздух. Исследование их фазового поведения показало, что длины концевой алкильной группы от C2 до C8 приводит к повышению термической стабильности материалов.



J. Mater. Chem. C, 11 (2023) 1937.

Изучение электрических и сенсорных свойств монослоёв синтезированных соединений выявило немонотонную зависимость значений подвижности носителей заряда и чувствительности к NO₂ от длины концевой алкильной группы, связанную с определяющим влиянием морфологии тонких плёнок

органических полупроводников на их свойства. Полученные соединения являются перспективными функциональными материалами для монослойных органических полевых транзисторов и газовых сенсоров на их основе. Руководитель темы – чл.-корр. РАН С.А. Пономаренко, исп. – д.х.н. О.В. Борщев, д.х.н. Е.В. Агина, к.х.н. А.А. Труль (ИСПМ РАН).

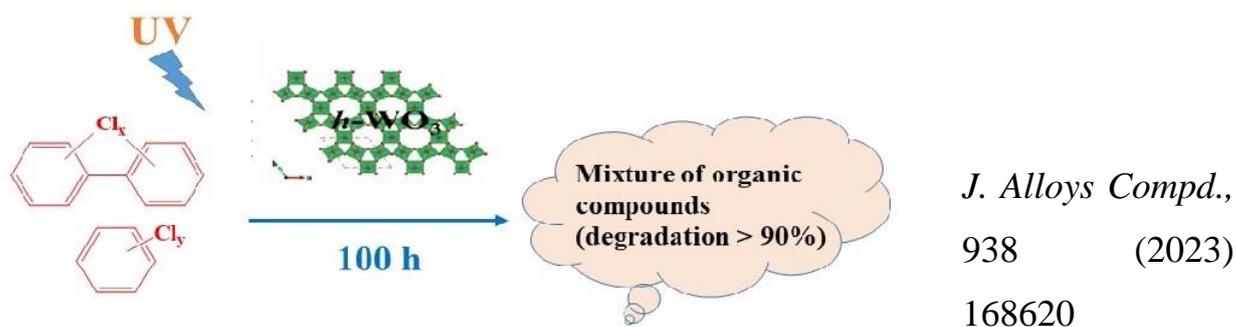
17. Разработка метода термического сольволиза с использованием антраценовой фракции каменноугольной смолы (см. рис. ниже). Впервые показана возможность использования антраценовой фракции в качестве растворителя в процессах термического сольволиза отходов полистирола, фенольных смол и поликарбоната с высоким выходом органических продуктов деструкции полимеров и предотвращением образования углеродистого остатка, что позволяет использовать ее для регенерации углеродных и кварцевых волокон из полимерных композитных материалов с выходом близким к количественному, использовать в процессах термического сольволиза полимерных отходов, а также сырья (пропиточных пеков с высоким коксовым остатком) для получения прогрессивных углеродных материалов. Руководитель – академик РАН О.Н. Чупахин, отв. исп. – д.х.н. Е.И. Андрейков, к.т.н. О. В. Красникова, Ю. А. Диковинкина, Д. О. Антонов, А.П. Красикова (Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского).



Кокс и химия, 1 (2023) 38-44.

18. Влияние природы оксида металла на свойства эпоксидного покрытия. Впервые показана возможность микроиндентирования как чувствительного метода характеристики строения наполненного наноксидами TiO_2 , SiO_2 и ZnO эпоксидного покрытия по сравнению с традиционными физико-химическими методами. Установлено, что наполнение TiO_2 приводит к

соединениями. Условная схема фотораспада полихлораренов под действием УФ излучения в присутствии катализаторов на основе $h\text{-WO}_3$ показана ниже. Руководители работы – академик РАН О.Н. Чупахин, чл.-корр. РАН В.И. Салоутин, ответственный исп. – д.х.н. Т.И. Горбунова (Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского) совместно с ИХТТ УрО РАН (г. Екатеринбург).



20. Кремнийглицеролатные гидрогели – потенциальные средства топического применения. Разработаны средства топического применения гемостатического, ранозаживляющего и антимикробного действия с использованием глицеролатов кремния, его модифицированных производных и активных лекарственных добавок (в виде жидких и мягких лекарственных форм, а также в виде медицинских изделий – стоматологических пленок и раневых повязок).

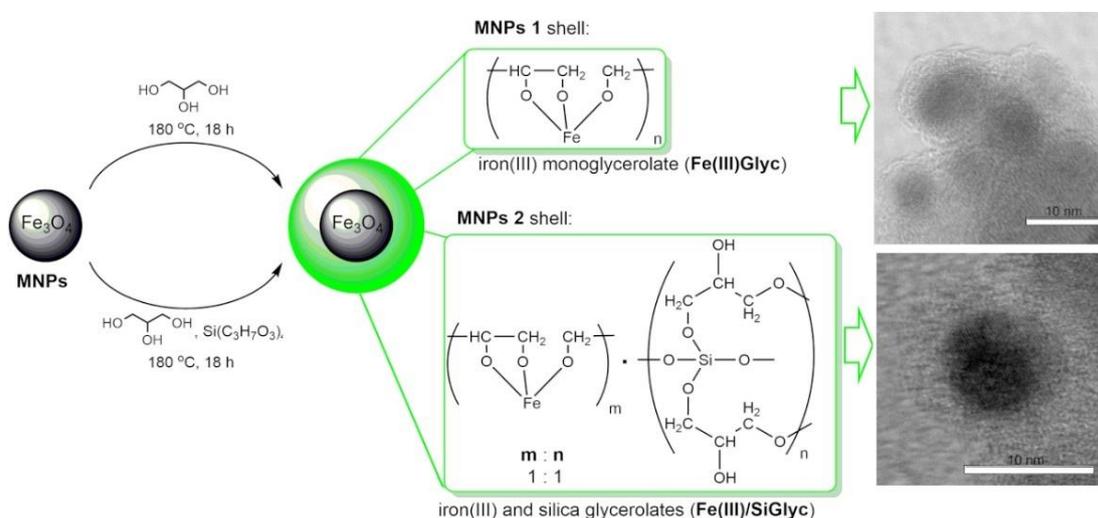
формальный состав геля
 $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4 : \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 6 : 24$

Средство для лечения копыт у КРС Средство для лечения мастита у КРС

Патенты РФ 2797966, 2799030 и 2802822; *Ветеринария сегодня*. 12 (2023)

Созданные продукты предназначены для лечения и профилактики заболеваний кожи, мягких тканей и слизистых оболочек различной этиологии. Кроме того, предложен ряд ветеринарных средств для лечения заболеваний органов молочной железы и копытцев у сельскохозяйственных животных – высокопродуктивных животных. Руководители работы – д.х.н. В.П. Краснов, д.х.н. Я.В. Бургарт, д.х.н. Т.Г. Хонина; отв. исп. – к.х.н. Е.В. Шадрина, Д.С. Тишин, М.А. Булатова, В.М. Фролова (Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского).

21. Новые магнитные нанокompозитные материалы на основе Fe_3O_4 с оболочкой из глицеролатов железа(III) и кремния. Получены новые магнитные нанокompозитные материалы на основе наночастиц Fe_3O_4 , покрытых оболочкой из глицеролатов железа(III) и кремния. Синтезированные нанокompозиты обладают высокими значениями удельной намагниченности и высокой магнитной реакцией на переменное магнитное поле. Они не проявляют цитотоксичности в экспериментах *in vitro* и перспективны для дальнейшего изучения при разработке материалов для доставки лекарственных средств с контролируемым высвобождением. Руководители – академик РАН В.Н. Чарушин, академик РАН О.Н. Чупахин, д.х.н. В.П. Краснов, отв. исп. – д.х.н. Т.Г. Хонина, к.х.н. Е.В. Шадрина, Д.С. Тишин, М.А. Булатова, В.М. Фролова (Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского)

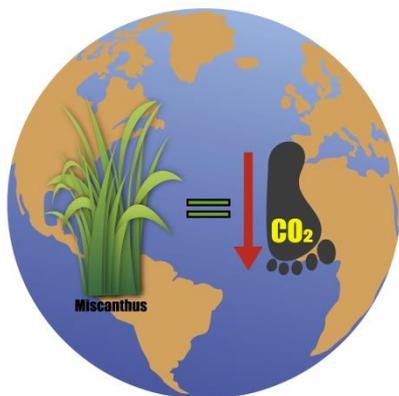


22. Разработан синтез 2-амино-3-(3,4-дигидроксифенил)пропановой кислоты (ДОФА) (патент РФ 2802445, 2023), которая является действующим веществом многих лекарственных препаратов для лечения паркинсонизма, а также используется как препарат сравнения при разработке новых лекарственных средств, обладающих противопаркинсонической активностью. Руководители работы – академик РАН В.Н. Чарушин, академик РАН О.Н. Чупахин, чл.-корр. РАН В.И. Салоутин; отв. исп. – к.х.н. М.А. Барабанов, Г.С. Мартьянов (Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского).

23. Обоснованы подходы к описанию и визуализации сетчатой надмолекулярной структуры пектина в различных видах растительного сырья и к оценке ее влияния на кинетические показатели рН-регулируемой сорбции азагетероциклических микотоксинов в условиях, моделирующих функционирование пищеварительных органов сельскохозяйственных животных и человека, а также на эффективность стабилизации эмульсий "масло в воде" с гидрофобным ядром маслорастворимого функционального вещества. Руководитель работы – д.т.н., С.А. Кокшаров, отв. исп. – д.т.н. С.В. Алеева, д.т.н. Н.Л. Корнилова (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук) совместно с Ивановским государственным политехническим университетом.



24. В результате критического анализа мирового опыта по переработке энергетической многолетней культуры мискантуса, обсуждены ключевые тенденции его переработки в различные виды топлива, в компоненты композиционных материалов, представлено фракционирование с целью извлечения отдельных полимеров и других ценных низкомолекулярных химических веществ, а также подробно рассмотрено современное состояние исследований по превращению мискантуса в продукты биотехнологии, включающие биоэтанол, биогаз, бактериальную целлюлозу, ферменты, молочную кислоту, липиды, фумаровую кислоту и полигидроксиалканоаты. Опубликованы два обзора с оценкой перспективности процессов и технологий использования углеродно-нейтрального мискантуса. Руководитель работы – академик РАН Г.В. Сакович, отв. исп. – Ю.А. Гисматулина, Е.И. Кашеева, Г.Ф. Миронова (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН).

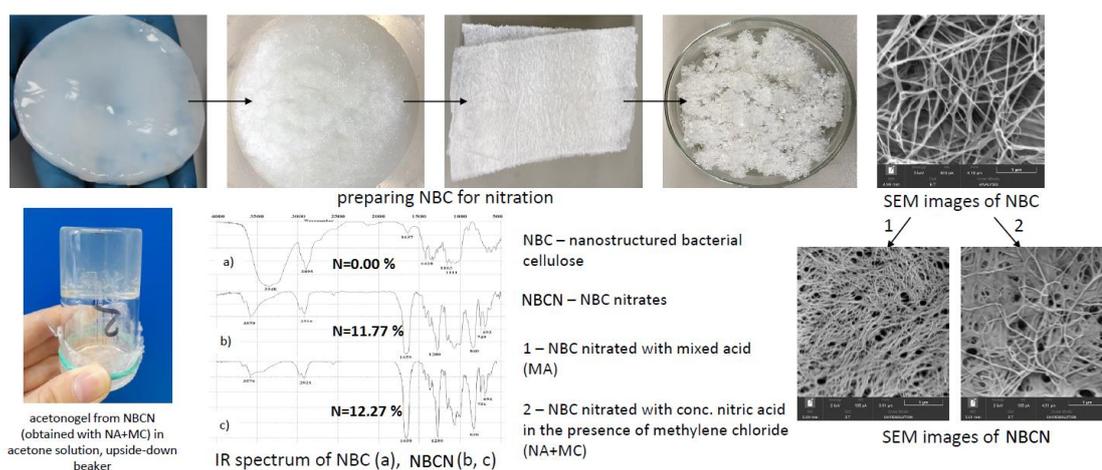


Сентябрь 2023 г., Москва, пос. Кокошкино

Polymers 15 (2023) 3097; *Int. J. Mol. Sci.* 24 (2023) 13001.

25. Исследовано нитрование бактериальной целлюлозы, полученной с использованием в качестве продуцента симбиотической культуры *Medusomyces gisevii* Sa-12 двумя способами с помощью серно-азотной кислотной смеси и концентрированной азотной кислотой в присутствии хлористого метилена. Синтезированы образцы нитратов бактериальной целлюлозы с массовой долей азота 11,77-12,27 %, вязкостью 1086 и более мПа·с, и растворимостью в спиртоэфирной смеси 0,7-14,5 %. Показано, что нитрование приводит к уплотнению структуры полимера при сохранении

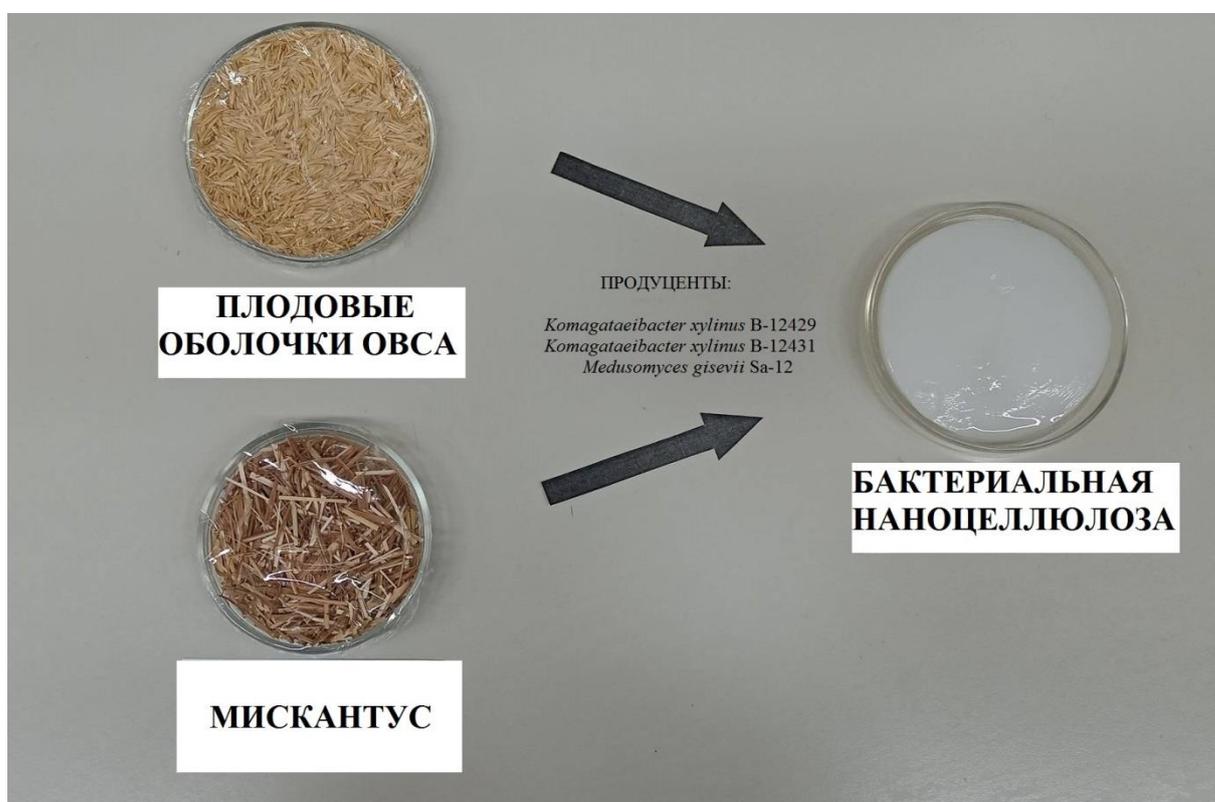
трехмерной сетчатой структуры. Методом ИК-спектроскопии подтвержден синтез именно нитратов целлюлозы. Установлена высокая чистота синтезированных нитратов бактериальной целлюлозы и определены высокие значения удельной теплоты разложения 6,94-7,08 кДж/г. Результаты позволяют позиционировать нитраты бактериальной целлюлозы для применения в новых высокотехнологичных материалах, наукоемких областях. Нитраты бактериальной целлюлозы, полученные нитрованием концентрированной азотной кислотой в присутствии хлористого метилена и обладающие способностью образовывать органогель в ацетоне, являются клеевой основой и(или) энергетической гелевой матрицей для перспективных энергетических полимеров. Руководитель работы – к.т.н. Ю.А. Гисматулина (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН).



Polymers, **15** (2023) 2213

26. Биосинтез бактериальной наноцеллюлозы (БНЦ) исследован с использованием трех продуцентов на биологически доброкачественных гидролизных средах, полученных из мискантуса и шелухи овса. Установлено, что выход образцов БНЦ, продуцируемых симбиотической культурой *Medusomyces gisevii* Sa-12, превосходит на 44-65 % выходы БНЦ, полученных с помощью индивидуальных штаммов *Komagataeibacter xylinus* В-12429 и *Komagataeibacter xylinus* В-12431. При этом экспериментально доказано, что физико-химические свойства БНЦ (ширина нанофибриллы БНЦ, степень полимеризации, модуль Юнга, содержание алломорфа

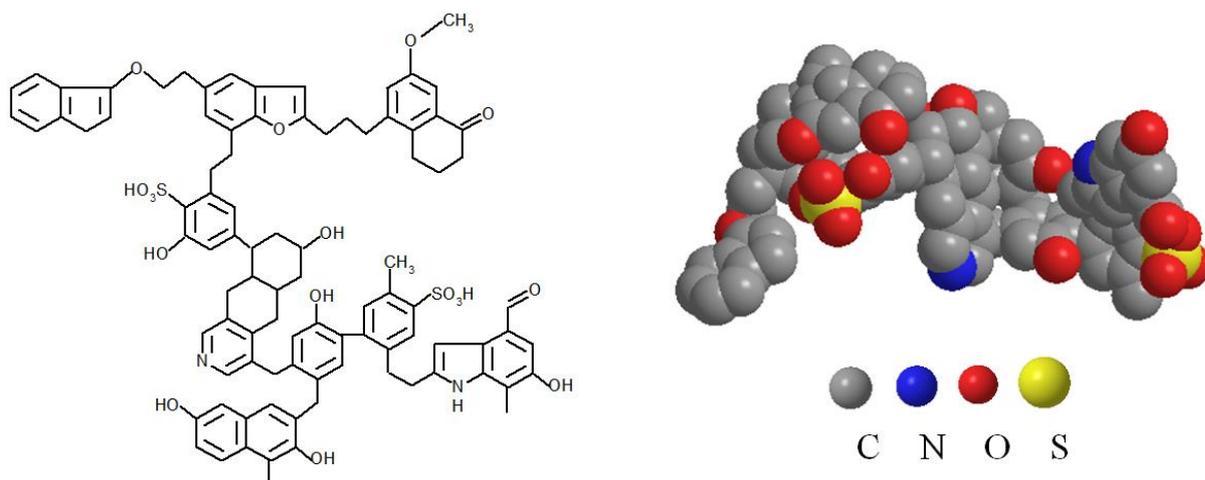
целлюлозы I альфа и степень кристалличности), в первую очередь зависят от вида микробного продуцента, а не от состава питательной среды. Таким образом, научно обосновано, что при преобразовании дешевого растительного сырья в высококристаллическую БНЦ целесообразно использовать симбиотическую культуру. Получение БНЦ из технического растительного сырья позволит удовлетворить значительные потребности в БНЦ без конкуренции с пищевым сырьём. Руководитель работы – к.х.н. В.В. Будаева; отв. исп. – Е.А. Скиба, Е.К. Гладышева, Н.А. Шавыркина, Г.Ф. Миронова (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН).



Int. J. Mol. Sci. **24** (2023) 14401

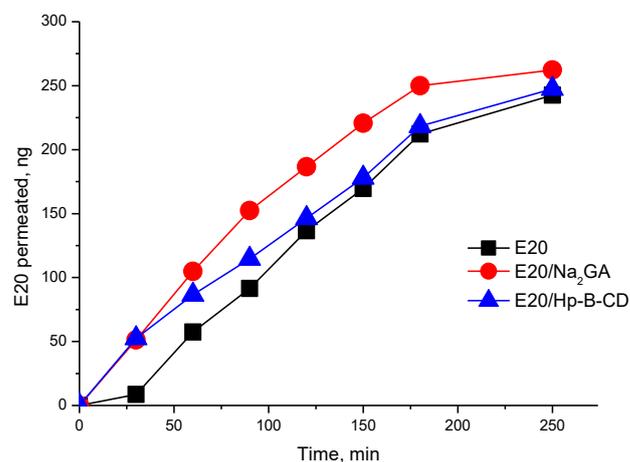
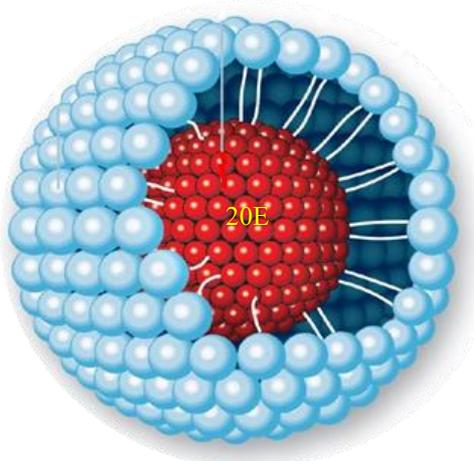
27. Сульфированием длиннопламенных каменных углей ранней стадии метаморфизма получен катионит с хорошими эксплуатационными характеристиками. Ионообменная емкость катионита по сильнокислотным группам составляет 1,0 мг-экв/г (500 мг-моль/дм³), катионит имеет стекловидную гелеобразную структуру, обладает механической прочностью, химической устойчивостью и высокой селективностью в ряду катионов $\text{Na}^+ < \text{H}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Cu}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$. Предназначен для глубокой деминерализации

воды на тепловых электростанциях и котельных установках. Структура элементарного звена катионита предложена по данным Фурье-ИК, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и потенциометрического титрования. Руководитель работы – Г.Н. Альтшулер, исп. – Г.Ю. Шкуренко, Е.В. Остапова, В.Н. Некрасов, О.Г. Альтшулер (Институт углеродной и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН).



Булл. Сообщ., 76 (2023) 30-35; Заявка на патент №2023124318/20(053446).

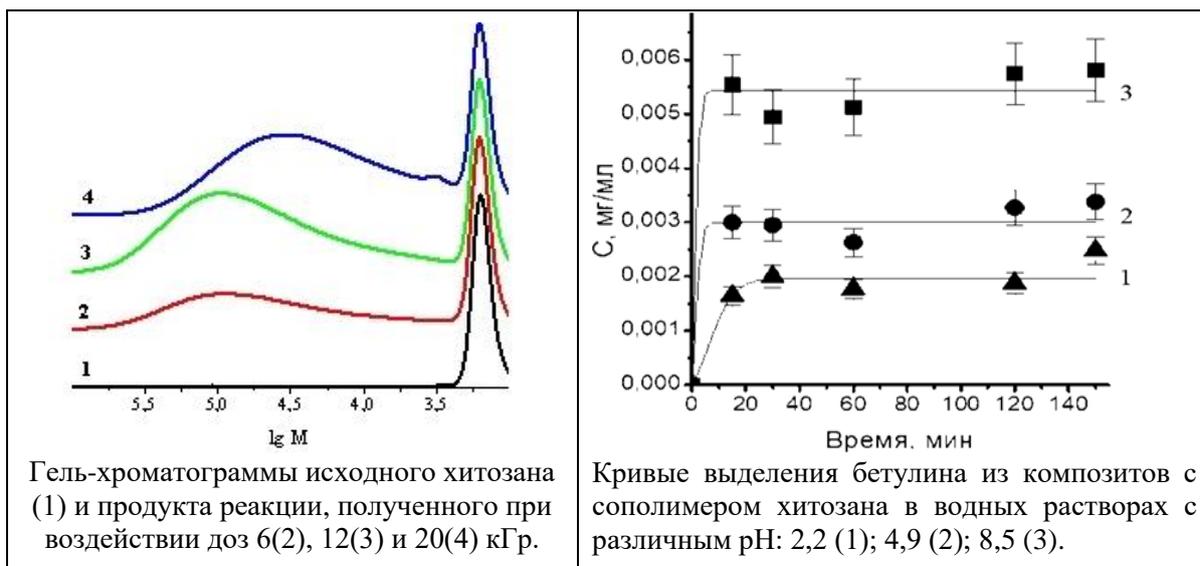
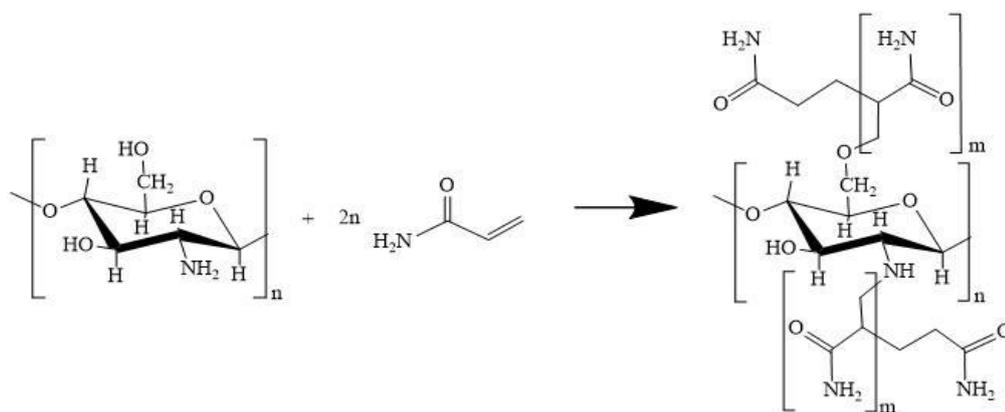
28. Механохимическим путем получены супрамолекулярные комплексы экидестерона (20E) с 2-гидроксипропил- β -циклодекстрином (2-HP- β -CD) и динатриевой солью глицирризиновой кислоты (Na_2GA). В сравнении с исходным экидестероном установлено, что водорастворимость 20E при 37°C увеличивается в 3,0 и 2,7 раза для комплексов 20E/2-HP- β -CD и 20E/ Na_2GA , соответственно. С помощью метода РАМРА оценивали трансмембранную проницаемость E20 и его супрамолекулярных комплексов через искусственные мембраны. Полученные результаты указывают на перспективность использования комплексов для повышения всасывания в желудочно-кишечном тракте. Руководитель работ – д.х.н. А.В. Душкин, отв. исп. – к.х.н. Е.С. Метелева (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН), д.х.н. Н.Э. Поляков (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН), д.х.н. Б.И. Тулеуов, Б.С. Темиргазиев, академик НАН РК С.М. Адекенов (Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия»).



РАМРА 20Е и комплексов
20Е/2-HP-β-CD и 20Е/Na₂GA

Химия растительного сырья, 2023. DOI: 10.14258/jcprgm.20230412999

29. Радиационно-термическим методом с использованием ускоренных электронов получены привитые сополимеры хитозана с акриламидом. Показано, что эффективность синтеза и степень прививки зависят от дозы ионизирующего облучения, и с ростом дозы проходят через максимум. Высокий выход продукта наблюдается при дозах облучения 20-80 кГр. При дозах до 20 кГр продукт реакции полностью растворим в воде, при более высоких дозах обработки наблюдалось гелеобразование и деструкция. С помощью ЯМР-исследования установлено, что длина боковых цепей привитого акриламида составляет ~2 элементарные единицы. Полученные сополимеры использованы для получения композитов бетулина с помощью механохимической обработки. Показано, что скорость выделения бетулина в водный раствор при растворении механокомпозита зависит от pH раствора, что позволяет рассматривать механокомпозиты на основе сополимеров хитозана с акриламидом как перспективные средства для контролируемой доставки лекарственных веществ. Руководитель работ – к.х.н. М.А. Михайленко, исп. – асп. И.М. Антонов, М.В. Зеликман, д.х.н. Т.П. Шахтшнейдер (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН), к.х.н. И.В. Ельцов (Новосибирский государственный университет), д.х.н. С.С. Кузнецова (Институт химии и химической технологии СО РАН), А.А. Брызгин (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН).



Chimica Techno Acta, **10** (2023), 202310312.

30. Разработан способ ускоренного компостирования древесных опилок с применением специально подобранной композиции дереворазрушающих грибов. Технология основана на активном действии разработанной ассоциации непатогенных микроорганизмов, участвующих в биотрансформации и гумификации возобновляемого растительного сырья. Предложенный способ производства удобрения позволяет использовать некондиционные опилки низкого качества или лежалые опилки без какой-либо предварительной обработки в неограниченном количестве. Биогумус не токсичен, пожаро- и взрыво-безопасен, не содержит тяжелых металлов и патогенных микроорганизмов. На данный момент это единственный компост, органическая часть которого на 100 % представлена опилками. Себестоимость производимого продукта ориентировочно оценивается в 750 руб/м³ и зависит от места расположения накопленных отходов, а также объемов переработки, и

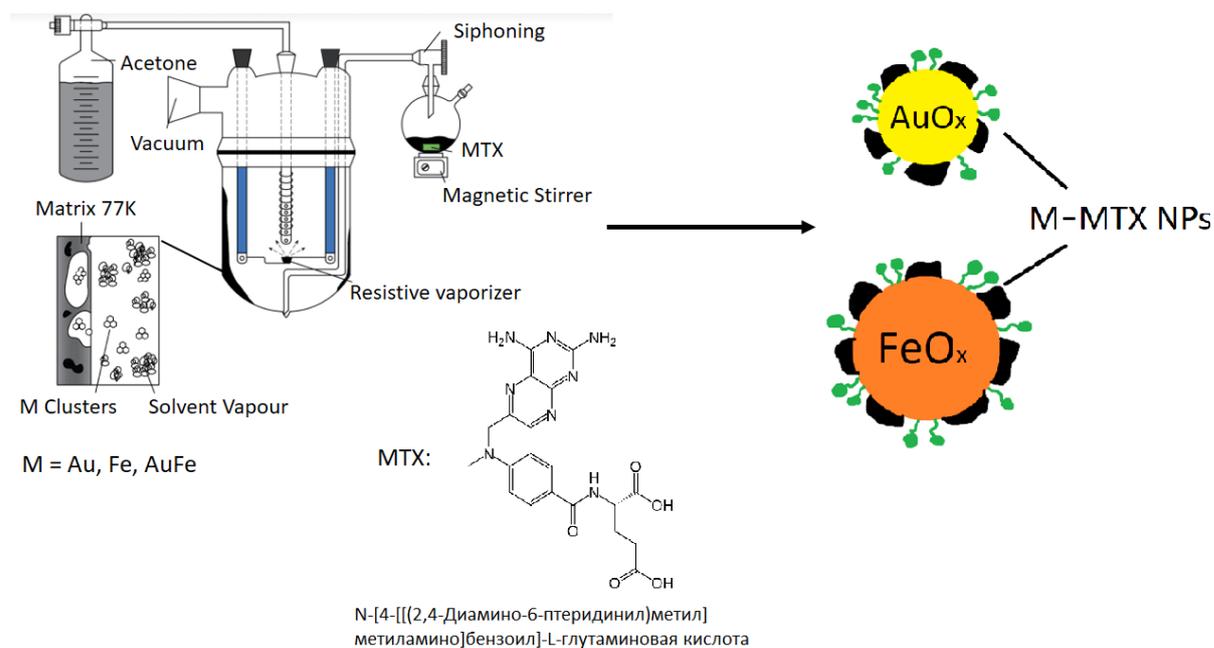
не включает затраты на перемешивание опилок с компонентами технологии и подачу воды, а также фасовку готового продукта. Руководитель работы – д.б.н. Л.А. Беловежец, отв. исп. – к.т.н. Ю.А. Малков, Д.С. Белоусов, к.х.н. Д.О. Самульцев (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).



Патент РФ 2701942

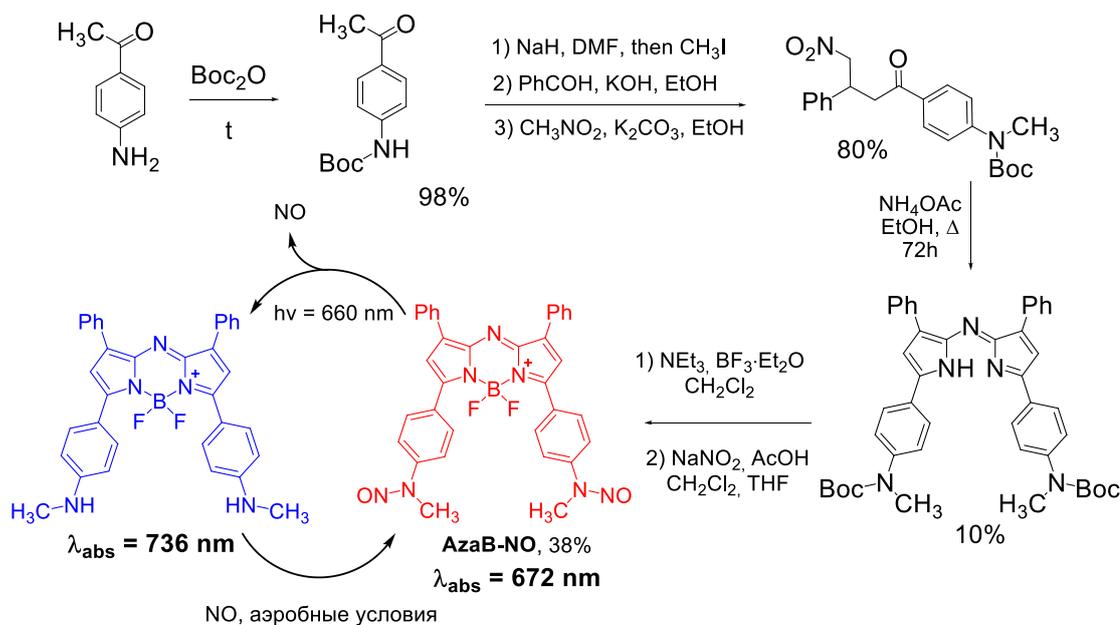
31. Разработана методика получения наночастиц металлов и их конъюгатов с цитостатическим лекарственным средством метотрексатом (MTX), которая включает использование металло-парового синтеза. Размеры наночастиц металлов составляют 8,3 нм для Au и 1,8 нм для FeO_x . Для золота зарегистрированы состояния Au^0 , Au^+ и Au^{3+} . Модифицирование наночастиц метотрексатом приводит к снижению доли состояния Au^0 . Для наночастицы железа зарегистрированы состояния Fe^{3+} и Fe^{2+} . Исследование антибактериальной активности наночастиц FeO_x показало их ингибирующее действие на грамположительные грамотрицательные бактерии, а наночастиц Au только в отношении грамотрицательных бактерий. Немодифицированные наночастицы не вызывали значительного негативного эффекта на нераковые клетки человека, но обработка клеток конъюгатами метотрексата повлияла на клеточную морфологию. Конъюгаты показали более высокую лизосомно-специфическую токсичность против раковой клеточной линии A549, повышение активности метотрексата против клеток аденокарциномы толстой кишки и повышенную токсичность Au-MTX и Fe-MTX против клеток HT29. Руководитель работы – к.х.н. А.Ю. Васильков; исп. – А.А. Воронова, к.ф.-м.н. А.В. Наумкин, д.ф.-м.н. Я.В. Зубавичус (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН) совместно с

Paisii Hilendarski University of Plovdiv (Болгария).



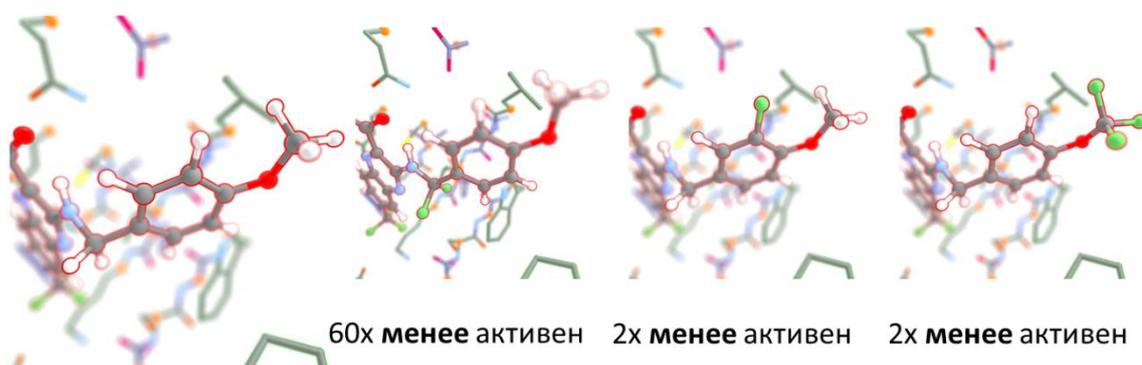
Materials, 16 (2023) 3238; *INEOS OPEN*, 5 (2023) 79-84.

32. Использование фотоактивируемых доноров оксида азота (II) для исследования влияния NO является перспективным методом для создания локальной концентрации лекарственных веществ, способных активироваться при облучении красным и ближним инфракрасным светом, который проникает в ткани организма на глубину 4-5 мм. В качестве таких соединений синтезированы производные aza-BODIPY, которые благодаря своим спектральным характеристикам (спектр поглощения начинается от 600 нм и высокий коэффициент молярной экстинкции) имеют широкие перспективы для использования во флуоресцентной биовизуализации и детектировании, фотоакустической визуализации и детектировании, а также в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии. Руководитель работы – к.х.н. А.Ю. Воробьев; исп. - к.х.н. Т.Ю. Карогодина, асп. М.А. Панфилов (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН) совместно с Новосибирским национальным исследовательским государственным университетом (к.ф.-м.н. А.Е. Москаленский, Е.О. Жермоленко).



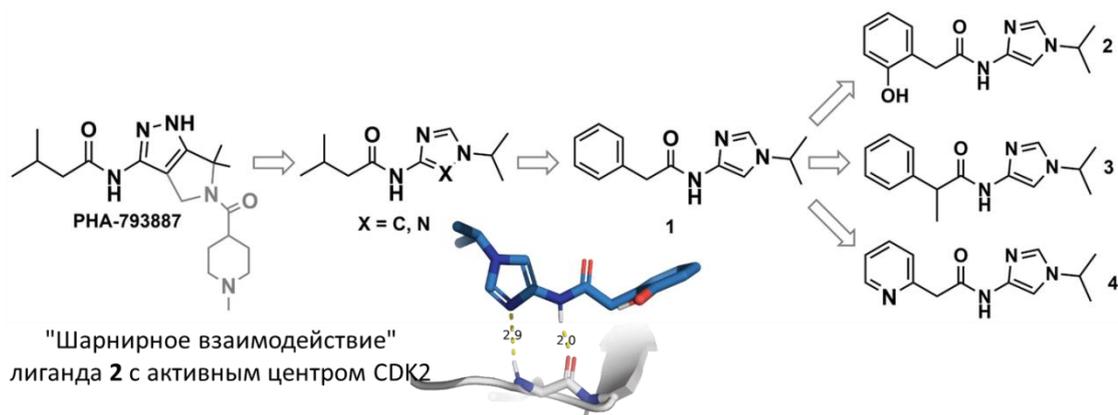
Mater. Today Chem., 29 (2023) 101445.

33. Разработан квантово-механический (QM) кластерный подход для прогнозирования изменений в биологической активности при биоизостерной замене атома водорода атомом фтора. Такие замены часто используются в дизайне лекарств для улучшения метаболической стабильности, но текущие вычислительные методы испытывают трудности в точном прогнозировании эффектов замены из-за практически идентичных геометрии и электронных эффектов биоизостеров. Метод QM-кластера показал отличную корреляцию с экспериментами ($R^2=0.57$, ошибка 0.6 ккал/моль) и значительно превзошёл стандартные scoring-функции докинга. Основные преимущества метода - его скорость, отсутствие эмпирических параметров и правильный учет электронных эффектов, таких как галогенные связи. Руководитель работы — к.х.н. Ф.Н. Новиков, отв. исп. — к.ф.-м.н. М.Г. Медведев, д.х.н. Л.О. Кононов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН)



JCIM, 63 (2023) 1239–1248.

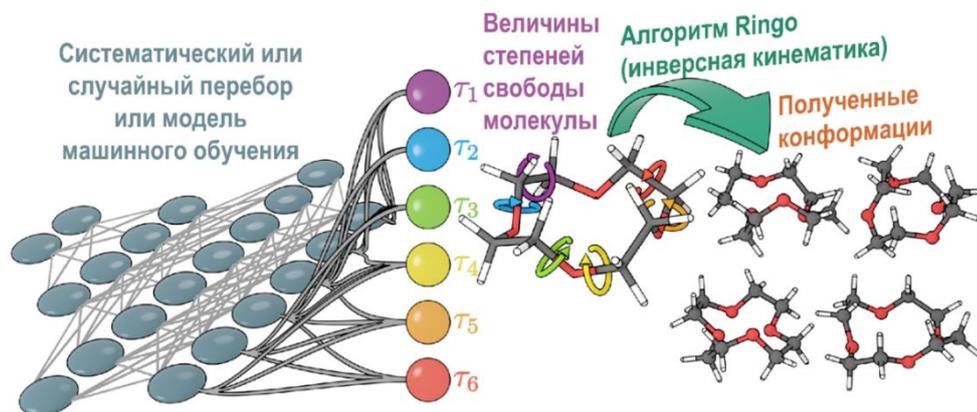
34. Разработанный сотрудниками ИОХ вычислительный протокол NEQ позволил предсказать $\Delta\Delta G$ новых ингибиторов к трем циклин-зависимым киназам (CDK2, CDK1 и CDK9) со средней абсолютной ошибкой 0.83 ккал/моль. Расчеты $\Delta\Delta G$ показали хорошее согласие с ингибирующей активностью лигандов *in vitro* ($R^2=0.7$) и подтвердили перспективность данного вычислительного подхода в качестве инструмента для целевой разработки лекарств. Совместно с НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина проведены доклинические испытания ингибиторов киназы CDK2. Получены перспективные лекарственные кандидаты для лечения рака молочной железы. Руководитель работы — к.х.н. Ф.Н. Новиков, отв. исп. — к.ф.-м.н. М.Г. Медведев, д.х.н. Л.О. Кононов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН совместно с НИУ ИТМО, НИУ ВШЭ, НИУ МИФИ, НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина и ООО «Фарминтерпрайзес»).



Cancers, 15 (2023) 3766.

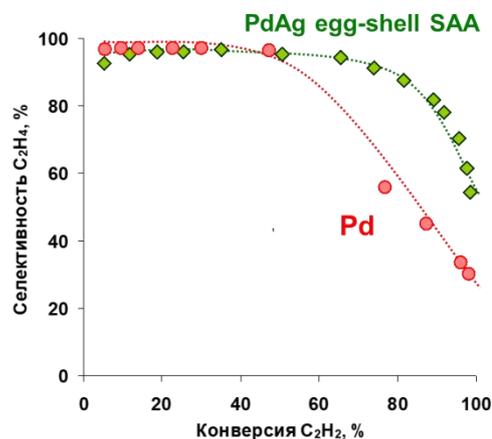
35. Разработан метод на основе инверсной кинематики, который предлагает эффективный и универсальный подход к генерации конформационных наборов полициклических молекул. Этот метод уменьшает число параметров для перебора и снижает время генерации одной конформации до 1 миллисекунды. Использование этого алгоритма имеет важное приложение как для разработки лекарств и моделирования химических реакций, так и для расширения применения алгоритмов машинного обучения в область предсказания молекулярных геометрий. Данный метод доступен к использованию широкому кругу пользователей. Руководитель работы —

к.ф.-м.н. М.Г. Медведев, отв. исп. — асп. Н.В. Кривошапов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



WIREs Computational Molecular Science, 2023, e1690

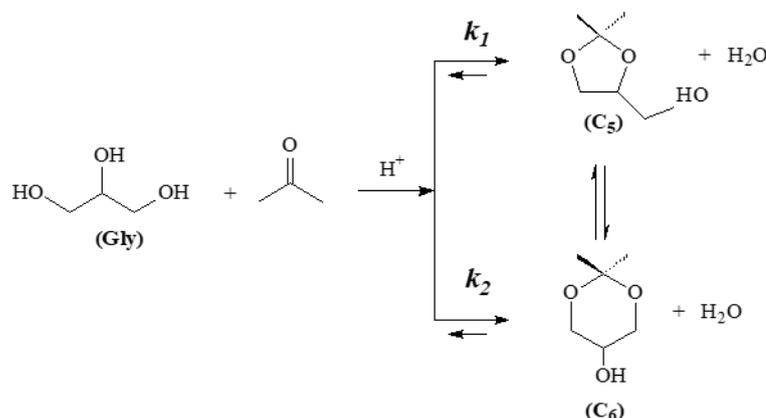
36. Для промышленного процесса очистки пиролизного этилена от примесей ацетилена предложены «одноатомные сплавные» PdAg/Al₂O₃ катализаторы с «корочковым» распределением активного компонента. «Корочковое» распределение и «одноатомная» структура Pd1 центров подтверждены результатами комплексного физико-химического исследования. Показано, что синтезированные катализаторы обладают чрезвычайно высокой селективностью в гидрировании ацетилена до этилена, что делает их перспективными для промышленного использования. Руководитель работы — профессор А.Ю. Стахеев, отв. исп. — к.х.н. И.С. Машковский (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Успехи химии, 2023, 92(8), RCR5087; *Mendeleev Commun.*, 2023, 33, 836-838.

37. Цеолиты типа феррьерита и SAPO-34, синтезированные в СВЧ-условиях, проявили высокую активность в синтезе золь-кетала из дешевого

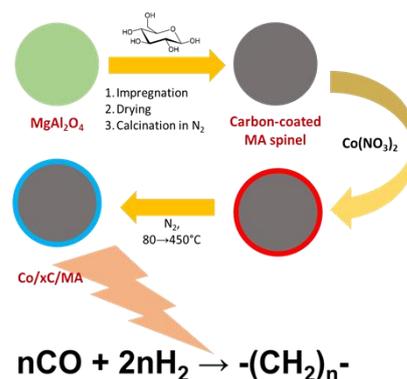
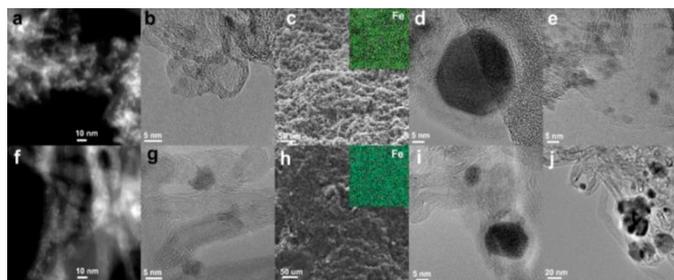
сырья - глицерина и ацетона. Конверсия глицерина и селективность по золь-кеталю достигали 95-98%. Руководитель работы – профессор Л.М. Кустов, исп. – А.С. Макова, Н.А. Давшан (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН); совместно с Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (д.х.н. М.Н. Тимофеева).



Mendeleev Commun., 33 (2023) 528–530.

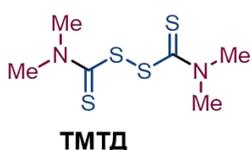
38. Синтетические углеродные материалы являются перспективными объектами для применения в гетерогенном катализе в качестве носителей благодаря их химической и термической стойкости, высокой удельной поверхности, возможности тонкой настройки свойств под нужды конкретного процесса. В продолжении работ по этой тематике получен и охарактеризован ряд железных катализаторов, нанесенных на графеновые наноразмерные чешуйки и углеродные нанотрубки. Эти системы показали высокую активность в синтезе высших углеводородов из CO и H₂. Также предложена методика получения композитного носителя для кобальтовых катализаторов синтеза высших углеводородов из CO и H₂, состоящая в карбонизации поверхности Mg–Al шпинели. В зависимости от содержания углерода в носителе удается получать нанесенные частицы металла различного размера, тем самым регулируя каталитические свойства. Разработанные катализаторы отличаются высокой селективностью по олефинам (> 65%), что делает их перспективными для каталитического синтеза этих соединений. Руководитель работы — д.х.н. О.Л. Елисеев, отв.

исп. — к.х.н. Р.В. Казанцев (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН совместно с МГУ им. М.В. Ломоносова).

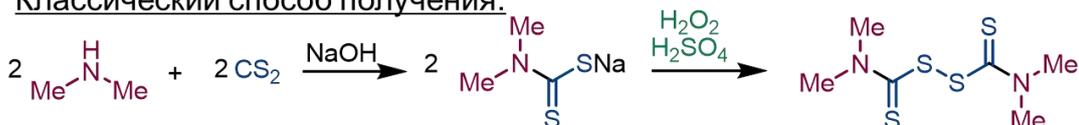


Nanomaterials, 12 (2022) 4491; *Catalysis Lett.*, 153 (2023) 3678.

39. Разработан удобный электрохимический метод синтеза тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) — важнейшего фунгицида, используемого в сельском хозяйстве. В отличие от классического подхода предложенный путь протекает в one-pot режиме с использованием конструктивно простой неразделенной электрохимической ячейки, снабженной платиновым анодом и катодом из нержавеющей стали, что позволяет значительно снизить количество образующихся отходов.



Классический способ получения:



- двухстадийный процесс;
- **большое количество отходов.**

+ NaHSO_4 , Na_2SO_4 ,
тиокислоты, карбаминные кислоты,
полисульфиды, ...

Разработанный подход:



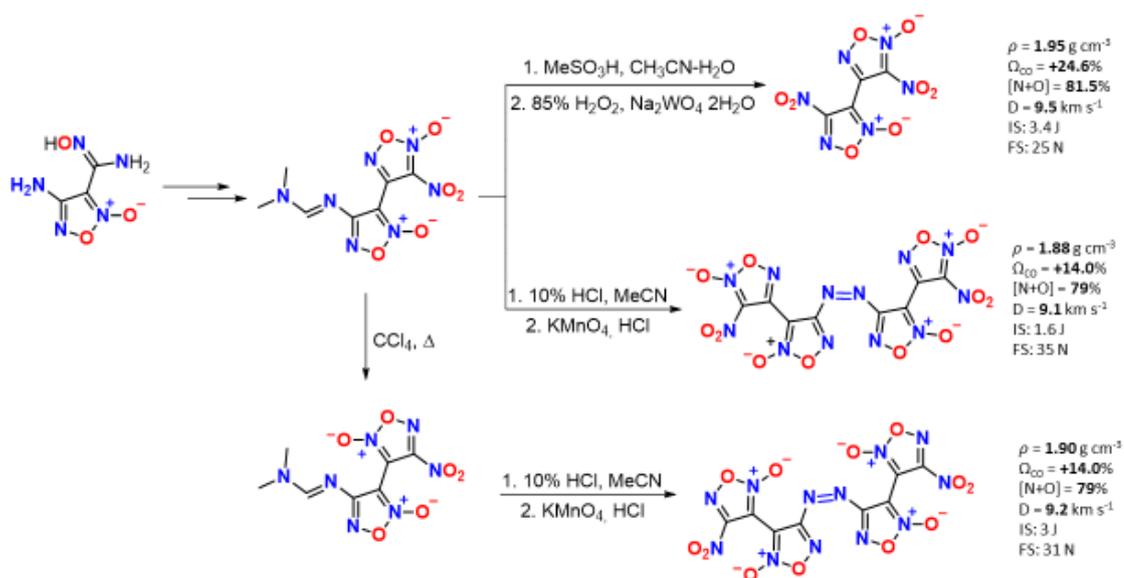
- **one-pot** процесс;
- **минимизация количества отходов.**

ACS Agric. Sci. Technol., 3 (2023) 720-724.

Предложенный подход также применим для получения различных тиурамдисульфидов из сероуглерода и алифатических линейных аминов.

Разработанная процедура электросинтеза ТМТД может быть масштабирована без потери эффективности. Руководитель работы — член-корр. РАН А.О. Терентьев, отв. исп. — к.х.н. О.М. Мулина (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН совместно с РХТУ им. Д.И. Менделеева).

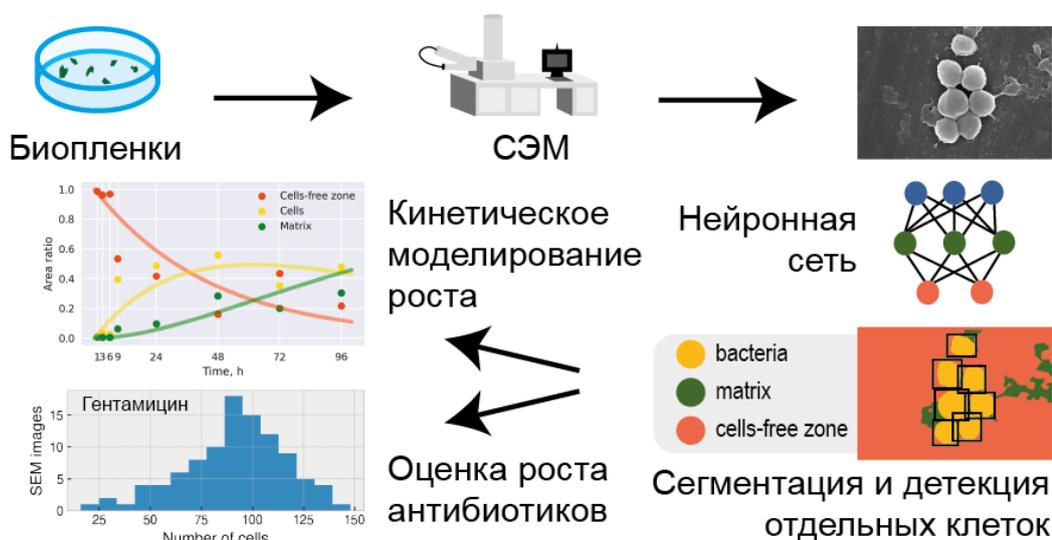
38. Получен новый тип безводородных энергоемких гетероциклических ансамблей фуроксанов на основе последовательных малостадийных трансформаций доступного субстрата. Впервые синтезированные высокоэнергетические структуры обладают высоким совокупным содержанием азота и кислорода, а сочетание выдающихся экспериментальных плотностей и положительных расчетных энтальпий образования обеспечивает их рекордные детонационные параметры. Таким образом, синтезированные энергоемкие материалы обладают сбалансированным набором физико-химических свойств и представляют интерес в качестве компонентов смесевых твердых ракетных топлив и взрывчатых составов. Руководитель работы — д.х.н. Л.Л. Ферштат, отв. исп. — А.А. Ларин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН совместно с ФИЦ ХФ РАН, ИОНХ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, НИУ ВШЭ)



Chem. Eng. J., 470 (2023) 144144.

39. Предложен новый цифровой подход к изучению биопленок с помощью

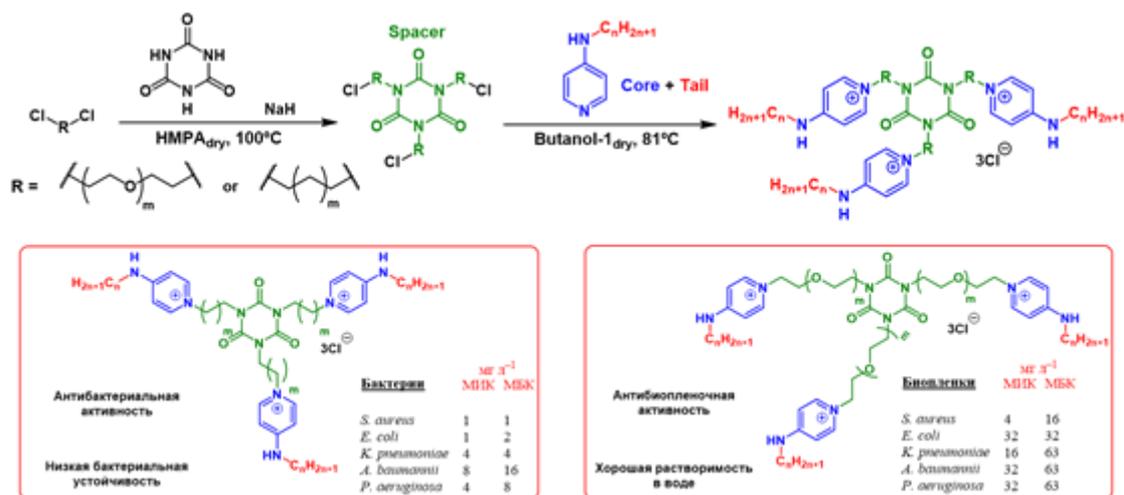
сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и нейронных сетей. В основе программной системы лежат алгоритмы компьютерного зрения, позволяющие автоматически выделить отдельные бактериальные клетки, матрикс (межклеточный полимерный компонент биопленок) и подложку на изображениях СЭМ. Благодаря использованию нейронной сети удалось установить количество клеток в биопленке на площади, сопоставимой с областью видимости человеческого глаза. Дополнительно, с помощью программной системы, оценено влияние антибиотиков на биопленки и проведено кинетическое моделирование их роста. Цифровой подход предполагает автоматическую регистрацию изображений СЭМ для устранения влияния оператора на исследование. Руководители работы – академик РАН В.П. Анаников и д.х.н. А.Н. Верещагин, исп. – К.С. Козлов, асп. Д.А. Бойко, к.х.н. Е.О. Пенцак, (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Digital Discovery, 2 (2023), 1522-1539.

40. Разработан синтез новых мульти-четвертичных аммониевых соединений с алкильными и эфирными группами различной длины между атомами азота триазинового и пиридинового циклов. Полученные соединения обладают широким и долговременным спектром антибиопленочного и антимикробного действия, превосходящего широко используемые коммерческие антибактериальные агенты, в отношении мультирезистентных патогенных штаммов группы ESKAPE. Особенно

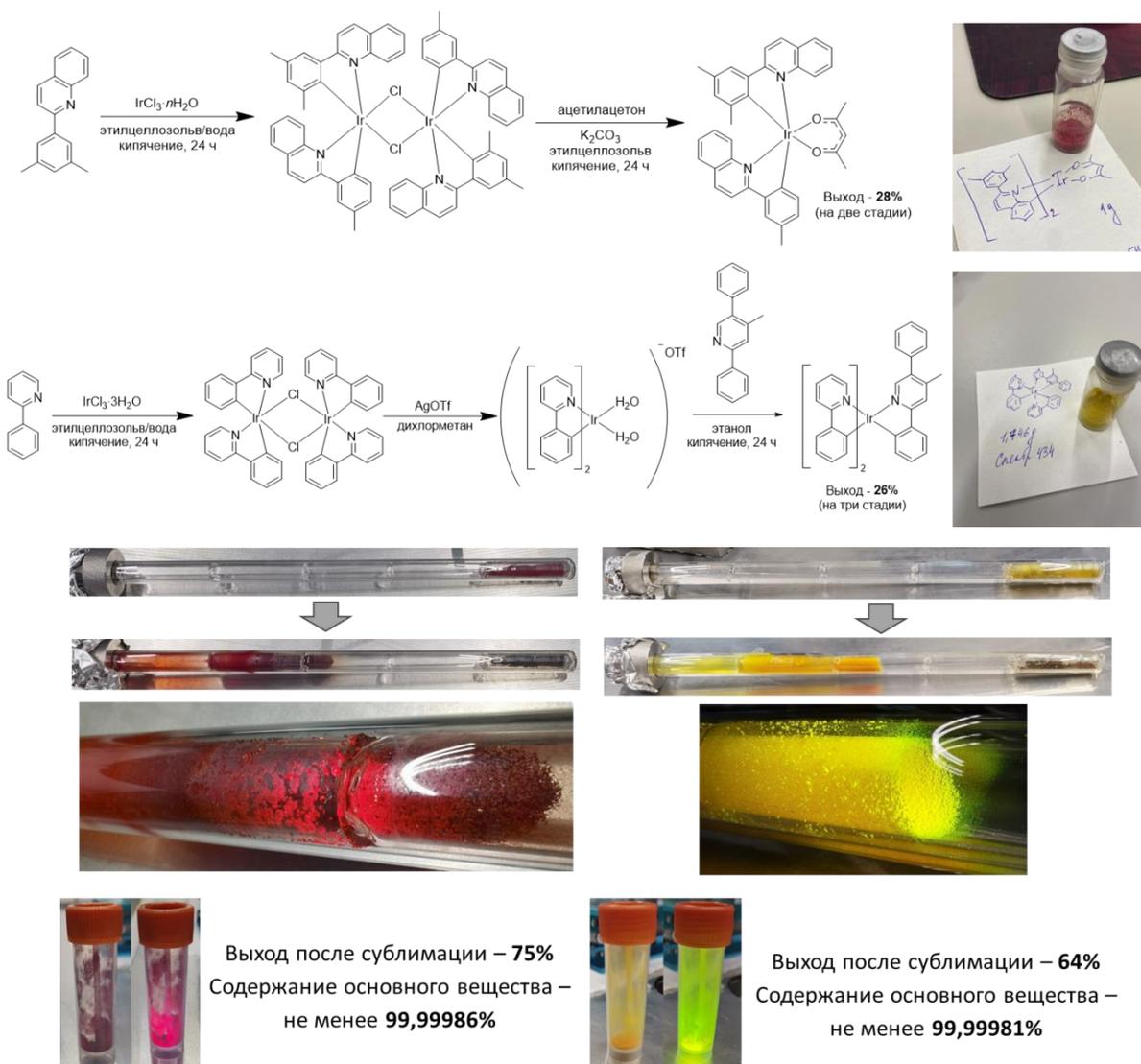
примечательна эффективность полученных веществ против *Pseudomonas aeruginosa* и *Acinetobacter baumannii*, которые являются одними из наиболее устойчивых патогенов среди известных бактерий. Результаты исследований свидетельствуют о широкой перспективе практического применения мульти-четвертичных аммониевых соединений нового поколения на основе гетероциклических каркасов в качестве современных антисептических и дезинфицирующих составов. Руководители работы — д.х.н. А.Н. Верещагин и академик РАН В.П. Анаников; исп. - к.х.н. Н.А. Фролов, асп. М.А. Сеферян (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с ТулГУ и ГНЦ прикладной микробиологии и биотехнологии (г. Оболенск).



ACS Infect. Dis., 9 (2023) 1206-1220; *Int. J. Mol. Sci.*, 24 (2023) 10512.

41. По результатам деятельности за 2023 г. молодежной Лаборатории фотоэлектронных систем, созданной в рамках национального проекта «Наука и университеты», были разработаны методики синтеза и глубокой очистки органических люминофоров красного и зеленого цвета свечения. Полученные образцы люминофоров были переданы для практических испытаний промышленному партнеру Лаборатории – АО «ЦНИИ «Циклон». По результатам проведенного комплекса исследований установлено, что изготовленные образцы люминофоров по эксплуатационным свойствам не уступают коммерческим аналогам. Достигнутые результаты подтверждаются актами испытаний, предоставленными АО «ЦНИИ «Циклон». Высокочистые полупроводниковые материалы, полученные в рамках работы Лаборатории

по импортозамещению, могут быть использованы взамен недоступных в настоящий момент коммерческих продуктов при изготовлении органических светоизлучающих светодиодов (OLED) и микродисплеев на их основе
 Руководитель работы — к.х.н. С.А.Павельев, отв. исп. А.Д. Барканов, В.А. Соломатина (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Патент РФ № 219766

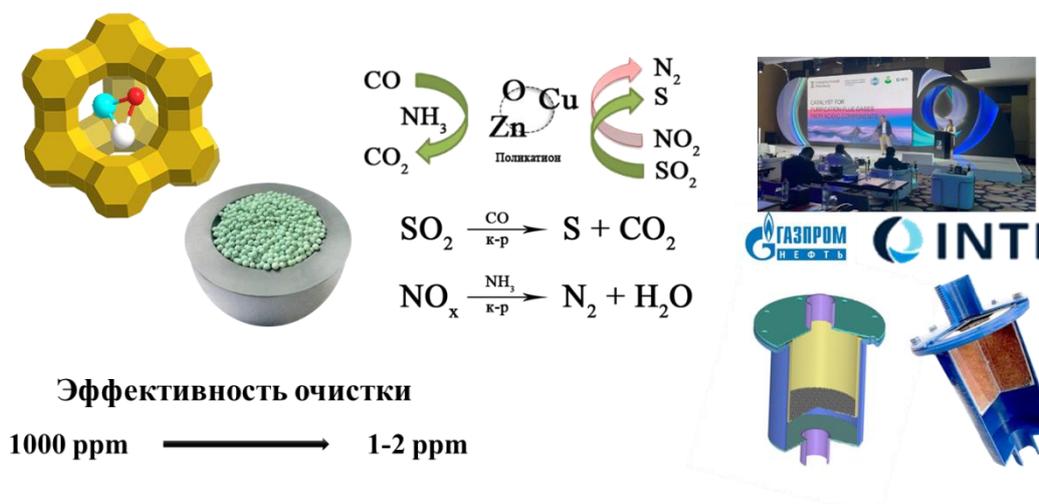
42 Разработаны важные технические решения для создания ключевого для России нового производства высших жирных спиртов (ВЖС). Технология основана на процессе Циглера - получения ВЖС из этилена на триэтилалюминии (ТЭА). Для выполнения данных проектов потребовались разработка уникального оборудования, включая специальных реакторов высокого давления, что и было успешно реализовано совместно с

Инновационно-техническим отделом ИОХ РАН (ИТО). Реализация проекта планируется на заводе АО «Фарус» Руководитель работы — к.х.н. Е.О. Пенцак, отв. исп. — д.х.н. В.А. Дьяконов, зав ИТО – А.В. Демин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Патент РФ № 2799940

41. Создан катализатор на основе фожазита с поликатионами переходных металлов для очистки отходящих газов тепловых электростанций от оксидов серы и азота. В сотрудничестве с ПАО Газпромнефть и ТГК-1 проводится подготовка к проведению пилотных испытаний катализатора на объектах ПАО ТГК-1. Руководители работы — к.т.н. П.В. Соколовский и профессор Л.М. Кустов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Патент США № 11801498, опублик. 31.10.2023 г.

ДЛЯ ЗАМЕТОК