

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ

Отчётные материалы
Научного совета РАН по органической химии
за 2020 год

Москва 2021

<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 20.01.2021 г.)	8
3. Научные достижения по тематике Совета	10
- Достижения в области органической химии	10
- Достижения в области химии элементоорганических соединений	49
- Достижения в области химии супрамолекулярных систем	84
- Достижения в области прикладных исследований	99

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 20.01.2021,
протокол №5

**Состав
Научного совета РАН по органической химии**

Бюро Совета

1. Академик РАН Егоров М.П. – председатель, руководитель секции
2. Академик РАН Коновалов А.И. – 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 Алфимов М.В.
7. Академик РАН Белецкая И.П.
8. Академик РАН Бубнов Ю.Н.
9. Академик РАН Минкин В.И.
10. Академик РАН Музафаров А.М.
11. Академик РАН Нефедов О.М.
12. Академик РАН Новаков И.А.
13. Академик РАН Тартаковский В.А.
14. Академик РАН Трофимов Б.А.
15. Академик РАН Чарушин В.Н.
16. Академик РАН Чупахин О.Н.
17. 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. Чл.-корр. РАН Бачурин С.О.
5. Академик РАН Белецкая И.П.
6. Профессор Бредихин А.А.
7. Академик РАН Бухтияров В.И.
8. Чл.-корр. РАН Кучин А.В.
9. Профессор Навроцкий М.Б.
10. Профессор РАН Ненайденко В.Г.
11. Академик РАН Нефедов О.М.
12. Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.
13. Чл.-корр. РАН Нифантьев Н.Э.
14. Академик РАН Новаков И.А.
15. Чл.-корр. РАН Русинов В.Л.
16. Чл.-корр. РАН Салахутдинов Н.Ф.
17. Чл.-корр. РАН Сысолятин С.В.
18. Академик РАН Тартаковский В.А.

19. Чл.-корр. РАН Терентьев А.О.
20. Академик РАН Чарушин В.Н.
21. Академик РАН Чупахин О.Н.
22. 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. Профессор РАН Дьяконов В.А.
6. Академик РАН Кукушкин В.Ю.
7. Академик РАН Минкин В.И.
8. Чл.-корр. РАН Миронов В.Ф.
9. Академик РАН Музафаров А.М.
10. Чл.-корр. РАН Салоутин В.А.
11. Академик РАН Стороженко П.А.
12. Чл.-корр. РАН Трифонов А.А.
13. Академик РАН Трофимов Б.А.
14. Чл.-корр. РАН Федюшкин И.Л.
15. Чл.-корр. РАН Черкасов В.К.

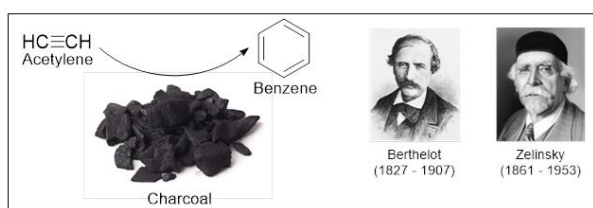
Секция химии супрамолекулярных систем

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

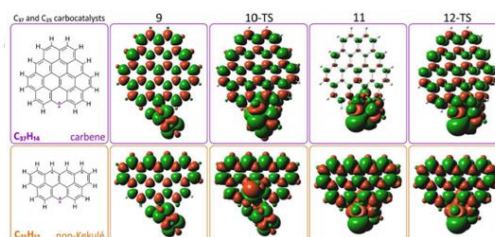
НАУЧНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ ПО ТЕМАТИКЕ СОВЕТА ЗА 2020 год

Достижения в области органической химии

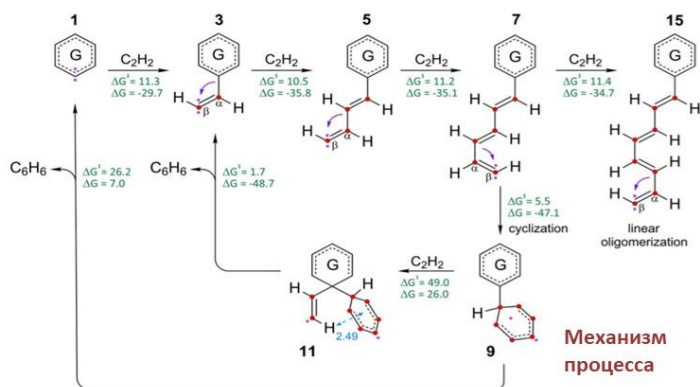
1. Впервые сформулирована модель карбокatalитического цикла тримеризации ацетилена и был установлен механизм реакции Зелинского, 160-лет со дня рождения которого, отмечается в 2021 г. Эта реакция приводит к образованию бензола, являющегося важным промышленным продуктом. Ключом к пониманию загадки реакции Зелинского оказались карбеновые активные центры, локализованные на атомах углерода у зигзагообразного края графена. Такие активные центры представляют собой уникальную платформу для эффективного каталитического формирования углерод-углеродных связей при синтезе бензола.



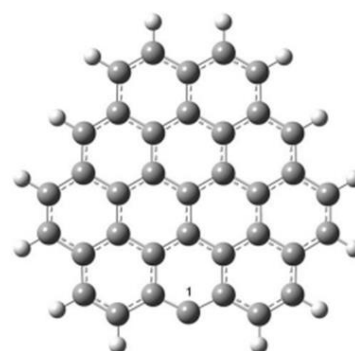
Реакция Зелинского-Бертло



Динамика спиновой плотности



Механизм процесса



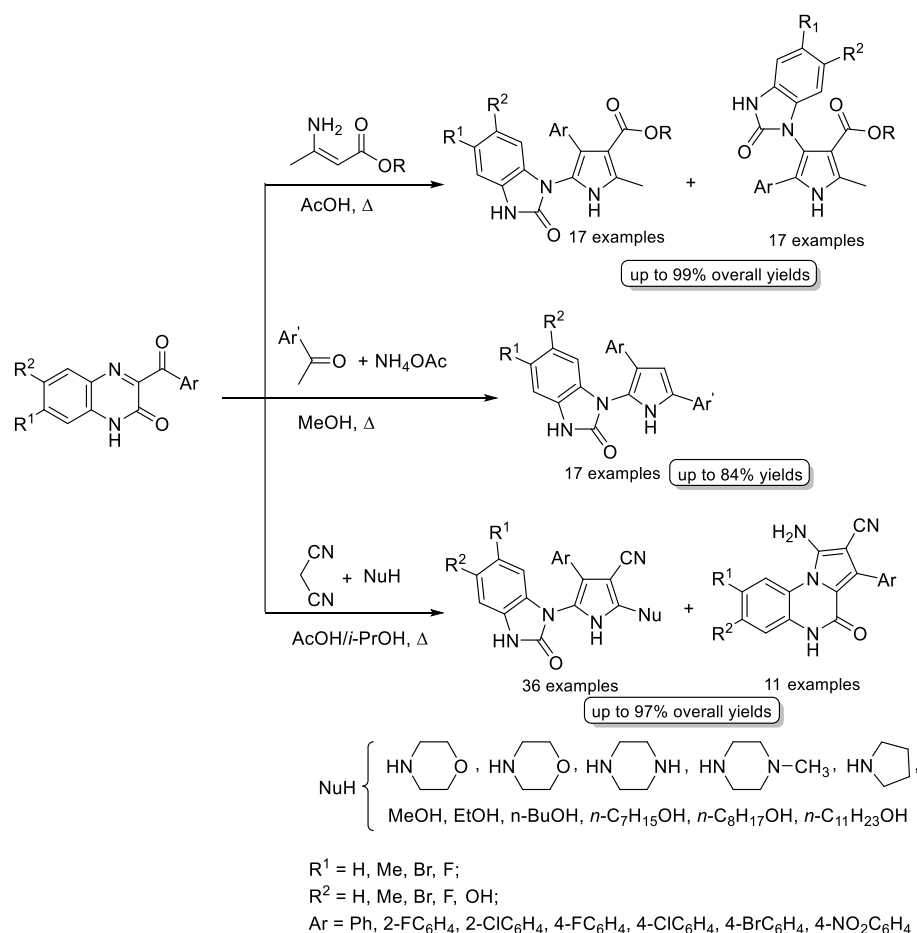
Модель активного центра

J. Am. Chem. Soc., 142 (2020) 3784-3796.

По результатам квантово-химических расчетов и экспериментального исследования был реконструирован профиль свободных энергий и было обнаружено, что поэтапному присоединению молекул ацетилена к каталитически активному центру способствует миграция спиновой плотности на бета-атом углерода присоединяемой ацетиленовой молекулы. Показано, что обратимые колебания спиновой плотности облегчают

образование продукта и восстанавливают каталитически активные центры. По результатам выполнения работы разработана альтернативная карбокatalитическая платформа для создания эффективных промышленных каталитических систем. Руководитель работы – академик РАН В.П. Анаников; исп. – к.х.н. Е.Г.Гордеев, Е.О.Пенцак (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).

2. Найден новый эффективный метод синтеза важного класса соединений – пирролов, перспективных для синтеза фармакологически ценных бигетероциклических систем, ранее получаемых сложными многостадийными синтезами. Стратегия синтеза включает в себя кислотно катализируемую перегруппировку хиноксалин-2-онов под действием коммерчески доступных или генерируемых *in situ* енаминов, которые определяют характер и положение заместителей в пиррольном кольце.

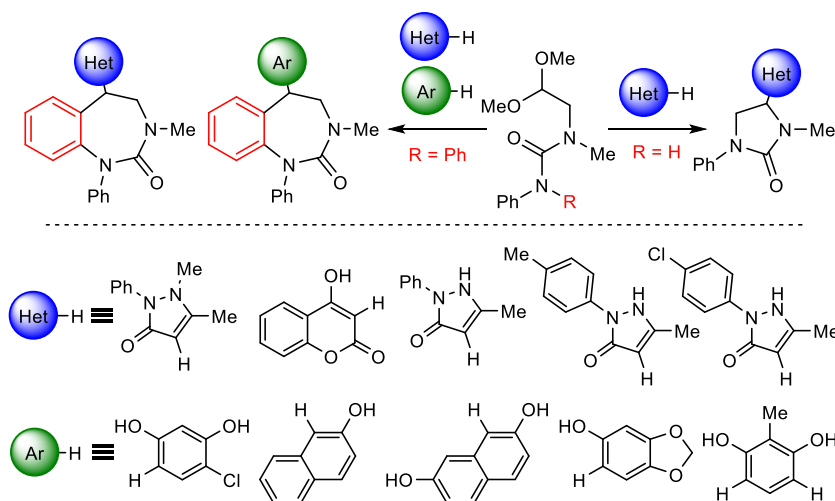


J. Org. Chem.,
 85 (2020) 9887-9904;
 80 (2015) 1375-1386;
 79 (2014) 9161-9169.

Предложенный способ конструирования пиррольного кольца отличается оригинальностью среди всех известных методов сочетания [3+2],

доступностью сырья, простотой исполнения, высокими выходами и широким диапазоном варьируемых заместителей. На основе этого метода могут быть получены фармакологически ценные бигетероциклические системы – 1-(пиррол-2(3)-ил)-бензимидазол-2-оны, их азааналоги, новые тригетероциклические аналоги, в состав которых входят фармацевтически значимые пиперидиновый, морфолиновый и пирролидиновый ядра. Руководитель работы – академик РАН О.Г. Синяшин; отв. исп. – профессор В.А. Мамедов; исп. - к.х.н. Н.А. Жукова, к.х.н. Е.А. Хафизова, Н.Э. Алгаева, М.С. Кадырова, к.х.н. В.В. Сякаев, Т.Н. Бесчастнова, к.х.н. Е.В. Миронова, к.х.н. И.Х. Ризванов, д.х.н. Ш.К. Латыпов (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).

3. Разработан новый региоселективный метод синтеза ранее неизвестных циклических мочевинов – 4/5-(гетеро)арил-замещенных имидазолидин-2-онов и 1,3-бензодиазепинонов, основанный на оригинальной каскадной кислотнокатализируемой реакции N-(2,2-диметоксиэтил)мочевин с гетероциклическими и ароматическими нуклеофилами. Разработанный метод отличается простотой в исполнении, высокой региоселективностью, а также использованием легкодоступных реагентов, позволяющих получать целевые гетероциклы с высокими выходами. Руководитель работы – профессор А.Р. Бурилов; отв. исп. – д.х.н. А.С. Газизов; исп: к.х.н А.В. Смолобочкин, А.Г. Стрельник, профессор М.А. Пудовик (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).

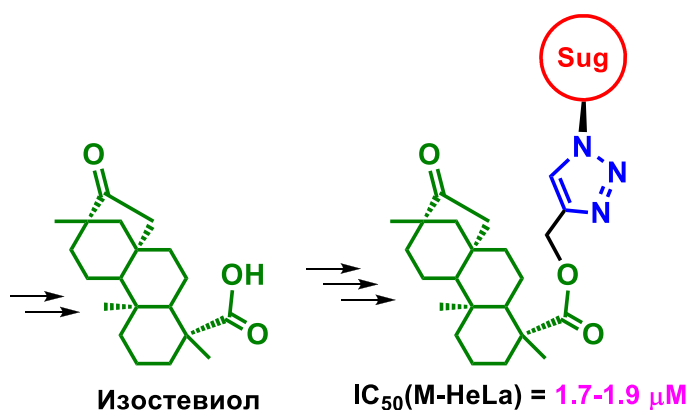


Synthesis, 52 (2020)
3263–3271.

4. Синтезирована большая серия неизвестных ранее гликозидов и 1,2,3-триазолильных гликоконъюгатов дитерпеноида изостевиола (16-оксо-энт-бейеран-19-овая кислота), полученного кислотным гидролизом гликозидов растения *Stevia rebaudiana*. Изучение цитотоксичности синтезированных соединений в отношении панели раковых клеток человека выявило соединения-лидеры, проявившие высокую ($IC_{50} = 1.7-1.9 \text{ мкМ}$) цитотоксичность в отношении клеток М-HeLa (эпителиоидная карцинома шейки матки), сопоставимую с цитотоксичностью противоракового препарата доксирубицин ($IC_{50} = 3 \text{ мкМ}$). В отличие от токсичного в отношении клеток печени человека доксорубина ($IC_{50} = 3 \text{ мкМ}$), соединения-лидеры оказались нетоксичными ($IC_{50} > 100 \text{ мкМ}$). Установлено, что цитотоксичность соединений-лидеров обусловлена индукцией апоптоза, протекающего по митохондриальному пути, причем компьютерное моделирование свидетельствует о том, что они ингибируют активный домен альфа-эстрагенового рецептора ($ER\alpha$). Руководитель работы – профессор В.Е. Катаев; отв. исп.: к.х.н. О.В. Андреева, к.х.н. Б.Ф. Гарифуллин, к.х.н. Р.Р. Шарипова, к.х.н. М.Г.Беленов, к.х.н. И.Ю. Стробыкина, Л.Р. Хабибулина, к.б.н. А.Д. Волошина, А.С. Сапунова (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



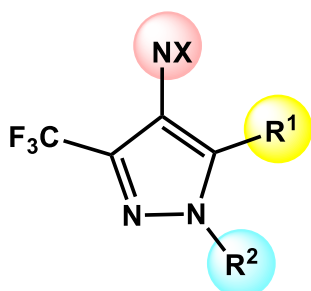
Stevia rebaudiana



J. Nat. Prod.,
83 (2020)
2367-2380.

5. Разработаны простые и эффективные методы получения трифторметил-4-нитрозо- и 4-аминопиразолов (показаны на иллюстрации ниже), которые, как найдено, обладают множественной биологической активностью,

благодаря чему являются перспективной основой для создания лекарственных препаратов различного назначения. Установлено, что N-незамещенные 4-нитропиразолы являются эффективными туберкулостатиками и антибактериальными агентами, тогда как 4-нитрозо-1-метил-5-фенилпиразол обладает антимикотическим действием в отношении широкого спектра патогенных грибов. N-Незамещенные 4-аминопиразолы показали высокую антирадикальную активность. 1-Метил-3-трифторметил-5-фенилпиразол-4-аммоний хлорид выявил мощное цитотоксическое действие в отношении опухолевых клеток HeLa. Выраженная анальгетическая активность обнаружена для N-фенил-4-нитрозо- и 4-аминопиразолов. Руководители работы – академик РАН О.Н. Чупахин и чл.-корр. РАН В.И. Салоутин; отв. исп. - д.х.н. Я.В. Бургарт; исп. - к.х.н. Е.В. Щегольков, м.н.с. Н.А. Агафонова, м.н.с. С.О. Куц (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



- Расчеты ADME параметров *in silico*;
- Биологическая оценка *in vitro* и *in vivo*

Активности:

X= O, R²= H ⇨ антибактериальная до МИК 7.8 мг/мл,
⇨ противотуберкулезная до МИК 0.36 мг/мл

X= O, R²= Me ⇨ антимикотическая до МИК 0.38 мг/мл

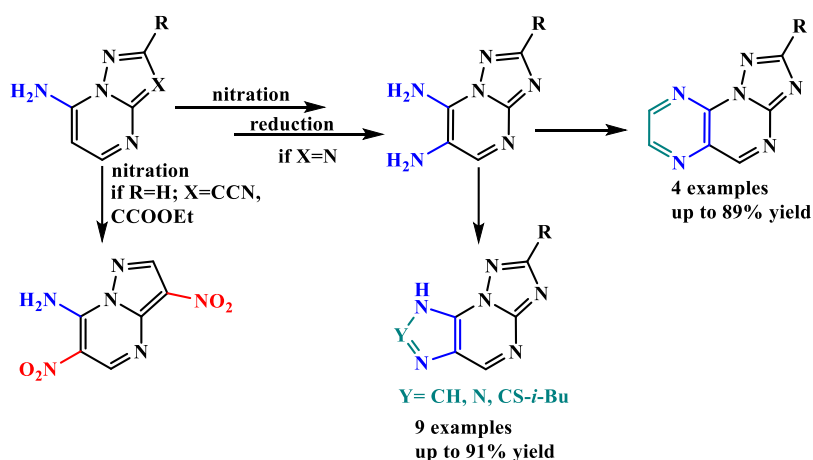
X= H₂, R²= H ⇨ радикал-связывающая до 1.43 ТЕАС

X= H₂, R²= Me, R¹ = Ph ⇨ анальгезирующая до 100%,
⇨ противовоспалительная до 54%,
⇨ противоопухолевая до IC₅₀ 0.074 мМ

Eur. J. Med. Chem., 2020 in press

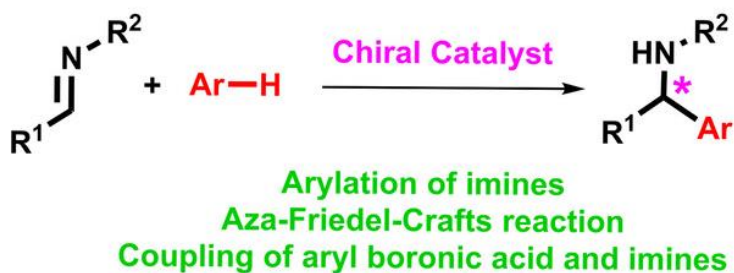
6. Исследована реакция нитрования ряда азоло[1,5-*a*]пиримидин-7-аминов. Предложена и оптимизирована методика получения различных 6-нитро[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-7-аминов, восстановление которых привело к получению соответствующих [1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-6,7-аминов с высокими выходами (86-89%). Получением ряда трициклических конденсированных систем продемонстрирован широкий синтетический потенциал представленных диаминов. Получена ранее не представленная в литературе система триазоло[1,5-*a*]птеридин. Руководитель работы –

академик РАН В.Н. Чарушин; отв. исп. - к.х.н. Г.Л. Русинов, д.х.н. Е.Н. Уломский; исп. - к.х.н. Е.Б. Горбунов, асп. Д.А. Газизов (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



ACS Omega, 5(2020)
18218–18225.

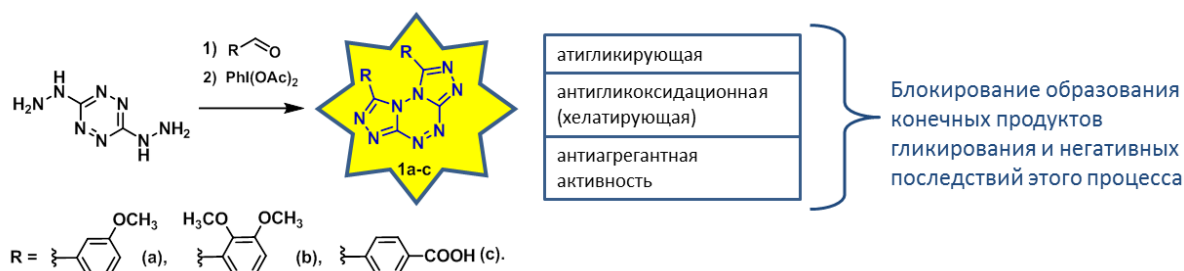
7. Проанализированы данные по асимметричному арилированию иминов с применением различных подходов, включая реакцию Фриделя-Крафтса, и их развитие к настоящему времени. Обзор разделен на три основных раздела: реакции присоединения аренов к имидам в присутствии хиральных катализаторов; реакции присоединения аренов к имидам, содержащим хиральные фрагменты, и реакции асимметричного сочетания арилбороновых кислот и иминов. Руководители работы – академик РАН О.Н. Чупахин и чл.-корр. РАН В.Л. Русинов; отв. исп. - Д.С. Копчук и Г.В. Зырянов (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



Adv. Synth. Catal.
362 (2020) 4293-
4324.

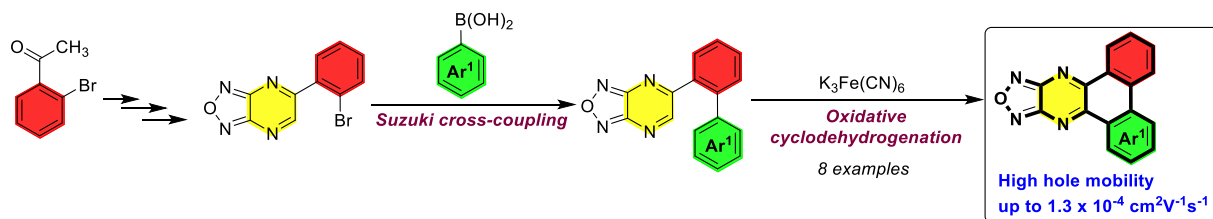
8. Осуществлен синтез новых бис[1,2,4]триазоло[4,3-*b*:3',4'-*f*][1,2,4,5]-тетразинов и выявлены соединения, обладающие антигликоксидационной (хелатирующей) активностью и существенно превосходящие препараты сравнения по антигликирующей и антиагрегантной активности. Сочетание данных видов активности открывает перспективу создания препаратов для лечения заболеваний, патогенез которых включает образование конечных

продуктов гликирования (сахарного диабета, болезни Альцгеймера, атеросклероза, сердечной недостаточности, ревматоидного артрита и др.).
 Руководитель работы – академик РАН В.Н. Чарушин; отв. исп. - к.х.н. Г.Л. Русинов; исп. - к.х.н. Р.И. Ишметова, к.х.н. С.Г. Толщина (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН) совместно с Волгоградским государственным медицинским университетом МЗ РФ (академик РАН А.А. Спасов).



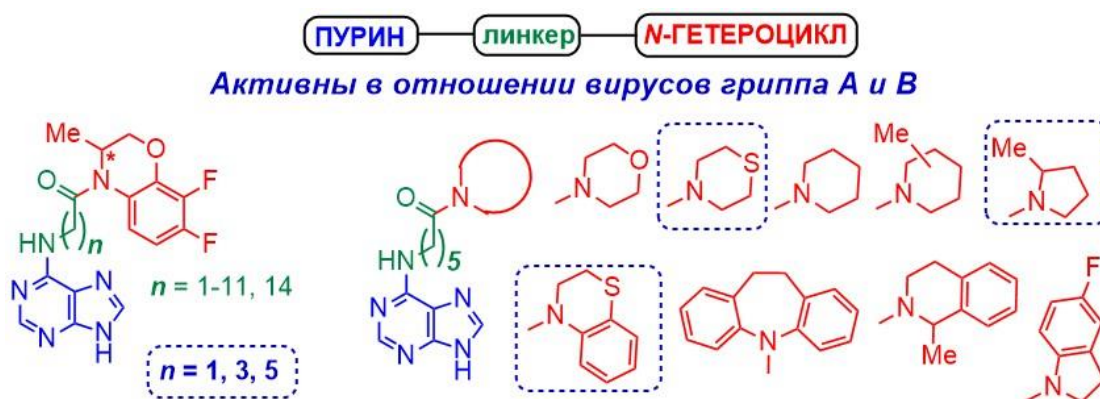
Заявка на патент РФ № 2020141941.

9. Осуществлен синтез несимметрично замещенных дибензо[*f,h*]фуразано[3,4-*b*]хиноксалинов с использованием внутримолекулярной циклизации посредством прямой некатализируемой металлами функционализации С-Н связи. Исследованы электрохимические и фотофизические свойства для полученных полициклов. В среднем, для дибензо[*f,h*]фуразано[3,4-*b*]хиноксалинов подвижность дырок в тонких пленках составляет порядка $10^{-4} \text{ см}^2 \times \text{В}^{-1} \times \text{с}^{-1}$. Показано, что уровни энергии ВЗМО и НСМО соединений подходят для использования их в качестве материалов для переноса дырок в тонкопленочных устройствах, в частности, в органических и перовскитных солнечных элементах. Руководители работы – академик РАН Чупахин О.Н. и академик РАН В.Н. Чарушин; отв. исп. - д.х.н. Е.В. Вербицкий и к.х.н. Г.Л. Русинов; исп. - к.х.н. Ю.А. Квашнин (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



ACS Omega, 5 (2020) 8200-8210.

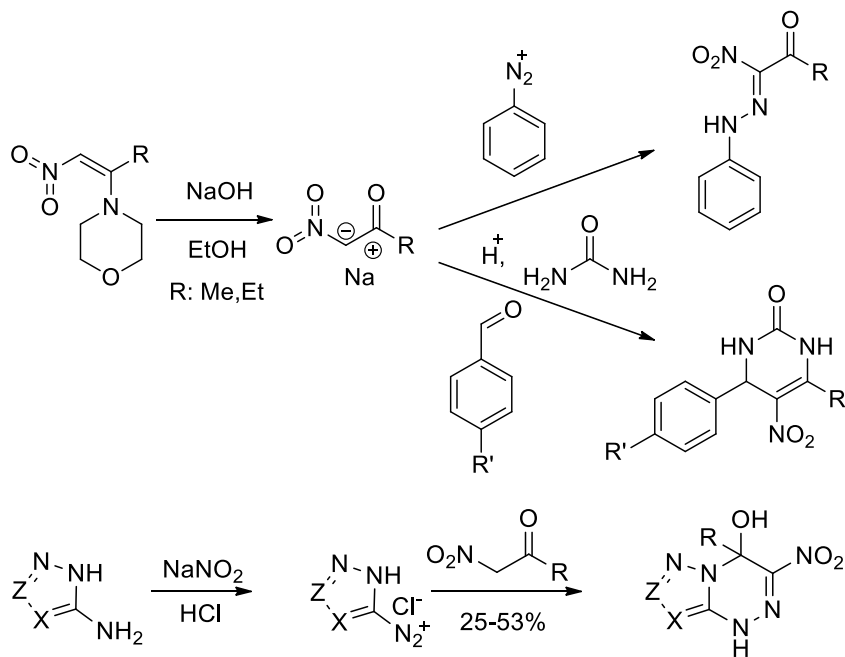
10. Разработаны методы синтеза новых конъюгатов пурина, содержащих в положении 6 различные *N*-гетероциклы (в том числе энантиомерно чистые), присоединенные через фрагменты омега-аминокислот (см. иллюстрацию ниже). Изучение противовирусной активности в отношении вируса простого герпеса типа 1 (ВПГ-1) (проведено в Институте вирусологии им. Д.И. Ивановского, «НИЦЭМ им. Н. Ф. Гамалеи» Минздрава России, Москва), и вирусов гриппа А и В (проведено в Санкт-Петербургском научно-исследовательском институте эпидемиологии и микробиологии имени Пастера) полученных конъюгатов в опытах *in vitro* показало, что наряду с соединениями, проявляющими высокую противовирусную активность в отношении ВПГ-1, в том числе ацикловир-устойчивого штамма, ряд синтезированных производных обладает умеренной активностью в отношении вирусов гриппа А и В. Руководители работы – профессор В.П. Краснов; исп. - д.х.н. Г.Л. Левит, к.х.н. Д.А. Груздев, к.х.н. В.В. Мусияк, асп. О.А. Воздвиженская, к.х.н. С.А. Вакаров, к.х.н. Е.Н. Чулаков, к.х.н. А.А. Тумашов, н.с. Л.Ш. Садретдинова, н.с. Т.В. Матвеева, к.х.н. М.И. Кодесс (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



Pure Appl. Chem., 92 (2020) 1277–1295; *ChemistrySelect*, 5 (2020) 4069-4073.

11. Разработан новый безопасный и эффективный способ синтеза α -нитрокетонов в форме стабильных солей. α -Нитрокетоны – высокореакционные соединения, с широким синтетическим потенциалом. Полученные представленным методом соли α -нитрокетонов способны вступать в реакцию тройной конденсации с ароматическими альдегидами и мочевиной, которая описана для α -нитрокетонов, с образованием

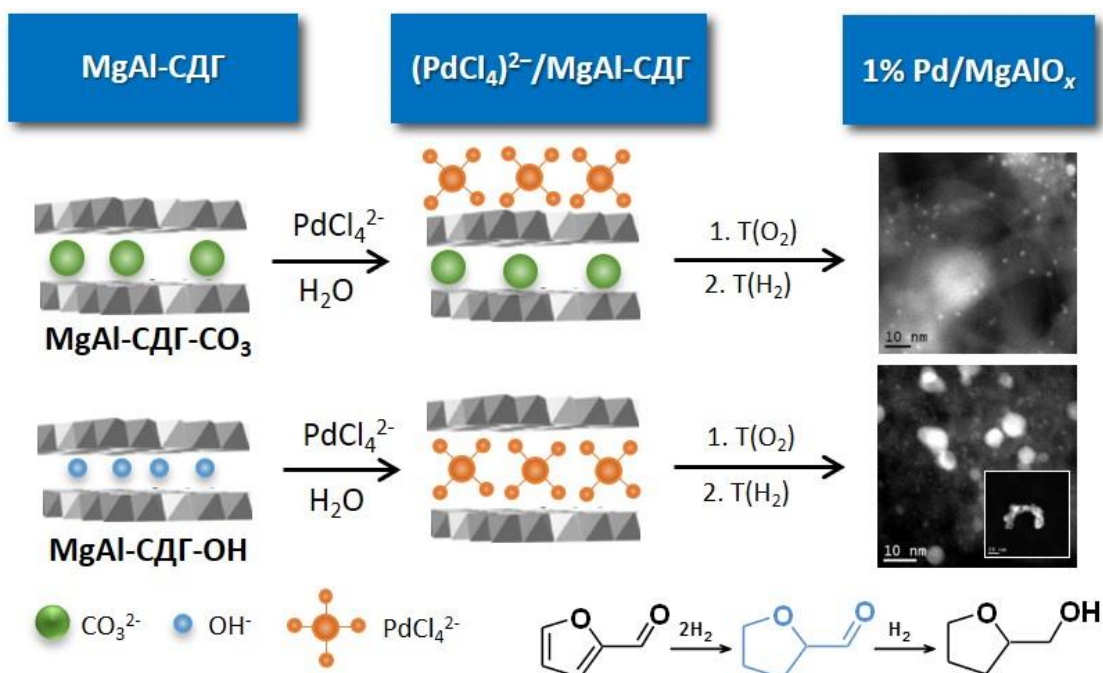
замещенных пиримидинов с выходами 81-89%. Показано использование солей α -нитрокетонов в синтезе алкил-3-нитро-1,4-дигидроазоло[5,1-с][1,2,4]триазин-4-олов - гетероциклических систем, обладающих рядом полезных биологических свойств. При оценке противовирусного действия новых азоло-1,2,4-триазинов установлена ингибирующая активность в отношении филогенетически неродственных вирусов – вирусов гриппа и Коксаки В3. Руководитель работы – чл.-корр. РАН В.Л. Русинов; исп. д.х.н Е.Н. Уломский, асп. Р.А. Дрокин, Е.К. Воинков (Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина), в сотрудничестве с Санкт-Петербургским НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Пастера (д.б.н. В.В. Зарубаев).



Mendeleev Commun., 30 (2020) 177–179.

12. Показана возможность в зависимости от локализации предшественника Pd получать катализаторы Pd/MgAlO_x одного химического состава, но различающиеся размером, морфологией и электронным состоянием нанесенного палладия. Закрепление [PdCl₄]²⁻ в межслоевом пространстве MgAl-слоистого двойного гидроксида (СДГ) сопровождается образованием неизометричных агломерированных частиц палладия, которые содержат менее окисленный металл и проявляют более высокую активность в реакции

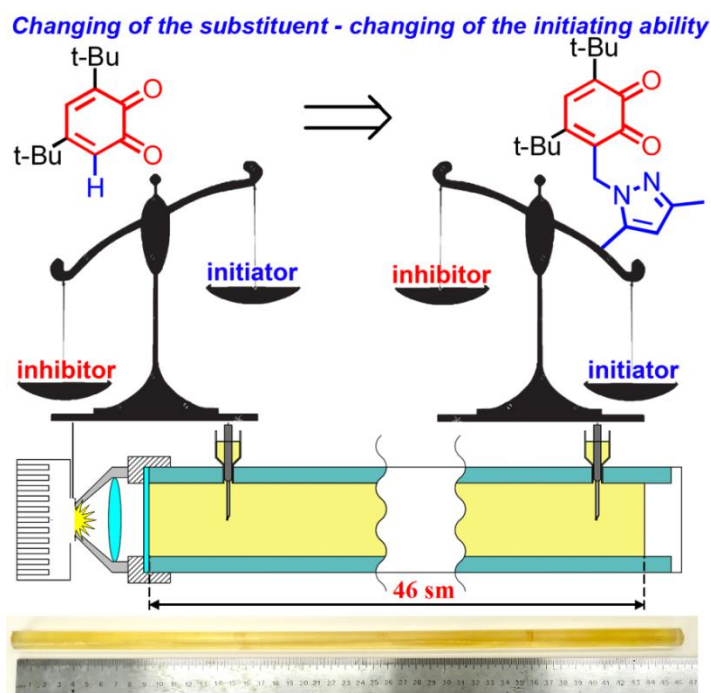
гидрирования фурфурола. В условиях аквафазной реакции происходит регидратация алюмомагниевого оксида с образованием активированной формы MgAl-СДГ в качестве носителя, который способствует нетипичному направлению превращения фурфурола через гидрирование фуранового цикла в присутствии более активной карбонильной группы. Руководители работы – академик РАН В.И. Бухтияров и чл.-корр. РАН В.А. Лихолобов; исп. - О.Б. Бельская, В.И. Зайковский, Т.И. Гуляева, В.П. Талзи, А.И. Низовский, А.В. Калинин (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).



J. Catal., 392 (2020) 108-118.

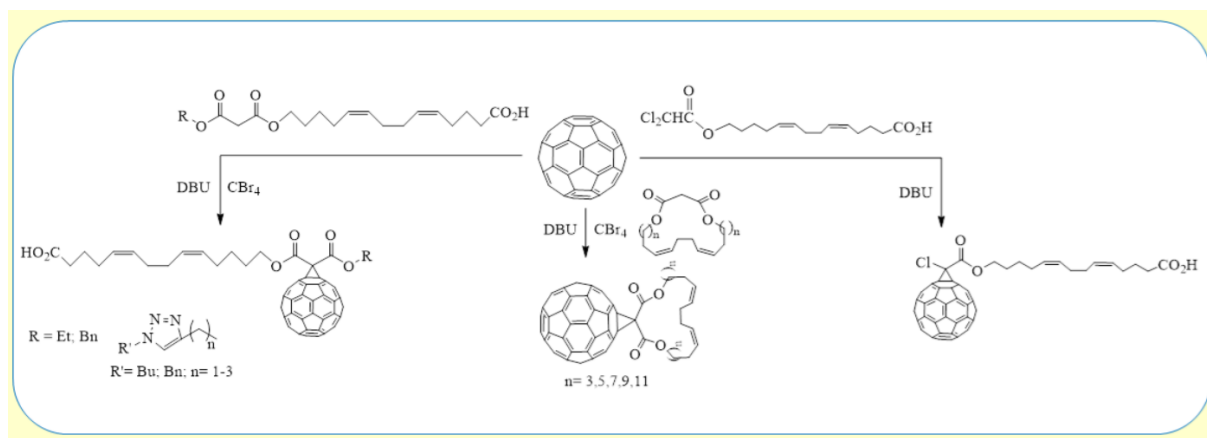
13. Для фотоиницирования различных диметакриловых олигомеров использованы новые фотопросветляющиеся в актиничной области спектра системы на основе 3,5-ди-трет-бутил-о-бензохинона, содержащих в положении 6 хиноидного кольца CH₂X заместитель (X = H, OCH₃, диметилпиразольный и фенилимидазольный фрагменты) и третичных аминов. Исходный хинон – 3,5-ди-трет-бутилдензохинон-1,2 – ингибитор полимеризации. Введение в его структуру определённых заместителей позволило получить новые эффективные инициаторы фотополимеризации. Комбинации о-хинонов с N,N-диметиланилином инициируют фотополимеризацию). Наибольшей эффективностью обладает

фотоиницирующая система на основе о-хинона с диметилпиразольным заместителем и N,N-диметиланилином. Данная система инициирует фотополимеризацию указанной смеси диметакрилатов триэтиленгликоля и его смеси с бис-глицедилметакрилатом бисфенола-А (70/30 вес. %) под действием синего, зелёного и красного LED с λ_{\max} 450, 522 и 630 нм, соответственно. Осуществлена фотополимеризация слоя композиции рекордной на сегодняшний день толщины 46 см. Средняя скорость движения фронта фотополимеризации 2.56 см/мин. Источник излучения жёлтый LED 600 нм (540 мВт см⁻²). Руководитель работы – академик РАН Г.А. Абакумов, и д.х.н. С.А. Чесноков и к.х.н. М.В. Арсеньев; исп. - М.П. Шурыгина, М.Ю. Захарина, М.А. Батенькин, А.Н. Конев, А.С. Шавырин, Е.А. Челноков, Н.Ю. Шушунова (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).



14. Опираясь на наши предыдущие результаты по разработке потенциальных противоопухолевых препаратов на основе 5Z,9Z-диеновых кислот, выделенных в минорных количествах из морских губок и плодов голосеменных растений, а также полученных синтетическим путем, мы впервые осуществили ковалентное связывание C₆₀-фуллерена с α,ω -дикарбоновыми кислотами, α,ω -диолами и макродиолами, содержащими 5Z,9Z-бисметиленразделенные двойные связи, в условиях реакции Бингеля-

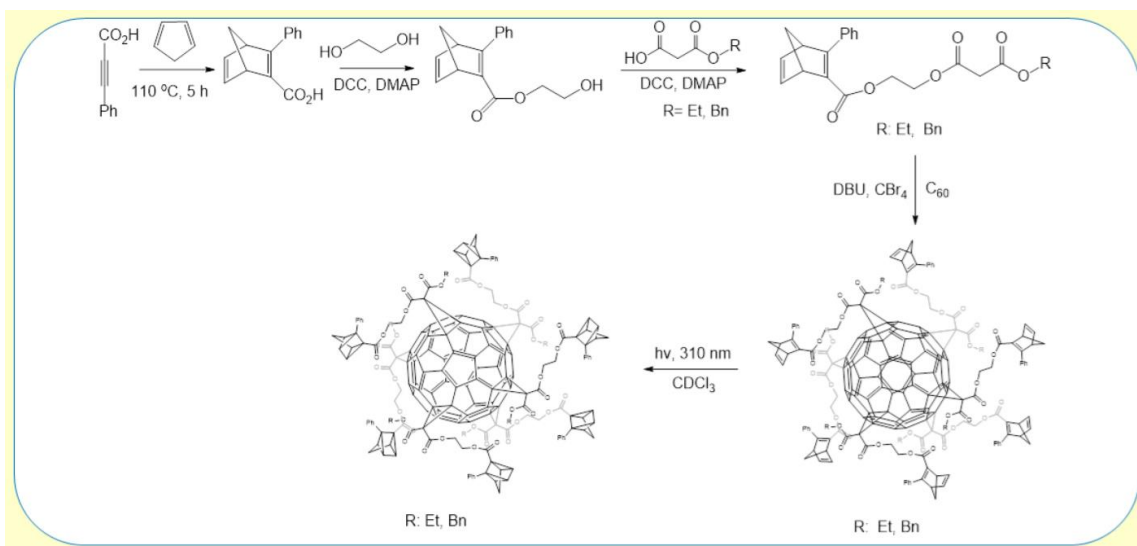
Хирша. Изучение *in vitro* противоопухолевого действия синтезированных гибридных молекул, содержащих фрагменты макродиолидов и 5Z,9Z-диеновых кислот, с использованием клеточных линий Jurkat, K562, HL60, U937 и нормальных фибробластов установлен цитотоксический эффект в 5-170 раз превышающий аналогичный показатель, характерный для несвязанных с C₆₀ соединений, содержащих Z,Z-бисметиленразделенные двойные связи. Также обнаружено снижение процессов окисления и фосфорилирования в митохондриях опухолевых клеток, что свидетельствует о митохондриальном механизме действия синтезированных гибридов. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; отв. исп. – профессор РАН А.Р. Туктаров, к.х.н. Л.Л. Хузина, д.м.н. Л.У. Джемилева (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН).



Bioorg. Med. Chem. Lett., 30 (2020) 5.

15. В рамках выдвинутой нами ранее оригинальной идеи по синтезу гибридных молекул на основе C₆₀-фуллерена и квадрицикланов, способных термически воздействовать на опухолевые клетки в результате выделения *in situ* тепловой энергии при разрыве углерод-углеродной связи в квадрициклановом фрагменте исходной гибридной молекулы под действием ионов Pt или Pd, а также с целью увеличения цитотоксической и терапевтической активности, указанного выше класса соединений, мы впервые синтезировали гибридные молекулы на основе C₆₀-фуллерена, содержащие от 6 до 12 квадрициклановых фрагментов. Исследования цитотоксической активности водорастворимых комплексов синтезированных

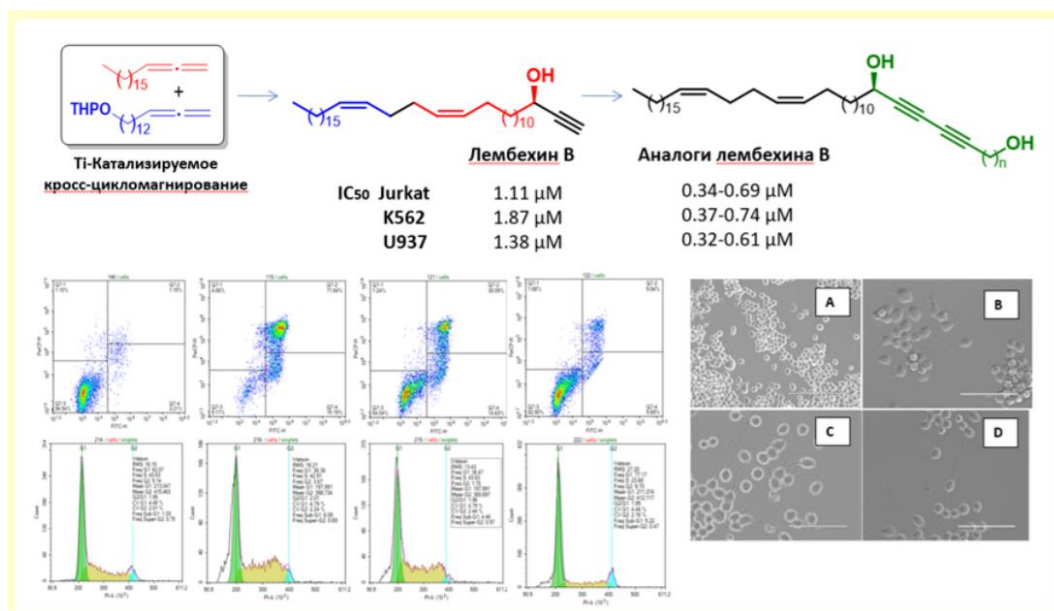
гексаквадрициклансодержащих C_{60} -фуллеренов с поливинилпирролидоном *in vitro* на клетках Т-лимфобластной лейкемии человека (Jurkat cells) показали достоверное увеличение активности полученных квадрициклановых аддуктов с C_{60} -фуллереном в сравнении с моноквадрициклановым производным C_{60} -фуллерена. Таким образом, синтезированные полиаддукты C_{60} -фуллерена с квадрицикланами перспективны для разработки нового поколения противоопухолевых препаратов. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; отв. исп. – профессор РАН А.Р. Туктаров, к.х.н. А.Р. Ахметов, к.х.н. З.Р. Садретдинова, к.х.н. Л.Л. Хузина, д.м.н. Л.У. Джемилева (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН).



Mendeleev Commun. 30 (2020) 150-152.

16. Разработан оригинальный метод синтеза ацетиленовых производных природного лембехина В, основанный на применении на ключевой стадии новой реакции Ti-катализируемого кросс-цикломагнирования O-содержащих и алифатических 1,2-диенов с помощью реактивов Гриньяра, с высокими выходами (50-67%) и селективностью (>98%). С целью изучения влияния структуры полученных ацетиленовых производных лембехина В на проявляемую противоопухолевую и нейритогенную активность, синтезирована линейка аналогов лембехина В с различным удалением терминальной гидроксигруппы от 1,3-диенового фрагмента и изучена их нейритогенная активность на клетках нейробластомы мыши Neuro2A, а также цитотоксичность, индукция апоптоза и влияние на клеточный цикл по

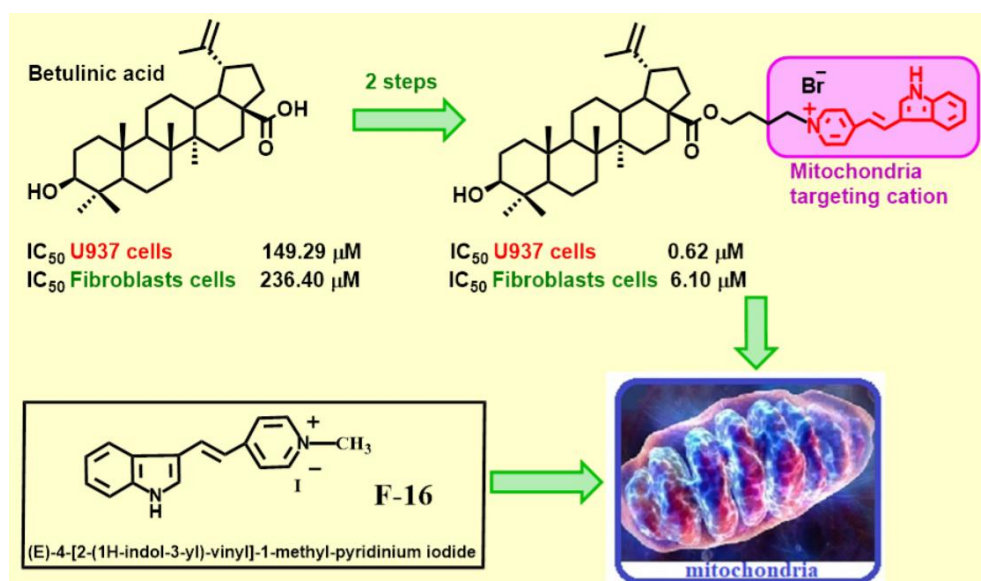
отношению к опухолевым линиям Jurkat, U937, K562, HeLa and Hek293. Установлено, что производные лембехина В имеют дозозависимое влияние на клеточную популяцию и вызывают индукцию раннего и позднего апоптоза, тогда как исходный лембехин В в большей степени является индуктором раннего апоптоза, что подтверждается исследованием влияния на клеточный цикл. Если лембехин В, помимо накопления клеток в гиподиплоидной популяции (G0), в основном вызывает остановку клеточного цикла в G1 фазе, то его 1,3-дииновые аналоги оказывают прямое влияние на S-фазу, вызывая ее остановку и снижая популяцию клеток в G2 фазе, что также, в конечном итоге, обогащает гиподиплоидную популяцию клеток. Исследования биологической активности *in vitro* выявили высокий потенциал синтезированных соединений для разработки противоопухолевых или нейритогенных препаратов. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; отв. исп. – профессор РАН В.А. Дьяконов, к.х.н. А.А. Макаров, к.х.н. Э.Х. Макарова, д.м.н. Л.У. Джемилева (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН).



Phytochem. Rev. (2020) 18; *ACS Omega*, 5 (2020) 1974-1981.

17. Для поиска избирательно действующих противоопухолевых препаратов для медицины синтезированы первые представители аддуктов пентациклических тритерпеновых кислот (бетулин, бетулиновая, урсоловая, олеаноловая и глицирретовая кислоты) с митохондриально-нацеленным

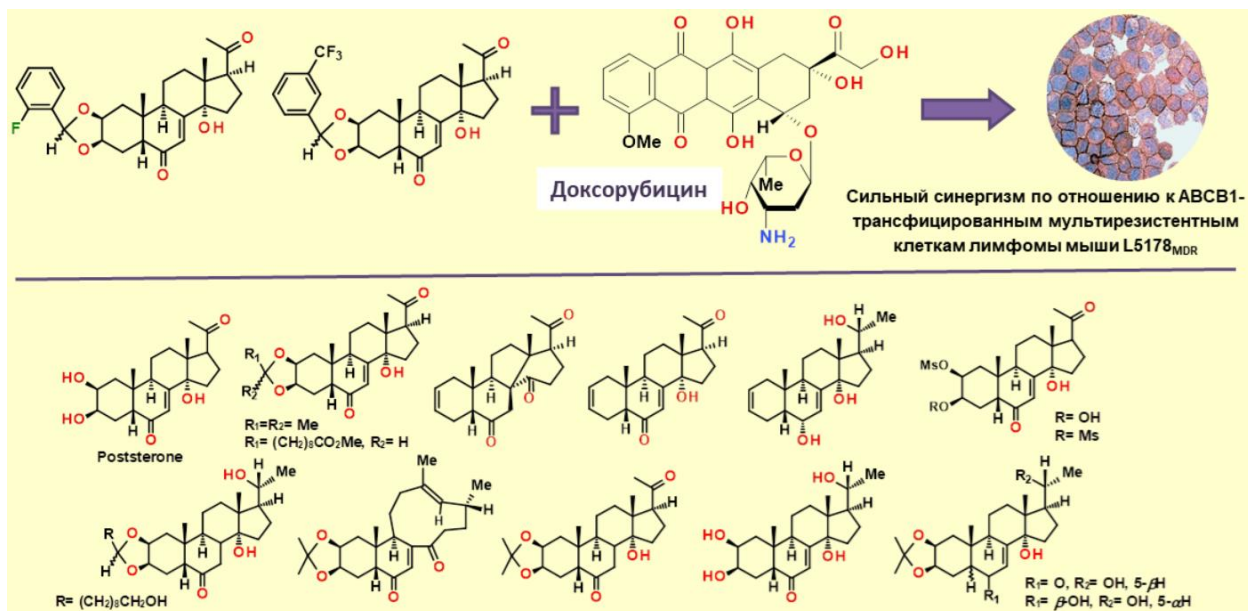
делокализированным липофильным катионным соединением F16 (*E*-4(1*H*-индол-3-илвинил)-*N*-метилпиридиний бромид). Фрагмент липофильного мембрано-проникающего соединения F16 использован в качестве средства избирательной доставки нативных пентациклических тритерпеноидов в митохондрии раковых клеток. Полученные конъюгаты, испытаны *in vitro* посредством проточной цитофлуорометрии на трех опухолевых клеточных линиях человека (U937, K562 и Jurkat) и здоровых клетках фибробластах. Все новые катионные производные тритерпеновых кислот показали значительное усиление противоопухолевого действия (\approx в 100–200 раз) в сравнении со своим прототипом, бетулиновой кислотой, и продемонстрировали более высокий цитотоксический эффект в отношении линий опухолевых клеток по сравнению со здоровыми клетками фибробластами. В ряду исследуемых соединений наиболее селективными были конъюгаты F16 с бетулином и бетулиновой кислотой с величиной индекса селективности ≥ 10 .
 Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; отв. исп. – профессор РАН В.А. Дьяконов, д.м.н. Л.У. Джемилева; исп. - к.х.н. А.Ю. Спивак, к.х.н. Д.А. Недопёкина, асп. Э.В. Давлетшин, к.б.н. М.М. Юнусбаева (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН).



Med. Chem. Res., (2020) in press; Заявка на Патент РФ № 2020107440.

18. Синтезированы новые полусинтетические аналоги постстерона - продукта окислительного расщепления связи C20-C22 в боковой цепи

фитоэкдистероида 20-гидроксиэкдизона. Аналоги получены путем восстановительных превращений постстерона с использованием L-Selectride или H_2 -Pd/C, молекулярных абео-перегруппировок под действием реагента трифторида диэтиламиносеры (DAST) или ультразвуковой обработкой в системе NaI-Zn-DMF, а также кислотно-катализируемыми реакциями производных постстерона с альдегидами (*o*-FC₆H₄CHO, *m*-CF₃C₆H₄CHO, CO₂Me(CH₂)₈CHO). Синтезированные соединения протестированы на клеточных линиях лимфомы мыши, L5178, и его ABCB1-трансфицированном аналоге L5178_{MDR} с множественной лекарственной устойчивостью, в том числе *in vitro* активность отдельно и в комбинации с доксорубицином, а также на способность ингибировать ABCB1-транспортер.

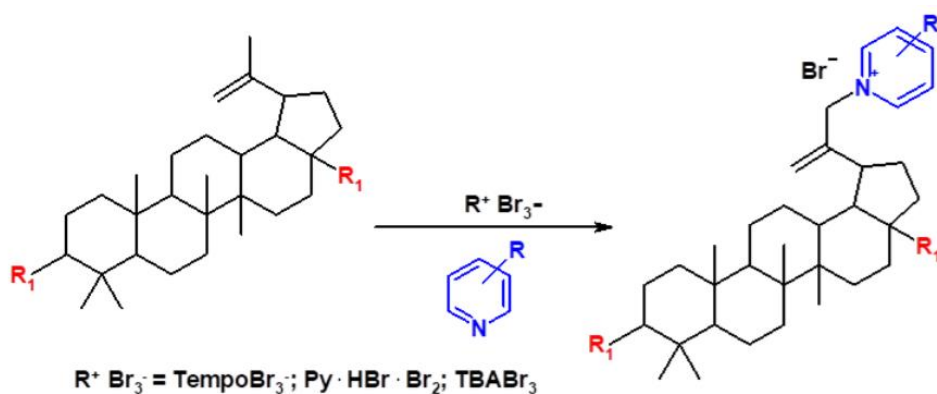


Bioorg. Chem., (2020) 104485.

Среди испытанных 2,3-диоксолановых производных прегнанового экдистероида с фтор- и трифторметилзамещенными ароматическими заместителями найдены соединения, которые обладают выраженной хемосенсибилизирующей активностью по отношению к доксорубину. Они могут рассматриваться как перспективные кандидаты для дальнейшей оптимизации структуры при разработке эффективных агентов, которые в комбинации с известными цитостатиками способны преодолевать резистентность опухолевых клеток. Руководитель работы - д.х.н. Л.В.

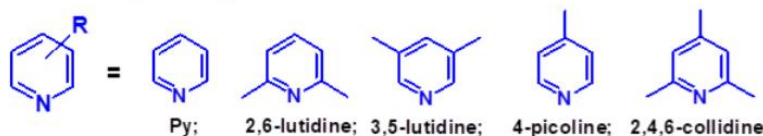
Парфенова; исп. - к.х.н. Р.Г. Савченко (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН).

19. Разработан одnoreакторный способ получения пиридиниевых производных бетулина и его 3,28-замещенных аналогов, заключающийся во взаимодействии исходных лупановых тритерпеноидов с органическими трибромидами ($\text{Tempo}^+\text{Br}_3^-$, тетрабутиламмоний трибромидом (TBABr_3), трибромидом пиридиния ($\text{Py}\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2$)) в присутствии пиридина или его метилпроизводных (3,5-лутидина, 2,6-лутидина, 4-пиколина и 2,4,6-коллидина). В результате получены новые кватернизированные аналоги лупановых тритерпеноидов с выходами 85-95%, представляющие интерес в качестве новых антимикробных и противогрибковых агентов. Использование органических трибромидов в реакции кватернизации позволяет избежать дополнительной стадии бромирования лупановых тритерпеноидов, что сокращает стадийность процесса и увеличивает выход реакции. Руководитель работы - д.х.н. Л.В. Парфенова; исп. - к.х.н. Э.Р. Шакурова (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН).



$\text{R}^+ \text{Br}_3^- = \text{TempoBr}_3^-; \text{Py}\cdot\text{HBr}\cdot\text{Br}_2; \text{TBABr}_3$

$\text{R}_1 = \text{OH}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{OAc}, \text{COOH}, \text{OAc}, \text{OMe}, =\text{O}$



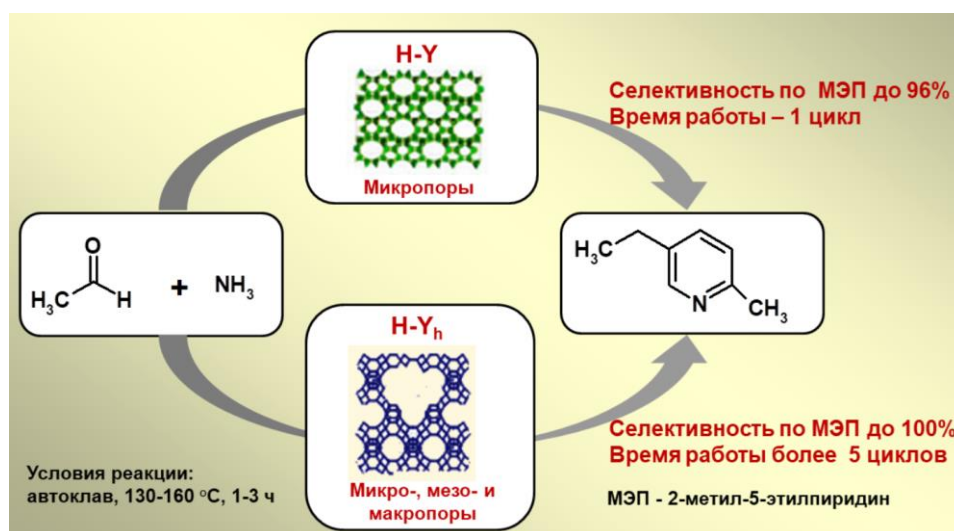
Lett. Drug Design Discov.,
17 (2020) 79-84;

Molbank, 1
(2020) 7;

RU 2725873.

20. С целью разработки перспективного для промышленности метода получения 2-метил-5-этилпиридина (МЭП) осуществлен его синтез с использованием цеолитных катализаторов структурного типа FAU с различной пористой структурой: высокодисперсного микропористого HNa -

Y и иерархического HNa-Y_h. Осуществлен синтез 2-метил-5-этилпиридина реакцией ацетальдегида с аммиаком в автоклаве при 130-160 °С, мольном соотношении CH₃COH:NH₃ = 1:3, содержании катализатора – 1-20 мас. % на исходный ацетальдегид. Установлено, что в зависимости от условий реакции и кислотности цеолитов в присутствии изученных катализаторов селективность образования МЭП достигает 91-100%. Изучение стабильности действия катализаторов показало, что глубокодекатенированный цеолит HNa-Y_{mm} обеспечивает 100%-ную селективность образования МЭП в течение 4-5 циклов при небольшом снижении активности, в то время как цеолит HNa-Y активен только в первом цикле. Руководитель работы - д.х.н. Н.Г. Григорьева; исп. - к.х.н. С.В. Бубеннов, м.н.с. Н.А. Филиппова (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН).

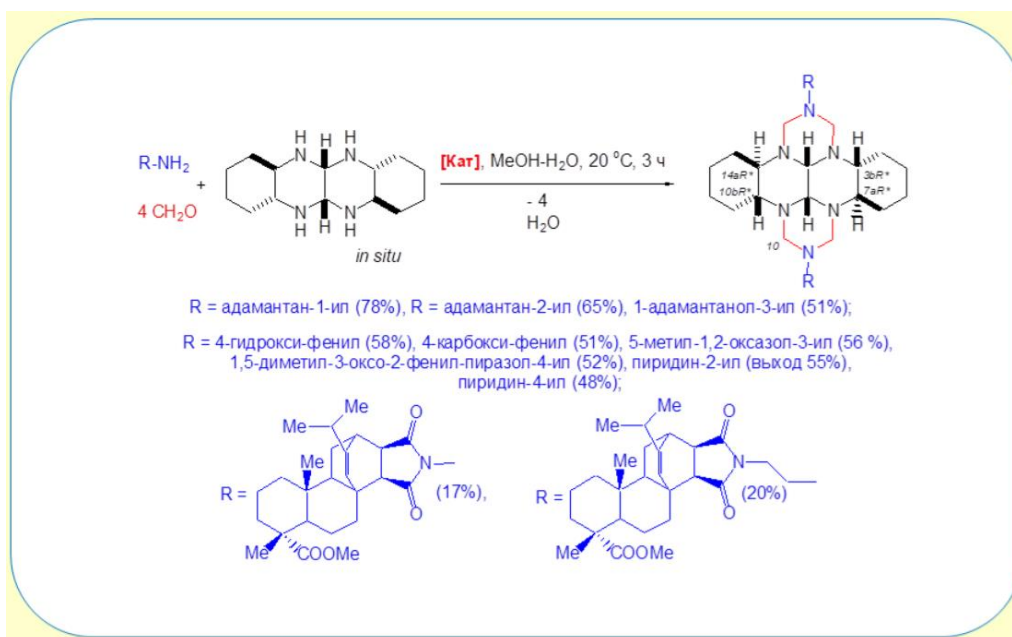


Adv. Molec. Sieves, 3 (2021);

J. Saudi Chem. Soc. 23 (2020) 452-460.

21. Разработан новый одnoreакторный метод синтеза гексаазадибензо[fg,op]тетраценов с адамантильными, арильными, гетарильными, а также заместителями на основе эфиров малеопимаровой кислоты, обладающих широким спектром биологической активности. Найдено, что одnoreакторная циклоконденсация адамантиламинов, арил(гетарил)аминов, гидразида, имидо-амина метилового эфира малеопимаровой кислоты с формальдегидом и *транс*-1,6,7,12-тетраазапергидротетраценом с участием в качестве катализатора YbCl₃×6H₂O в условиях (20 °С, 3ч) проходит селективно с образованием 2,9-дизамещенных пергидрогексаазадибензо[fg,op]тетраценов (50-80%).

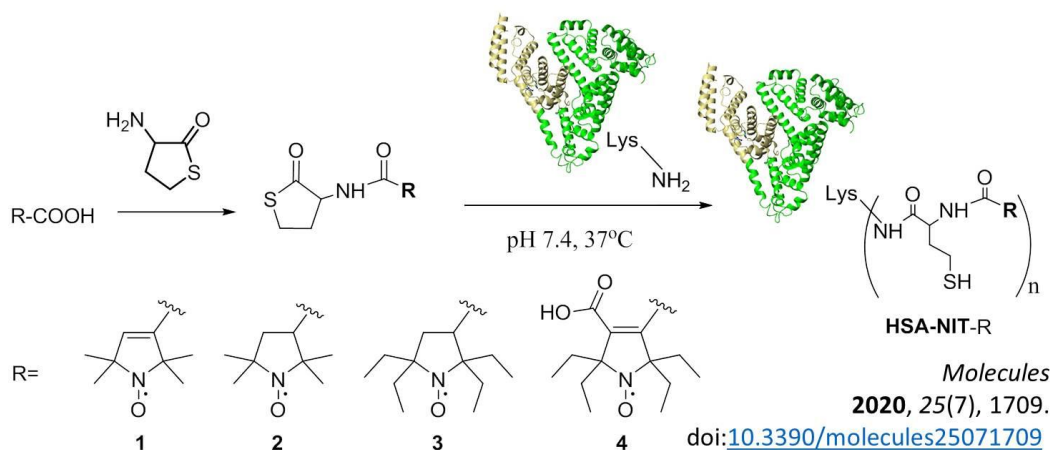
Установлено высокое цитотоксическое действие гексаазапергидридибензотетраценов с фармакофорными группами на примере шести клеточных опухолевых культур (Jurkat, K562, U937, A549, A2780, T74D) и нормальных фибробластов (Fibroblasts). Руководитель работы - д.х.н. А.Г. Ибрагимов; исп. - к.х.н. Е.Б. Рахимова, м.н.с. В.Ю. Кирсанов (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН).



RSC Advances 10 (2020) 21039-21048.

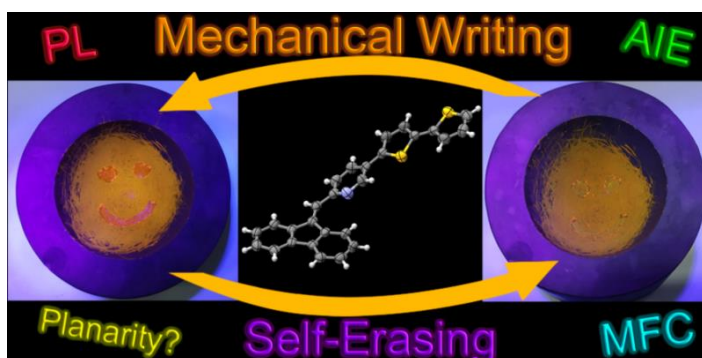
22. В состав используемых для МРТ контрастных реагентов входят токсичные соединения переходных металлов. Возможной альтернативой могут оказаться реагенты на основе органических полирадикалов. Сотрудниками НИОХ СО РАН ацилированием тиолактона гомоцистеина карбоновыми кислотами, содержащими радикальный центр, синтезированы оригинальные спиновые метки, которые затем вводили в структуру естественного компонента крови, человеческого сывороточного альбумина (ЧСА), по аминокетам лизина. Полученные конъюгаты структурно близки ЧСА и содержат в среднем от 2.4 до 4.8 остатка нитроксильного радикала на 1 молекулу ЧСА. Полирадикальные конъюгаты продемонстрировали низкую цитотоксичность и высокие значения релаксивности, что позволяет рассматривать их в качестве прототипа для создания биосовместимых и нетоксичных контрастных реагентов для МРТ. Руководители работ – к.х.н.

И.А. Кириллук, профессор М.К. Боуман (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН), к.х.н. А.С. Чубаров (Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН), Др. Г. Ангеловский (Институт биологической кибернетики Общества им. Макса Планка, Германия).



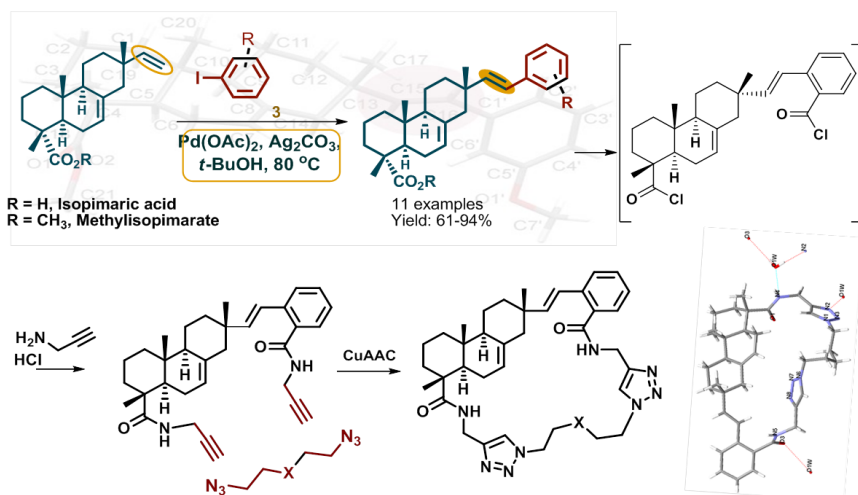
При финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (грант 14.W03.31.0034), грантов РНФ 19-13-00235 и РФФИ 18-53-76003 ЭРА_a, 18-04-00393A и службы DAAD

23. Получены и охарактеризованы два новых производных с агрегационно-индуцируемой люминесценцией и механофлуорохромизмом: 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)-5-(5-фенилтиофен-2-ил)пиридин (ФТР) и 2-((9Н-флуорен-9-илиден)метил)-5-([2,2'-битиофен]-5-ил)пиридин (ФТТ). В растворе оба соединения имеют низкую излучающую способность, а в твердом состоянии демонстрируют квантовый выход фотолуминесценции 33% (ФТР) и 13% (ФТТ). Материал ФТТ демонстрирует редкий эффект – обратимый механофлуорохромизм: спектр излучения сдвигается в красную область после механического воздействия и восстанавливается в течение нескольких часов. В газовой фазе молекулы ФТТ имеют плоскую геометрию, а в твердом состоянии теряют планарность из-за воздействия кристаллического окружения. При механическом воздействии происходит обратимая планаризация, что приводит к изменению цвета излучения материала. Руководители работы – к.х.н. М.С. Казанцев (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН) и к.ф.-м.н. П. С. Шерин (Международный томографический центр СО РАН).



Dyes & Pigments,
181 (2020) 108595.

24. Осуществлен хемоселективный синтез ряда 16-арилизопимаранов с помощью катализируемой палладием арилирования трициклического дитерпеноида изопимаровой кислоты арилгалогенидами. Синтезированы первые макроциклические дитерпеноиды пимаранового типа, содержащие фрагменты 1,2,3-триазола и трициклического дитерпеноида изопимаровой кислоты. Ключевая стадия синтеза включала Cu-катализируемую реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения различных диазидов к дипропаргиламинозамещенному производному 16-(2-карбоксифенил)-изопимаровой кислоты. Руководитель работ – д.х.н., проф. Э.Э. Шульц, исп. – д.х.н. Ю.В. Харитонов, к.х.н. М.А. Громова (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН).



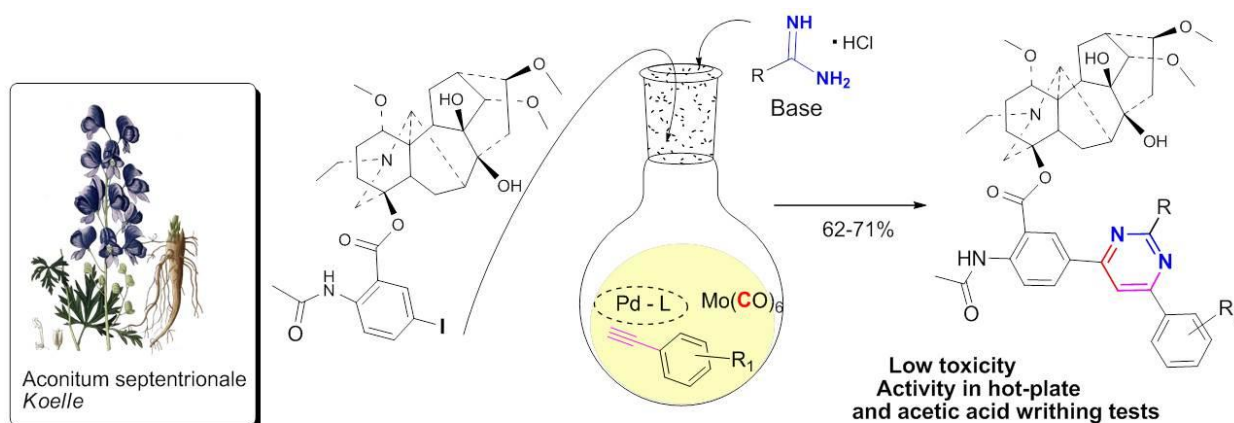
*Monatshfte für Chemie –
Chemical Monthly*,
2020, 151, 1817–1827.
doi: [10.1007/s00706-020-02713-3](https://doi.org/10.1007/s00706-020-02713-3)

Macroheterocycles, **2020**,
принята в печать

при финансовой
поддержке РФФИ,
грант 19-33-60043

25. Предложены эффективные пути синтеза гибридных молекул, содержащих фрагменты дитерпенового алкалоида лаппаконитина и замещенных пиримидинов. Первый подход включает превращение лаппаконитина в 5'-этиниллаппаконитин и затем однореакторный процесс кросс-сочетания с хлорангидридами бензойных кислот и циклоконденсации с

амидинами. Второй путь включает Pd-катализируемую реакцию карбонилирования-кросс-сочетания 5'-иодлапшаконитина с арилацетиленами в присутствии гексакарбонила молибдена и дальнейшую реакцию генерированного алкинилкетона с амидинами. Полученные соединения проявляют значительную анальгетическую активность в тестах экспериментальной боли *in vivo*. Руководители работ – профессор Э.Э. Шульц и профессор Т.Г. Толстикова (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН), д.м.н. В.А. Вавилин (НИИ молекулярной биологии и биофизики – структурное подразделение ФИЦ фундаментальной и трансляционной медицины).

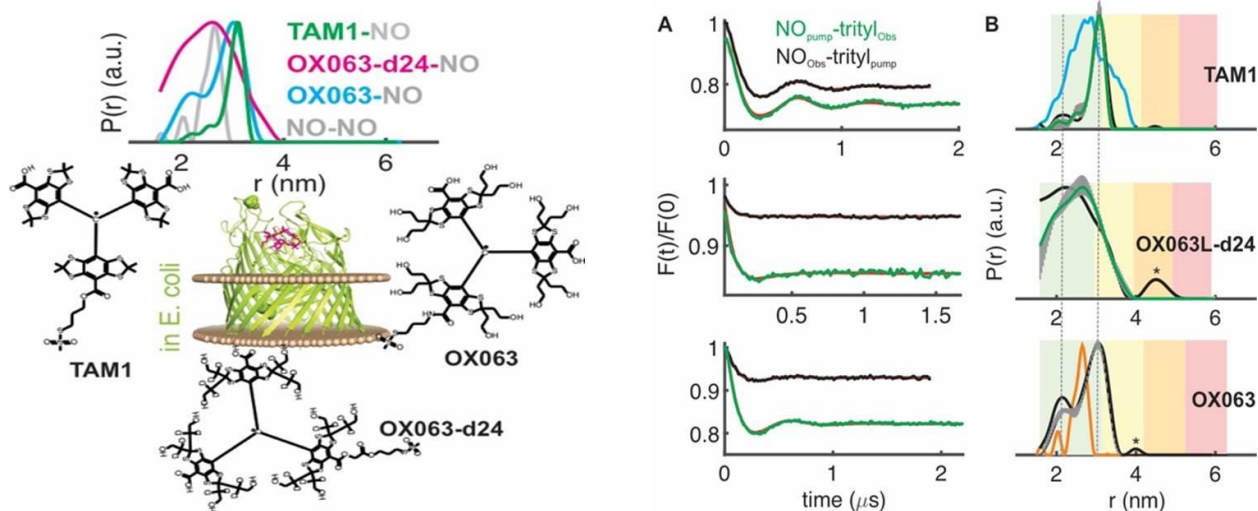


Molecules, **2020**, 25 (23), article 5578, doi: [10.3390/molecules25235578](https://doi.org/10.3390/molecules25235578).

При поддержке РФФ, грант 18-13-00361

26. В структуру мембранного белка *E. coli*, ответственного за транспорт кобаламина (выделен цветом на рисунке), введены спиновые метки на основе тритильных радикалов Finland trityl (FTAM) и OX063. Показано, что тритильные метки выгодно отличают высокая стабильность и низкая интенсивность фоновых сигналов, что позволило измерить расстояние между спин-меченным белком мембраны и ортогонально спин-меченным субстратом (NO-радикал) с высокой селективностью и чувствительностью вплоть до концентрации в несколько мкМ. На основе полученных данных сделаны выводы о конформациях мембранных белков в клеточной среде *E. coli*. Руководители работы – д.ф.-м.н. Е.Г. Багрянская, к.х.н. В.М. Тормышев (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО

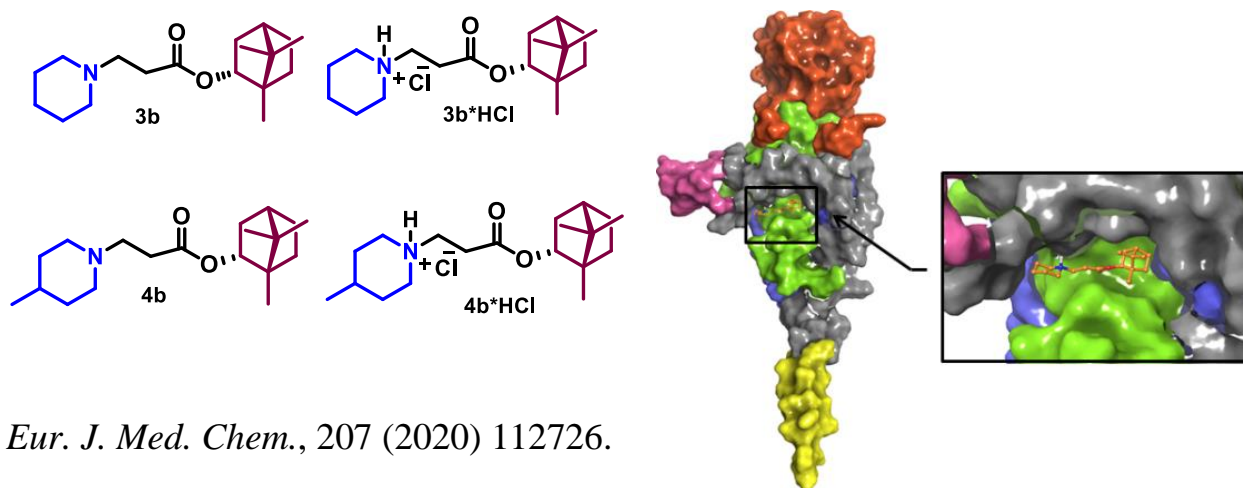
РАН), профессор Б. Йозеф (Франкфуртский университет им. Иоганна Вольфганга Гете).



Chemistry – A European Journal, doi: [10.1002/chem.202004606](https://doi.org/10.1002/chem.202004606)

27. Синтезирована серия производных бициклических монотерпеноидов, а именно, (+)-камфоры и (-)-борнеола, и исследована их ингибирующая активность в отношении входа вируса Эболы с использованием псевдовиральной тест-системы (rVSVΔG-EboV-GP). Синтезированные соединения показали ингибирующую активность в отношении rVSVΔG-EboV-GP в диапазоне от микромолярных значений IC_{50} до наномолярных значений IC_{50} . Наиболее перспективные агенты 3b, 3b·HCl, 4b и 4b·HCl (показаны ниже) были протестированы в отношении натуральных вирусов EBOV и MARV. Выраженная вирусингибирующая активность в отношении EBOV была обнаружена для соединения 3b·HCl значение IC_{50} составило 9.1 μ M. Наиболее активным соединением в отношении MARV оказалось производное 3b, для которого значение IC_{50} составило 3.7 μ M и индекс селективности 118. Учитывая, что синтезированные производные избирательно ингибируют rVSV-ΔG-EboV-GP, но не проявляют активности против VSV-G, то вероятной мишенью этих соединений является гликопротеин GP EBOV или GP MARV. Был проведен молекулярный докинг синтезированных соединений в активный сайт связывания GP EBOV известных ингибиторов (см. на рисунке справа). *In silico* результаты предполагают, что синтезированные соединения связываются с EBOV GP

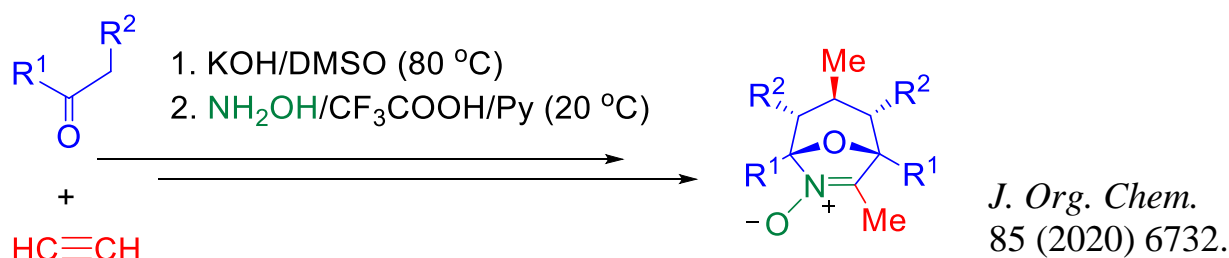
подобно известному ингибитору торемифену. Для подтверждения данных результатов был проведен сайт-направленный мутагенез; три аминокислотных остатка M548A, Y517A и D522A были заменены на аланин. Ингибирующая активность соединений-лидеров в отношении мутантных псевдовирусов была исследована и полученные значения IC₅₀ подтверждают, что аминокислоты M548A, Y517A и D522A находятся в активном сайте связывания GP EBOV описанных нами лигандов. Таким образом, полученные результаты *in vitro* тестирования и *in silico* моделирования подтверждает, что вероятной мишенью синтезированных соединений является GP EBOV или GP MARV. Руководитель работы – чл.-корр. РАН Н.Ф. Салахутдинов; отв. исп. – д.х.н. О.И. Яровая, профессор Т.Г. Толстикова, А.С. Соколова, Д.С. Баев (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН).



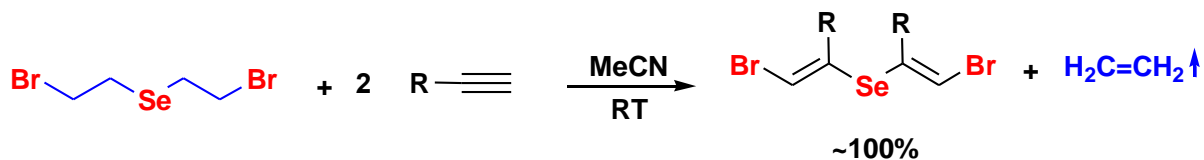
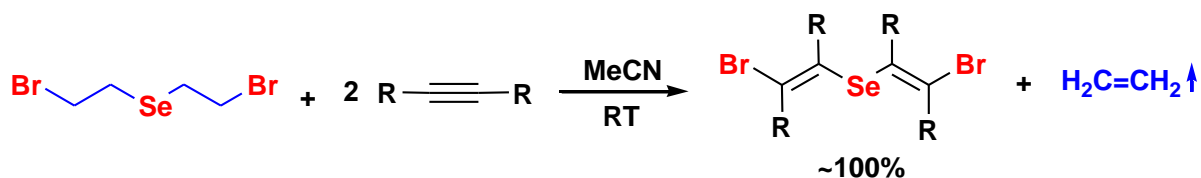
Eur. J. Med. Chem., 207 (2020) 112726.

28. Осуществлен высокоэффективный одnoreакторный синтез бициклических нитронов нового типа из ацетилена, кетонов и гидроксилamina в присутствии суперосновной подвижно-равновесной гетерофазной каталитической системы «гидроксид калия – диметилсульфоксид». Это новый пример недавно открытого в институте явления самоорганизации сложных биоорганических молекул из простых веществ под действием и при участии ацетилена. Новые бициклические нитроны перспективны как высокоактивные строительные блоки в синтезе лекарств, важных природных и биологически активных молекул, а также как

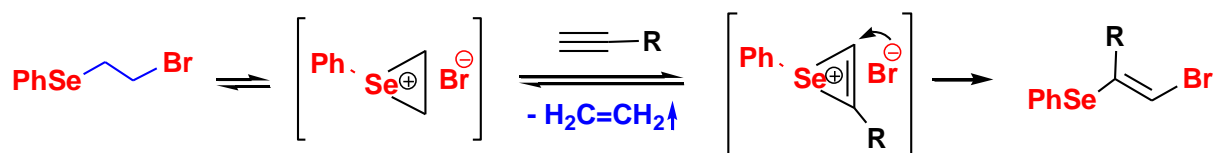
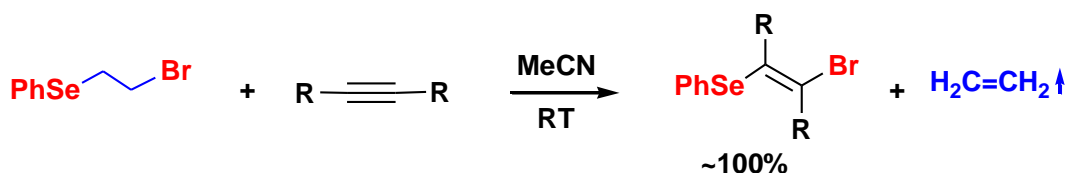
ловушки свободных радикалов, генерируемых в живых организмах. Технология является ресурсосберегающей и экологически безопасной: используется недорогое промышленное сырье, простая, не содержащая тяжелых металлов каталитическая система и медицинский растворитель. Руководитель работы — академик Б.А. Трофимов; отв. исп. - д.х.н. Е.Ю. Шмидт; исп. - к.х.н. И.В. Татарина (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).



29. Установлено, что в растворе при комнатной температуре некоторые селенорганические соединения могут обмениваться селеном с ненасыщенными молекулами. Аддукты дибромидов селена с алкенами или циклоалкенами легко обмениваются SeBr₂ с ненасыщенными соединениями, включая ацетилены, в растворе при комнатной температуре. Аналогичные реакции трансфера с алкена на алкен и с алкена в алкин протекают с аддуктами органилселенилбромидов с алкенами или циклоалкенами. Предполагаемый путь реакции включает генерацию селенираниевых катионов, которые взаимодействуют с новой молекулой алкена или алкина с переносом селенсодержащего реагента. Установлено, что эффективными реагентами для осуществления реакций трансфера являются Se(CH₂CH₂Br)₂ и RSeCH₂CH₂Br. На основе реакций трансфера разработаны регио- и стереоселективные методы синтеза ранее неизвестных органил-*E*-2-бромвинилселенидов, бис(*E*-2-бромвинил)селенидов и других ценных селенорганических соединений с количественными выходами. Руководитель работы - профессор В.А. Потапов; исп. - М.В. Мусалов, С.В. Амосова (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).

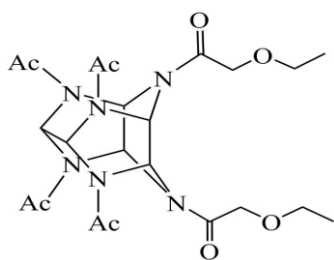


R = Me, Et, Pr, Bu, t-Bu, cyclopropyl



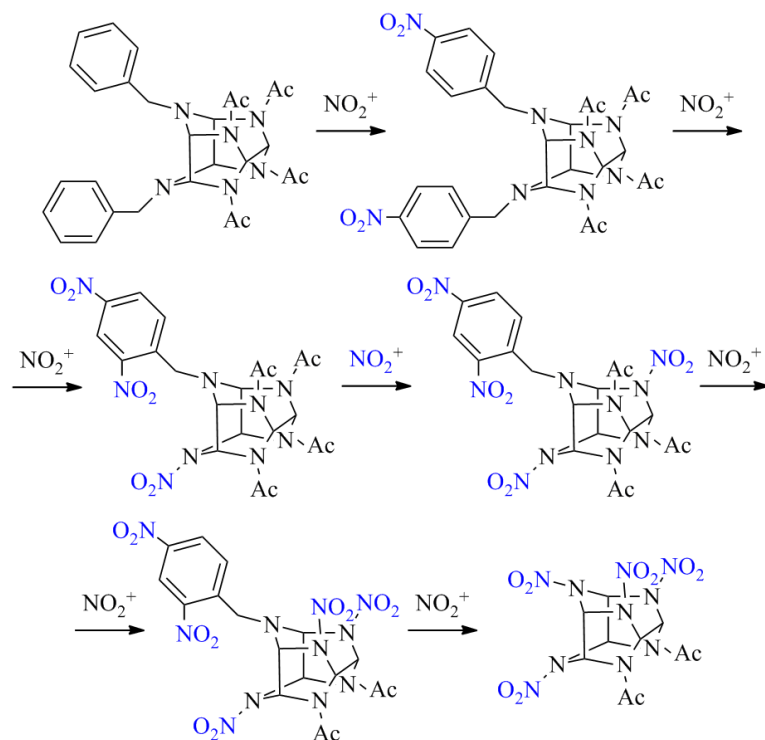
Molecules. 25 (2020) 194.

30. Разработан синтез 4,10-ди(этоксиацетил)-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0^{3,11},0^{5,9}] додекана (см. ниже) - нового малотоксичного анальгетика, превосходящего Трамадол по ряду показателей. Полученное соединение представляет интерес в качестве анальгетического средства для купирования средней и высокой интенсивности болей различного генеза. В качестве исходных в синтезе использованы доступные в российской промышленности вещества, являющиеся промежуточными продуктами при получении высокоэнергетических производных и карбоксиметилцеллюлозы. Руководитель работы – чл.-корр. РАН С.В. Сысолятин; отв. исп. – А.И. Калашников, О.В. Байбакова, Л.А. Бахолдина, В.В. Еремина, Е.Г. Сони́на, Д.А. Кулагина (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН).



Патент РФ № 2736936, опубли. 23.11.2020.

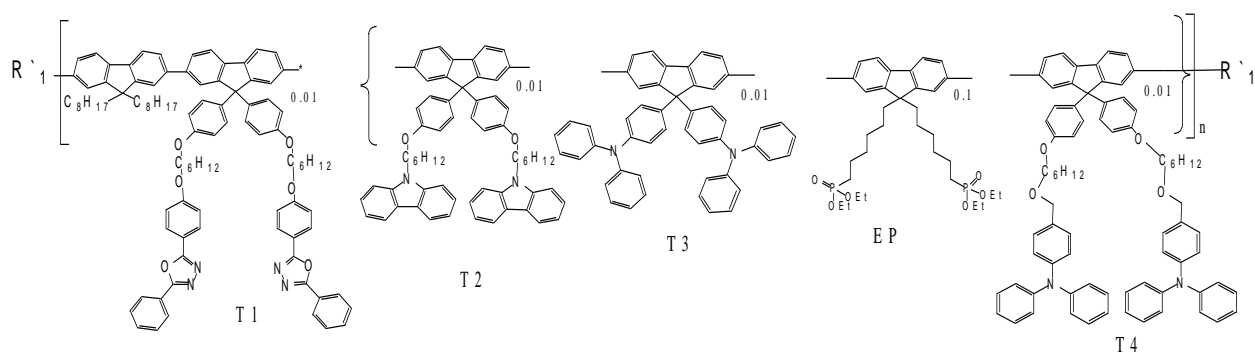
31. Проведено исследование процесса нитрования 4,10-дибензил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (ДБ) – ключевого промежуточного продукта в синтезе перспективного взрывчатого соединения гексанитрогексаазаизовюрцитана (HNIW, Cl-20), выделены и идентифицированы все промежуточные продукты нитрования. Исследован механизм нитрования ДБ (см. схему ниже) и установлено, что ключевой стадией процесса является замещение первой ацетильной группы. Именно на этой стадии активно протекают побочные процессы деструкции гексаазаизовюрцитанового каркаса, снижающие выход Cl-20. Анализ общемировой литературы говорит о том, что данное исследование проведено впервые. Работа имеет большое значение в модернизации промышленного способа получения CL-20. Руководитель работы – к.х.н. В.Н. Сурмачёв; отв. исп. В. А. Кубасова, Д. Е. Зимин (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН).



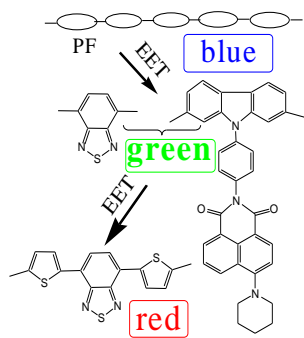
Propellants Explos. Pyrotech. 45 (2020) 1–5.

32. Получены сополифлуорены для разработки белых светоизлучающих устройств (см. а на рис.). Производные нафталимида использовали в полимерной цепи в качестве зеленых люминофоров для получения интенсивной фото- и электролюминесценции (б). Проведено сравнение

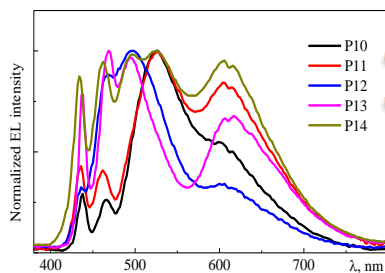
эффективности фото- и электролюминесценции с сополифлуоренами, содержащими бензотиадиазол (в). Показано, что можно использовать комбинацию этих двух люминофоров для интенсивной белой фото- и электролюминесценции. Это эффективный способ настраивать цветовые характеристики белых светодиодов для достижения белого излучения (г).
 Руководитель работы – д.х.н. А.В. Якиманский; отв. исп. – к.ф.-м.н. Р.Ю. Смыслов (Институт высокомолекулярных соединений РАН).



а



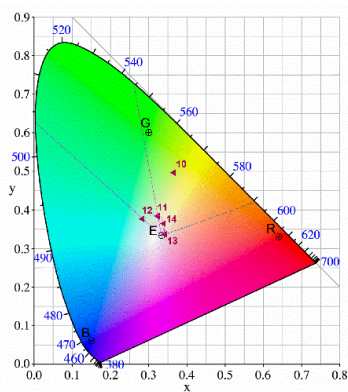
б



в



Макромолекулярный дизайн, фото- и электролюминесценция сополифлуоренов

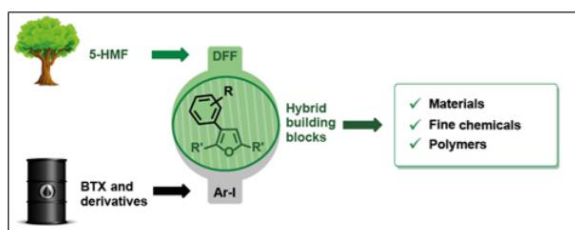


г

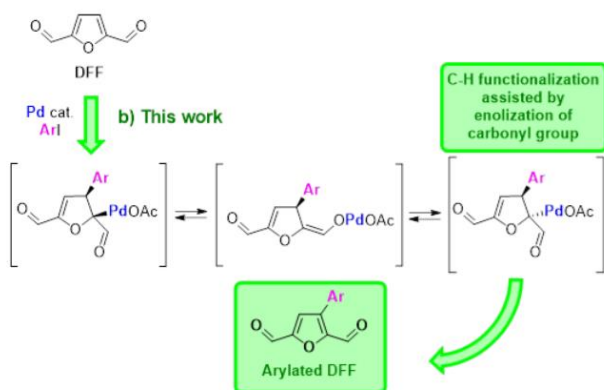
Polymer, 210 (2020) 122978.

33. Была разработана новая стратегия для эффективной C-H функционализации фурановых соединений-платформ, получаемых из возобновляемых источников. Катализируемая палладием реакция была успешно проведена для 2,5-диформилфурана, являющегося важным

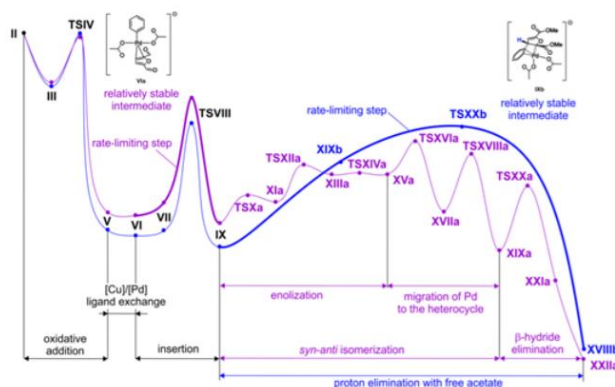
промежуточным продуктом процесса конверсии биомассы. Безлигандное каталитическое арилирование успешно проведено без использования защитных или направляющих групп, что имеет ключевое значение для исследуемой области с целью минимизации отходов и повышения экономичности процессов переработки биомассы. Исследование механизма реакции с помощью квантово-химического моделирования и экспериментальных спектральных исследований показало ключевую роль альдегидной группы для связывания в каталитическом центре, что играет ключевую роль в функционализации малоактивных С-Н связей. Изучение ряда функционализированных фурановых производных подтвердило универсальный синтетический потенциал разработанной каталитической методики. Руководитель работы – академик РАН В.П. Анаников; исп. – асп. Б.Я.Карлинский, к.х.н. А.Ю.Костюкович, к.х.н. Ф.А.Кучеров, к.х.н. К.И.Галкин, студ. К.С.Козлов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Интеграция процессов переработки биомассы в промышленность
(platform-chemicals - соединения-платформы)



С-Н арилирование био-доступных фуранов

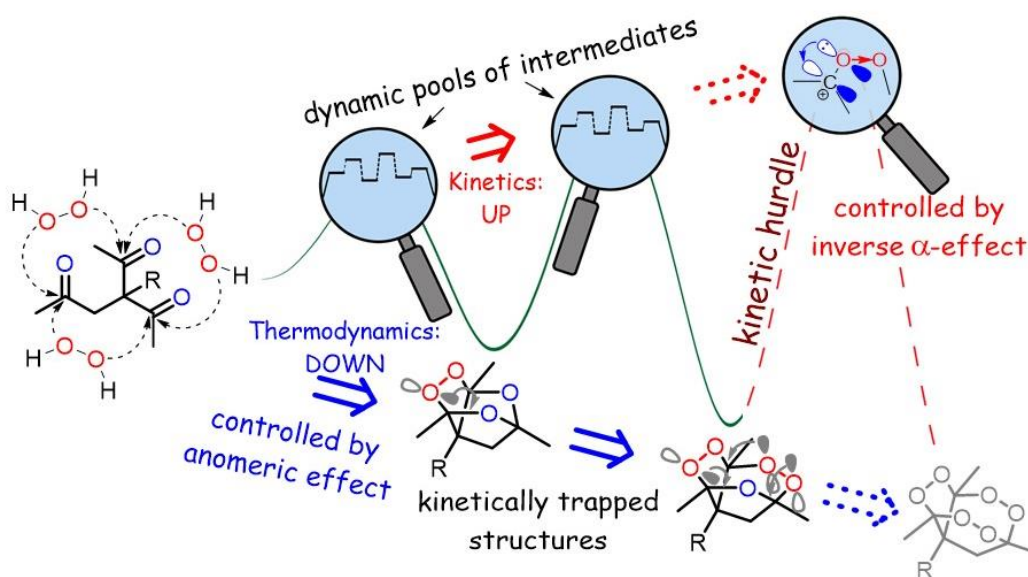


Механизм процесса

ACS Catal., 10 (2020) 11466-11480.

34. Открыт доступ к сложным конформационно-устойчивым трициклическим молекулам, содержащим один или два фрагмента О-О. Экспериментальными и расчетными методами установлен механизм реакции

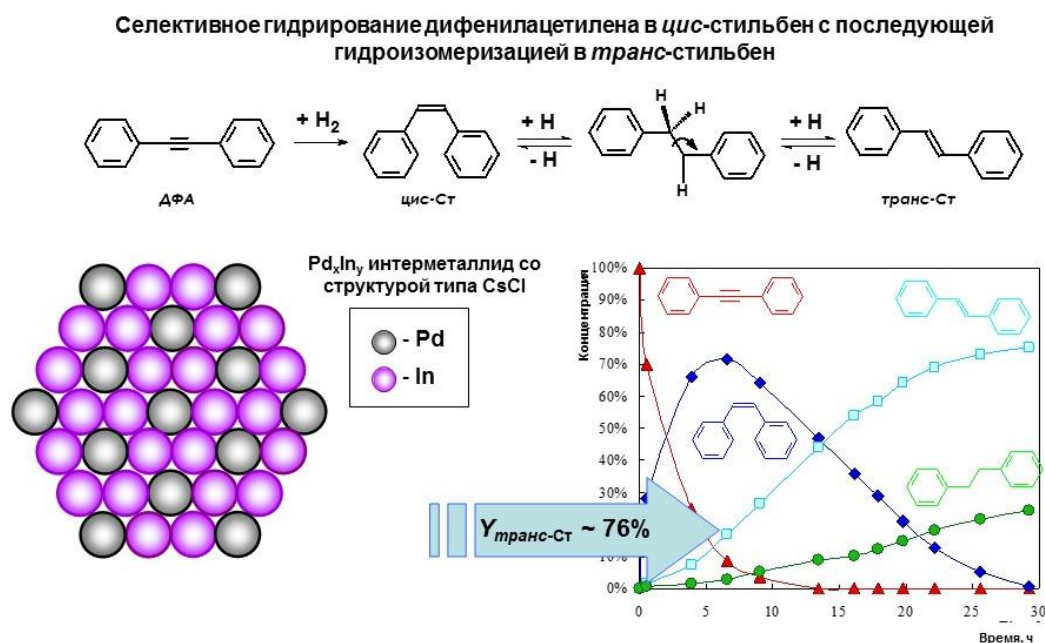
и определены правила сборки циклических пероксидов из разветвленных β,γ' -трикетонов и H_2O_2 . Полученные результаты важны для понимания механизма реакций с участием пероксидов и способствуют целенаправленному синтезу новых классов пероксидов для их дальнейших испытаний в качестве биологически активных соединений. Руководитель работы – член-корр. РАН А.О. Терентьев; отв. исп. – к.х.н. И.А. Яременко, асп. П.С. Радулов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



J. Am. Chem. Soc., 142 (2020) 14588-14607.

35. Предложен эффективный одnoreакторный (one-pot) метод синтеза транс-олефинов. Суть метода заключается в гидрировании дизамещенного алкина в цис-олефин с последующей гидроизомеризацией на интерметаллическом $\text{Pd}_2\text{In}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе в транс-изомер. С использованием дифенилацетилена (ДФА) в качестве модельного соединения показано, что скорость гидроизомеризации на $\text{Pd}_2\text{In}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ превышает скорость полного гидрирования исходного алкина в соответствующий алкан, что обеспечивает высокий выход транс-изомера (75–80 %). Процесс формирования Pd_xIn_y наночастиц с упорядоченной структурой детально изучен комплексом физико-химических методов. Установлено, что высокая селективность по целевому транс-продукту обусловлена образованием на поверхности Pd_xIn_y наночастиц одноатомных центров Pd1, изолированных

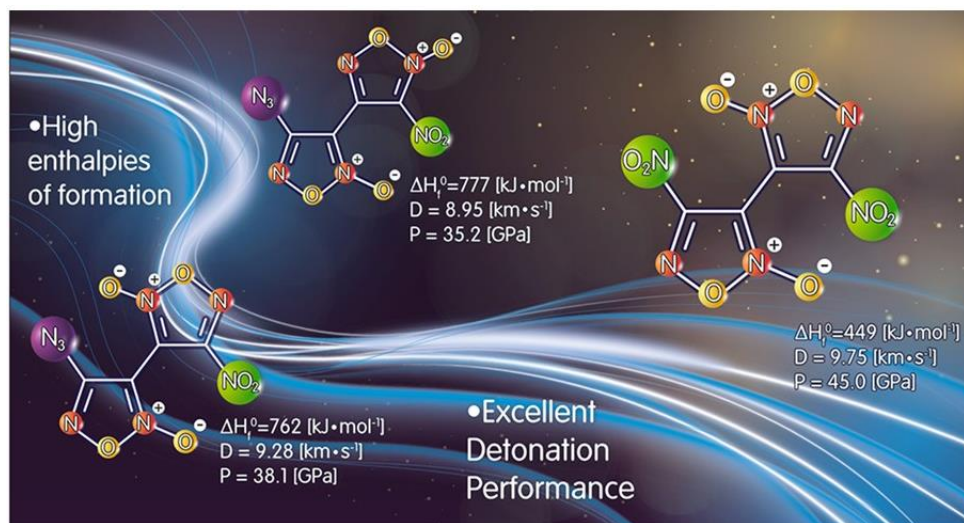
атомами. Руководитель работы – профессор А.Ю. Стахеев; отв. исп. – П.В. Марков, Г.Н. Баева, Н.С. Смирнова, И.С. Машковский (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с ФИЦ «ИК СО РАН» и НГУ.



Appl. Surf. Sci., 525 (2020) 146493; *Mendeleev Comm.*, 30 (2020) 468–471.

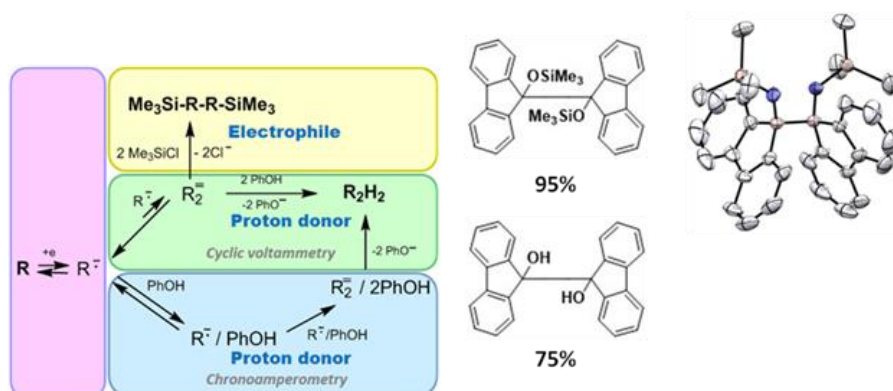
36. Разработаны методы синтеза и исследованы физико-химические и энергетические характеристики серии безводородных бифуроксанильных структур: 4,4'-динитро-3,3'-бифуроксана (DNBF) и изомерных 3- и 4-азидонитробифуроксанов: ANBF-1 (жидкость) и ANBF-2. 4,4'-Динитро-3,3'-бифуроксан был получен окислением соответствующего диамина смесью 93% H_2O_2 и CF_3SO_3H с выходом 64%. Изомерные азидонитробифуроксаны получены посредством простых превращений доступного 4-азидо-3-цианофуроксана. Наиболее эффективным соединением оказался DNBF, который обладает нулевым кислородным балансом и превышает по своим энергетическим характеристикам НМХ и близок к CL-20 по этим параметрам. ANBF обладают рекордными величинами ΔH_{0f} , но недостаточно высокими плотностями, тем не менее, 4-нитроизомер превышает НМХ по энергетическим характеристикам, но обладает довольно высокой чувствительностью и может быть рекомендован как a new green primary explosive. Руководитель работы – профессор Н.Н. Махова; отв. исп. –

к.х.н. А.А. Ларин, д.х.н. Л.Л. Ферштат, асп. А.В. Шаферов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с ФИЦ ХФ РАН и ИНЭОС РАН.



ACS Appl. Energy Mater.,
3 (2020) 7764-7771.

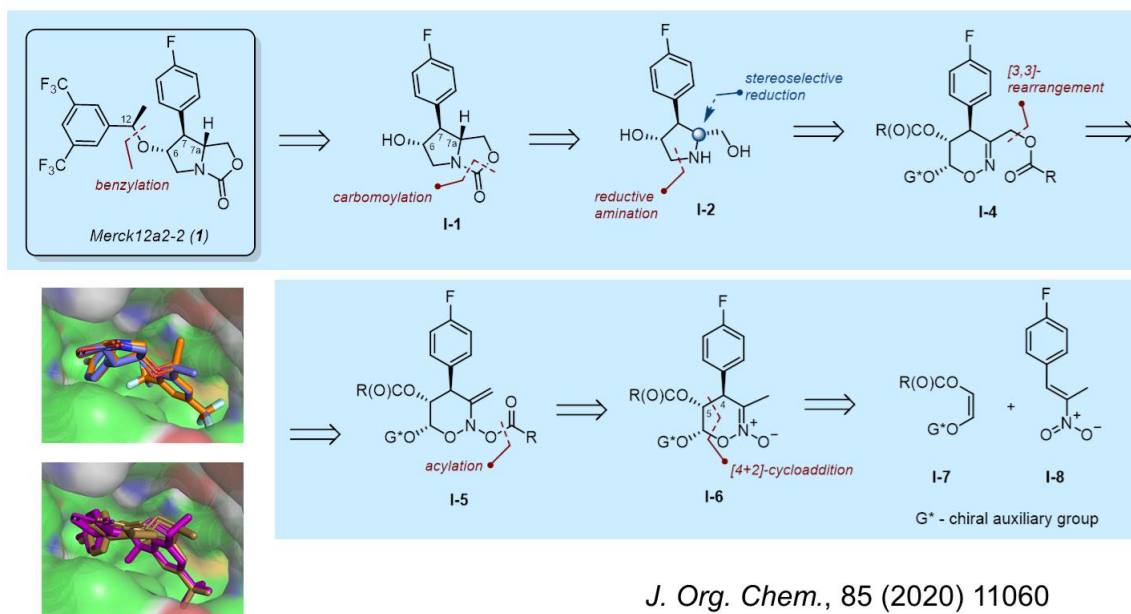
37. Разработан электрохимический метод синтеза димерных продуктов для соединений, реакция димеризации анион-радикалов которых является термодинамически невыгодной. Этот метод был использован для электросинтеза гидродимера и соответствующего О-силилированного производного 9,9'-диокси-9Н,9'Н-9,9'-бифлуорена. Руководитель работы – д.х.н. А.С Мендкович; отв. исп. – к.х.н. В.А. Кокорекин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с Университетом Ренна I (Франция) и Университетом Шейха Анты Дьопа (Дакар, Сенегал).



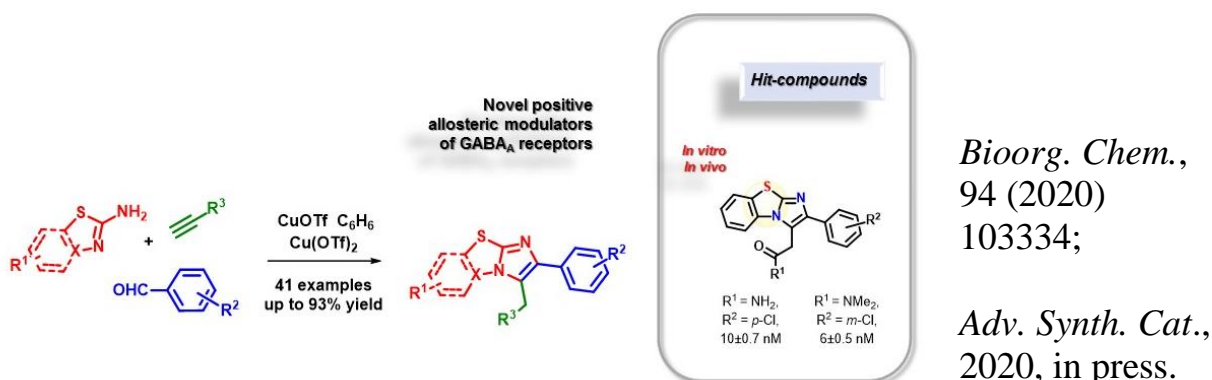
Electrochimica Acta,
358 (2020) 136903.

38. На базе оригинальной методологии С-Н оксигенирования нитронатов разработан полный 10-стадийный асимметрический синтез известного антагониста hNK1 рецепторов Merck12-a2-2 (прототипного препарата для лечения последствий химиотерапии рака) и трёх его потенциально более

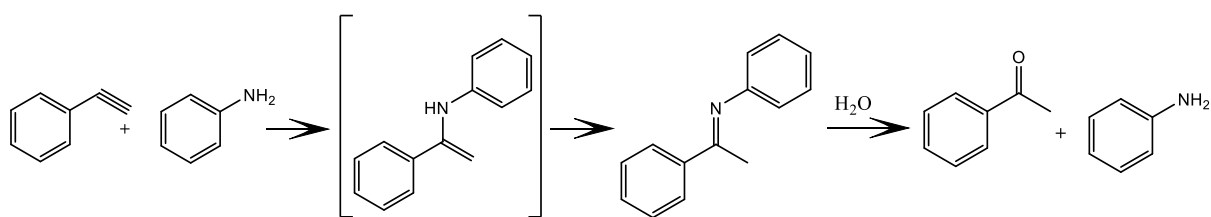
активных стереоизомеров. Руководители работы д.х.н. А.Ю. Сухоруков и профессор С.Л. Иоффе; исп. – В.С. Дорохов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



39. С использованием реакции АЗ-конденсации ароматических альдегидов с 2-аминотиазолами и производными пропиоловой кислоты получена широкая серия имидазобензотиазолов и их структурных аналогов. По совокупности оценки активности синтезированных соединений *in vitro* и *in vivo* показана их перспективность в качестве положительных аллостерических модуляторов ГАМКА рецепторов. Выявлены соединения-лидеры, превосходящие по активности широко известное снотворное средство Золпидем. Руководитель работы – д.х.н. И.В. Заварзин; отв. исп. – д.х.н. Ю.А. Волкова; исп. - инж-иссл. Т.А. Тихонова (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



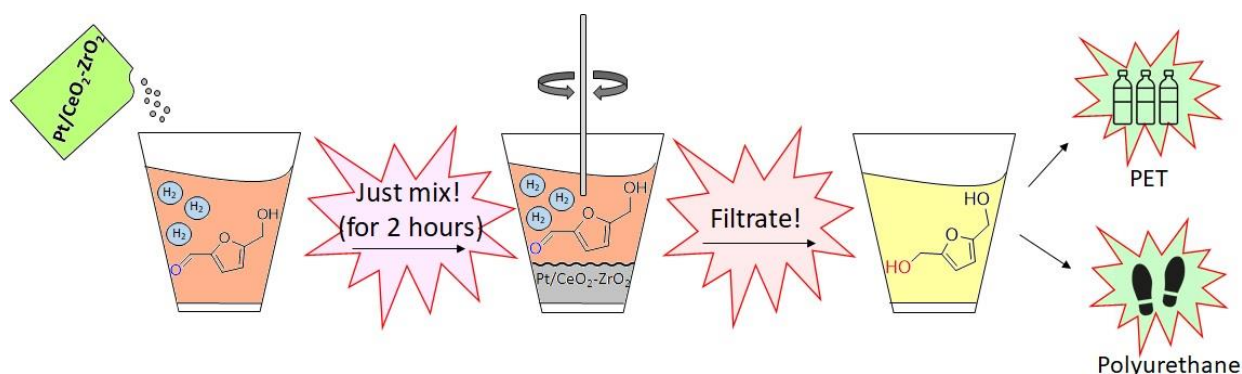
40. Разработаны новые гетерогенные катализаторы гидроаминирования фенилацетилена. Платформой для этих каталитических систем являлись цеолитоподобные металл-органические каркасы. Содалитоподобная имидазолатная каркасная структура ZIF-67 ($\text{Co}(\text{meim})_2$, meim = 2-метилимидазолат) и бор-имидазолатная каркасная структура VIF-66 ($\{\text{Co}[\text{B}(\text{im})_4]_2\}_n$, im = имидазолат) были выбраны в качестве носителей наночастиц золота (Au-NP). Au-NP были внедрены в матрицы ZIF-67 и VIF-66 пропиткой по влагоемкости. Полученные таким образом наногибриды Au@ZIF-67 и Au@VIF-66 были впервые изучены в жидкофазном гидроаминировании фенилацетилена анилином в среде толуола, в атмосфере воздуха (см. схему ниже). Нанокатализаторы Au@ZIF-67 и Au@VIF-66 продемонстрировали высокую активность и селективность в отношении целевого имина [фенил-(1-фенилэтилиден)амина] в этом процессе. При проведении исследования был обнаружено влияние природы металл-органического носителя, прекурсора золота и метода восстановления на каталитические свойства синтезированных наноматериалов. Проведенное исследование является первым примером использования цеолитоподобных имидазолатных каркасов и бор-имидазолатных каркасов в качестве компонентов золотосодержащих каталитических систем для гидроаминирования алкинов. Руководитель работы - профессор Л.М. Кустов; отв. исп. - д.х.н. В.И. Исаева (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского).



Crystals 10 (2020) 617.

41. Одним из примеров биодоступных молекул с огромным потенциалом применения является 5-гидроксиметилфурфурол. Наличие фуранового кольца, сопряженной карбонильной группы, а также гидроксильной группы обуславливает возможность получения широкого спектра различных

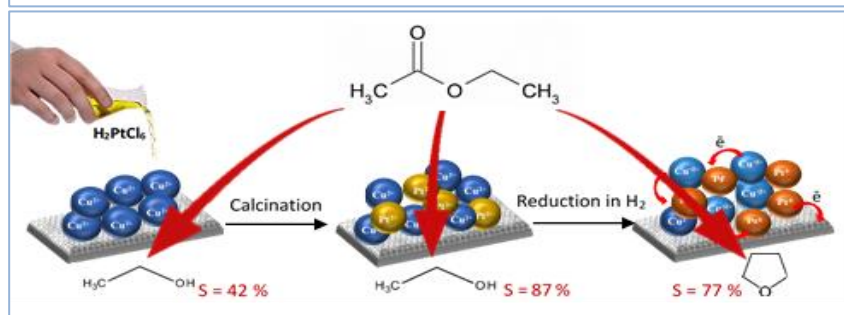
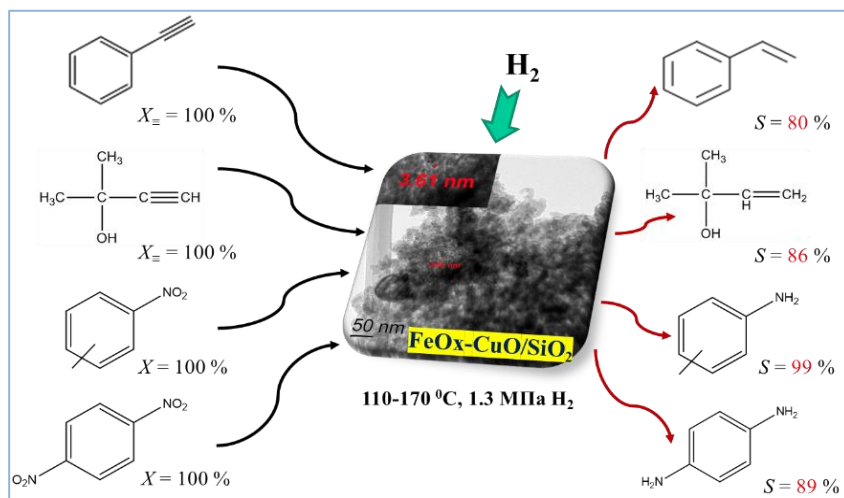
соединений с помощью простых одностадийных синтезов. 2,5-Бис(гидроксиметил)фуран, важный мономер для производства ряда нового поколения термопластичных биополимерных материалов, был получен селективным гидрированием 5-гидроксиметилфурфуrolа с выходом, близким к количественному, при комнатной температуре и атмосферном давлении на каталитической системе Pt/CeO₂-ZrO₂ с содержанием Pt 0,5-1% масс. Кроме того, был получен активный низкопроцентный катализатор 0,25%Pt/CeO₂-ZrO₂, который позволяет получать целевой диол с выходом 87% при давлении H₂ 0,5 МПа. Руководитель работ: профессор Л.М. Кустов; отв. исп. - к.х.н. Е.А. Редина; исп. - асп. К.В. ВIKANова, студ. М.С. Чернова (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского).



ACS Sustain. Chem. Eng., 9 (2020) in press

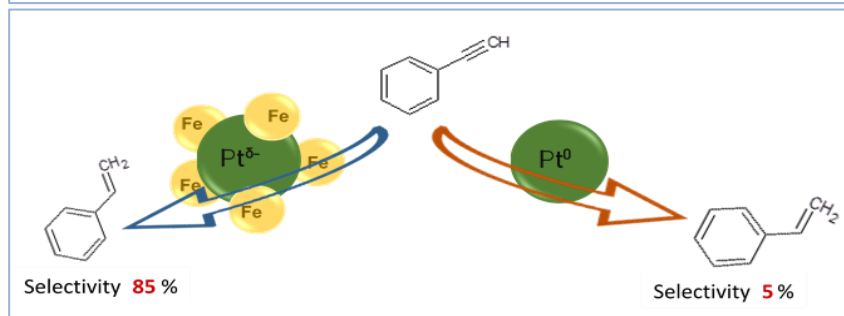
42. Открыты новые возможности применения каталитических систем на базе наночастиц железа и меди в реакциях селективного гидрирования непредельных и нитро соединений, а также эфиров и альдегидов с целью получения продуктов с добавленной стоимостью. Высокая эффективность биметаллических катализаторов связана с сильным контактным взаимодействием между частицами в системах Fe-Cu, Fe-Pt, Cu-Pt, обусловленным перераспределением электронной плотности за счет переноса заряда с одного металла на другой. Катализаторы не требуют жестких условий проведения процесса и активны при 110 – 170 °С и давлении H₂ до 1.5 Мпа, а также являются хорошей альтернативой традиционным катализаторам данных процессов на основе Pt, Pd, Rh и др. Руководитель работы: профессор Л.М. Кустов; исп.: к.х.н. А.А. Шестеркина

к.х.н. Е.В. Шувалова, асп. А.А. Стрекалова, к.х.н. О.П Ткаченко. (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского).



Catal. Sci. Technol., 10 (2020) 3160-3174.

Ceram. Int., 46 (2020) 13980-13988.

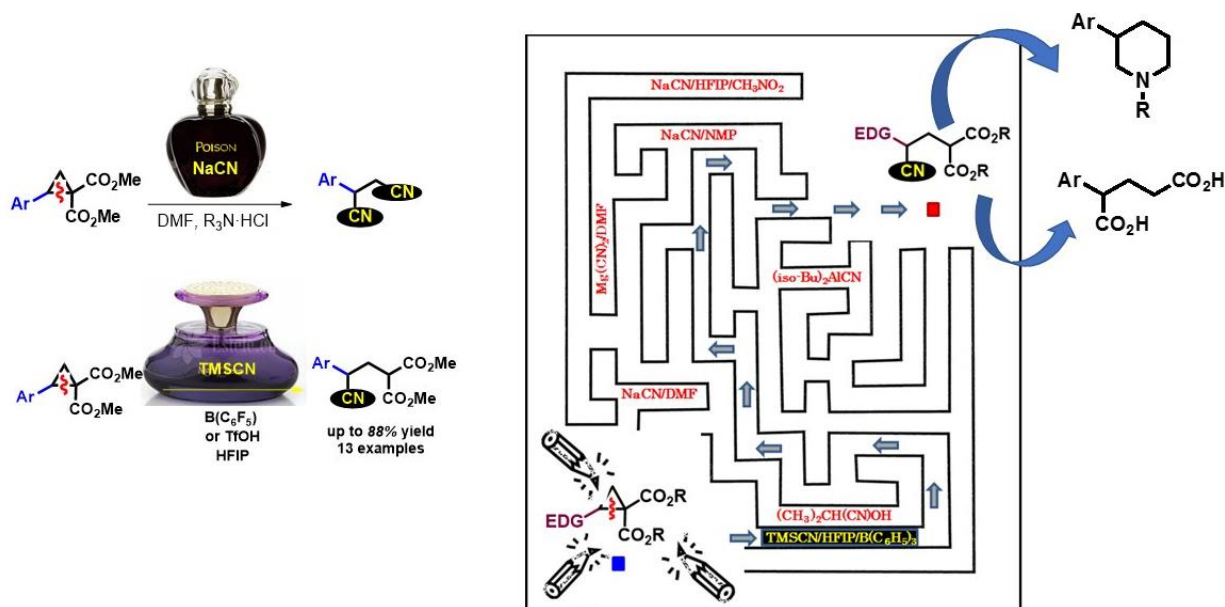


Pure Appl. Chem., 92 (2020) 989-1006;

ЖФХ, 94 (2020) 888-892.

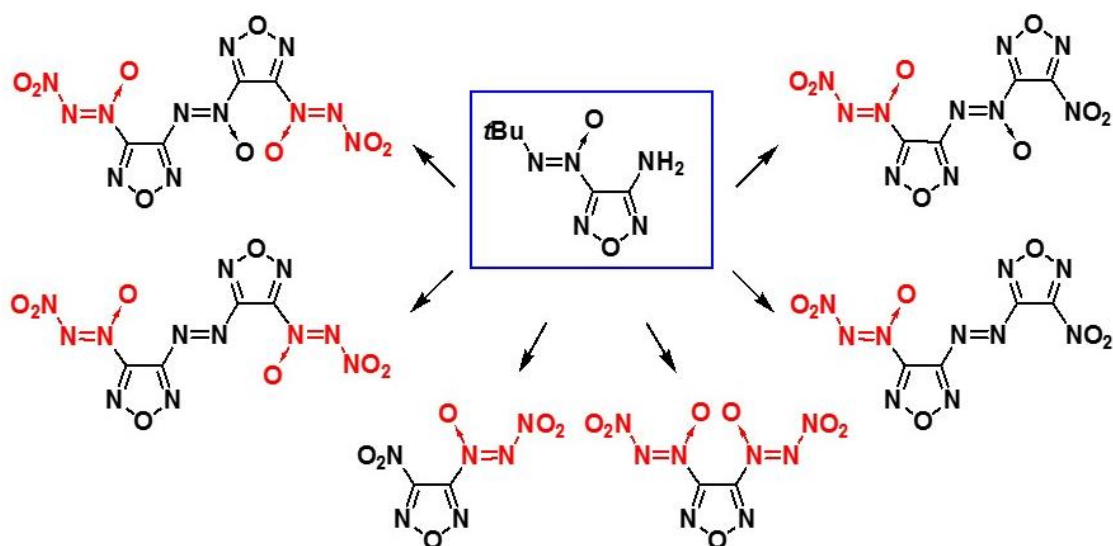
43. Разработан метод раскрытия донорно-акцепторных циклопропанов цианид-ионом и его суррогатами. Показано, что при нагревании 2-арилциклопропан-1,1-диэфиров с цианидом натрия вместо ожидаемых продуктов нуклеофильного присоединения образуются 2-арилсукцинодинитрилы в результате протекания домино-реакции, включающей элиминирование диметилмалоната из первоначального продукта раскрытия циклопропана и присоединение по Михаэлю цианид-иона к α -цианостиролу. Хемоселективное нуклеофильное присоединение HCN к донорно-акцепторным циклопропанам достигается при взаимодействии последних с триметилсилилцианидом в

гексафторизопропанол в присутствии трис(пентафторфенил)бора в качестве кислоты Льюиса. Показано, что полученные 2-арил-2-цианоэтилмалонаты могут быть эффективно превращены в разнообразные продукты, включая 5-арилпирролидин-2-оны, предшественники биоактивных 3-арилпиперидинов (например, прекламола, используемого для лечения болезни Паркинсона). Руководители работы – д.х.н. И.В. Трушков (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с МГУ им. М.В. Ломоносова, НМИЦ ДГОИ и ИБХФ РАН.



J. Org. Chem., 85 (2020) 1146; *ChemistrySelect*, 5 (2020) 12243–12249.

44. Разработаны эффективные методы синтеза ряда новых энергоемких соединений на основе фуразанового цикла и открытой в ИОХ РАН эксплозифорной нитро-NNO-азоксигруппы. Полученные (нитро-NNO-азокси)фуразаны обладают высокими энергетическими и детонационными характеристиками. По данным теоретических исследований использование этих соединений позволяет создать твердые ракетные топлива с высокими, а для ряда веществ с рекордными энергетическими и баллистическими характеристиками. Руководитель работы – академик В.А. Тартаковский; отв. исп. – д.х.н. А.М. Чураков, к.х.н. М.С. Кленов, инж.-иссл. Н.Е. Леонов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



$$\Delta H_f^\circ = 600\text{--}892 \text{ Ккал}\cdot\text{кг}^{-1}, v_D = 8.07\text{--}9.40 \text{ км}\cdot\text{с}^{-1}, P_{C-J} = 27.4\text{--}43.4 \text{ ГПа.}$$

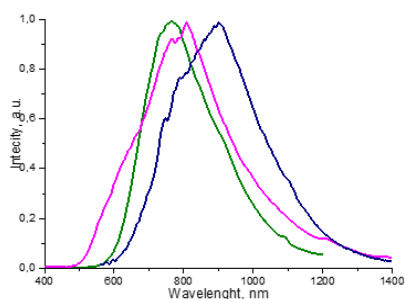
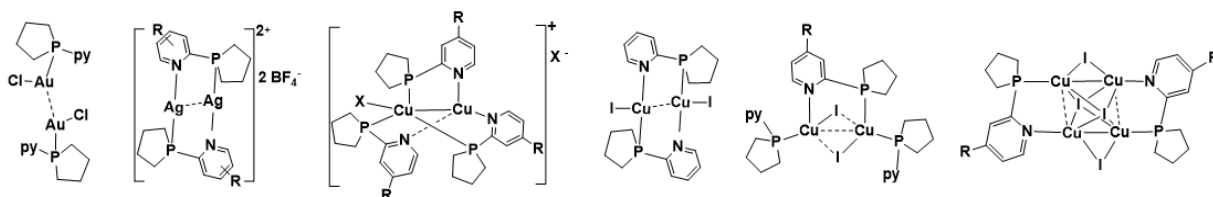
ChemistrySelect, 5 (2020) 12243–12249.

45. Впервые проведен стереонаправленный синтез биотинилированных олигосахаридов, отвечающих фрагментам галактозаминогалактана - основного полисахарида клеточной стенки и фактора вирулентности грибкового патогена *Aspergillus fumigatus*. Проведённые синтезы основываются на разработанных в этой лаборатории азидофенилселенилировании гликалей, а также подходах для стереоконтроля альфа-гликозилирования с помощью 3-О-ацильных заместителей, удалённых от аномерного центра в гликозил-доноре. С использованием полученных соединений и специально разработанного метода для анализа иммуноадъювантных свойств олигосахаридов установлены иммунодетерминантные участки галактозаминогалактана, что создало основу для последующей разработки чувствительных и специфичных иммуноферментных тестов для обнаружения аллергического и бронхо-лёгочного аспергиллёза, а также направленного создания терапевтических антител для лечения инвазивного аспергиллёза – опаснейшего заболевания, летальность при котором в промышленно развитых странах достигает 50% и выше. Руководитель работы – чл.-корр. РАН Н.Э. Нифантьев; отв. исп. - д.х.н. Д.В. Яшунский и к.х.н. В.Б. Крылов; исп. - асп. Е.Д. Казакова (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) в сотрудничестве с

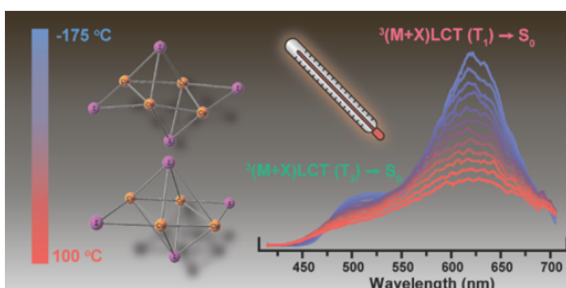
Достижения в области химии элементоорганических соединений

1. Предложена новая платформа – 2-фосфоланпиридины - для конструирования люминесцентных комплексов с ионами металлов подгруппы меди, как основы для создания новых практически полезных материалов. Люминесцентный отклик на тиолы, обнаруженный для супрамолекулярных агрегатов, сформированных комплексами серебра(I) с 2-фосфоланпиридинами и гексарениевыми кластерами, и их уникальная люминесценция в ближнем ИК-диапазоне могут стать основой их применения в качестве сенсоров и маркеров для биологических объектов. Температурно-зависимая двухполосная эмиссия комплексов меди с 2-фосфоланпиридинами определяет их использование в качестве мультимодальных самонастраиваемых молекулярных термометров. Руководитель работы – академик РАН О.Г. Синяшин; отв. исп. – профессор А.А. Карасик; исп. - д.х.н. А.Р. Мустафина, к.х.н. А.В. Шамсиева, к.х.н. Т.П. Герасимова, к.х.н. И.Д. Стрельник, к.ф.-м.н. И.Е. Колесников (СПбГУ), к.х.н. Ю.Г. Елистратова, Б.А. Файзуллин (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).

Типы комплексов, полученных на основе пиридилсодержащих фосфоланов.



БИК-люминесценция биядерных комплексов серебра (I) в твердой фазе



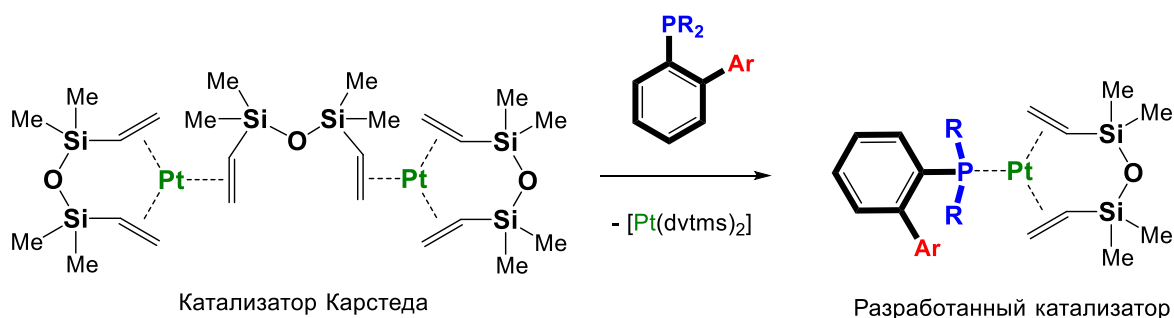
Люминесцентные молекулярные термометры на основе тетраэдерных кластеров иодида меди (I)

Dalton Trans., 49 (2020), 11997; *J. Mol. Liq.*, 305 (2020) 112853.

2. Получены первые представители платинаорганических комплексов, образованных орто-замещёнными диалкиларилфосфинами (лиганды

Бухвальда), являющиеся активными катализаторами процессов гидросилилирования полидиметилсилоксановых производных с настраиваемой каталитической активностью, эффективность которых в десятки раз превосходит показатели современных мировых аналогов (катализаторы Карстеда). Ниже показана схема образования платинаорганических катализаторов процесса гидросилилирования

Руководитель работы – академик РАН О.Г. Синяшин; отв. исп. – профессор РАН Д.Г. Яхваров; исп. - к.х.н. А.В. Сухов, к.х.н. Г.Э. Бекмухамедов, А.М. Кучкаев, Р.Ю. Лукин (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).

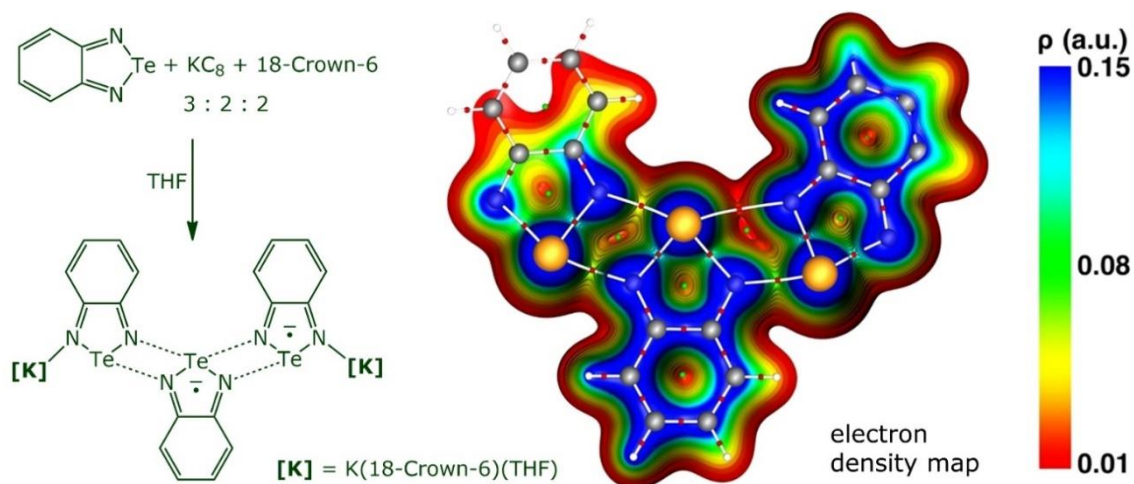


R = *t*Bu, Ar = фенил (1), 2,4,6-триизопропилфенил (6)

R = Cy, Ar = фенил (2), 2,6-диметоксифенил (3), 2-диметоксиаминофенил (4), 2,4,6-триизопропилфенил (5)

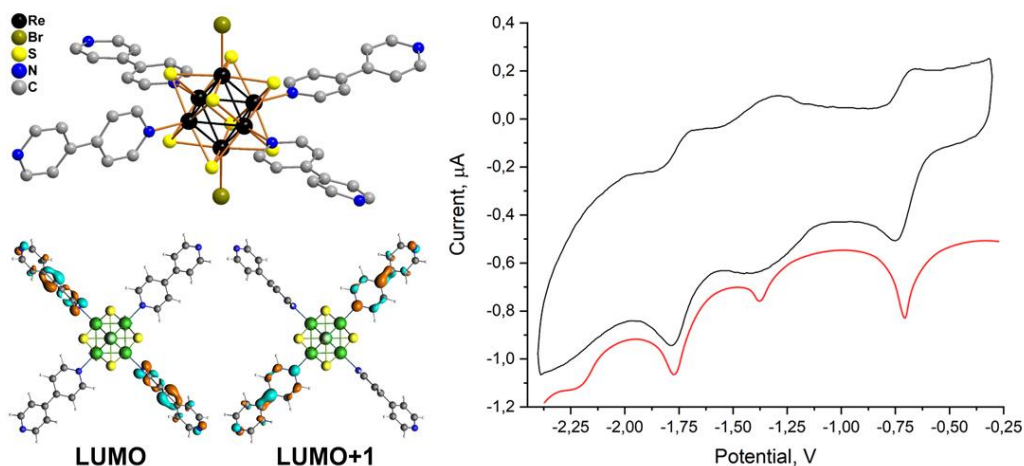
Polymers, 12 (2020) 2174; *Mendeleev Commun.*, 29 (2019) 458-460.

3. Первый представитель неустойчивого бензотеллурадиазолильного анион-радикала, обнаруженного ранее спектральными методами, выделен в кристаллическом состоянии. В отличие от мономерных S- и Se-содержащих аналогов, в данном случае образуется тримерный дианион с частичным бирадикальным характером, стабилизированный халькогеновыми связями N···Te. Руководители работы — проф. Н. П. Грицан (ИХКГ СО РАН), проф. А. В. Зибарев (НИОХ СО РАН), отв. исп. Н. А. Пушкаревский (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН); совместно с Институтом неорганической и физической химии Университета Бремена (профессор Й. Бекман, Германия).



Chem. Commun. 56 (2020) 1113 – 1116.

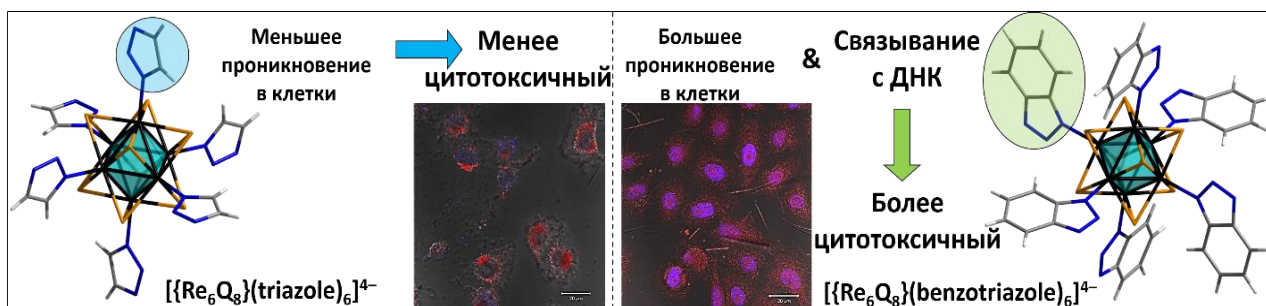
4. Новые кластерные комплексы рения проявляют многостадийное восстановление в условиях электрохимического эксперимента в растворе, что коррелирует с их электронной структурой и позволяет рассматривать подобные соединения как перспективные электронные резервуары. Руководитель работы – д.х.н. Миронов Ю.В.; отв. исп.: д.х.н. Брылев К.А., к.х.н. Шестопапов М.А. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН).



Inorg. Chem. 59 (2020) 2116–2120.

5. Исследовано влияние природы органических лигандов в кластерных комплексах рения $[Re_6Q_8L_6]^{4-}$ (где Q = S или Se, а L = бензотриазол, 1,2,3-триазол или 1,2,4-триазол) на биологические свойства комплексов, в частности, на клеточную токсичность, клеточное проникновение и локализацию. Предложены методы синтеза, изучены люминесцентные и

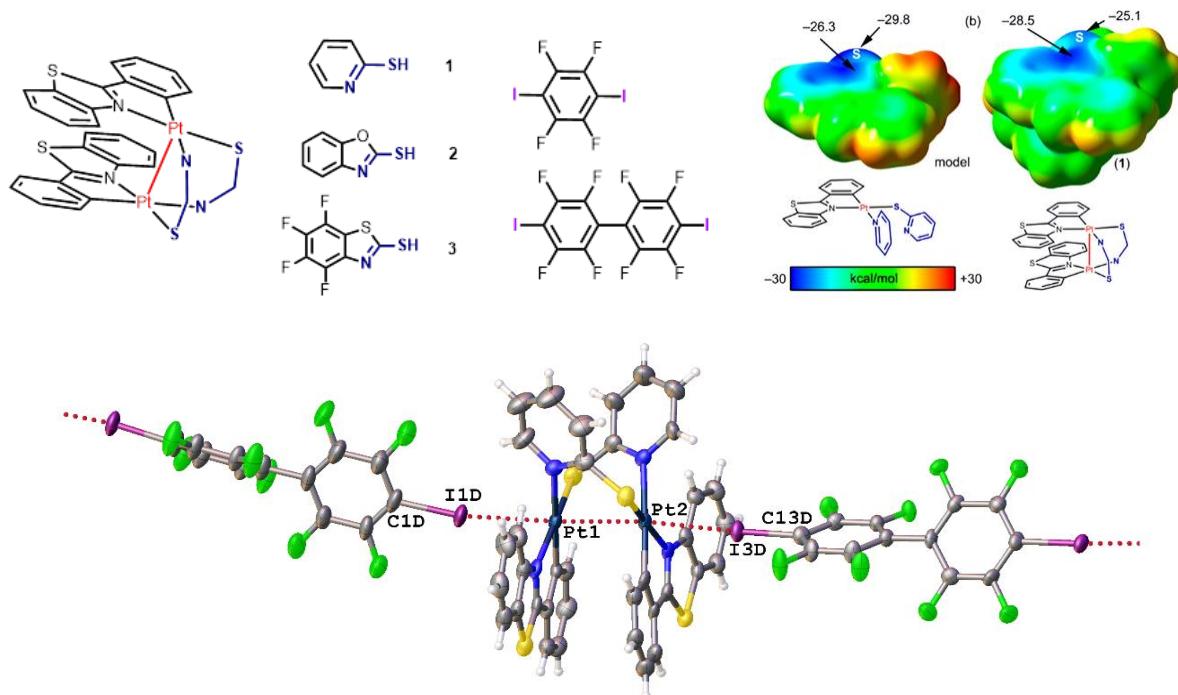
электрохимические свойства, изучены биологические свойства на клетках рака шейки матки (HeLa) и иммортализованных фибробластов человека (CRL-4025). Показано, что присутствие гидрофобных и насыщенных π -связями фрагментов, таких как бензольное кольцо в бензотриазоле, значительно усиливает клеточное проникновение кластерных комплексов рения (см. иллюстрацию ниже). Эти лиганды способствуют связыванию кластеров с ДНК, что приводит к повышенной цитотоксичности комплексов. Руководитель работы – к.х.н. Шестопалов М.А. отв. исп.: к.х.н. Иванов А.А., к.х.н. Гайфулин Я.М. (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН); совместно с Новосибирским госуниверситетом (Ельцов И.В.); Институтом цитологии и генетики СО РАН (Фролова Т.С.), Центром передовых материалов им. Г.В. Грея, Великобритания (Ефремова О.А.).



Chem. Eur. J. 26 (2020) 13904 – 13914.

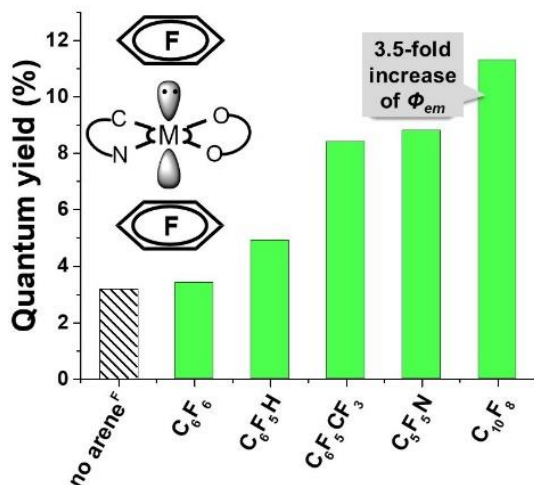
6. Осуществлена супрамолекулярная сборка биядерных циклометаллированных комплексов $[Pt(C^{\wedge}N)(\mu-N^{\wedge}S)]_2$ посредством галогенной связи. При использовании 1,4-диодтетрафторбензола образуются тримеры типа $\cdots Pt^{II} \cdots I(Aren^F)I \cdots Pt^{II} \cdots$, тогда как добавление 1,1'-диодперфторбифенила ведёт к формированию полимерных цепей $\cdots Pt^{II} \cdots I(Aren^F)I \cdots Pt^{II} \cdots$. Установлено, что в результате орбитального взаимодействия $Pt^{II}-Pt^{II}$ увеличивается основность внешних d_z^2 орбиталей платины, что приводит к связыванию с σ -дыркой атома иода. Согласно расчётам методами DFT и NBO, энергия взаимодействия $(Aren)I \cdots d_z^2[Pt^{II}]$ оценивается от -12 до -8 ккал/моль, что сопровождается значительным вкладом донорно-акцепторных взаимодействий, указывающим на умеренно сильные галогенные связи в супрамолекулярном аддукте выполняющие

важную структурообразующую функцию. Данные, полученные с помощью методов ЦВА, ЯМР ^{195}Pt и молекулярной спектроскопии свидетельствуют о сохранении галогенных связей в растворе. Руководитель работы – академик РАН В.Ю. Кукушкин (Институт высокомолекулярных соединений РАН и Санкт-Петербургский государственный университет).



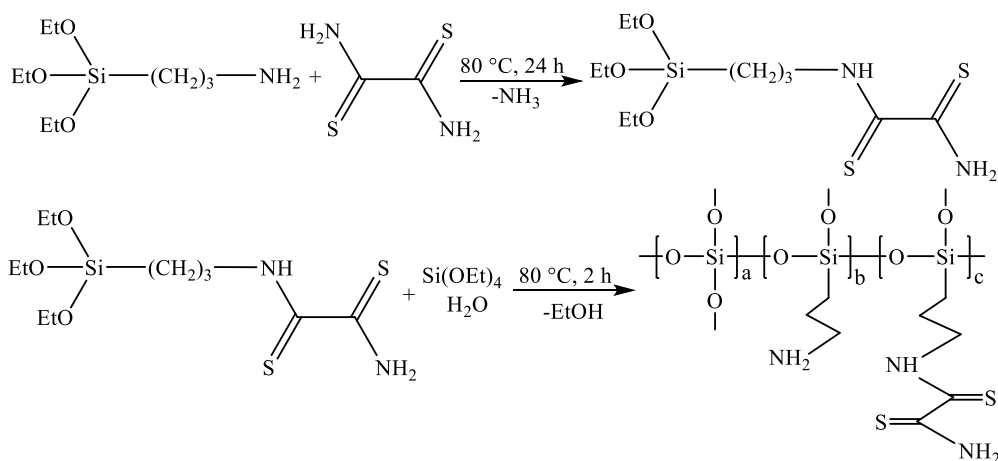
Chem. Eur. J., 26 (2020) 7692–7701.

7. Два люминесцентных циклометаллированных комплекса платины Pt^{II} были сокристаллизованы с различными перфтораренами. Исследование полученных аддуктов методом РСА показало, что каждый из комплексов в них заключён между молекулами перфторарена, образуя бесконечные обратно-сэндвичевые структуры. Исследование фотофизических свойств показало, что образование сокристаллизатов приводит к увеличению квантового выхода люминесценции в 3.5 раза и увеличение времени жизни в 15 раз по сравнению с исходным комплексом. Руководитель работы – академик РАН В.Ю. Кукушкин (Институт высокомолекулярных соединений РАН и Санкт-Петербургский государственный университет).



Inorg. Chem., 59 (2020) 9308–9314.

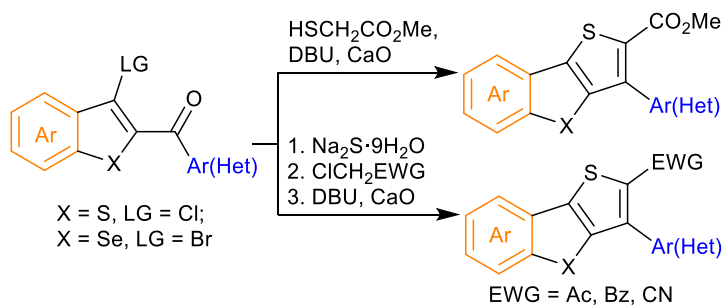
8. Разработан метод получения хелатирующего материала на основе полисилоксана, содержащего функциональные группы дитиооксамида. С использованием полученного материала разработана методика потенциометрического определения палладия (II) в водных растворах с применением разработанных угольно-пастовых электродов и предложен подход количественного и селективного концентрирования серебра(I) в динамических условиях. Исп. - к.х.н. И.С. Пузырев, к.х.н. Л.А. Хамидуллина (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



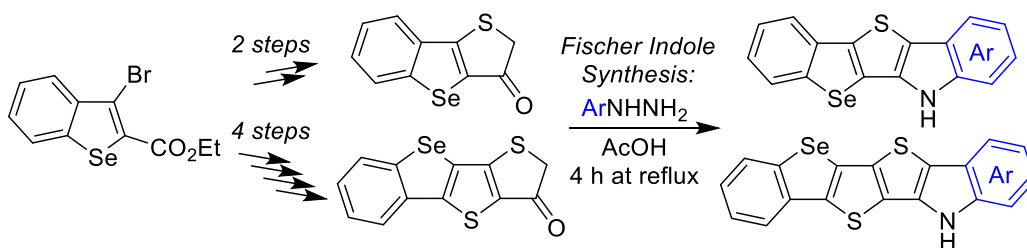
ЖАХ, 75 (2020) 466–472.

9. Разработаны новые методы получения сложных S- и Se-содержащих гетероциклических систем, включая удобный способ получения 3-(гетеро)арилбензо[*b*]тиено[2,3-*d*]тиофенов, содержащих различные электроноакцепторные группы в положении С-2, с использованием синтеза тиофенов по Фиссельману. Кроме того, производные бензо[4,5]селенофено[3,2-*b*]тиофена были получены аналогичным образом с

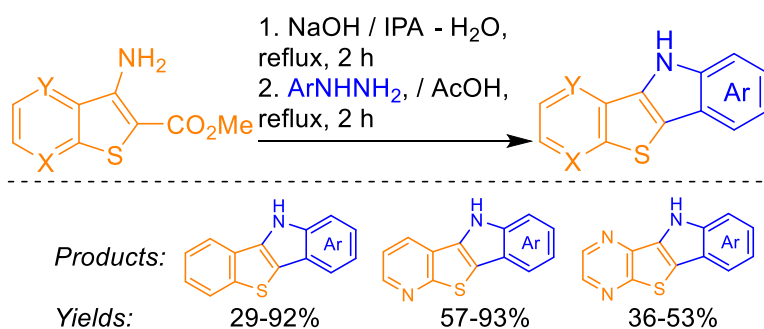
использованием в качестве субстратов 3-бромбензо[*b*]селенофен-2-илов. Кроме этого получен ряд новых пента- и гексациклических N,S,Se-гетероаценов, содержащих ядра пиррола, тиофена и селенофена в составе своего конденсированного каркаса. Синтез указанных структур был осуществлен посредством удобной стратегии на основе методов Фиссельмана и Фишера. Кроме того, были изучены зарядотранспортные свойства полученных соединений и их N,S-содержащих аналогов. Также, разработан простой однореакторный способ получения бензо[4,5]тиено[3,2-*b*]индолов, пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*b*]индолов, пиразино[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]индолов исходя из соответствующих конденсированных 3-аминотиофен-2-карбоксилатов с использованием реакции Фишера в качестве ключевой стадии. Руководитель работы – к.х.н. Г.Л. Русинов; исп. - к.х.н. Р.А. Иргашев, асп. Степарук А.С., асп. Демина Н.С. (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



Org. Biomol. Chem., 18(2020) 3164-3168

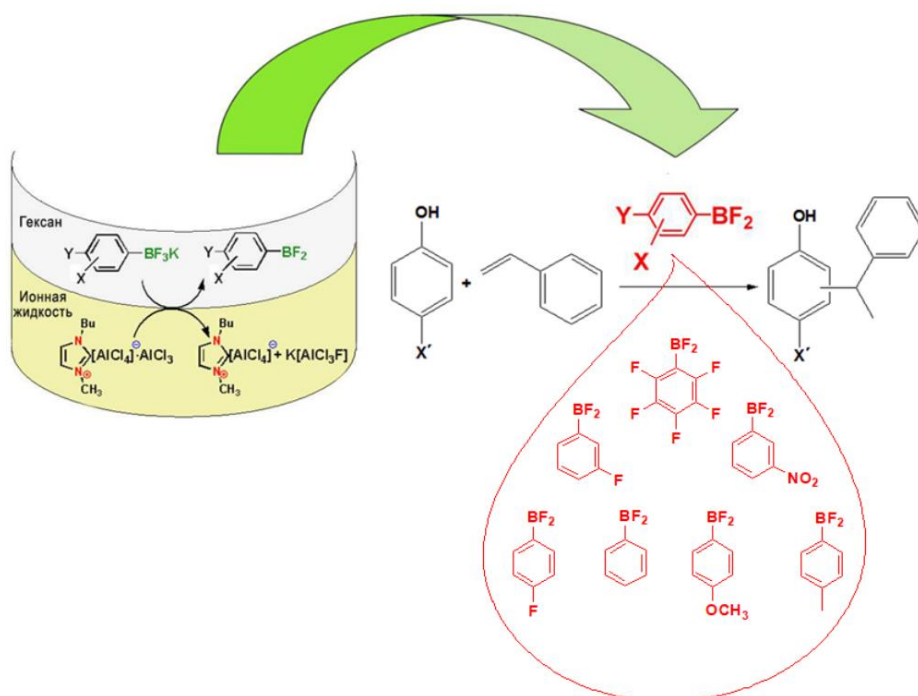


ACS Omega, 5(2020) 9377-9383



Tetrahedron, 76(2020) 131723

10. Предложены подходы к синтезу арилтрифторборатов калия с заместителями различной природы в ароматическом кольце. С использованием ранее разработанного нами метода из арилтрифторборатов калия взаимодействием с системой «ионная жидкость – AlCl_3 » были получены соответствующие арилдифторбораны – борорганические соединения, представляющие собой мягкие кислоты Льюиса, растворимые в неполярных средах. Каталитические свойства полученных арилдифторборанов исследованы в модельных реакциях алкилирования фенолов стиролом. Было установлено, что природа заместителей в ароматическом кольце бора имеет определяющее влияние на его каталитические свойства. Данный факт позволяет путем варьирования структуры ароматического фрагмента арилдифторборана управлять кислотными и каталитическими свойствами данных соединений. Руководитель работы – профессор РАН Н.Ю. Адонин; отв. исп. – к.х.н. С.А. Приходько и М.М. Шмаков (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).

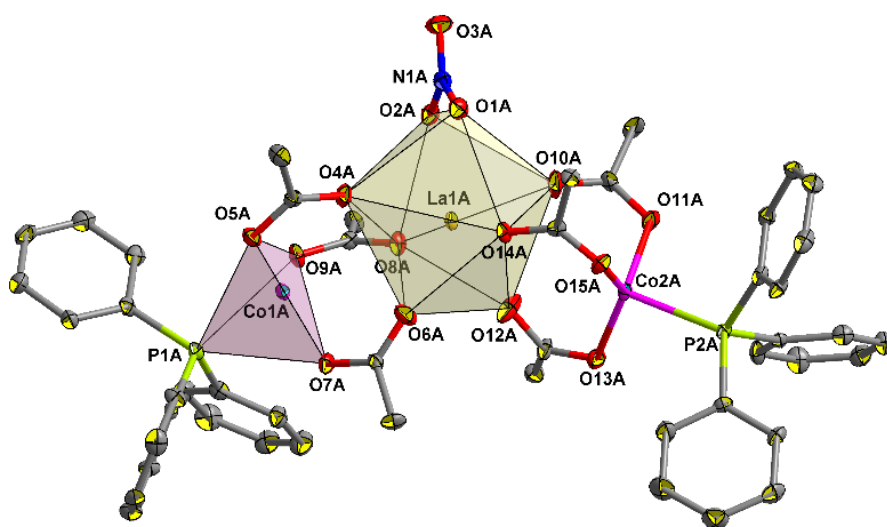
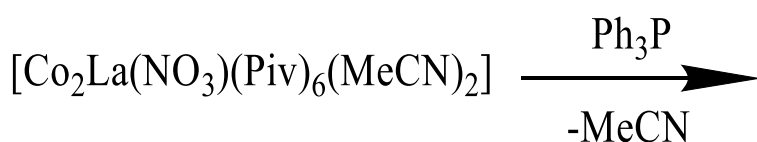


Mendelev
Commun. 30
(2020) 262-272;

Nanoscale 12
(2020) *in press.*

11. Предложен оригинальный метод синтеза гетерометаллических 3d-4f карбоксилатных комплексов, содержащих фосфиновые лиганды. Получен первый пример соединения Co(II) - La(III) с трифенилфосфином. Комплекс устойчив к действию факторов окружающей среды и проявляет свойства

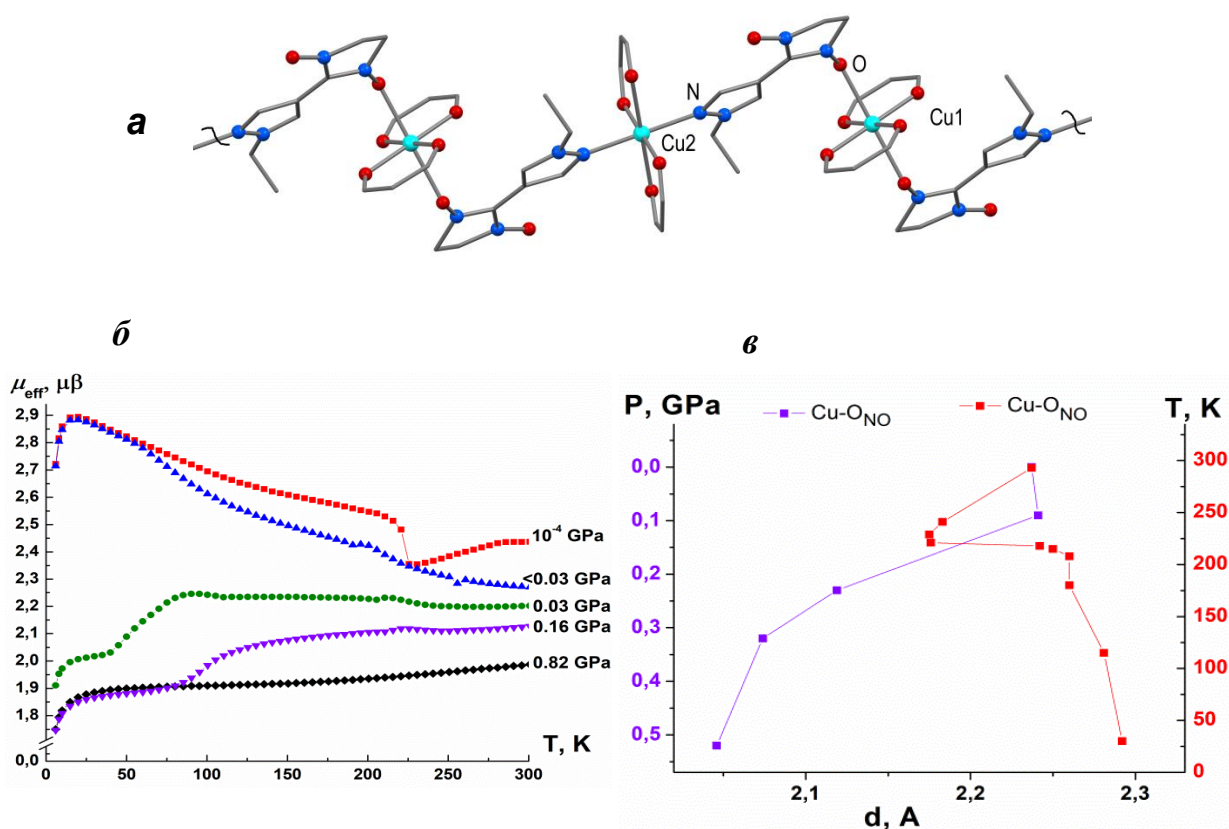
молекулярного магнита при криогенных температурах ($\Delta E/K_B = 5$ К, $\tau_0 = 2.7 \times 10^{-6}$ с). Относительно несложный синтез и низкая стоимость исходных реагентов открывают новые пути к получению материалов с управляемыми магнитными свойствами для создания устройств с принципиально новым типом магнитной записи данных (на молекулярном уровне), хранения и обработки информации. Руководитель работы — академик РАН И.Л. Ерёменко; отв. исп. — д.х.н. А.А. Сидоров и профессор РАН М.А. Кисин; исп. - к.х.н. С.А. Николаевский, к.х.н. Д.С. Ямбулатов, к.х.н. Ю.К. Воронина, к.х.н. Н.Н. Ефимов, асп. С.Н. Мельников, асп. К.А. Бабешкин (Институт неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН).



ChemistrySelect,
5(2020) 12829-
12834.

12. Исследован характер структурных перестроек при повышении давления передающей среды от 10^{-4} ГПа до ~ 1 ГПа в кристаллах гетероспиновых комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с нитроксильными радикалами L^{R} , где hfac — гексафторацетилацетонат, L^{R} — 2-(1-R-1H-пиразол-4-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил и R — Et или Allyl. Установлено, что повышение внешнего давления всего лишь до ~ 0.03 ГПа приводит к исчезновению термически индуцируемой магнитной аномалии, наблюдающейся для данных гетероспиновых кристаллов в обычных условиях. Давления в ~ 0.8 ГПа уже достаточно для того, чтобы перевести все

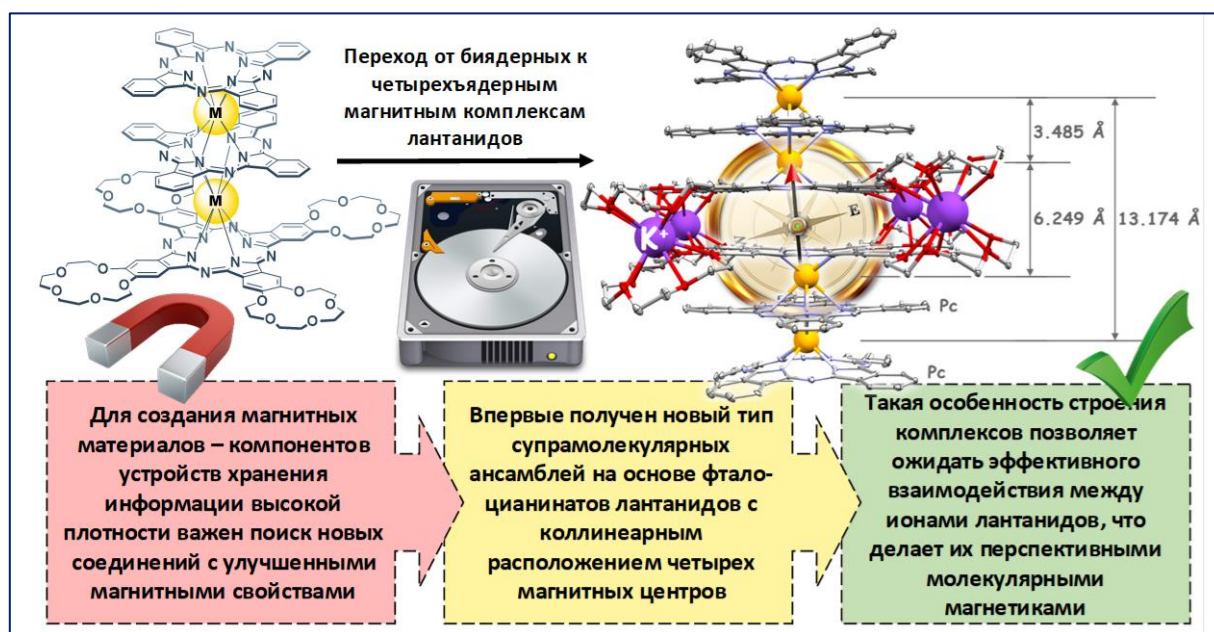
обменные кластеры $\{L^R-Cu-L^R\}$ в сильносвязанное состояние и тем самым реализовать термически недостижимое для данных гетероспиновых комплексов $[Cu(hfac)_2L^{Et}]$ и $[Cu(hfac)_2L^{Allyl}]$ низкоспиновое состояние. Потенциально такие соединения способны выполнять функцию магнитно-чувствительных датчиков на повышение внешнего давления. На рисунке ниже показаны: (а) строение полимерной цепочки в гетероспиновом комплексе $Cu(hfac)_2L^{Et}$; (б) зависимости эффективного магнитного момента $\mu_{эфф}(T)$ при различных значениях давления; (в) зависимость расстояний Cu-O_{NO} между парамагнитными центрами при различных значениях P и T . Руководитель работы – академик РАН В.И. Овчаренко; отв. исп. - д.х.н. Г.В. Романенко; исп. - М.С. Летягин, К.Ю. Марюнина (Институт “Международный томографический центр” СО РАН) в сотрудничестве с Институтом передовых исследований материалов г. Хиросимы (S. Nishihara, K. Inoue).



Изв. АН. Сер. хим., (2020), 1530.

13. Молекулярные магниты рассматриваются как одни из наиболее перспективных компонентов для создания устройств хранения информации

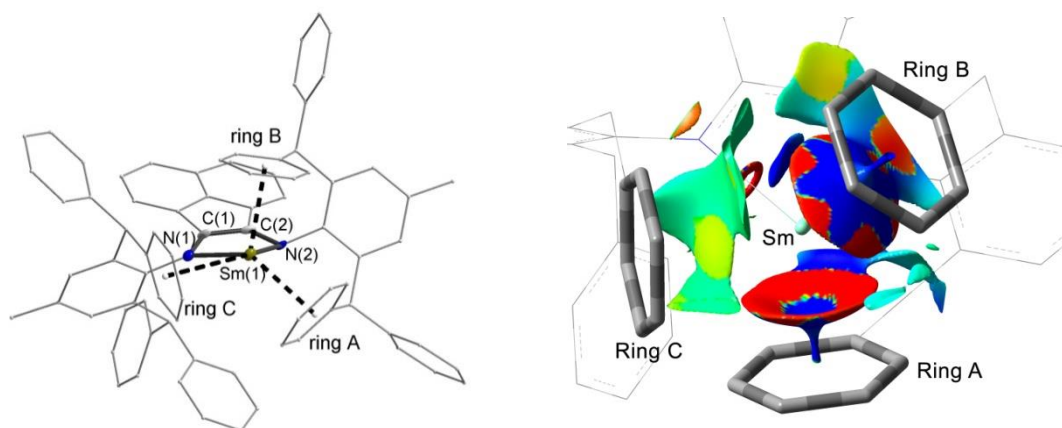
высокой плотности, поэтому поиск новых соединений с улучшенными магнитными свойствами является важной задачей. В 2020 году впервые получен новый тип супрамолекулярных магнитных материалов на основе димерных фталоцианинатов лантанидов, в которых четыре иона парамагнитных лантанидов выстроены вдоль одной прямой. Ожидается, что эффективное магнитное взаимодействие между расположенными таким образом ионами лантанидов приведет к улучшению магнитных свойств полученных димеров по сравнению с мономерными комплексами. Кроме того, за счет процессов супрамолекулярной сборки возможно обратимое управление магнитными и оптическими свойствами полученного материала. Руководители работы — академик РАН А.Ю. Цивадзе и чл.-корр. РАН Ю.Г. Горбунова (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН и Институт неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН).



Inorg. Chem., 59 (2020) 9424-9433.

14. Для развития фундаментальных представлений о природе химической связи в соединениях редкоземельных металлов, находящихся в нетипичном валентном состоянии и координационном окружении, синтезированы комплексы двухвалентных иттербия и самария с диазациановым лигандом, содержащим сверхобъемные арильные заместители. Несмотря на то, что ионный радиус двухвалентного самария значительно превышает ионный

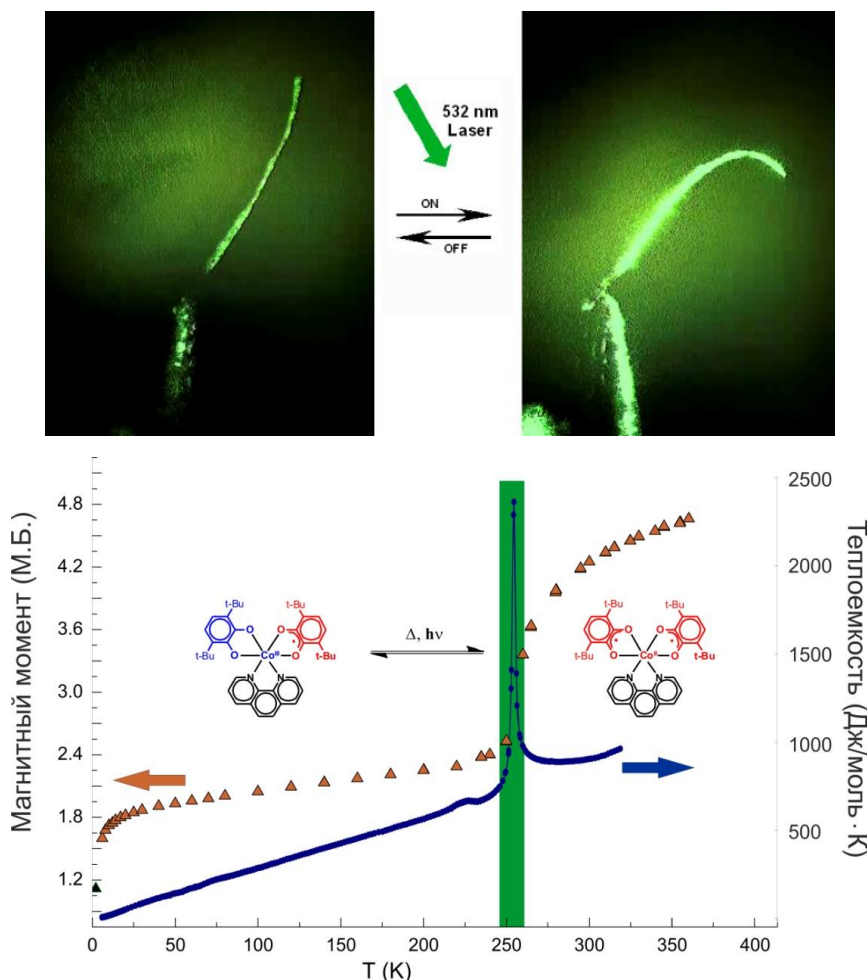
радиус двухвалентного иттербия, ион самария, в отличие от иона иттербия, оказывается недоступным для донорных молекул растворителя из-за его эффективного взаимодействия с π -системами фенильных колец, выявленного впервые на основе анализа электронной плотности. На иллюстрации ниже слева показана молекулярная структура полученного комплекса $[(Ar^{BIG-bian})Sm]$, а справа - визуализация взаимодействий Ag–Sm по данным квантово-химических расчетов: участки красного цвета – области притяжения на поверхности приведенного градиента плотности. Руководитель работы – чл.-корр. РАН И.Л. Федюшкин (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).



Dalton Trans., 49 (2020) 14445–14451.

15. Основываясь на предположении о генетической связи фото-/термомеханического эффекта с редокс-изомерным превращением в твердой фазе, впервые предсказан и, на примере пластинчатых кристаллов редокс-изомерного комплекса $(1,10\text{-phen})Co(3,6\text{-DBSQ})_2$, реализован фотомеханический эффект. Установлено, что максимальный механический отклик совпадает с температурой (T_c - 250K) редокс-перехода этого комплекса. Показано, что сокристаллизаты (твердые растворы) изоструктурных редокс-изомерных комплексов $(1,10\text{-phen})Co(3,6\text{-DBSQ})_2$ и $(2,2'\text{-bpy})Co(3,6\text{-DBSQ})_2$, температура и температурный интервал редокс-изомерного перехода в которых определяются их составом, могут быть использованы при создании фото-актуаторов с регулируемой рабочей температурой. Руководитель работы – чл.-корр. РАН В.К. Черкасов; исп. -

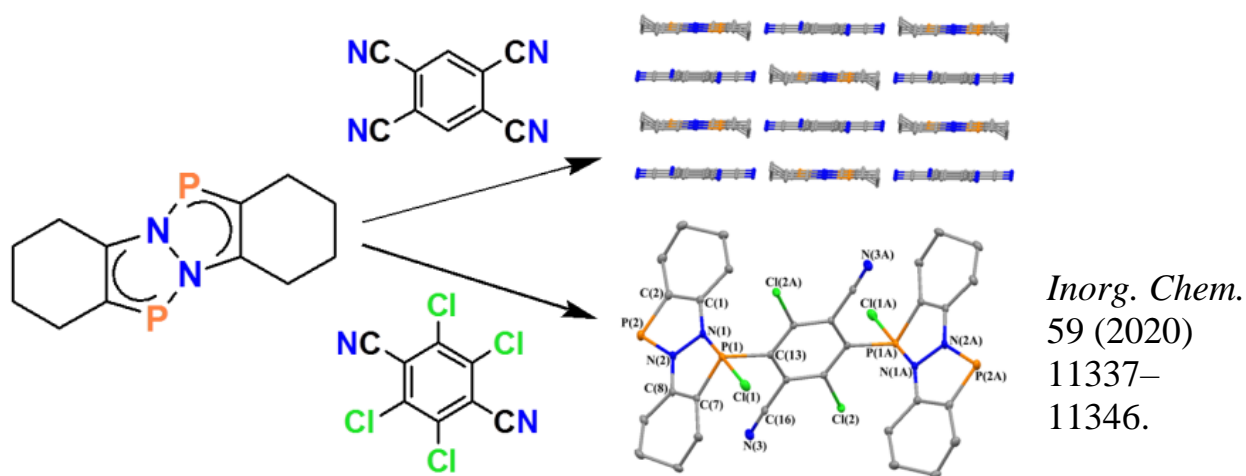
М.П. Бубнов, К.А. Кожанов, Н.А. Скородумова (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).



Inorg. Chem.
59 (2020)
6679–6683.

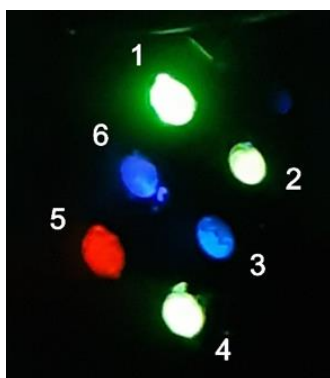
16. За, ба-Диаза-1,4-дифосфапенталены (DDP) являясь, с одной стороны, гетероароматическими системами, а с другой - стабилизированными нуклеофильными фосфиниденами, демонстрируют двойственную реакционную способность, выступая в качестве π -доноров или доноров неподеленной пары электронов. При взаимодействии аннелированных DDP с типичным органическим π -акцептором – 1,2,4,5-тетрацианобензолом (TCNB) получены донорно-акцепторные π -комплексы, содержащие чередующиеся в стопке молекулы DDP и TCNB. Это первый пример образования донорно-акцепторных π -комплексов с фосфорорганическими гетероциклами. Небольшая энергетическая щель ВЗМО-НСМО (1.40 eV) указывает на перспективность дальнейших исследований физических свойств новых соединений, которые могут составить конкуренцию широко используемым комплексам на основе тетрафлуоралена. С другой

стороны, диазидифосфалены выступают как доноры неподеленной электронной пары в реакции нуклеофильного ароматического замещения с тетрахлортерефталонитрилом (ТСТРН). Данная реакция открывает новые синтетические подходы к соединениям, содержащим сопряженные гетерофосфольные блоки и более крупные каркасы на основе фосфолов. Руководитель работы – д.х.н. А.Н. Корнев; исп. - Ю.С. Панова, В.В. Суцев, Д.Ф. Дорадо Даса, Н.В. Золотарева, Р.В. Румянцев, Г.К. Фукин (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).



17. Обнаружена яркая катодолуминесценция органических комплексов редкоземельных металлов при облучении катодными лучами, моделирующими бета-излучение. Самую высокую интенсивность свечения показали комплексы европия и тербия. Интенсивность катодолуминесценции пиразолонатного комплекса тербия с нейтральными трифенилфосфиноксидными лигандами $Tb(\text{pmir})_3(\text{TRPO})_2$ в 40 раз выше, чем антрацена, используемого обычно в качестве стандарта при оценке сцинтилляторов. Интенсивность рентгенолуминесценции того же комплекса на два порядка превышает интенсивность свечения $\text{CaI}_2:\text{Eu}^{2+}$, являющегося сегодня лучшим сцинтилляционным материалом. Полученные данные показывают, что комплексы тербия могут быть использованы в высокочувствительных приборах регистрации ионизирующего излучения и рентгеновских медицинских аппаратах с высоким разрешением. Поскольку катодные лучи, представляющие собой поток электронов, имитируют бета-

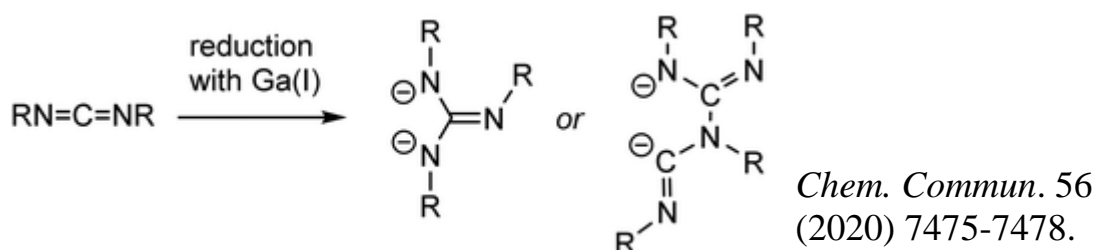
излучение от радиоактивных нуклидов, применяющихся при конструировании автономных источников электроэнергии длительного пользования (бета-батареи), можно прогнозировать эффективность использования в таких батареях органических тербиевых комплексов. На фотографии показаны люминесцирующие образцы комплексов редкоземельных металлов Tb(*pmip*)₃(TPPO)₂ (**1**), Tb(NON)₃ (**2**), Sc(OON)₃ (**3**), Tb(*acac*)₃(H₂O)₃ (**4**), Eu(ТТА)₃ (**5**) и антрацена (**6**) под воздействием катодного излучения. Руководитель работы – д.х.н. М.Н. Бочкарёв; исп. - А.А. Кукинов, Т.В. Балашова, Б. С. Каверин, В.А. Ильичев, С.В. Оболенский, А.Н. Труфанов (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).



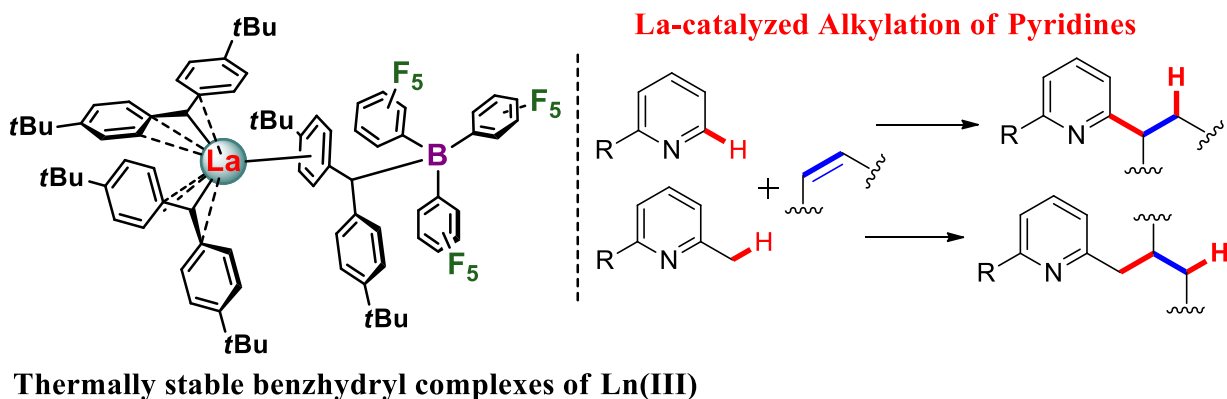
Appl. Phys. Lett., 116 (2020) 263302.

18. Показано, что производные элементов главных подгрупп в гипер- и субвалентных состояниях демонстрируют удивительную реакционную способность и имеют большие перспективы применения в органическом синтезе. Благодаря особенностям строения комплексов низковалентных атомов с редокс-активным аценафтен-1,2-дииминным лигандом *dpp-bian* осуществлена активация малых молекул и последующая их трансформация. Синтезированы молекулы с необычной геометрией или энергетически невыгодными связями на комплексах непереходных металлов, способных имитировать реакционную способность переходных металлов. Впервые показано, что реакция производных низковалентного галлия с редокс-активным дииминным лигандом с карбодиимидами открывает новый способ прямого получения гуанидинатов и иминогуанидинатов из карбодиимидов. Установлено, что направление реакции определяется стерической нагрузкой в карбодиимиде, а предполагаемый механизм [1+2+2] циклоприсоединения

был подтвержден расчетами DFT. Руководитель работы – чл.-корр. РАН И.Л. Федюшкин; исп. - В.А. Додонов, О.А. Кушнерова, Е.В. Баранов (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН) сотрудничестве с Northwest University (Китай).

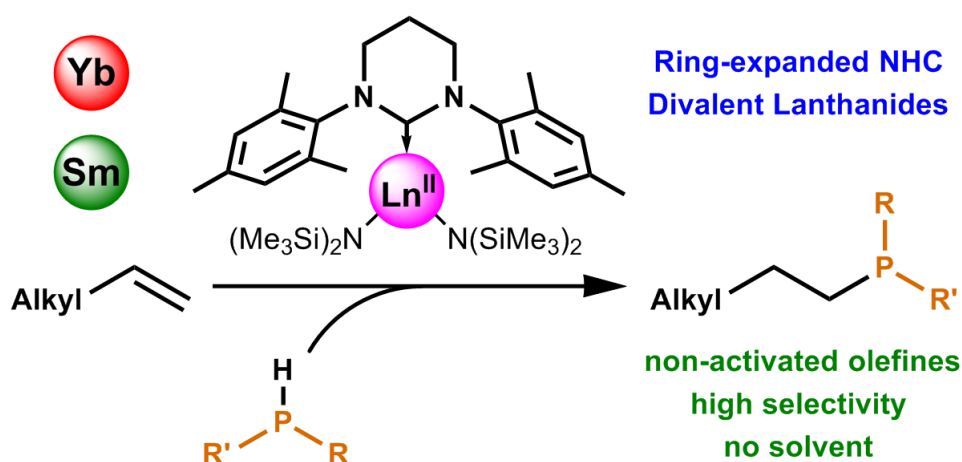


19. Разработаны новые эффективные катализаторы атом-экономного подхода к образованию связей C–C, основанного на селективной активации ароматических C_{sp^2} -H и бензильных C_{sp^3} -H связей. Синтезированные катионные бис(бензгидрильные) комплексы $[(p\text{-}t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}]_2\text{Ln}[(p\text{-}t\text{Bu-C}_6\text{H}_4)_2\text{CHB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd}$) являются высокоэффективными, регио- и хемоселективными катализаторами гидроарилрования и гидробензилирования кратных связей олефинов и диенов замещенными пиридинами и позволяют выполнять труднореализуемые превращения, такие как гидробензилирование 1,1-дизамещенных и интернальных связей C=C. Реакции протекают с исключительной региоселективностью, приводя к образованию продуктов анти-Марковниковского присоединения. Руководитель работы – чл.-корр. РАН А.А. Трифонов; исп. - А.Н. Селихов, Е.Н. Боронин, А.В. Черкасов, Г.К. Фукин, А.С. Шавырин (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).



Adv. Synth. Catal., (2020), in press.

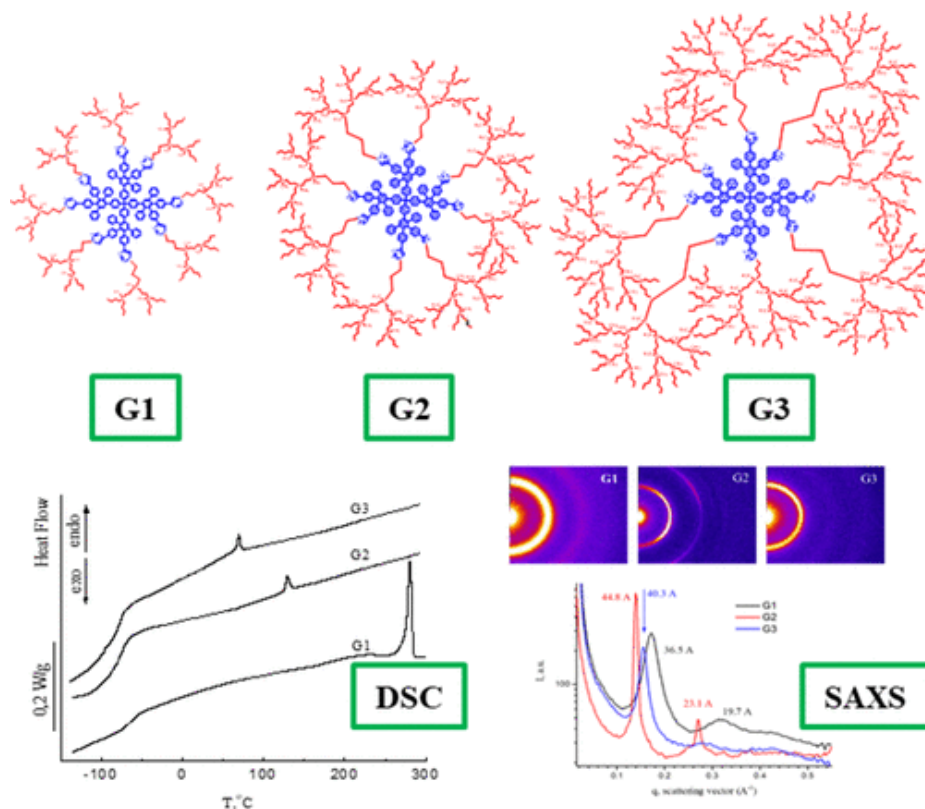
20. Впервые синтезированы амидные комплексы $[\text{er-NHC}]\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Yb}(\text{II}), \text{Sm}(\text{II})$), содержащие N-гетероциклические карбеновые лиганды с расширенным циклом, которые по своей активности и селективности в труднореализуемых реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования неактивированных алкенов превзошли все ранее известные производные $\text{Ln}(\text{II})$ и щелочноземельных металлов. Показано, что введение в координационную сферу ионов $\text{Ln}(\text{II})$ более донорных (по сравнению с пятичленными NHC-карбенами) шестичленных карбеновых er-NHC-лигандов позволяет существенно повысить активность металлокомплекса и достигать высоких конверсий (73–89%) в реакциях межмолекулярного гидрофосфинирования n-алкенов, циклогексена и норборнена первичным PhPH_2 и вторичным Ph_2PH фосфинами. Руководитель работы – чл.-корр. РАН А.А. Трифонов; исп. - И.В. Лапшин, А.В. Черкасов, А.Ф. Асаченко (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).



Chem. Commun., 56 (2020) 12913–12916.

21. Предложен универсальный подход к синтезу гибридных дендримеров, состоящих из жесткого фениленового ядра фиксированного размера и гибкой карбосилановой оболочки различной генерации с использованием реакции азид-алкинового циклоприсоединения. Полученные дендримеры оказались высокоинформативными моделями для изучения самоорганизации содендримерных молекулярных систем. Было обнаружено, что термические свойства полученных объектов аналогичны карбосилановым дендримерам, но гибкая оболочка не препятствует образованию полиароматических

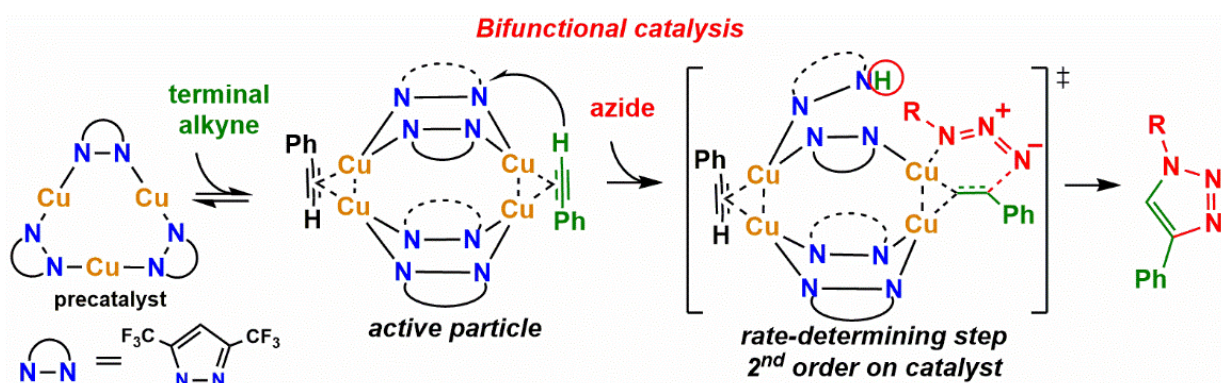
доменов. При этом склонность к упорядочению снижается с увеличением размера карбосилановой оболочки, в то время как для карбосилановых дендримеров она увеличивается, что может быть объяснено недостаточной плотностью внешнего слоя у гибридных дендримеров. Данная работа создает предпосылки для более детального изучения свойств гибридных дендримеров. Руководитель работы – академик РАН А.М. Музафаров; исп. - С.А. Миленин, Г.В. Черкаев, Н.В. Демченко, Е.В. Селезнева (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН) в сотрудничестве с Институтом элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (Е.С. Серкова, И.Ю. Краснова, М.И. Бузин, В.Г. Васильев, З.Б. Шифрина) и Курчатовским Институтом (А.В. Бакиров, С.Н. Чвалун).



Macromolecules, 22 (2020) 9706-9716.

22. Разработан новый эффективный катализатор азид-алкинового циклоприсоединения CuAAC, позволяющий проводить клик-реакцию в исключительно мягких условиях (без основания и при комнатной температуре, см. иллюстрацию ниже). Обнаружено, что стадией, определяющей скорость реакции, является образование связи C-N между

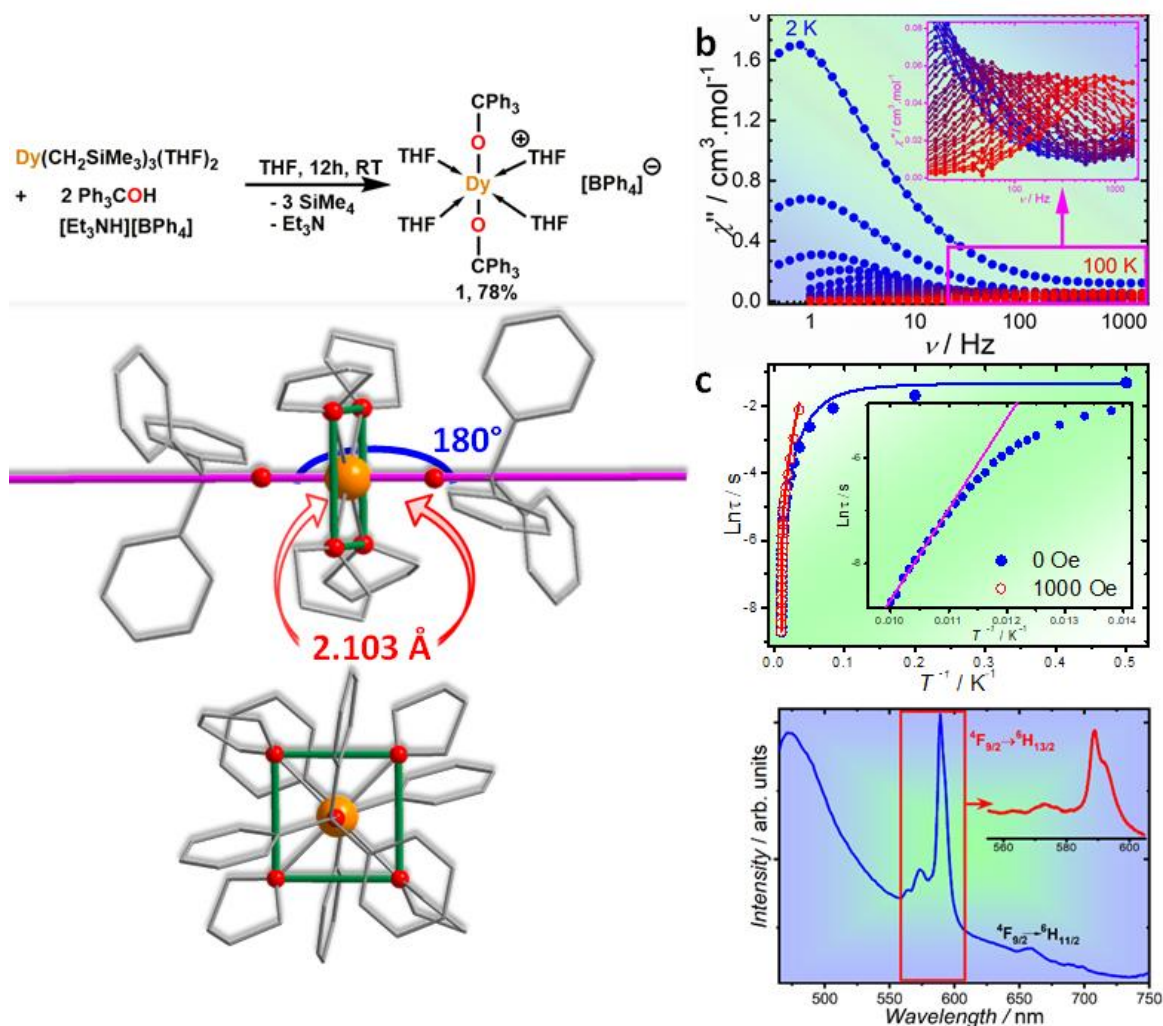
азидом и ацетиленом, а не образование ацетиленида меди, как считалось ранее. Экспериментальные данные и DFT расчеты подтвердили, что пиразолатный лиганд в комплексе меди действует как основание Бренстеда, депротонируя молекулу ацетилена. Разработанный метод позволяет получать 1,4-замещенные 1,2,3-триазолы и производные аминокислот, несущих триазольный фрагмент, с высокими выходами. Руководитель работы – В.А. Ларионов; исп. - В.И. Малеев, А.А. Титов, А.Ф. Смольяков, М.Г. Медведев и др. (Институт элементорганических соединений им.А.Н. Несмеянова РАН).



J. Catal. 390 (2020) 37–45.

23. Синтезирован октаэдрический комплекс $[(\text{Ph}_3\text{CO})_2\text{Dy}(\text{THF})_4][\text{BPh}_4]$, имеющий строго аксиальную геометрию (O-Dy-O 180°). Сильное расщепление кристаллического поля, вызванное короткими аксиальными расстояниями Dy-O и идеально линейным углом O-Dy-O, приводит к возникновению медленной релаксации намагниченности с рекордным для координационных соединений анизотропным энергетическим барьером 1385 см^{-1} . Комплекс демонстрирует люминесценцию в областях 560-600 нм и 650-670 нм, связанную с $4f^9$ -переходами в ионах Dy^{3+} . Магнитные измерения в сочетании с *ab initio* анализом впервые обнаружили необычный механизм возникновения высокого барьера блокировки, вызванного гашением однофононных переходов между тремя низколежащими мультиплетами кристаллического поля комплекса, в результате большой величины энергетических зазоров между ними, превышающей энергии фононов. Руководитель работы – чл.-корр. РАН А.А. Трифонов (Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН) в

сотрудничестве с Университетом Монпелье (Франция) и Католическим Университетом Лёвена (Бельгия).



Inorg. Chem. Frontiers, 2020, *in press*

24. Предложен подход к получению комплексов переходных металлов с температурно-индуцированным спиновым переходом, лежащим в основе применения таких соединений в качестве молекулярных сенсоров и элементов устройств для хранения и обработки информации. Несмотря на то, что ранее считалось, что любая функционализация бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов по атомам азота пиразольных фрагментов приводит к комплексам железа(II) в высокоспиновом состоянии на всем интервале температур, введение объемных заместителей по этим положениям позволило впервые получить комплексы железа(II) с N,N'-замещенными бис(пиразол-3-ил)пиридинами, которые претерпевают температурно-индуцируемый спиновый переход. Указанный подход может

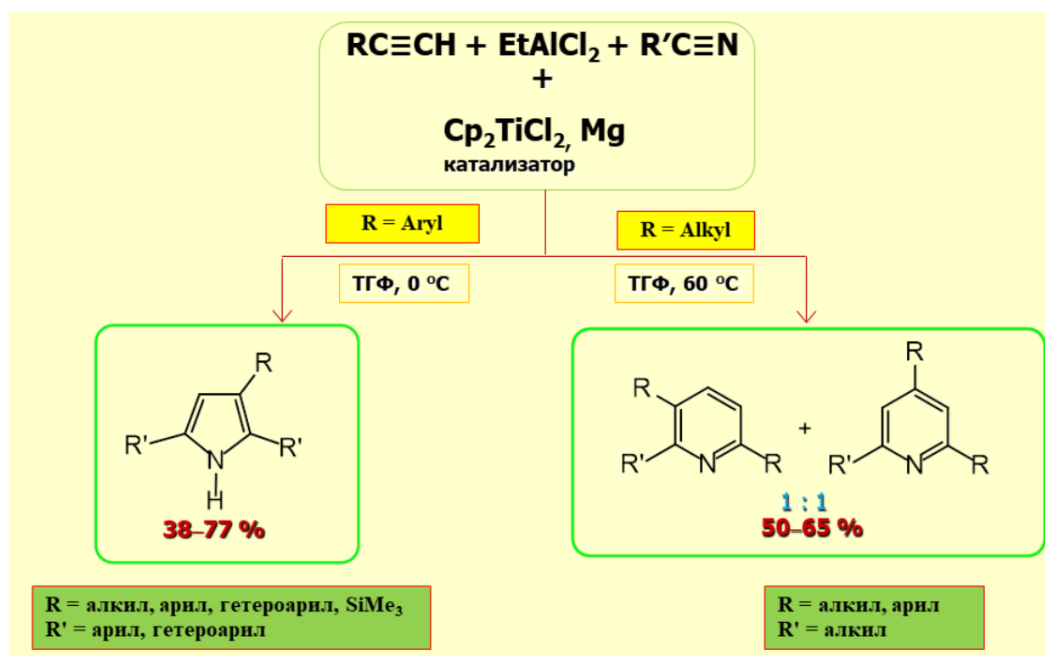
быть перенесен на комплексы изомерных бис(пиразол-1-ил)пиридинов и других производных пиридинов для управления спиновым состоянием иона металла. Руководитель работы – Ю.В. Нелюбина; исп. – И.А. Никовский, А.В. Полежаев, Д.Ю. Алешин, Э.С. Сафиуллина и другие (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН) в сотрудничестве с Университетом Манчестера (Великобритания).



Chem. Eur. J., 26 (2020) 5629–5638.

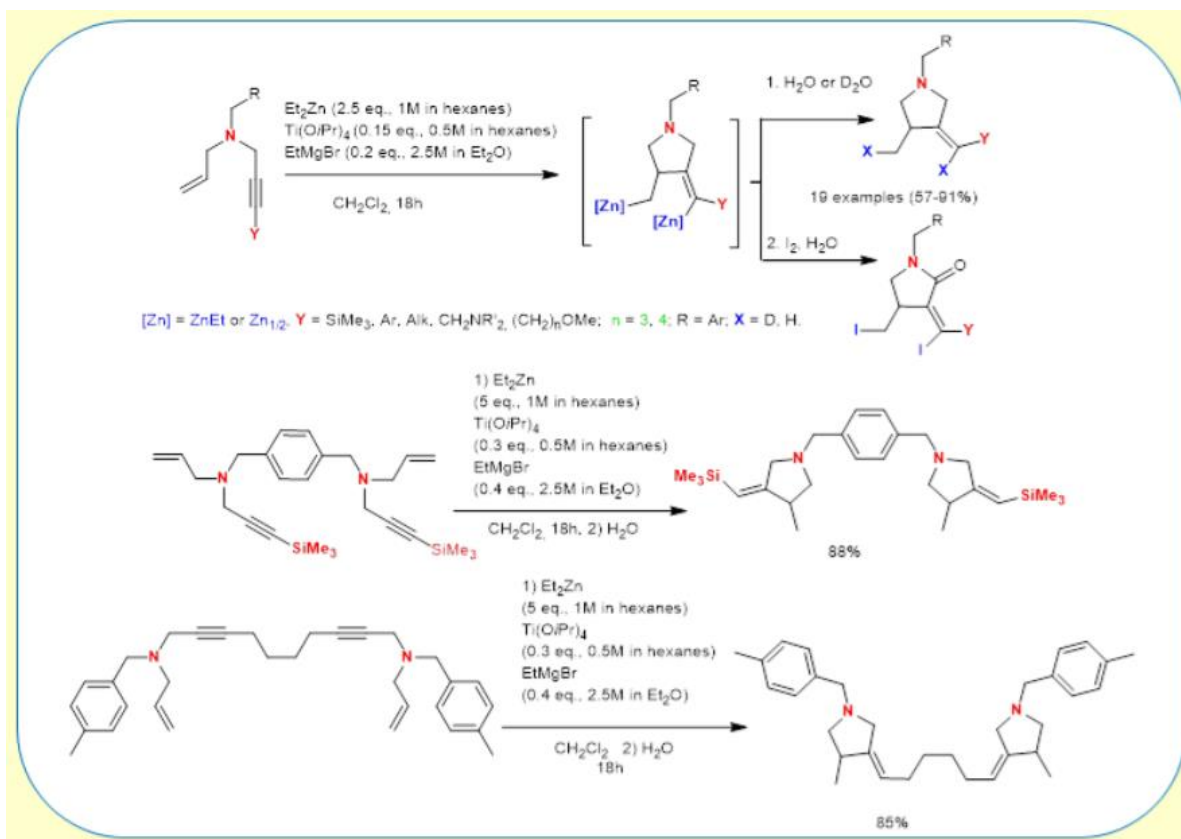
25. С целью разработки нового универсального метода синтеза практически важных пирролов и пиридинов впервые осуществлена реакция гетероциклизации терминальных ацетиленов с арил- и алкилнитрилами и EtAlCl_2 в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 (10 моль%) и восстановителя – мелкодисперсного порошка металлического Mg в условиях (растворитель ТГФ, 0°C , 8 час.) при соотношении исходных мономеров – ацетилен и нитрил равный 2:1. Установлено, что алкилзамещенные нитрилы вступают в реакцию с терминальными ацетиленами и EtAlCl_2 , в описанных выше условиях, с образованием замещенных пирролов с выходами 40-77%. В случае арилзамещенных нитрилов в разработанных условиях удастся направить реакцию гетероциклизации в сторону образования соответствующих замещенных пиридинов с выходами 50-65%. Разработанные универсальные способы синтеза замещенных пирролов и

пиридинов перспективны для применения как в лабораторной практике, так и в промышленности. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; исп. – к.х.н. Л.О. Хафизова, к.х.н. М.Г. Шайбакова, асп. Н.А. Рихтер (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН).



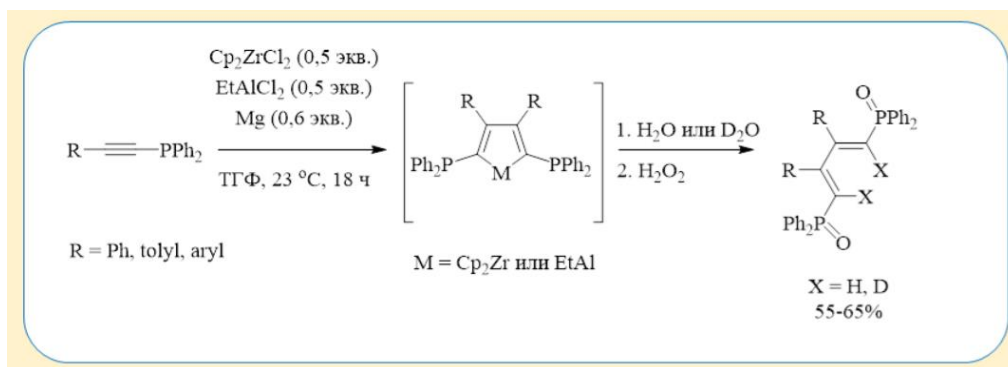
ЖОрХ,
56 (2020)
218-224.

26. Фундаментальные исследования в области циклометаллирования неперделельных соединений под действием металлокомплексных катализаторов на основе переходных металлов, проводимые в ИНК РАН, привели к разработке регио- и стереоселективного метода внутримолекулярной карбоциклизации N-аллилзамещенных 2-алкениламинов с помощью ZnEt₂, катализируемой системой Ti(OPri)₄-EtMgBr, с получением в одну препаративную стадию метиленипирролидинов с высокими выходами. Данная реакция селективно проходит в таких растворителях как дихлорметан, толуол, диэтиловый эфир и отличается высокой толерантностью к природе и структуре заместителей в ацетиленовом фрагменте. В разработанных условиях бис-аллилпропаргиламины легко превращаются в соответствующие бис-пирролидины. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; отв. исп. – профессор РАН И.Р. Рамазанов; исп. - к.х.н. Р.Н. Кадикова, асп. А.М. Габдуллин (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН).



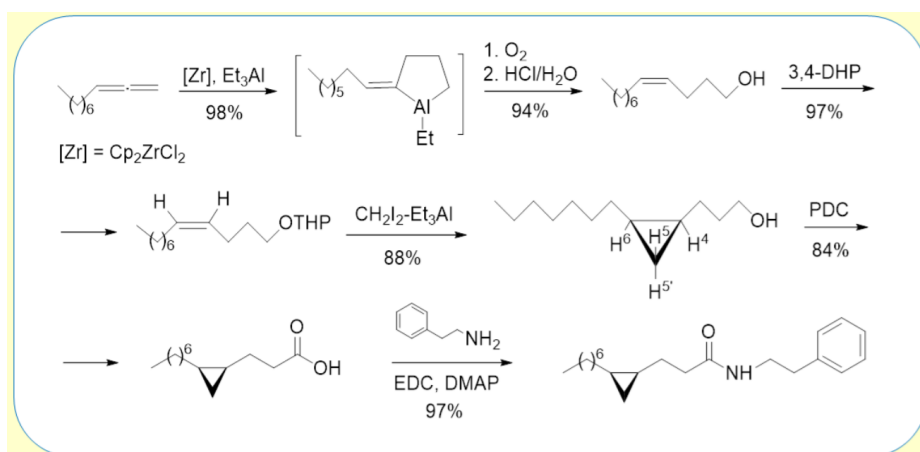
RSC Advances, 10 (2020) 17881-17891.

27. С целью создания современных материалов для супрамолекулярной химии разработан новый одnoreакторный метод синтеза бис-фосфиноксидов, ковалентно соединенных 1,3-бутадиеновым спейсером, основанный на применении многокомпонентной реакции 1-фосфинил-2-арилацетиленов с Cr_2ZrCl_2 , EtAlCl_2 и металлическим Mg, взятых в соотношении (ацетилен : Zr : Al : Mg = 1: 0.5 : 0.5 : 0.6) в условиях (растворитель ТГФ, 20 °С, 18 ч) с получением после гидролиза продуктов реакции и последующего окисления 1*E*,3*E*-2,3-диарилбута-1,3-диен-1,4-диил)-бис-диарилфосфиноксидов с выходами >65%. Разработанная реакция имеет общий характер и позволяет синтезировать ранее труднодоступные и практически важные непредельные бис-фосфиноксиды, соединенные сопряженным углеводородным спейсером. Полученные результаты открывают перспективы для разработки эффективной стратегии синтеза данного класса фосфорорганических соединений. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; отв. исп. – профессор РАН И.Р. Рамазанов; исп. - к.х.н. Р.Н. Кадикова, асп. А.К. Амирова (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН).



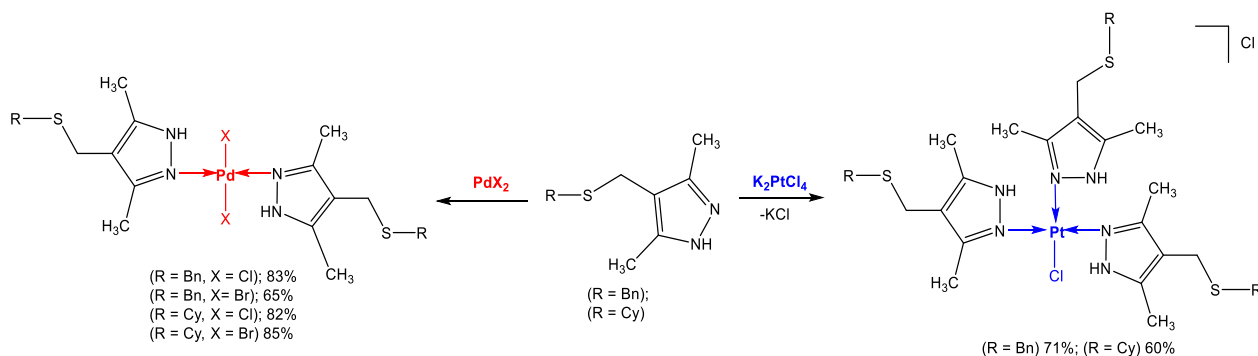
ДАН, 494
(2020) 155–
158.

28. Важным представителем циклопропан-содержащих амидов карбоновых кислот является гренадамид (grenadamide), выделенный в 1998 году из морских цианобактерий *Lyngbya cf. majuscula* и проявляющий цитотоксичность в отношении опухолевых клеток, а также способствует накоплению различных нейромедиаторов в синоптической щели. В развитие проводимых в лаборатории каталитического синтеза ИНК РАН исследований с применением на ключевой стадии синтеза реакции каталитического циклоалюминирования 1,2-диенов с помощью Et_3Al в присутствии 5 мол.% Cp_2ZrCl_2 (реакция Джемилева) разработан метод получения гренадамида и его предшественника лингбиоевой кислоты (Lingbyoic acid) с высокими выходами и стереоселективностью. Разработанный метод применим для получения синтетических аналогов указанных природных соединений варьированием структуры исходного 1,2-диена и первичного амина. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; отв. исп. – профессор РАН В.А. Дьяконов, к.х.н. А.А. Макаров, к.х.н. Э.Х. Макарова, (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН).



Изв. АН Сер. Хим.,
69 (2020) 386-389.

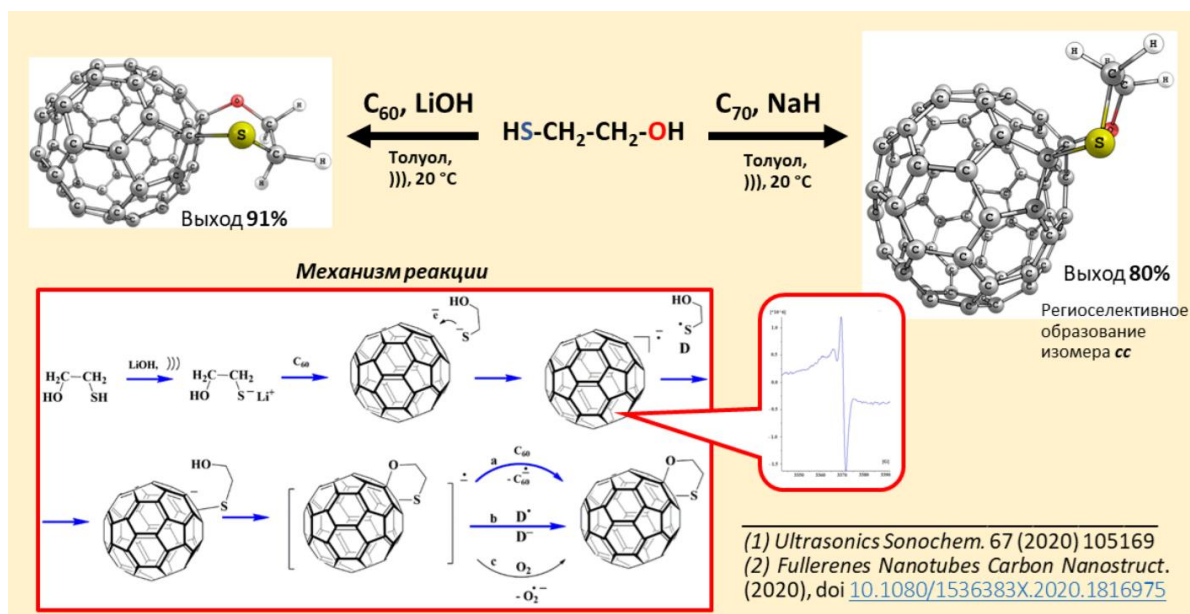
что введение атомов серы в молекулу пиразолов оказывает положительное влияние на рост цитотоксической активности комплексов Pt(II). Циклогексилсульфанилсодержащие комплексы Pt(II) при тестировании на клеточных линиях Jurkat, K562 и U937 продемонстрировали высокую цитотоксическую активность. Найдено, что цитотоксическая активность дихлортри-[(4-(циклогексилсульфанил)метил)-3,5-диметил-1H-пиразол]платината превышает в 35 раз в отношении клеточной линии Jurkat и в 10 раз клеточных линий K562 и U937 по сравнению с активностью известного цитотоксического препарата «Цисплатина», применяемого в химиотерапии. Руководитель работы - д.х.н. В.Р. Ахметова; исп. - к.х.н. Н.С. Ахмадиев (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН).



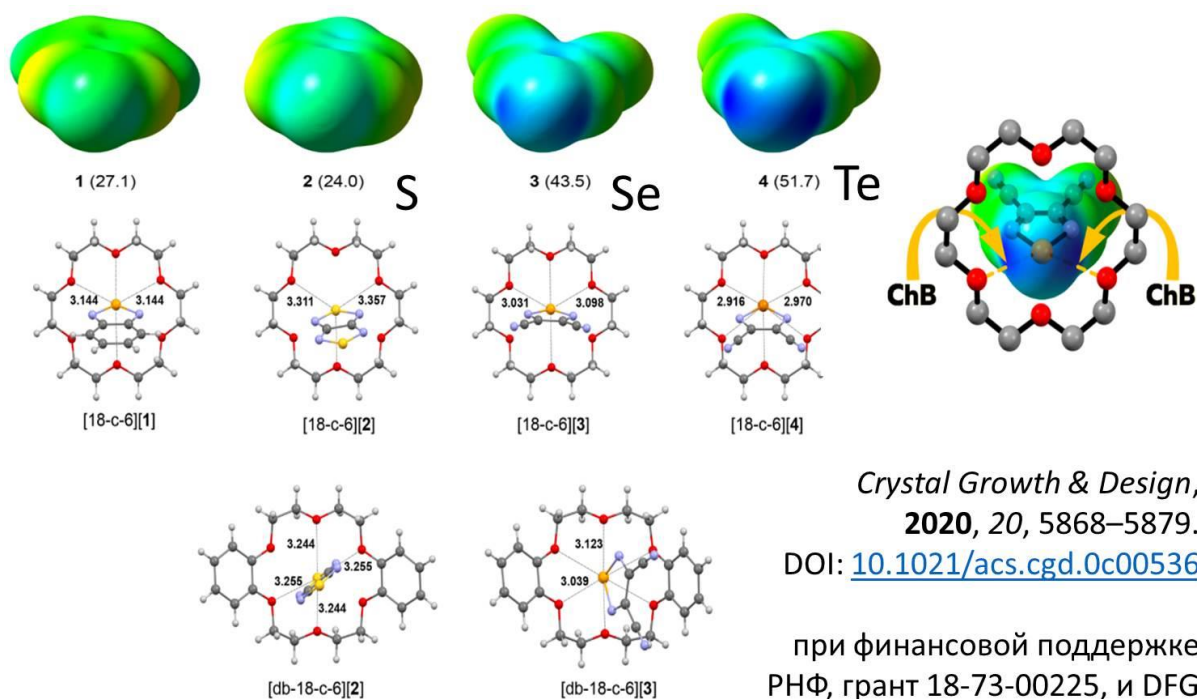
RSC Advances, 10 (2020) 15116-15123.

31. В химии фуллеренов известны единичные примеры циклоаддуктов C_{60} и C_{70} , в которых фуллереновый каркас непосредственно связан с атомом серы. Был разработан эффективный способ получения новых моноциклоаддуктов C_{60} и C_{70} с аннелированным 1,4-оксатиановым циклом по реакции фуллеренов с 1,2-гидрокситиолами в присутствии щёлочи под действием ультразвука при комнатной температуре. В качестве интермедиатов реакции методом прямого ЭПР зафиксированы анион-радикалы фуллеренов $C_{60/70}^{\cdot-}$. На основании данных эксперимента и квантовохимического моделирования предложен механизм реакции. Обнаруженная сонохимическая реакция открывает возможности синтеза новых фуллеренсодержащих гетероциклических систем с двумя гетероатомами, которые не могут быть получены в условиях термической

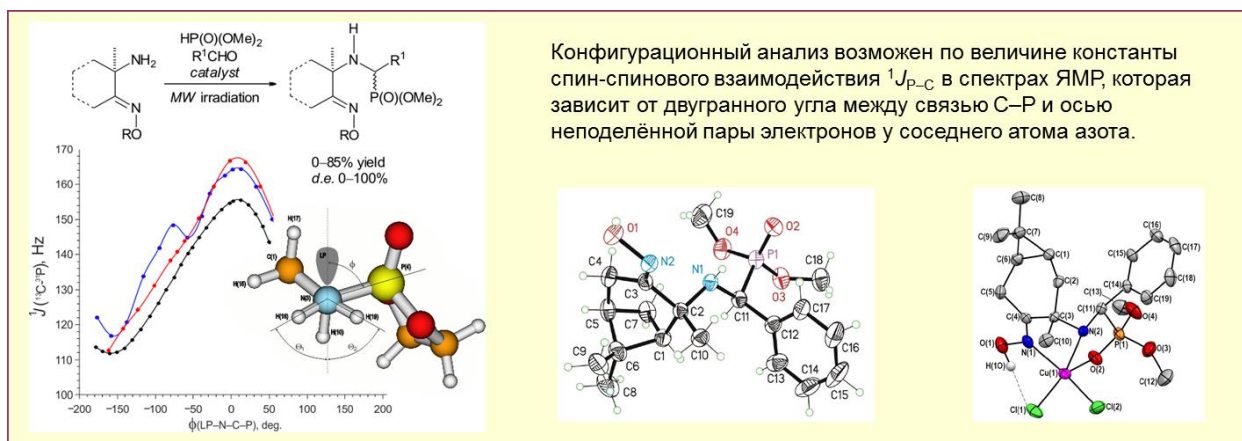
активации. Руководители работы - профессор Г. Л. Шарипов и д.х.н., Д.Ш. Сабиров; исп. - к.х.н. З.С. Кинзябаева (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН).



32. Показано, что открытая нами ранее способность 1,2,5-халькогенадиазолов (халькоген = S, Se, Te) образовывать посредством т.н. халькогеновой связи (chalcogen bonding – ChV) комплексы с заряженными основаниями Льюиса (анионами), распространяется и на нейтральные основания. Получены и структурно охарактеризованы комплексы халькогенадиазолов **1-4** с циклическими полиэфирами 18-краун-6 (18-с-6) и дибензо-18-краун-6 (db-18-с-6), представляющие интерес для инженерии кристаллов. Способность халькогенадиазолов **1-4** к образованию комплексов коррелирует с размером области положительных значений их молекулярного электростатического потенциала, возрастающей вместе с поляризуемостью халькогена от S к Te (выделена синим цветом). Руководители работы: д.х.н. А.В. Зибарев (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН), профессор Й. Бекман (Университет г. Бремена, ФРГ); отв. исп. - д.х.н. Н.П. Грицан (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН), к.х.н. Семенов Н.А. (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН).

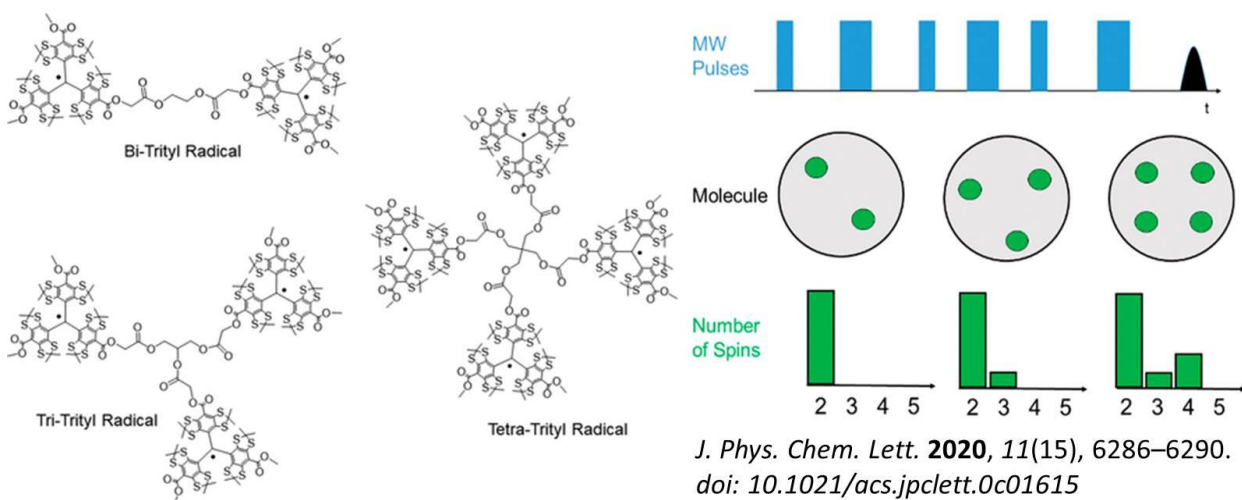


33. Показано, что трёхкомпонентная конденсация альдегидов и диметилфосфита с α -аминооксимами, полученными из (–)- α -пинена и (+)-3-карена (реакция Кабачника-Филдса), приводит к образованию терпеновых аминоксифосфонатов в виде пар диастереомеров, соотношение которых зависит от используемого катализатора и типа нагрева (обычный или MW). Расчёты показали (DFT PBE0/aug-cc-pVTZ-J), что отнесение конфигурации нового асимметрического атома углерода, возникающего в ходе конденсации, возможно по величине константы $^1J_{P-C}$ в спектрах ЯМР, которая никогда раньше не обсуждалась в качестве инструмента стереохимического анализа. Показано, что для аминоксифосфонатов такая константа зависит от двугранного угла между связью C–P и осью неподелённой пары электронов у соседнего атома азота. Правильность стереохимического отнесения подтверждена данными РСА для разных конфигурационных рядов. Руководитель работы – д.х.н., проф. А.В. Ткачев; отв. исп. – к.х.н. А.М. Агафонцев; исп. – к.х.н. М.С. Маренин, д.х.н. Ю.В. Гатиллов (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН).



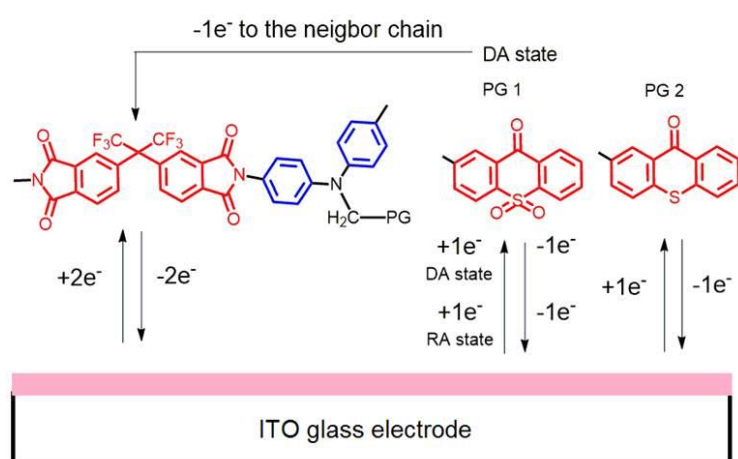
ChemistrySelect, 5 (2020) 7596–7604.

34. С использованием серии модельных псевдогомологических мультиспиновых систем, построенных на основе стабильных радикалов тритильного типа, и импульсной спектроскопии ЭПР (X-band, 9 GHz) впервые показана возможность регистрации агрегатов связанных спинов – от двух до четырех. Этот результат, полученный на модельных соединениях, демонстрирует высокий потенциал подхода и свидетельствует о целесообразности его переноса на исследование процессов комплексообразования с участием спин-меченых пептидных молекул в их нативном состоянии. Руководители работы – профессор Е.Г. Багрянская, к.х.н., доц. В.М. Тормышев (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН), профессор Т. Признер (Франкфуртский университет им. Иоганна Вольфганга Гете, ФРГ).



35. Синтезированы новые электроактивные полиимиды (ПИ) с боковыми группами на основе 9*H*-тиоксантен-9-она (Th(O)S) и его S,S-диоксида

(Th(O)SO₂), стабильные до 400 °С без заметной потери массы. Методом тонкослойной ЦВА показано, что данные ПИ способны к обратимому переносу электронов при низких отрицательных потенциалах. Ширина запрещенной зоны новых ПИ 2.22 < E_g < 2.46 эВ. Электрохромное поведение ПИ продемонстрировало появление полос поглощения (ПИ-Th(O)S: 359, 680 нм; ПИ-Th(O)SO₂: 357, 646 нм) в условиях электрохимического восстановления. Сравнением с 3D UV-VIS-NIR спектроскопическими данными для исходных 2-метил-9Н-тиоксантен-9-онов, прекурсоров пendants групп, показано, что восстановительный электрохромизм новых ПИ связан с образованием анион-радикальных состояний боковых групп внутри слоя ПИ, а также с обратимым переносом электронов в основную полимерную цепь. Синтезированные ПИ будут применяться в органической электронике для создания устройств энергонезависимой памяти резистивного типа на полимерной основе с низким вольтажом переключений. Руководитель работы – д.х.н. Л.А. Шундрин; исп. - к.х.н. И.К. Шундрина, асп. Д.С. Одинцов, к.х.н. И.А. Оськина, к.х.н. И.В. Олейник (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН).

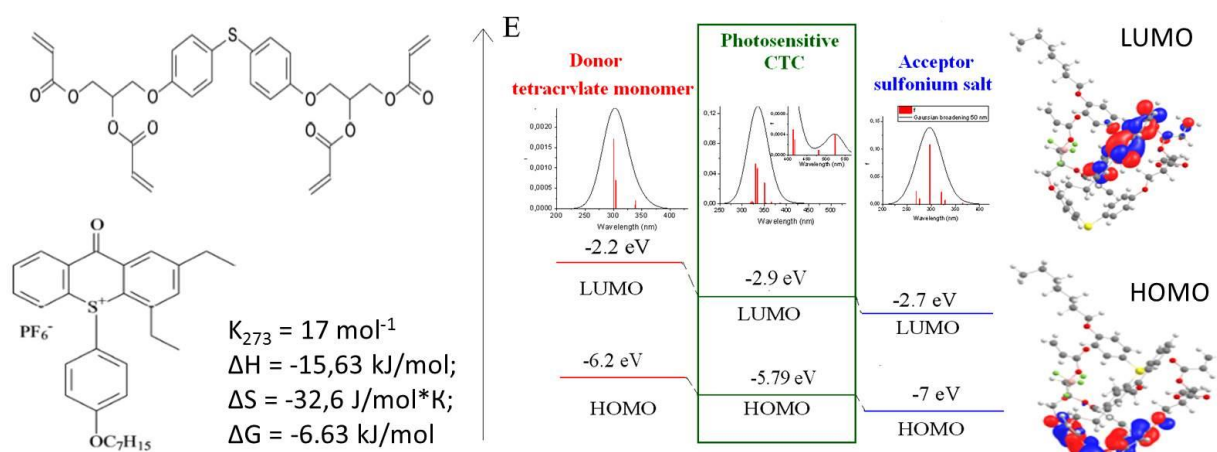


Исследования методом спектроскопии 3D UV-VIS-NIR выполнены в Университете г. Бремена (проф. Й. Бекман) при финансовой поддержке РФФИ, грант 18-03-00596А

Polymer Chemistry,
2020, 11(12), 2243-2251
doi:[10.1039/C9PY01930H](https://doi.org/10.1039/C9PY01930H)

36. Установлено, что акрилатный мономер на основе дигидроксибензилсульфида и фотоинициатор, катион сульфония на основе тиоксантен-9-она, образуют между собой фоточувствительный комплекс с переносом заряда (КПЗ) стехиометрии 1:1. Модифицированным методом Бенеси-Гильдебранда определена константа устойчивости, по ее

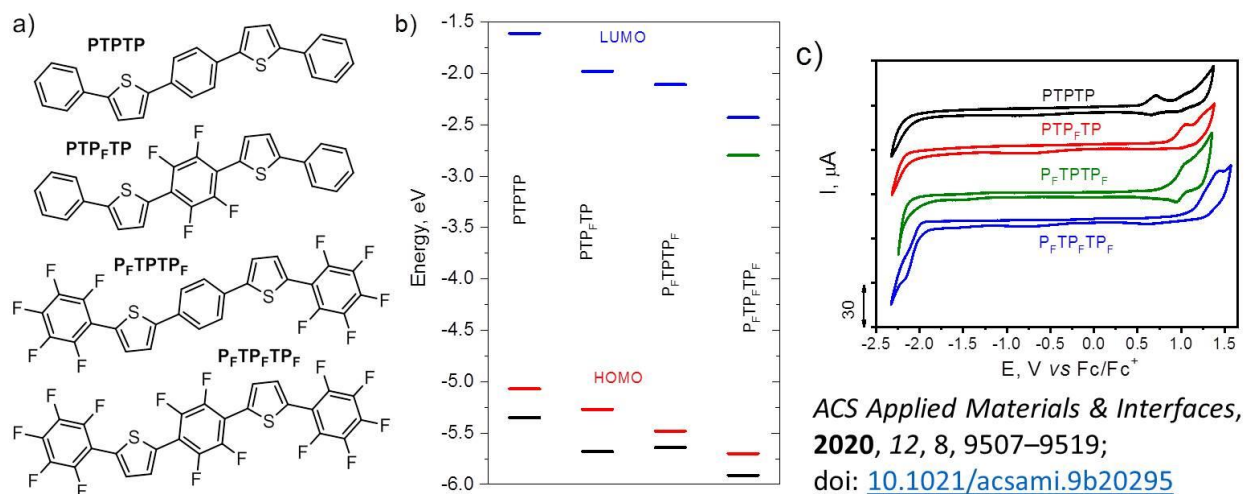
температурной зависимости – термодинамические характеристики комплексообразования. Квантово-химический расчет выполнен методом TDFT (B3LYP/6-31G). Продемонстрирована возможность записи микроструктур с использованием лазерного излучения λ 473 нм в гибридном фотополимерном материале сенсibilизированном образующимся КПЗ. Руководитель работы – д.х.н. В.В. Шелковников; отв. исп. - к.х.н. Д.И. Деревянко, к.х.н. Н.А. Орлова (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН), д.х.н. И.Л. Зильберберг (ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН), В.Д. Угожаев (Институт автоматки и электрометрии СО РАН).



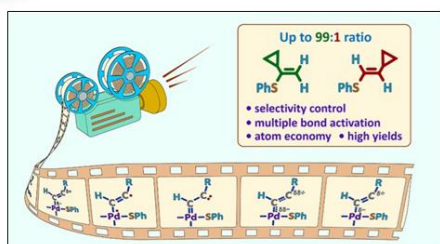
При поддержке РФФ 18-73-00226, РФФИ 18-33-00932
ChemistrySelect, 2020, 5, 11939, doi: [10.1002/slct.202002163](https://doi.org/10.1002/slct.202002163)

37. Высокоэффективные светоизлучающие органические полупроводниковые материалы широко востребованы в оптоэлектронике. Со-олигомеры тиофена и фенилена имеют низкую инжекцию электронов, которая обычно связана с высокими энергиями НСМО. С целью настройки уровней граничных орбиталей исследован эффект введения атомов фтора в производные 1,4-бис(5-фенилтиофен-2-ил)бензола (РТРТР). Установлено, что для всех исследуемых соединений наблюдаются необратимые процессы окисления, а восстановление – только для Р_ФТР_ФТР_Ф. При увеличении количества атомов фтора происходит понижение энергии граничных орбиталей с сохранением энергетического зазора, при этом уровень ВЗМО для Р_ФТР_ФТР_Ф выше, чем ВЗМО для РТР_ФТР, что связано со специфичным

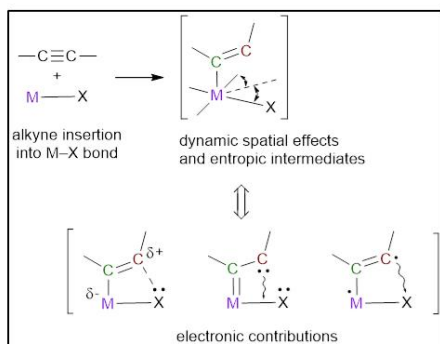
взаимодействием с растворителем. Руководитель работы – чл.-корр. РАН С.А. Пономаренко (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН); отв. исп. – д.ф.-м.н. Д.Ю. Парашук (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, МГУ им. Н.Н. Ломоносова); соисп. – к.х.н. М.С. Казанцев (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН).



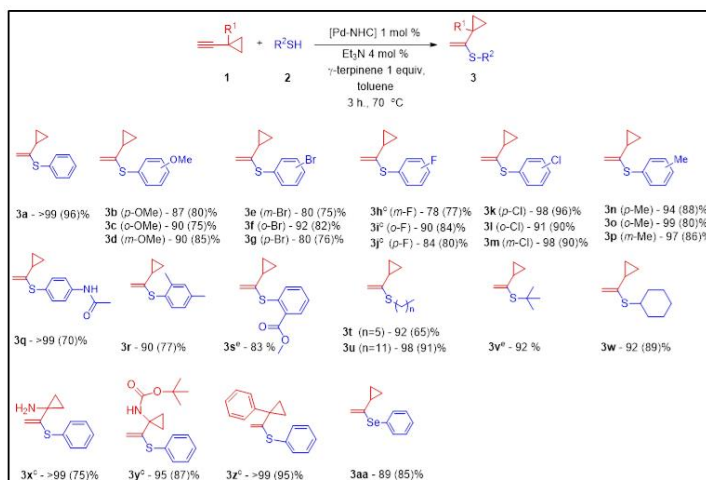
38. Разработана каталитическая система для реализации атом-экономичного процесса образования связи углерод-сера в мягких условиях. Реакция получения практически значимых винилсульфидов была проведена с превосходной селективностью (до 99: 1) и высокими выходами (до 99%). Молекулярная динамика внедрения алкина по связи Pd-S была впервые визуализирована с помощью квантово-химических расчетов и подтверждена экспериментальным исследованием с помощью комплекса физико-химических методов. Впервые найдено решение фундаментального вопроса о том, как небольшая разница в энергиях активации может привести к очень высокой региоселективности каталитического процесса. Практическое значение разработанной каталитической системы продемонстрировано на примере синтеза продуктов Марковниковского типа в процессе гидротииолирования алкинов. Руководитель работы – академик РАН В.П. Анаников; исп. – асп. Л.Т. Сахарова, к.х.н. Е.Г. Гордеев, к.х.н. Д.Б. Еремин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Важная роль молекулярной динамики комплексов металлов в селективности каталитической реакции



Механизм процесса



Синтез циклопропилвинилсульфидов

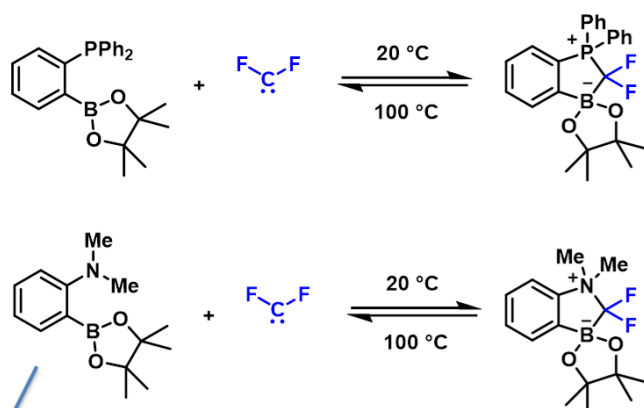
ACS Catal., 10 (2020) 9872-9888.

39. В развитие цикла работ по теме «Органические реагенты и лиганды в реакциях германия и кремния для получения новых материалов» были предложены новые, простые и эффективные, подходы к формированию практически полезных кремний- и германийсодержащих продуктов. На основе легкодоступного водорастворимого 2-карбокسيэтилсесквиоксида германия получены наночастицы, показавшие превосходные результаты в качестве анодов литий-ионных батарей – стабильные при многократном циклировании и обладающие емкостью до двух раз превосходящую предельно доступную для общеиспользуемого в настоящее время графита. Предложен метод получения способного флуоресцировать нанопористого кремния на основе электрохимического травления с использованием ионных жидкостей взамен традиционно используемой для этого в настоящее время плавиковой кислоты. Руководители работы – академик РАН М.П. Егоров, академик В.П. Анаников и к.х.н. М.А. Сыроешкин; исп. - Е.А. Саверина, А.С. Галушко, В.А. Балычева, С.Д. Фарафонова (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с ИПХФ РАН, РГУ НиГ им. И.М. Губкина и Университетом Ренна I (Франция).



ChemSusChem, 13 (2020) 3137-46; *ACS Sust. Chem. Eng.*, 8 (2020) 10259-64.

40. Предложены новые системы для обратимого перехвата дифторкарбена, которые основываются на использовании разобщенных пар основание Льюиса/кислота Льюиса. Разработано два типа систем: на основе фосфор-борных и азот-борных реагентов. Эти системы являются очень эффективными перехватчиками дифторкарбена, что приводит к образованию уникальных пяти- и шестичленных гетероциклических структур, содержащих дифторметиленовый фрагмент. Руководитель работы – профессор РАН А.Д. Дильман; отв. исп. – В.О. Смирнов, Е.А. Ильин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



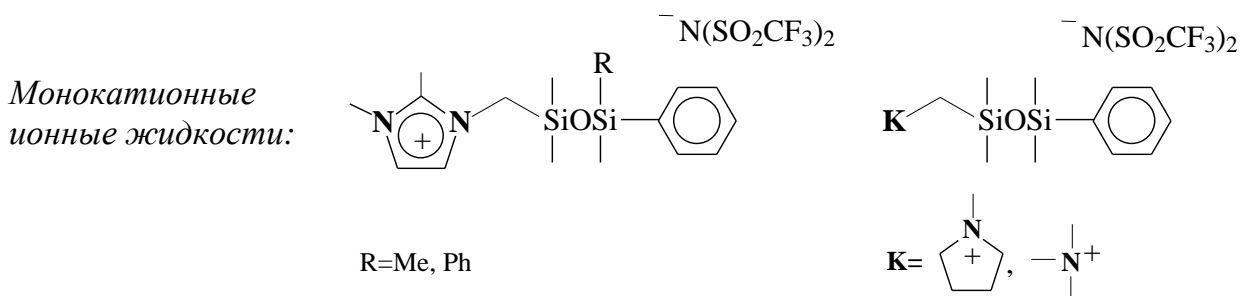
- ✓ легко получается
- ✓ кристаллический, стабилен на воздухе
- ✓ применим для исследований механизмов реакций

Angew. Chem. Int. Ed., 59 (2020) 12428-12431;

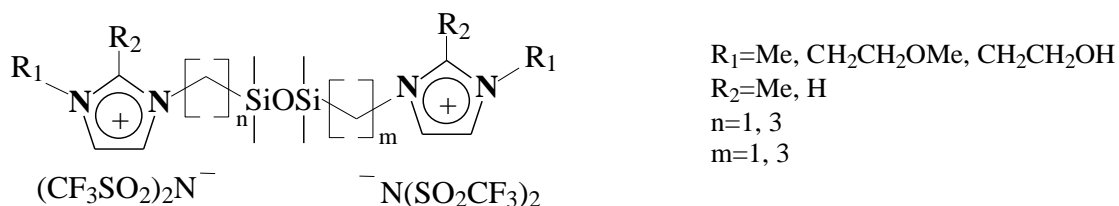
Chem. Commun., 56 (2020) 7140-7142.

41. Для использования в качестве теплоносителей с целью отвода низкопотенциального тепла для применения в условиях динамического

вакуума и открытого космического пространства разработаны монокатионные и дикатионные силоксановые ионные жидкости. Введение в их структуру термически устойчивого и подвижного силоксанового фрагмента позволяет получить теплоносители с рабочим интервалом температур от 400 до -60 °С и исключительно низкой летучестью в высоком вакууме при температуре выше 200 °С. Руководитель работ: профессор Л.М. Кустов; исп.: к.х.н. В.Г. Красовский, к.х.н. Е.А. Черникова, м.н.с. Л.М. Глухов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского).

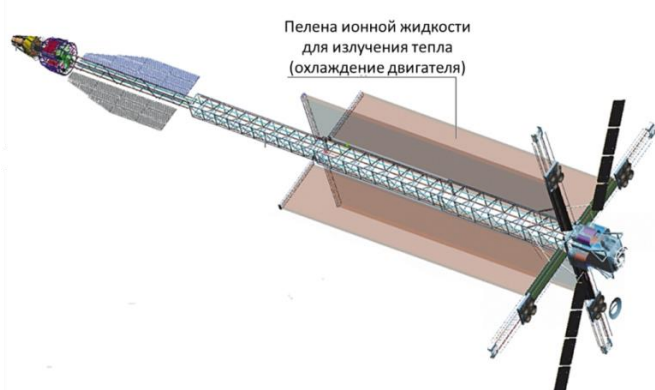


Дикатионные ионные жидкости:



Свойства силоксановых ионных жидкостей.

Тип ИЖ	Кинематическая вязкость, сСт	Термостойкость, °С	Летучесть при 220 °С, мг·час ⁻¹ ·см ⁻²
Монокатионные	30-80	340-400	5-15
Дикатионные	300-400	400-430	0.1-1.0

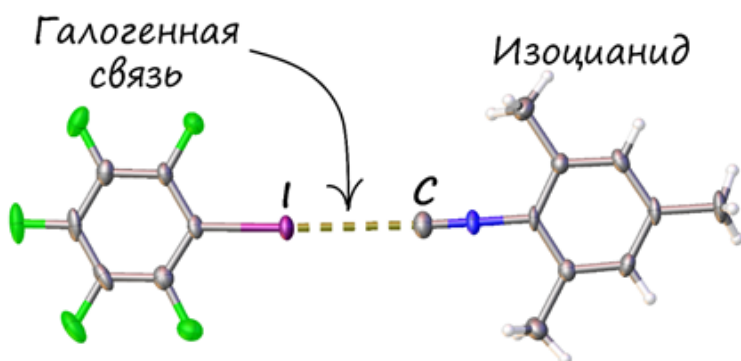


Molecules 25
(2020) 2949;

Mendeleev Commun., 30
(2020) 114–116.

Достижения в области химии супрамолекулярных систем

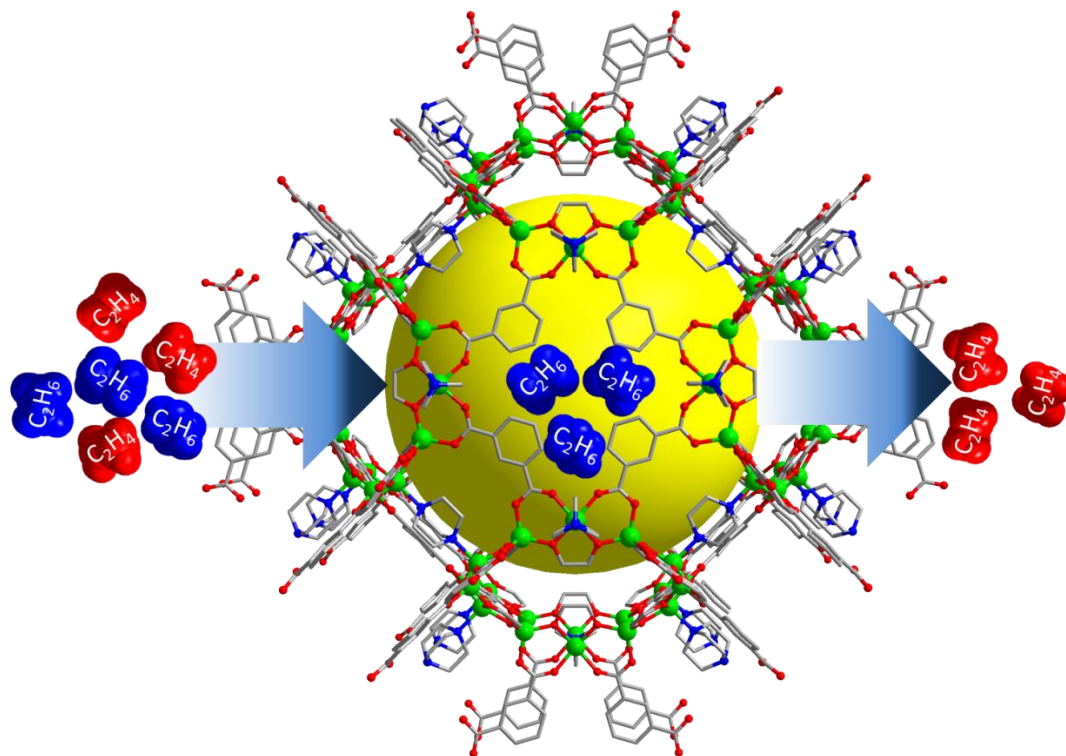
1. Атом углерода способен выступать в качестве акцептора нековалентных взаимодействий в основном в составе различных π -систем. В данной работе впервые была обнаружена нековалентная галогенная связь с участием неподеленной пары электронов углерода в изоциано-группе. Было показано, что со-кристаллизация или механохимический синтез модельного мезитилизоцианида с четырьмя иодперфторбензолами приводит к серии аддуктов, содержащих галогенную связь с изоцианидом. Полученные аддукты охарактеризованы методами монокристаллической и порошковой рентгеновской дифракции, твердотельной ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также термогравиметрическим анализом. Образование галогенной связи с изоциано-группой приводит к значительному уменьшению запаха изоцианида, приводя к снижению его концентрации в газовой фазе в 3-46 раз. Эта манипуляция позволяет достичь более удобного и безопасного хранения изоцианидов, при этом сохраняя возможность их последующего использования для получения различных фармакологических препаратов и функциональных материалов. Руководитель работы – академик РАН В.Ю. Кукушкин (Институт высокомолекулярных соединений РАН и Санкт-Петербургский государственный университет).



Nat. Commun.
11 (2020) 2921.

2. Синтезировано семейство новых мезопористых металл-органических координационных полимеров на основе двенадцатиядерных циклических карбоксилатных строительных блоков с участием гликолят-анионов многоатомных спиртов (этиленгликоля, 1,2-пропандиола, 1,2-бутандиола, 1,2-пентандиола и глицерина). Серия из пяти изоструктурных соединений

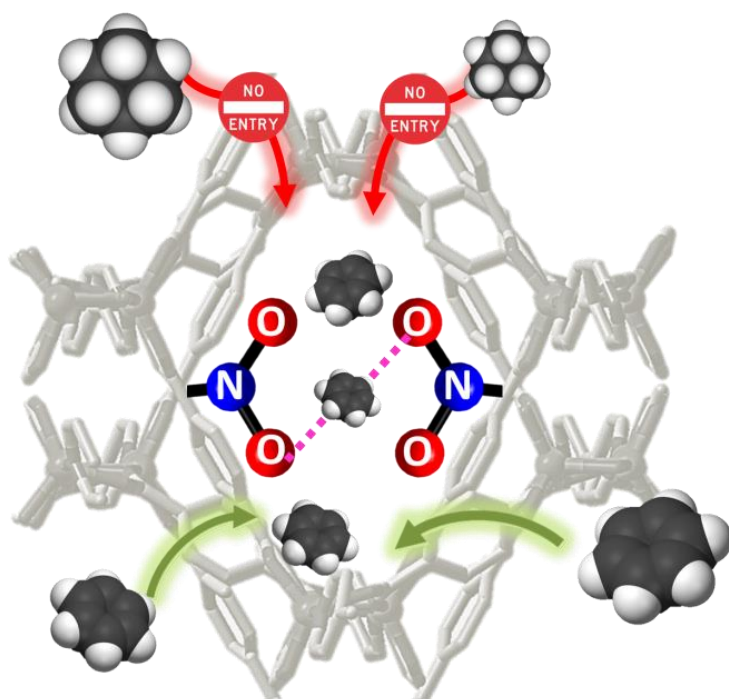
получила название НИС-20 (от Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry). Установлено, что пористые НИС-20 обладают рекордной избирательной сорбцией этана по сравнению с этиленом. Из всех пяти структур самые лучшие показатели получены для соединения НИС-20-Bu, в котором в качестве диольного лиганда использовался 1,2-бутандиол. Интересно, что для большинства известных сорбентов наблюдается обратная адсорбционная селективность, и этилен сорбируется лучше, чем этан. Данные металл-органические каркасы могут найти применение в крупнотоннажной химической промышленности как сорбенты для разделения этан-этиленовых смесей. Руководитель работы – чл.-корр. РАН В.П. Федин; исп. - к.х.н. А.А. Лысова (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН).



Angew. Chem. Intern. Ed., 59 (2020) 20561-20567.

3. Получена серия микропористых металл-органических каркасов на основе терефталевой кислоты и ее производных с многообещающим потенциалом для разделения различных смесей. Каркасы имеют большие полости в структуре, соединенные окнами, диаметр которых зависит от заместителя в терефталатного лиганда. Эти координационные полимеры продемонстрировали высокую емкость сорбции бензола и мало сорбируют

циклогексан. Варьирование диаметра окон, соединяющих внутренние полости, позволяет добиться для каркаса с нитротерефталатом такого эффекта, когда формирование множественных стабилизирующих взаимодействий (С–Н···π между каркасом хозяина и молекулами бензола, π–π гость-гость и водородная связь С–Н···О с нитрогруппой) становится движущей силой процесса эксклюзивной адсорбции бензола. Рекордно высокие коэффициенты селективности для разделения смесей бензола и циклогексана для изученных металл-органических каркасов позволяют предположить их для эффективного разделения бензола из смеси бензол/циклогексан, как в жидкой, так и в паровой фазах. Руководитель работы - чл.-корр. РАН В.П. Федин; отв. исп. - А.А. Сапьяник, Д.Н. Дыбцев (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН).



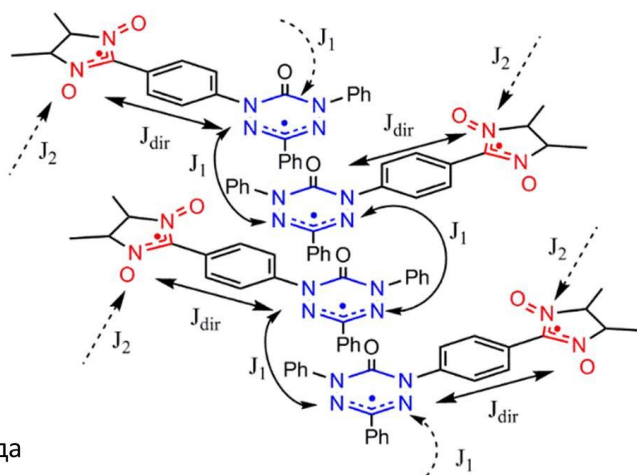
Chem. Commun.,
56 (2020) 8241-8244.

4. Синтезированы стабильные бирадикалы с оксовердазильным и нитронилнитроксильным носителями спинов. В зависимости от строения в бирадикалах реализуются сильные внутримолекулярные обменные взаимодействия антиферромагнитного или ферромагнитного характера. Знак обменного взаимодействия определяется как мостиковым фрагментом (пара- или мета-фенилен), так и типом оксовердазильного блока (С-связанный или N-связанный). При кристаллизации триплетные бирадикалы образуют

уникальные одномерные обменно-связанные ферромагнитные цепочки спинов $S=1$. Магнитные исследования выполнены в МТЦ СО РАН, квантово-химические расчеты – в ИХКГ СО РАН, регистрация спектров ЭПР, исследования методом РСА – в НИОХ СО РАН и НГУ. Руководители работ от НИОХ СО РАН – д.х.н. Е.В. Третьяков и д.ф.-м.н. Е.Г. Багрянская; отв. исп.: к.х.н. С.И. Живетьева, д.х.н. И.Ю. Багрянская, к.х.н. И.К. Шундрин, к.х.н. Е.В. Зайцева, к.х.н. Д.А. Пархоменко.

- Оксовердазил-нитронилнитроксильные бирадикалы
- Стабильны при нагревании до 180 °С
- Настройка магнитных свойств путем вариации линкера
- Триплетный бирадикал с $\Delta E_{ST} \approx 100 \text{ см}^{-1}$
- Ферромагнитные обменно-связанные цепочки спинов $S = 1$

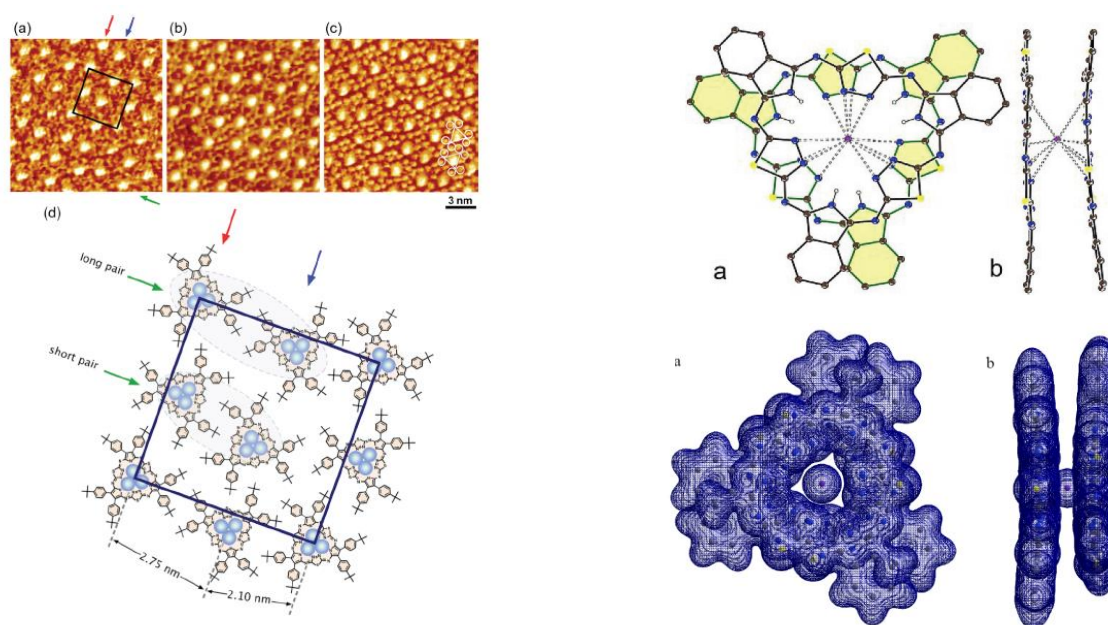
При поддержке Российского научного фонда
(грант 18-13-00173)



Angew. Chem. Int. Ed. 59 (2020) 20704–20710.

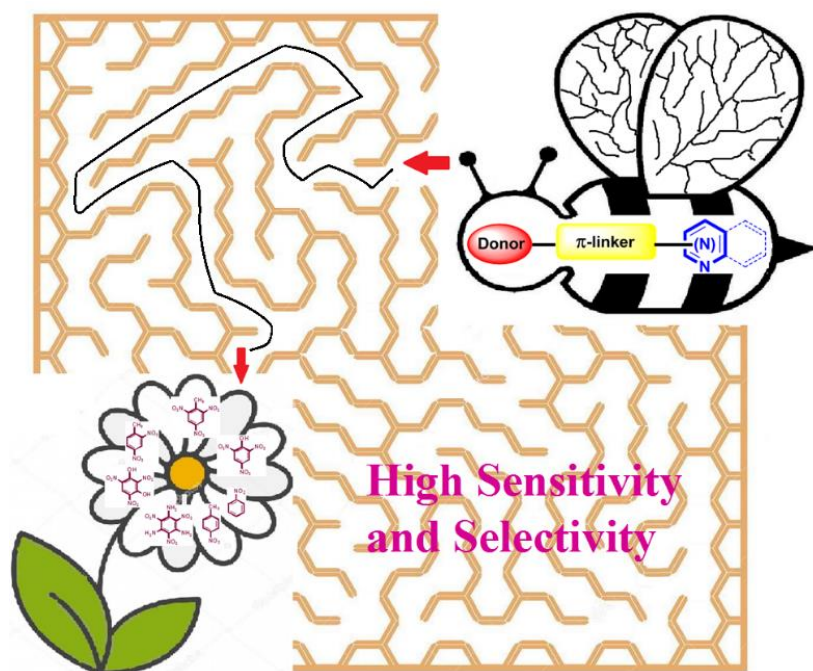
5. Впервые установлено, что шестизвенные макрогетероциклические соединения - гемигексафразины - способны не только образовывать трехъядерные внутримолекулярные комплексы с d-металлами, но и формировать нековалентно-связанные двухпалубные ансамбли сэндвичего типа с калием по принципу краун-эфиров. Структура молекулярного ансамбля подтверждена данными рентгеноструктурного анализа. Впервые методом сканирующей туннельной микроскопии получено изображение и изучена способность трехъядерных металлокомплексов Hrh на основе бис(4-*tert*-бутил)пиррола с никелем и кобальтом формировать упорядоченные слои на поверхности $\text{Au}(111)$. Изучение ароматичности с помощью электронной спектроскопии, ^1H ЯМР, а также расчетных критериев NICS и анизотропии кольцевого электронного тока показан неароматический характер безметалльного гемигексафразина и ароматический характер комплексов. Полученные соединения представляют несомненный

теоретический и практический интерес в качестве перспективных материалов для нанoeлектроники, например, молекулярных магнитов. Руководитель работы – чл.-корр. РАН. О.И. Койфман; отв. исп. – профессор М.К.Исляйкин; исп. - Ю.А. Жабанов, инж. Е.Н. Иванов (ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» совместно с Институтом проблем химической физики РАН, Kumamoto University и Shinshu University).



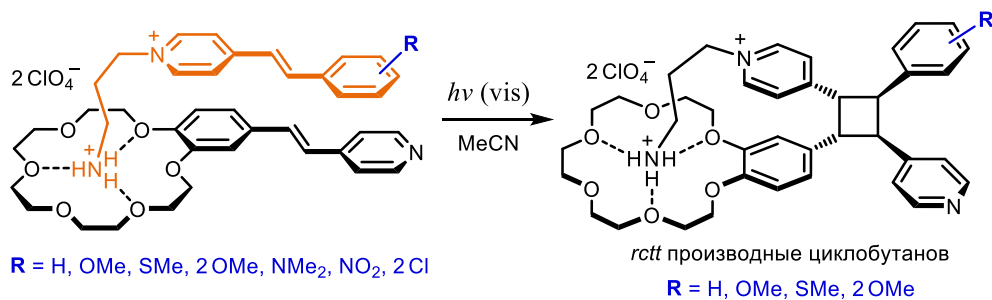
Chem. Asian. J., 15 (2020) 61-65; *BCSJ*, 94 (2021) 34–43.

6. Проведен анализ мировой литературы и собственных работ по высокочувствительному и селективному обнаружение нитросодержащих высокоэнергетических органических соединений, таких как как пикриновая кислота (РА), 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ) и 2,4-динитротолуол (DNT) с использованием флуоресцентных сенсоров на основе пуш-пульных систем. Флуоресцентные сенсоры, обсуждаемые в этом обзоре классифицированы и организованы в соответствии с использованными азаетероциклическими платформами, их функциональностью и способностью обнаруживать нитроароматические соединения путем тушения флуоресценции. Руководители работы – академик О.Н. Чупахин и академик В.Н. Чарушин; отв. исп. – д.х.н. Е.В. Вербицкий, к.х.н. Г.Л. Русинов (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



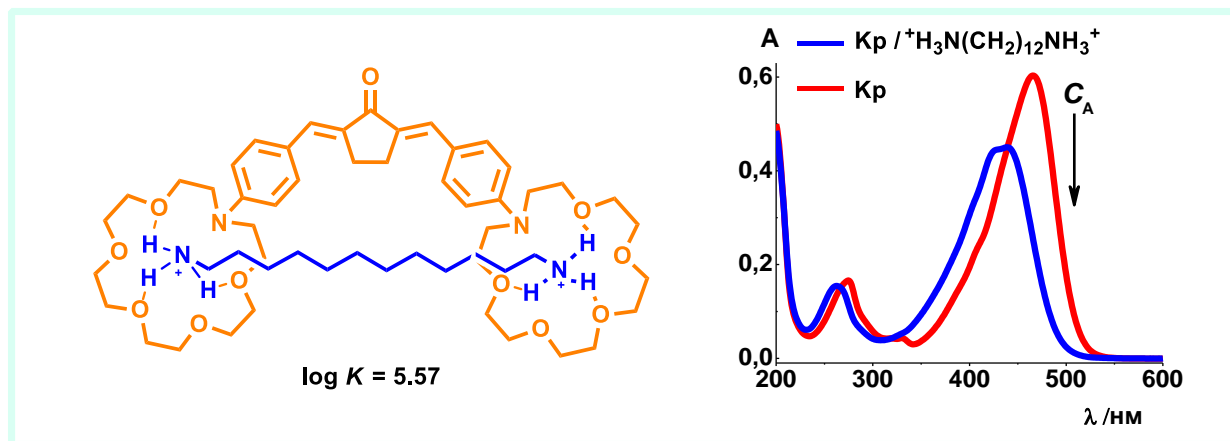
Dyes and Pigments,
180 (2020) 108414.

7. Показано, что стирловые красители образуют псевдодимерные комплексы с 18-краун-6-содержащим 4-стирилпиридином благодаря образованию водородных связей между аммонийной группой и атомами кислорода краун-эфирного фрагмента. Комплексы с участием красителей, содержащих группы OMe или SMe и красителя, незамещённого по бензольному кольцу, подвергаются реакции кросс [2 + 2]-фотоциклоприсоединения (кросс [2 + 2]-ФЦП), которая приводит к образованию несимметричных производных циклобутана в виде единственных *rcctt*-изомеров. Измерены квантовые выходы супрамолекулярной реакции кросс [2 + 2]-ФЦП при селективном возбуждении стирловых красителей. Результаты исследования могут быть использованы для целенаправленного конструирования фотоактивных супрамолекулярных систем и для разработки новых методов синтеза производных циклобутана с использованием реакций кросс [2 + 2]-ФЦП. Руководитель работы - чл.-корр. РАН С.П. Громов; отв. исп. – д.х.н. Е.Н. Ушаков; исп. - к.х.н. А.И. Ведерников и к.х.н. Т.П. Мартьянов (Центр фотохимии РАН ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН).



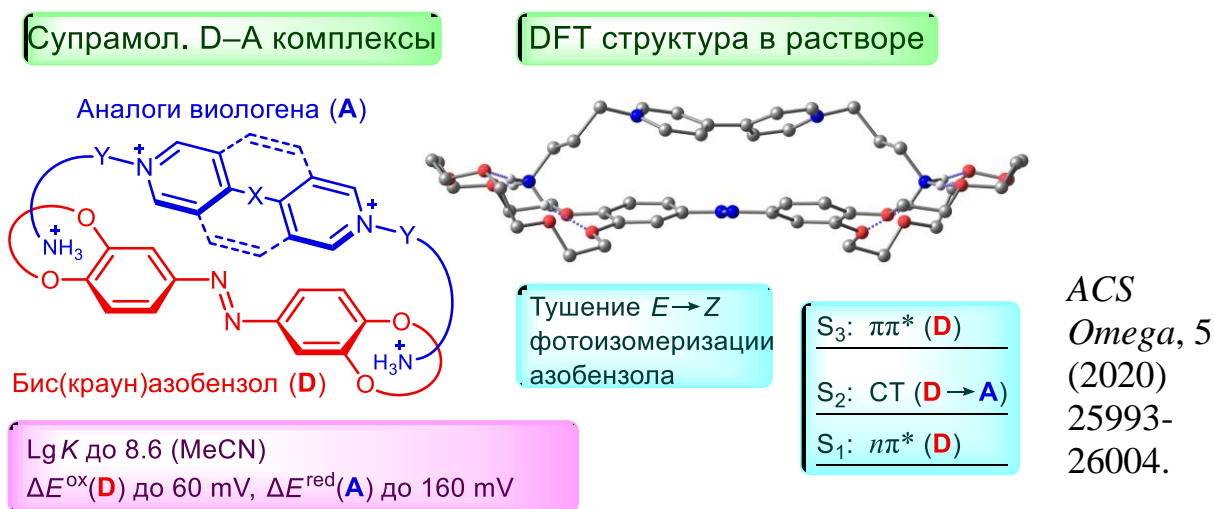
Dyes Pigments,
172 (2020)
107825.

8. Найдено, что гомодитопные бисазакраунсодержащие кетоцианиновые красители содержащие два аза-18-краун-6-эфирных остатка и ионы алкандиаммония с длинной полиметиленовой цепочкой образуют устойчивые комплексы псевдоциклической структуры благодаря одновременному связыванию обеих групп NH_3^+ азакраун-эфирными остатками красителей. Образование комплексов характеризуется сильными гипсохромными сдвигами (до 26 нм). Это указывает на значительные искажения плоской структуры хромофоров, связанные с необходимостью поворота фенилазакраун-эфирных остатков относительно диеноновых фрагментов. Структура супрамолекулярных комплексов подтверждена квантово-химическими расчетами. Результаты исследования могут быть использованы для конструирования новых типов высокоустойчивых фотоактивных супрамолекулярных систем и при разработке оптических молекулярных сенсоров на ионы диаммония. Руководитель работы - чл.-корр. РАН С.П. Громов; отв. исп. – к.х.н. М.В. Фомина (Центр фотохимии РАН ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН).



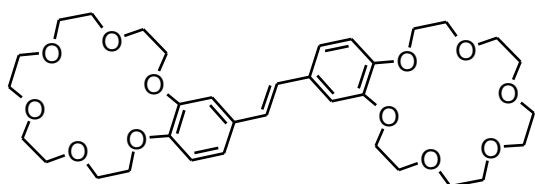
J. Photochem. Photobiol. A., 402 (2020) 112801.

9. Изучены свойства высокостабильных супрамолекулярных донорно-акцепторных (D-A) комплексов бис(18-краун-6)азобензола (слабого π -донора) с бис(аммониоалкильными) производными аналогов виологенов (π -акцепторы). Все изученные супрамолекулярные комплексы D-A имеют псевдоциклическую структуру из-за дитопной координации аммониевых групп акцептора с краун-эфирными фрагментами донора. Было обнаружено, что квантовый выход $E \rightarrow Z$ -фотоизомеризации бис(краун)азобензола уменьшается почти на порядок при комплексообразовании с производным 4,4'-дипиридила. Результаты этого исследования могут быть использованы для целевого дизайна высокоустойчивых фотоактивных супрамолекулярных систем, в частности, для разработки оптических молекулярных сенсоров для акцепторных соединений. Руководитель работы - чл.-корр. РАН С.П. Громов; отв. исп. – д.х.н. Е.Н. Ушаков; исп. - к.х.н. А.И. Ведерников (Центр фотохимии РАН ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН).

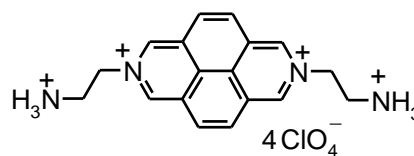


10. Изучена фемтосекундная динамика фотоиндуцированного переноса электрона в супрамолекулярных донорно-акцепторных комплексах между (E)-бис(18-краун-6)стильбеном (D) и аналогами виологена (A1), (A2) и (A3) (см. иллюстрацию ниже. Акцепторы A2 и A3 являются слабыми акцепторами электронов, в то время как A1 является сильным акцептором. Было показано, что время обратного переноса электрона в CT-состояниях комплексов D·A2 и D·A3 примерно в 50 раз больше, чем аналогичное время для ранее

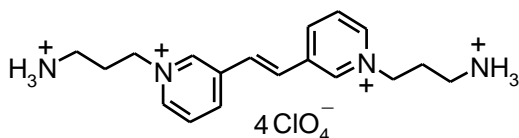
исследованных комплексов с переносом заряда. Комплекс D·A1 характеризуется сверхбыстрым обратным переносом электрона. Результаты исследования могут быть использованы для разработки оптических супрамолекулярных сенсоров. Руководители работы - чл.-корр. РАН С. П. Громов (Центр фотохимии РАН ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН) и д.х.н. М. Я. Мельников (химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова); отв. исп. – к.х.н. М. В. Русалов; исп. к.х.н. А. И. Ведерников.



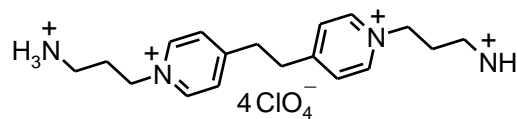
D



A1



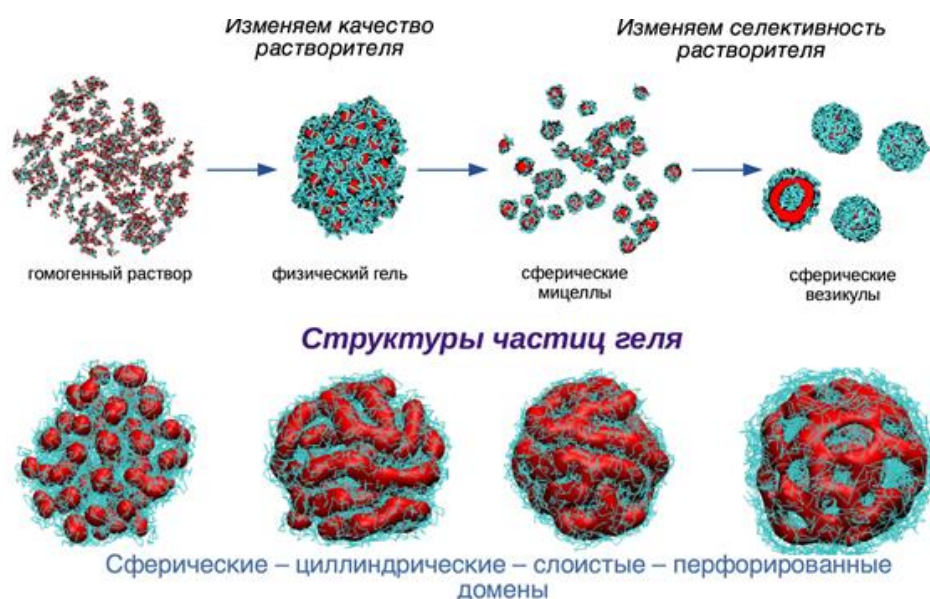
A2



A3

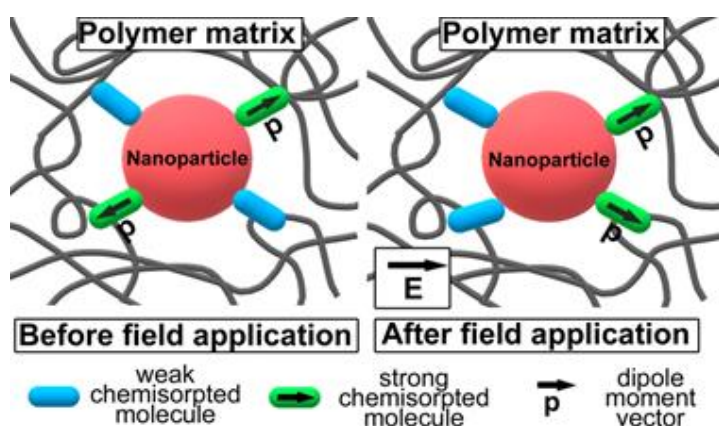
Photochem. Photobiol. Sci., 19 (2020) 1189-1200.

11. Объединение существенно различных групп в мономерных звеньях полимерной цепи позволяет сконструировать макромолекулы, способные формировать сложные морфологические структуры и перестраиваться из одной в другую. ИНЭОС РАН является одной из ведущих организаций в области исследований и теоретического анализа таких макромолекул. В 2020 году были определены физические причины и условия, при которых из полимера в растворе самопроизвольно собираются или многофункциональные структурированные гели или полые сферические наноконтейнеры (см. иллюстрацию ниже). Найдены простые способы изменения структуры гелей, что открывает возможности их применения при создании умных полимерных материалов и устройств. Руководитель работы – В.В. Василевская; исп. - А.И. Буглаков, Д.Е. Ларин (Институт элементоорганических соединений им.А.Н. Несмеянова РАН).



Macromolecules,
53 (2020) 4783-4795.

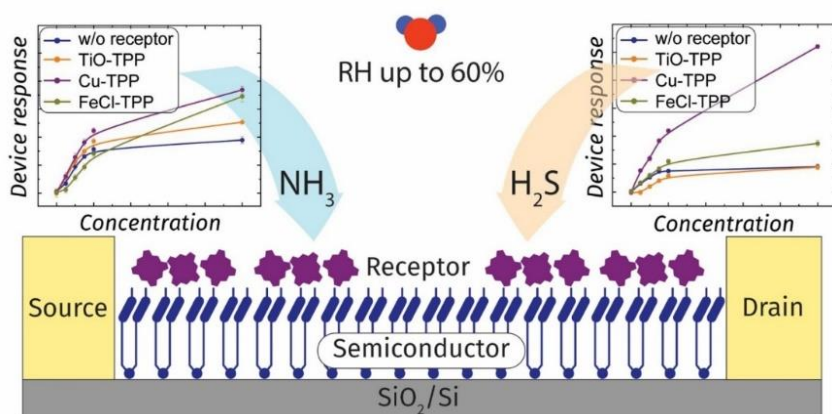
12. В ИСПМ РАН разработаны два подхода для создания высокочувствительных газовых сенсоров. Первый из них основан на тонкопленочных нанокompозитах поли(*n*-ксилилена) и титана. Установлено, что электрические характеристики таких пленок зависят от состава воздуха. Сенсоры могут обратимо и избирательно обнаруживать отдельные вещества в атмосфере – пары воды, этанола и *n*-пропилбензола в концентрации несколько частей на тысячу с коротким временем отклика. Присутствие полярных молекул газа влияет на проводимость и емкость пленки нанокompозита, в то время как неполярные газы, такие как бензол и толуол, не влияют на электрические свойства.



Sens. Actuators B: Chem.,
320 (2020) 128367.

Второй подход основан на монослойных органических полевых транзисторах, обладающих сверхвысокой чувствительностью к ряду токсичных низкомолекулярных газов (аммиак, сероводород), стабильным и

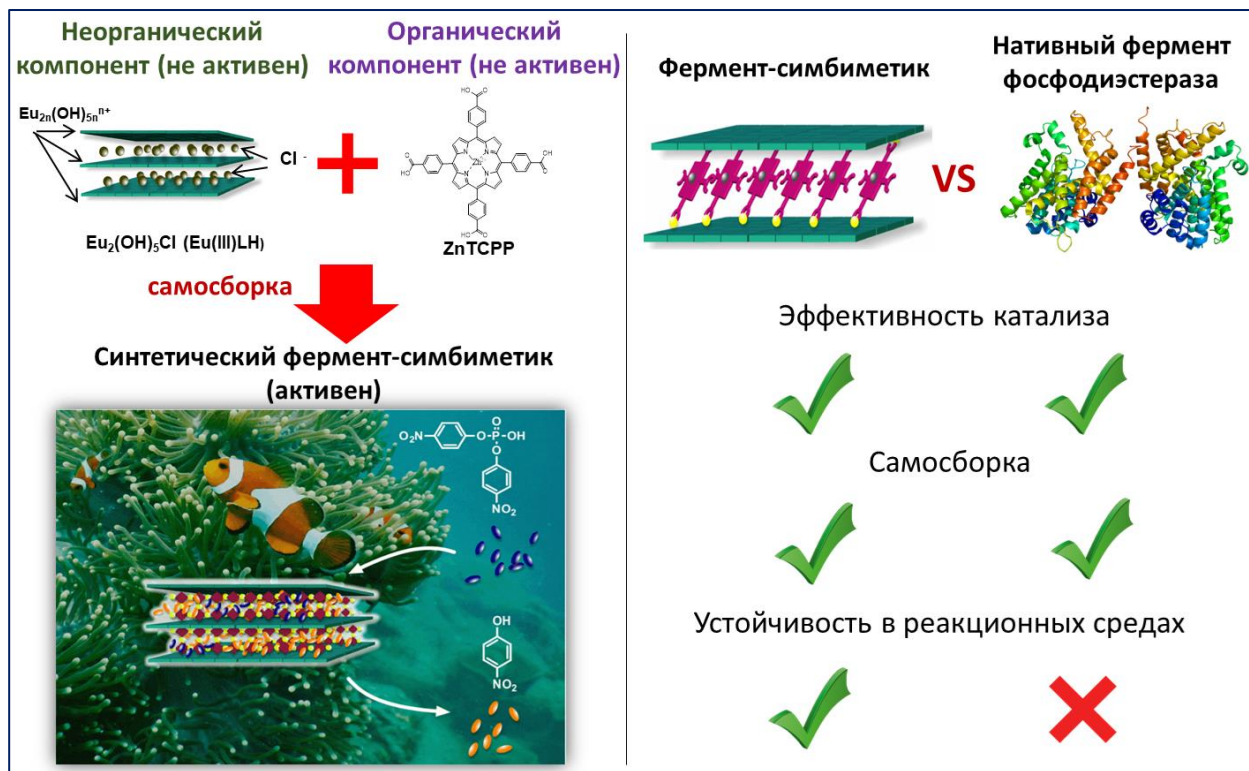
быстрым откликом. Сенсоры покрыты рецепторными слоями на основе различных металлопорфиринов, что позволило повысить их селективность. Концентрации определения аммиака и сероводорода составляют не менее 100 млрд.^{-1} долей. Предложен экономичный способ изготовления таких сенсоров, основанный на методе Ленгмюра-Шеффера. Социальная значимость работы заключается в использовании таких сенсоров, в частности, для детектирования маркеров опасных заболеваний по выдыхаемому человеком воздуху, для определения свежести пищевых продуктов, в первую очередь мяса и рыбы за счет выделения токсичных газов, образующихся при разложении. Руководитель работы – чл.-корр. С.А. Пономаренко; отв. исп. - д.х.н. Е.В. Агина; исп. - А. А. Труль, В.П. Чекусова, М.С. Полинская (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН).



Sens. Actuators B Chem., 321 (2020) 128609.

13. Впервые создан принципиально новый синтетический аналог фермента фосфатазы с помощью самосборки гибридного материала без использования методов ковалентного синтеза. Порошковый «симбиотический» катализатор состоит из порфириновых металлокластеров, интеркалированных в матрицу гидроксохлорида европия. Принцип работы катализатора сходен с поведением природных симбионтов: устойчивость и эффективность его компонентов взаимно зависимы за счет структурной кооперации (см. иллюстрацию ниже). Функциональная синергия симбиотического материала обеспечивает как его высокую устойчивость в реакционных средах, так и эффективность катализа, сравнимую с

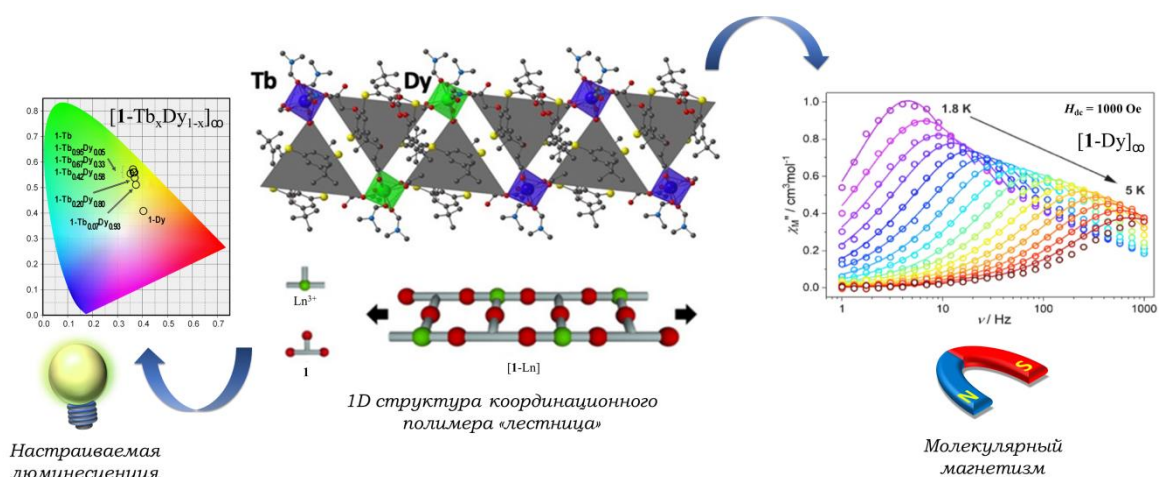
эффективностью природных фосфатаз. Руководитель работы — профессор РАН М.А. Калинина; исп. – профессор А.А. Ширяев, к.х.н. Ю.Ю. Енакиев, к.х.н. А.И. Звягина, М.Р. Соколов (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН) совместно с Институтом неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (к.х.н А.Д. Япринцев).



Adv. Funct. Mater., 30 (2020) 2000681.

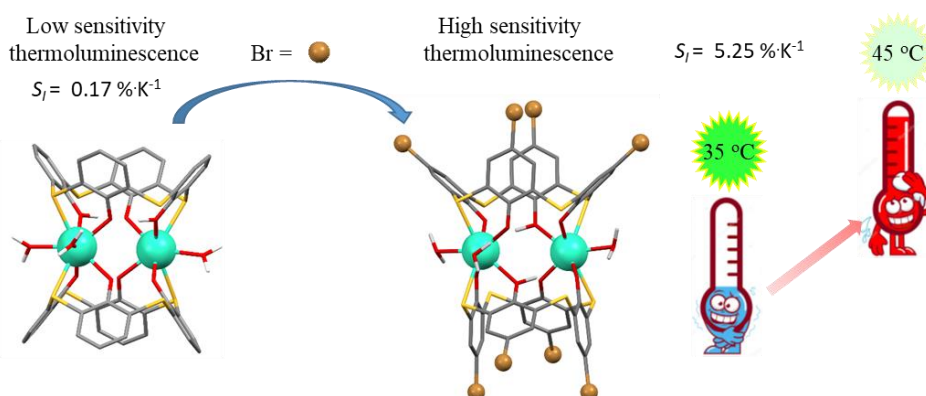
14. Впервые получен кристаллический материал, представляющий собой 1D координационный полимер тиакаликс[4]арен тетракарбоновой кислоты и катионов Dy и Tb с настраиваемыми в кристаллической фазе люминесцентными свойствами. Настройка люминесцентных свойств в диапазоне 475-670 нм происходит за счёт варьирования природы и соотношения катионов лантанидов в структуре координационного полимера. Координационный полимер с диспрозием, кроме люминесцентных свойств, обладает свойствами мономолекулярного магнита при температуре ниже 5°К. Полученные металл-органические структуры являются перспективными для дизайна сенсоров и материалов для квантовой спинтроники. Руководитель работы – чл.-корр. РАН И.С. Антипин; отв. исп. – д.х.н. С.Е. Соловьева; исп. - к.х.н. А.С. Овсянников (Институт органической и

физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



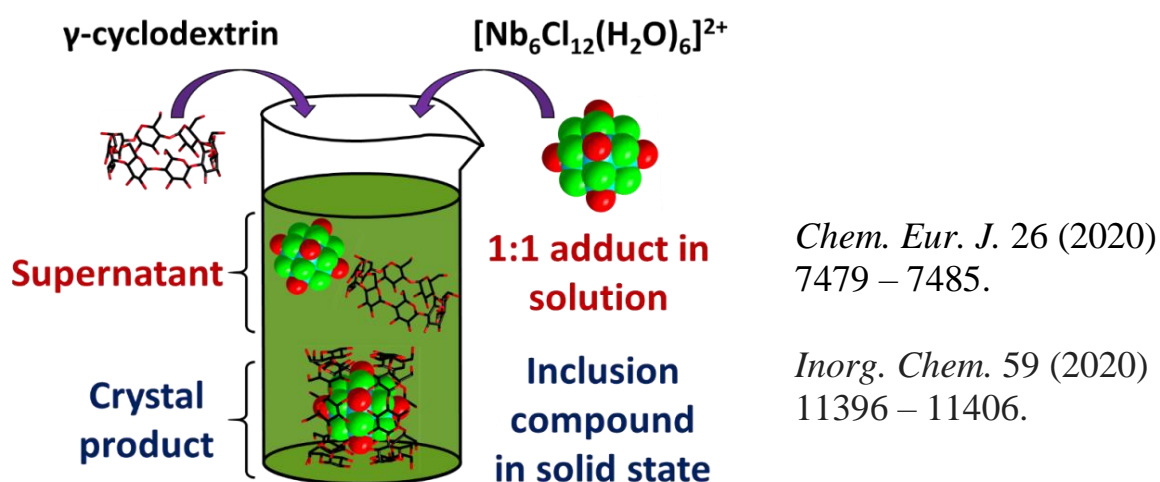
RSC Adv., 10 (2020) 11755; *Inorg. Chem. Commun.*, 106 (2019) 197–201.

15. На основе комплексов Tb^{3+} с бромпроизводными тиакаликс[4]арена получены наночастицы, люминесценция которых претерпевает температурно-индуцированное обратимое тушение в диапазоне 35–45° С с рекордной чувствительностью ($SI=5.25\%K^{-1}$). За счет низкой цитотоксичности и высокой клеточной интернализации наночастицы функционируют в качестве внутриклеточных термосенсоров, позволяющих проводить мониторинг изменения температуры клеточных образцов с помощью флуоресцентного микроскопа. Руководитель работы - д.х.н. А.Р. Мустафина; отв. исп. - к.х.н. С.Н. Подъячев; исп. - к.х.н. Р.Р. Заиров, к.х.н. С.Н. Судакова, А.П. Довженко, к.б.н. А.Д. Волошина, А.С. Сапунова, к.х.н. И.Р. Низамеев, к.б.н. К.А. Петров, к.х.н. В.В. Сякаев, к.х.н. В.М. Бабаев, Г.Ш. Гимазетдинова (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



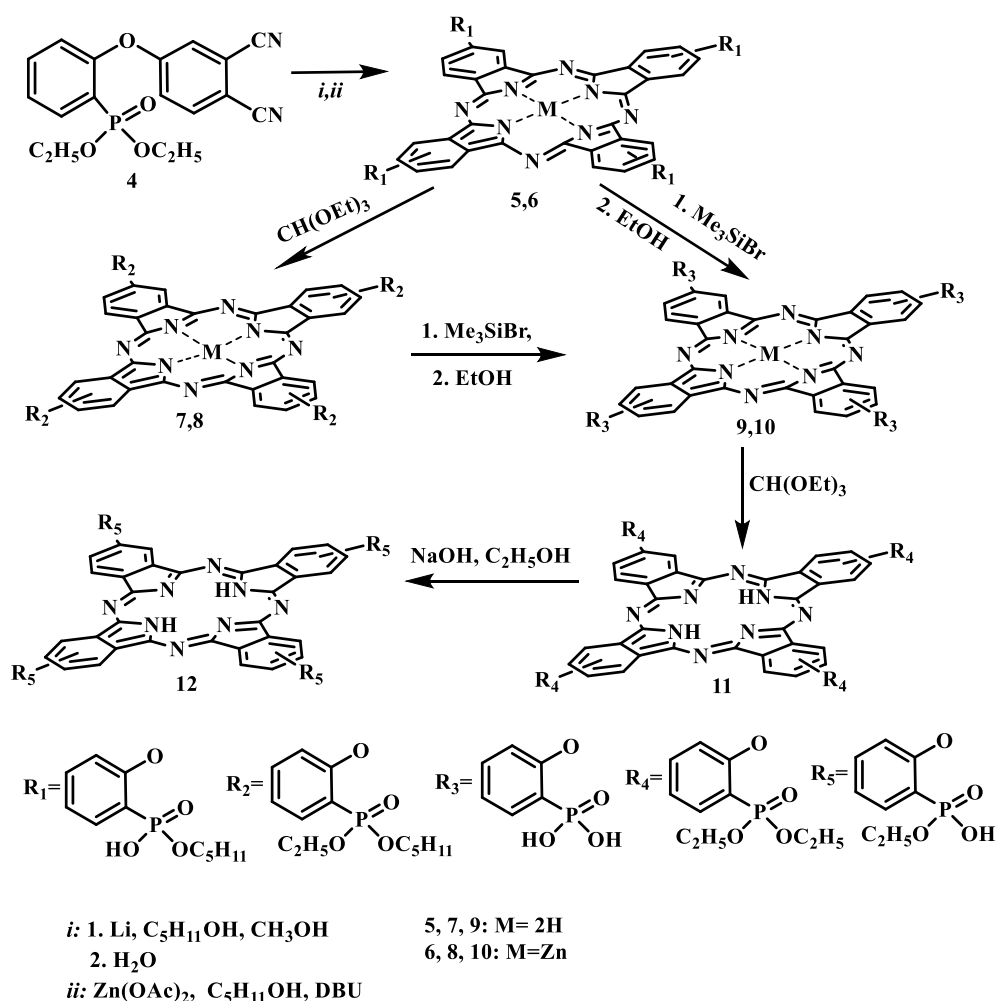
Dalton Trans., 48 (2019) 3930–394, *Mater. Sci. Eng. C.*, 95 (2019) 166-173.

16. Специфическое молекулярное распознавание γ -циклодекстрина (γ -CD) в отношении катионного кластерного комплекса ниобия $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в водных растворах приводит к супрамолекулярному комплексу $\{[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]@\gamma\text{-CD}\}^{2+}$ со стехиометрией 1:1. Это показано методами ЯМР, изотермического калориметрического титрования и масс-спектрометрии. Стехиометрия 1:1 сохраняется в растворе в большом интервале соотношений реагентов, а кристаллизация при медленном упаривании приводит к комплексу $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6@(\gamma\text{-CD})_2]\text{Cl}_2\cdot 20\text{H}_2\text{O}$, в структуре которого кластер связан с двумя молекулами γ -CD, образуя супрамолекулярный комплекс типа гость-хозяин. Молекулярная ассоциация влияет на биологическую активность $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, снижая его цитотоксичность, несмотря на усиление клеточного поглощения. Руководитель работы – д.х.н. М.Н. Соколов; отв. исп. - к.х.н. А.А. Иванов, д.х.н. П.А. Абрамов (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН); совместно с Федеральным научным центром фундаментальной и трансляционной медицины (Т.С. Фролова), НИИ клинической и экспериментальной лимфологии СО РАН (Т.Н. Позмогова).



17. Впервые фталоцианинат цинка с фосфорилсодержащими группами в заместителях макроцикла (см. иллюстрацию ниже) был синтезирован и изучен как потенциальный фотосенсибилизатор (ФС) в различных средах. Супрамолекулярная организация фталоцианинов в растворе, квантовый выход синглетного кислорода в ДМСО и организованной микрогетерогенной

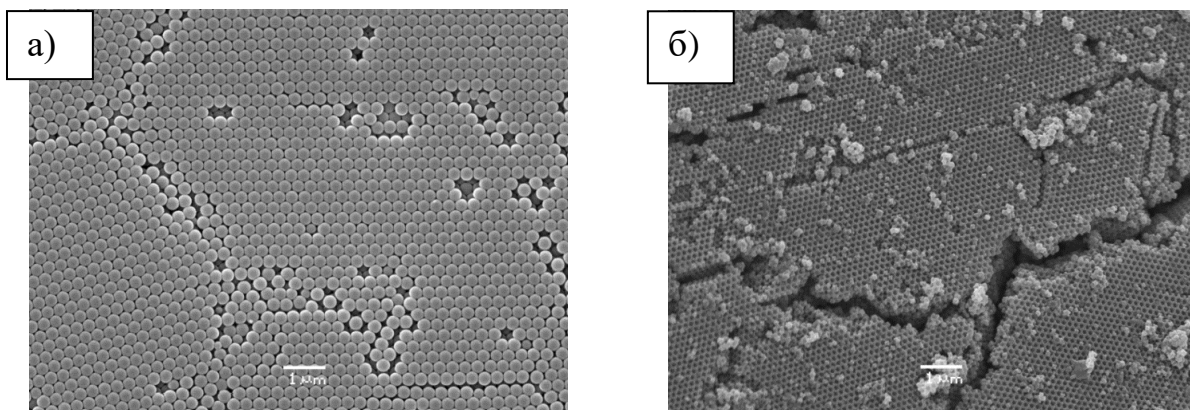
среде на основе катионного цетилтрифенилфосфоний бромида в сочетании с низкой цитотоксичностью, достаточно высокой фототоксичностью (доза IC50) и образованием внутриклеточных активных форм кислорода *in vitro* при облучении позволяют рассматривать фосфорилсодержащие фтало- и металлофталоцианины как заслуживающие внимания для дальнейшего исследования в качестве соединений, полезных для фотодинамической терапии (ФДТ). Работа выполнена при сотрудничестве ИФАВ РАН (В.Е. Баулин, П. А. Тараканов, М.А. Лапшина), ИФХЭ РАН (академик РАН А.Ю. Цивадзе), ИПХФ РАН и других организаций.



J. Photochem. Photobiol. B. 202 (2020) 111722; *Macroheterocycles* 13 (2020) in press.

Достижения в области прикладных исследований

1. В совместной работе Института катализа СО РАН и ПАО «Газпром нефть» при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ разработан пакет новых гетерогенных катализаторов и предложена технология получения ценных нефтепродуктов, в том числе судового топлива, из гудрона и мазута. Приготовление катализаторов основано на использовании удаляемых порообразующих темплатов – полимерных микросфер, и не требует существенного усложнения технологической схемы производства катализаторов (на рисунке ниже показаны изображения электронной микроскопии образцов (а) полимерного темплата и (б) Al_2O_3 , полученного темплатным методом). В длительных лабораторных испытаниях (до 1400 ч) катализаторы продемонстрировали высокую активность и стабильность. Состав разработанных катализаторов, способ их приготовления, а также технология гидропереработки сверхтяжелых углеводородов, защищены патентами РФ.

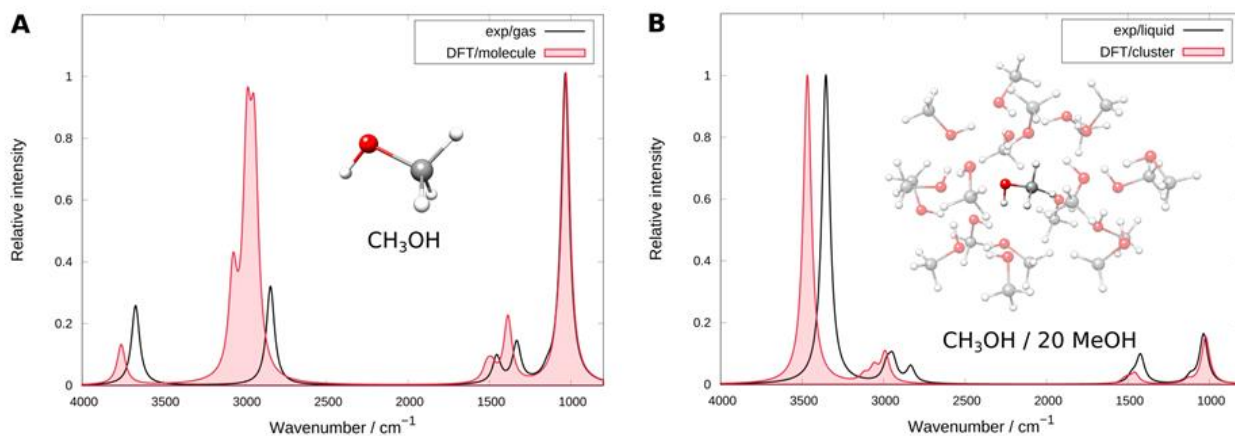


Добавление в схему существующих НПЗ предлагаемого процесса ГПГ позволит решить проблему квалифицированной переработки гудрона, повысить глубину переработки и выпуск востребованных нефтепродуктов, отвечающих современным стандартам качества, таких как: бензин, дизельное топливо, судовое топливо $S < 0,5\%$ и малосернистый нефтяной кокс для электродной промышленности. Представляет интерес интеграция процесса ГПГ с процессами вторичной нефтепереработки: для выпуска электродного кокса и повышенного выхода светлых нефтепродуктов – с УЗК, для

повышенного выхода светлых нефтепродуктов, особенно бензина крекинга и дизельного топлива, – с процессом КК или КК остатков, для повышенного выхода средних дистиллятов – с процессами ГК. Последний вариант позволяет увеличить прибыль переработки 1 т гудрона до 20000 руб., что более чем в два раза превышает прибыль базового процесса на УЗК. Внедрение процесса ГПМ на НПЗ без вторичных процессов, позволит повысить экономическую эффективность от реализации мазута на 84 – 170 % в зависимости от выбранной схемы процесса. На основании Стратегии развития инновационной деятельности АО «Газпромнефть-МНПЗ» и ПАО «Газпром нефть» в области нефтепереработки и нефтехимии до 2025 года технология перешла на этап пилотных испытаний с целью масштабирования. Разработка защищена 8-мью патентами РФ, включая RU 273973 (05.03.2020) и RU 2698191 (05.03.2020). Руководитель работы академик В.Н. Пармон; исп. - Е.В. Пархомчук, А.И. Лысиков, А.В. Полухин, К.В. Федотов, Е.Е. Воробьева, И.А. Шаманаева, Д.О. Шестакова, Н.Н. Санькова, К.А. Бабкина, А.В. Клейменов, С.Е. Кузнецов (ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН).

2. Впервые разработан практичный метод полной интерпретации инфракрасных (ИК) спектров веществ в конденсированной фазе, существенно повышающий информативность ИК спектроскопии. Подход, основанный на генерации равновесных структур, отвечающих минимумам потенциальной энергии системы «молекула-сольватная оболочка», с последующим термодинамическим усреднением их спектров, рассчитанных в рамках теории функционала плотности, позволяет моделировать ИК спектры жидких и твердых веществ и их растворов без использования суперкомпьютеров за время от нескольких часов до нескольких дней. Быстрое квантово-химическое моделирование с точностью, ранее достижимой только для изолированных молекул в вакууме, дает возможность прямого сравнения экспериментальных спектров со спектрами, рассчитанными для предполагаемых вариантов структуры исследуемых

систем, и базирующегося на этом сравнении выявления правильного варианта. Руководитель работ: д.х.н. С.А. Кацюба, отв. исп.: к.ф.-м..н. Т.П. Герасимова; исп.: к.х.н. Е.Е. Зверева (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН), S. Spicher и S. Grimme (Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn, Germany).



J. Phys. Chem. B., 124, (2020) 6664-70; *J. Phys. Chem. A.*, 123 (2019) 3802-08.

3. Механохимическим методом синтезирован супрамолекулярный комплекс празиквантела с сапонинами солодки. Показана высокая эффективность (> 98%) его действия в дозах 3; 2 и 1 мг/кг массы тела при однократном пероральном введении против паразитозов *N. nana* у мышей и *M. expansa* у овец, в то время как официальный препарат празиквантела достигал эффективности не более 40% в тех же дозах. Таким образом, супрамолекулярный комплекс празиквантела проявил себя как перспективное антигельминтное средство с повышенной фармакологической активностью. Руководитель работ – д.х.н. А.В. Душкин; исп. - к.х.н. Е.С. Метелева, к.х.н. Евсеенко В.И. (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН); профессор И.А. Архипов, к.в.н. К. Садов, к.в.н. М. Арисов, к.в.н. А.И. Варламова (Институт фундаментальной и практической паразитологии РАН), д.т.н. С.С. Халиков (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



Iran J. Parasitol.
15 (2020) 364-373.

4. Созданы новые составы фунгицидных протравителей злаковых культур, отличающиеся пониженным (до 2-5,5 раз) содержанием синтетического фунгицида тебуконазола (Германии), имеющего потенциально канцерогенные свойства. Остальные составные части разработанных фунгицидов производятся из природного и растительного сырья Западной Сибири. Фунгицид обладает также ростостимулирующими свойствами и повышает урожайность зерна выше коммерческого фунгицида. Руководитель работ – д.х.н. А.В. Душкин; исп. - к.х.н. Е.С. Метелева, к.х.н. В.И. Евсеенко (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН); к.ф.-м.н. О.Ю. Селютина, д.х.н. Н.Е. Поляков (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН); к.с.-х.н. О.И. Теплякова, к.с.-х.н. О.В. Кулагин, академик РАН Н.Г. Власенко (Сибирский НИИ земледелия и химизации сельского хозяйства СФНЦА РАН).

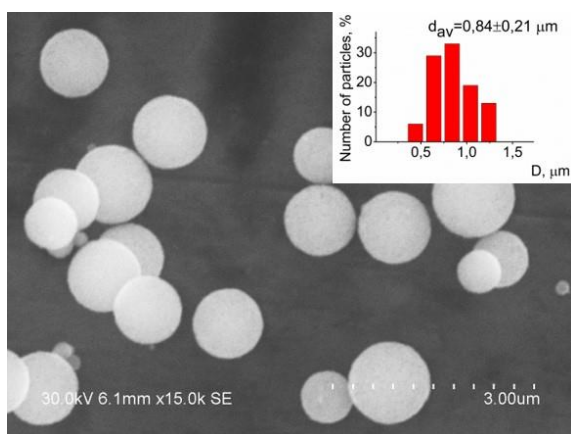


Корни растения до и после обработки новым фунгицидом.

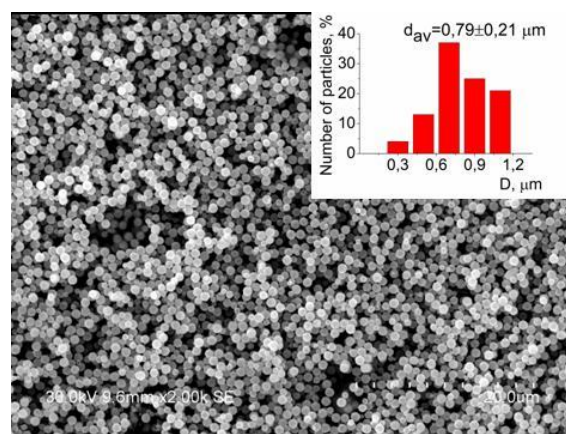
Хим. Инт. Уст. Разв. 28 (2020) 57-65.

5. Показана эффективность использования оксиэтилированной карбоновой кислоты, 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусной (МЭУК), для получения монодисперсных сферических частиц оксида меди Cu_2O (а) и металлических частиц меди Cu^0 (б) микронного размера восстановлением в бензиловом

спирте. Впервые в условиях восстановления химическим методом показана возможность псевдоморфного перехода Cu_2O в Cu с сохранением исходной морфологии частиц и их размера. Полученные наночастицы меди устойчивы к окислению и могут быть использованы как альтернатива частицам серебра в составах электропроводящих паст для 2D и 3D микропечати. Руководитель работ – к.х.н. А.И. Титков; исп. - к.х.н. О.А. Логутенко, асп. А.М. Воробьёв, Т.А. Борисенко (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН).



a

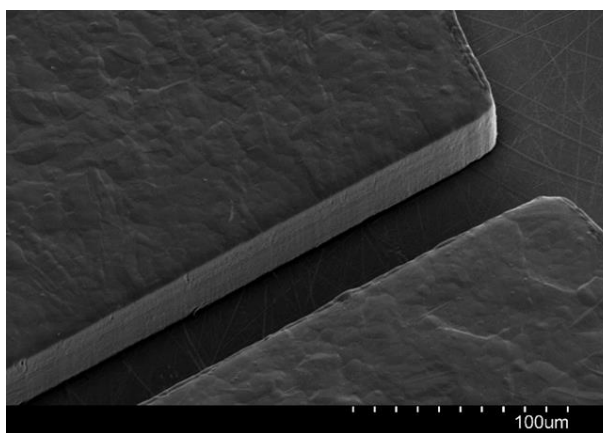


б

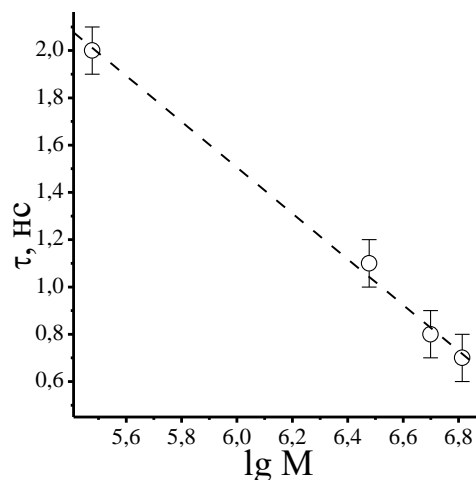
Хим. Инт. Уст. Разв. 28 (2020) 66–72; *ЖОХ* 90 (2020) 1290–1296.

6. Разработан способ получения полиметилметакрилата с использованием инициирования реакции полимеризации облучением пучком ускоренных электронов. Полученный продукт не содержит остаточных количеств мономера, обладает высокой молекулярной массой $M_w \sim 6-12$ млн и относительно узким для синтетических полимеров молекулярно-массовым распределением $D \sim 2,5-3,5$. Полимер обладает лучшими механическими характеристиками по сравнению с ПММА, полученным традиционными способами. Благодаря отсутствию низкомолекулярной компоненты у полученного полимера резко снижается адгезия к металлам, что позволяет получать микрофлюидные системы с гладкими стенками методом формования. Отсутствие остатков химических инициаторов расширяет спектральный диапазон детектирования с использованием флуоресцентных методов. При исследовании методом время-разрешенной люминесценции, инициируемой синхротронным излучением (ЦКП СЦСТИ СО РАН,

Новосибирск), выявлена обратная зависимость времени затухания от молекулярной массы. Уменьшение времени затухания люминесценции позволяет использовать высокомолекулярный ПММА для создания сцинтилляционных материалов для детектирования пучков ионизирующего излучения наносекундной и субнаносекундной длительности. Руководитель – д.х.н. Б.П. Толочко, исп. – вед. инж. А.В. Варанд, к.х.н. М.А. Михайленко (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН), к.т.н. Брызгин А.А. (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера РАН).



Фрагмент биочипа с гладкими стенками.

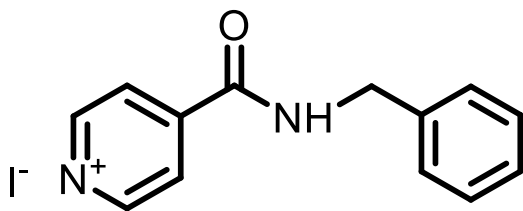


Зависимость времени затухания люминесценции от молекулярной массы.

Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования, 12 (2020) 105-112; AIP Conference Proceedings, 2299 (2020) 050007.

7. Разработана и внедрена технология получения действующего вещества противовирусного препарата нобазит (энисамия йодид) – N-метил-4-бензилкарбамидопиридиния йодида. В 2018-2020 году проведены работы по усовершенствованию технологии. В настоящее время налажен выпуск лекарственной субстанции по требованиям GMP. В период с 2017-2020 гг. произведено 13 тонн субстанции. ИПХЭТ СО РАН является единственным производителем в России субстанции противовирусного препарата нобазит. Выпуск нобазита в форме таблеток осуществляет компании «Авексима». Нобазит включен во временные методические рекомендации "лекарственная терапия острых респираторных вирусных инфекций (орви) в амбулаторной

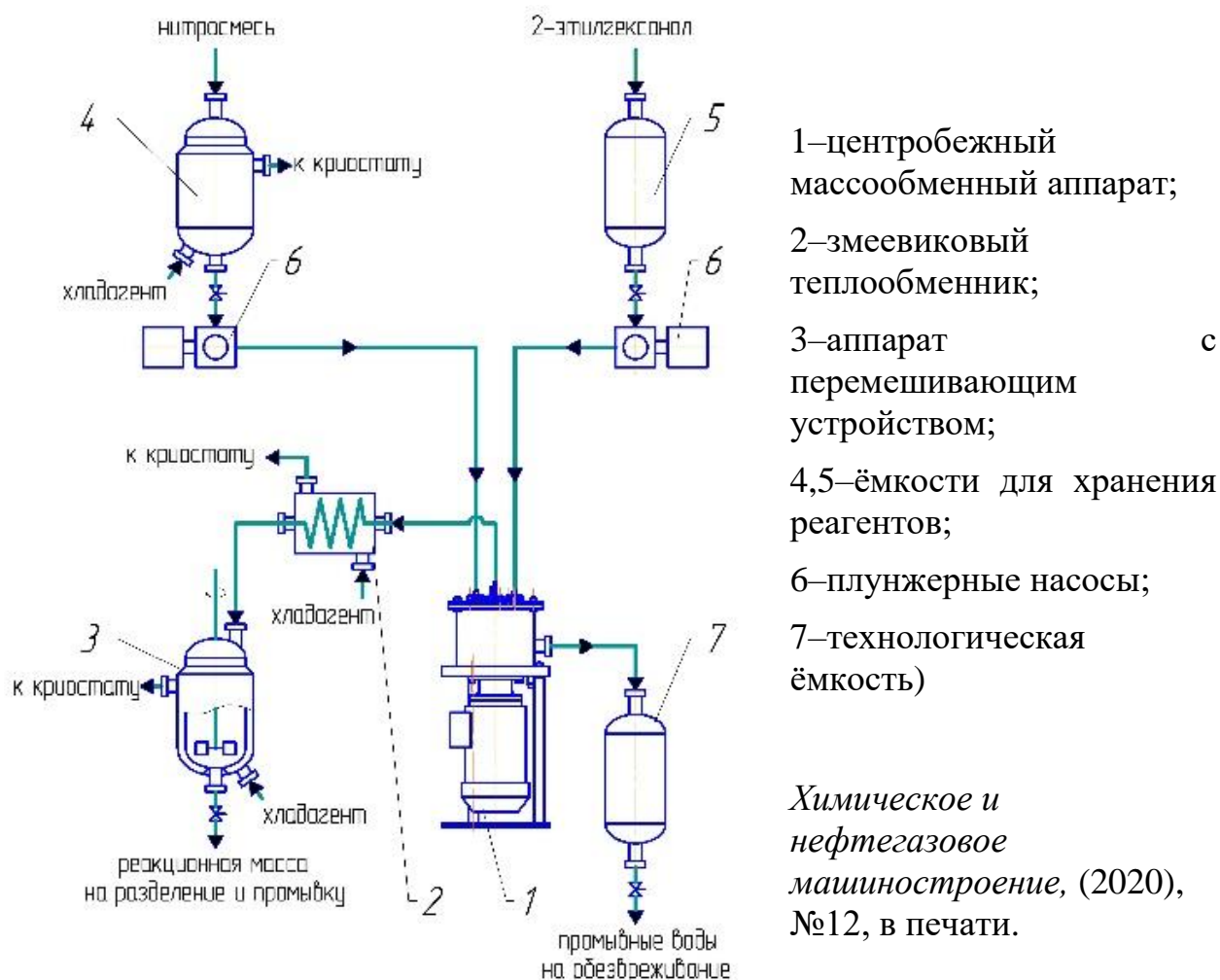
практике в период эпидемии COVID-19". Руководитель работы – чл.-корр. РАН С.В. Сысолятин; исп. – Ю.А. Крюков, М.В. Дегтярёва, Т.А. Ищенко (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН).



Хим. Фарм. Ж., 5 (2020) 55–57.

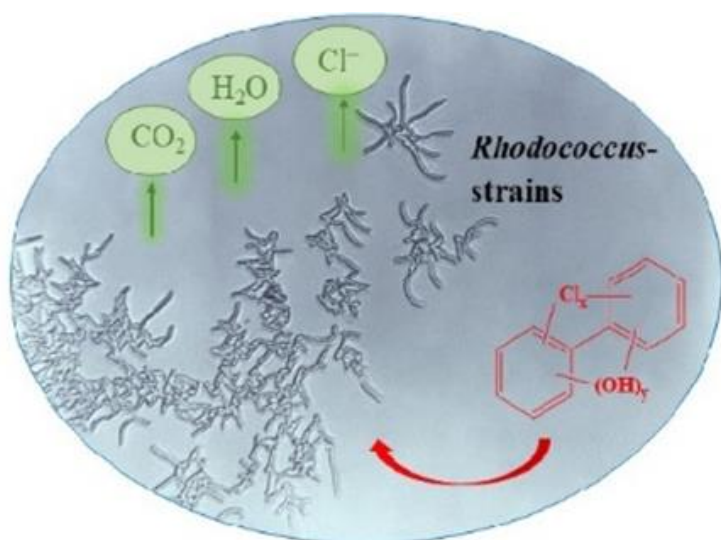
8. Основными направлениями развития нефтеперерабатывающей промышленности РФ до 2020 г. предусматривается значительный рост производства дизельного топлива (ДТ). Нитраты спиртов, в том числе 2–этилгексилнитрат (2–ЭГН), являются эффективными цетаноповышающими присадками к ДТ и, во многом, обеспечивают их соответствие требованиям стандарта «Топливо дизельное. ЕВРО». Существующая отечественная технология получения 2–ЭГН является несовершенной, базируется на использовании крупногабаритного емкостного оборудования, не отвечающего современным требованиям производственной безопасности вследствие потенциальной возможности взрывного разложения реакционной массы на стадии нитрования. По результатам выполненных в 2020 г. исследований установлены оптимальные технологические режимы проведения процесса в непрерывно-действующей лабораторной установке с малогабаритным центробежным массообменным аппаратом, в том числе предельные значения температуры нитрования, обеспечивающие его безопасность, получение целевого продукта с выходом до 91,8% и чистотой 99%. Технологические режимы отработаны в условиях лабораторной установки. Сведений об аналогичных отечественных и зарубежных разработках не установлено. Предлагаемый технологический процесс получения 2–ЭГН может найти применение на предприятиях нефтехимического комплекса РФ. На рисунке ниже показана аппаратурно-технологическая схема процесса получения 2–этилгексилнитрата в установке с центробежным массообменным аппаратом. Исп. – А.Г. Карпов, М.С.

Василишин, А.А. Кухленко, О.С. Иванов, Д.Б. Иванова, С.Е. Орлов, С.В. Лайлов, В.Н. Беляев, А.П. Григоренко (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН совместно с АО ФНПЦ «Алтай»).



9. Развѣт междисциплинарный подход для уничтожения полихлорбифенилов (ПХБ), относящихся к стойким органическим загрязнителям. Его основными стадиями являются (1) химическая модификация российских смесей ПХБ методом гидроксирования и (2) бактериальная деструкция новых производных ПХБ-ОН под действием штаммов *Rhodococcus* (КТ112-7, СН628, Р25). Установлено, что основными метаболитами биодеструкции ПХБ и ПХБ-ОН являются полихлор- и гидроксиполихлорбензойные кислоты, которые впоследствии деградируют до продуктов основного обмена клетки – воды, углекислого газа и соединений хлора. Разработка данного подхода важна для ремедиации почв, воды и донных отложений, загрязненных ПХБ. Руководители работы -

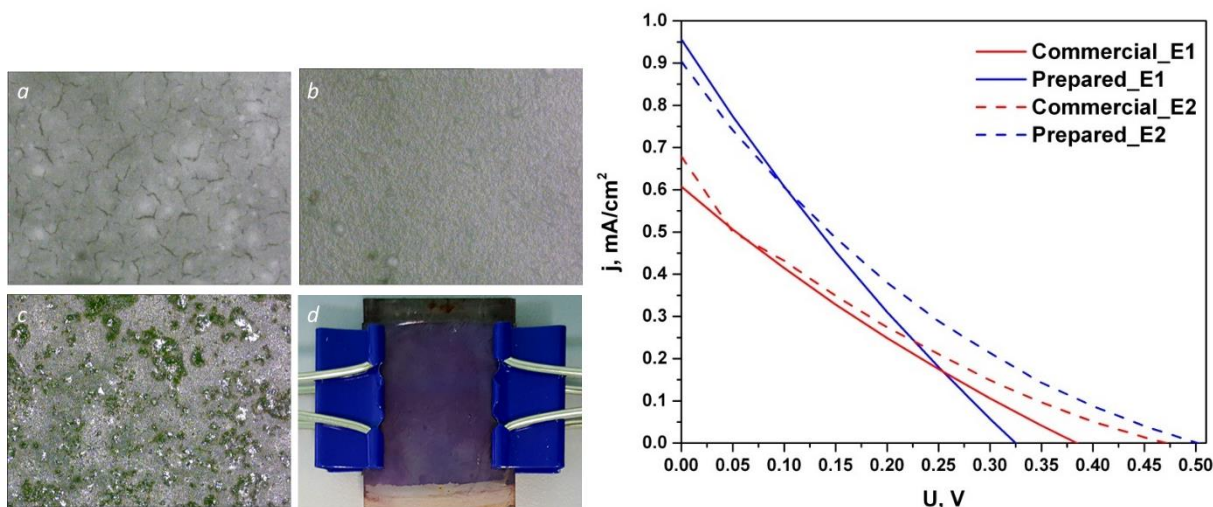
академик РАН О.Н. Чупахин и чл.-корр. РАН В.И. Салоутин; исп. - д.х.н. Т.И. Горбунова, к.х.н. М.Г. Первова (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН) в отрудничестве с ФГБУН ПФИЦ УрО РАН (чл.-корр. В.А. Демаков, к.б.н. Д.О. Егорова, Т.Д. Кирьянова).



J. Hazard. Mater., 400
(2020). #123328.

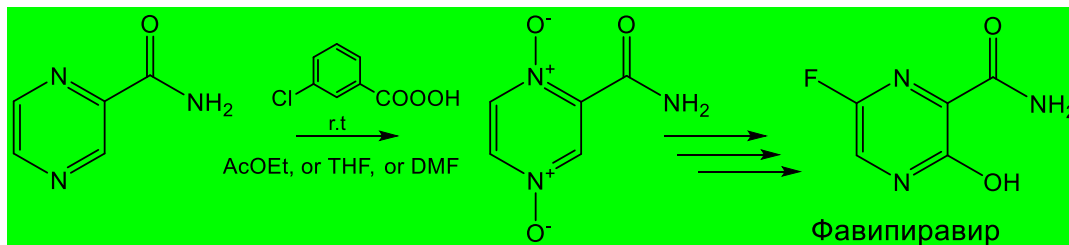
10. Приготовлена лабораторная паста на основе TiO₂ и органических связующих, которую используют для изготовления фотоанодов сенсibilизированных красителем солнечных элементов. Выполнено сравнение полученной пасты с коммерческой пастой Degussa с использованием методов термогравиметрии и дифракции рентгеновских лучей. Собраны фотоаноды на основе обеих паст, которые были сенсibilизированы комплексом N719 [дитетрабутиламмоний *цис*-бис(изотиоцианато)-бис(2,2-бипиридил-4,4-дикарбоксилат) рутения (II)]. Показано, что вольт-амперные характеристики собранных солнечных элементов демонстрируют близкие значения (ток короткого замыкания, напряжение холостого хода, фактор заполнения, КПД) на основе лабораторной и коммерческой пасты. На фотографиях ниже показаны изображения поверхностей: фотоанодов на основе (а) лабораторной и (б) коммерческой пасты, (с) катода, покрытого слоем Pt, (д) ячейки, собранной из полученных электродов. График ниже показывает вольт-амперные характеристики собранных солнечных элементов с различными электролитами: E1 - ацетонитрил, E2 - 3-метоксипропионитрил.

Руководитель работы - к.х.н. Г.Л. Русинов; исп. - к.х.н. Р.А. Иргашев, м.н.с. А.В. Мехаев, асп. А.С. Степарук (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



Chimica Techno Acta, 4 (2020) 140-149

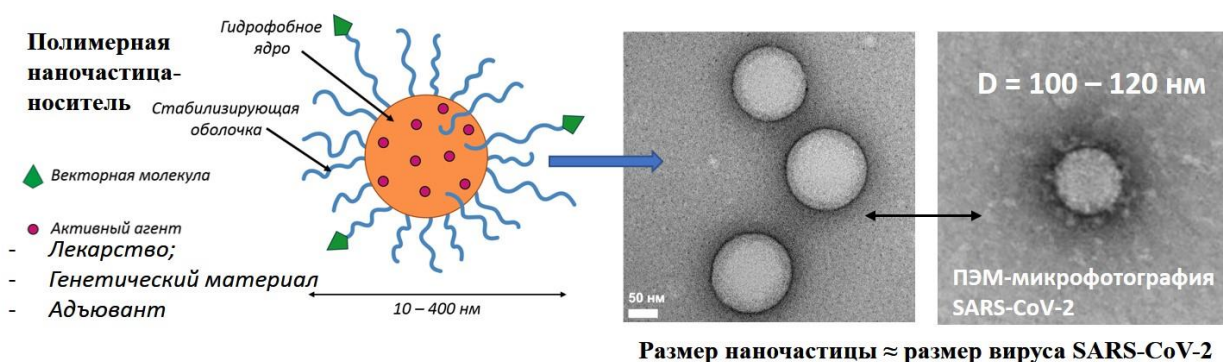
11. Проведен анализ литературных данных по методам синтеза современного перспективного противовирусного препарата фавипиравира, применяемого для лечения больных, зараженных коронавирусом. Разработан патентно-способный метод синтеза ди-N-оксида пиразинамида, который может быть использован в качестве ключевого интермедиата в синтезе фавипиравира. Руководитель работы – академик РАН В.Н. Чарушин; отв. исп. - к.х.н. Г.Л. Русинов; исп. - к.х.н. И.Г. Овчинникова, к.х.н. Ю.А. Титова, к.х.н. О.В. Федорова (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



XTC, 6
(2020)
659-662.

12. Разработка новых эффективных лекарственных средств и вакцин адресного действия требует создания методов получения и модификации наноразмерных частиц-носителей. За счет точно контролируемого размера и векторных лигандов на поверхности полимерные наночастицы могут доставлять активный компонент в нужные клетки. В результате проведенных

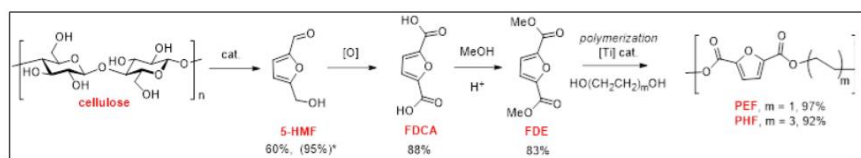
исследований были разработаны методы контролируемого синтеза функциональных биоразлагаемых полимеров на основе лактида с различной молекулярной структурой и архитектурой. Изучено влияние условий на кинетику полимеризации лактида, исследовано влияние молекулярного строения линейных и звездообразных блочных сополимеров полилактид-полиэтиленоксид на их физико-химические свойства, а также структуру и коллоидно-химические характеристики мицелл и наночастиц на их основе. Продемонстрирована высокая загрузка противораковых агентов (доцетаксела, оксалиплатина, а также более высокая эффективность полученных наносомальных форм по сравнению с классическими в экспериментах *in vitro*). Полученные результаты позволяют предположить, что разработанные биоразлагаемые полимерные наночастицы перспективны для создания нановакцин и наносомальных лекарственных форм. Руководитель работы – чл.-корр. РАН С.Н. Чвалун; исп. – к.ф.-м.н. Н.Г. Седуш, к.х.н. В.И. Гомзяк, к.х.н. Е.В. Разуваева, к.х.н. А.И. Кулебякина, Ю.А. Кадина (Институт синтетических полимерных материалов РАН) совместно с НИЦ «Курчатовский институт».



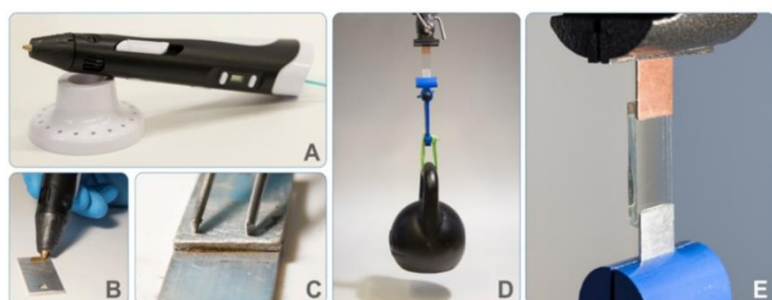
ChemistryOpen, 9 (2020) 1027–1032.

13. Предложена новая концепция дизайна биоматериалов с высокой добавочной стоимостью для создания полимерных клеев многократного использования. Преобразование сложной нерегулярной структуры природного биополимера в чётко определённую иерархически организованную молекулярную цепь привело к открытию уникальных адгезионных свойств, усиленных эффектом множественного связывания.

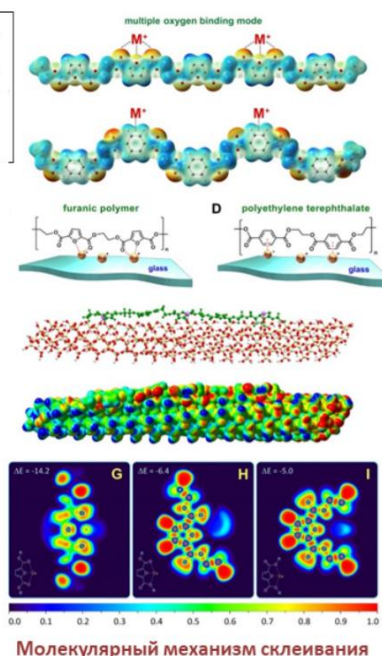
Показано, что фурановые полиэфиры, полученные из природного возобновляемого сырья, служат основой термопластичных клеев многоразового использования. Испытания полученных клеевых материалов показали их универсальность и высокие адгезионные свойства. Была предложена технология создания универсального многоразового термоклея для широкого ряда материалов (медь, латунь, бронза, цинк, алюминий, титан, стекло др.). Руководитель работы – акад. В.П. Анаников; исп. - к.х.н. Ф.А. Кучеров, к.х.н. Е.Г. Гордеев, к.х.н. А.С. Кашин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Синтез материалов для термопластичных клеев многоразового использования



Универсальность, высокие адгезионные свойства, многоразовое применение, аддитивные технологии, широкий ряд материалов (медь, латунь, бронза, цинк, алюминий, титан, стекло, и др.).

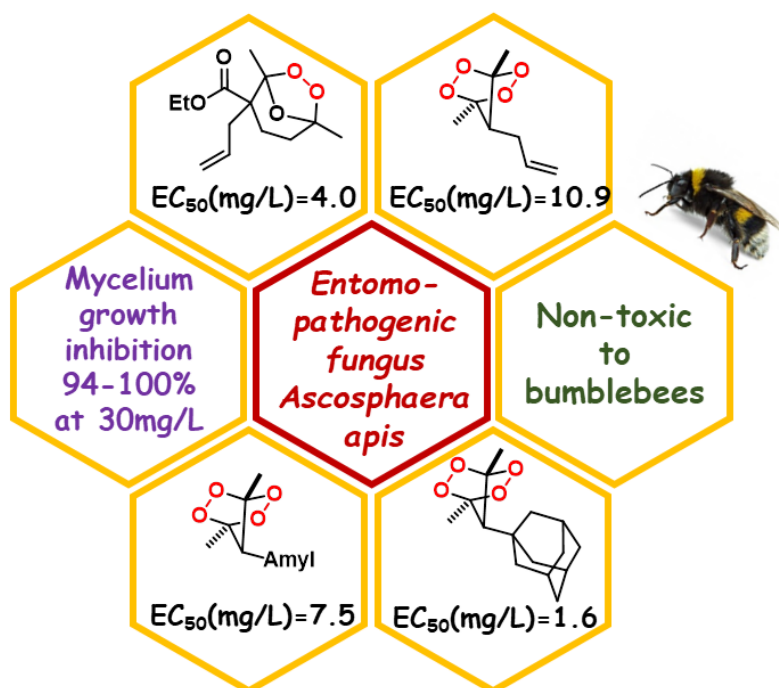


Молекулярный механизм склеивания

ACS Appl. Mater. Interfaces, 12 (2020) 45394–45403.

14. Синтезированы циклические органические пероксиды с высокой противогрибковой активностью против энтомопатогенного гриба *Ascosphaera apis*, наносящего огромный урон насекомым-опылителям. Некоторые соединения оказались более эффективными, чем коммерческий фунгицид Триадимефон. Разработанные пероксиды не снижали способность шмелей к полету и не приводили их к гибели как при контакте с раствором пероксида, так и при его поедании. Полученные пероксиды могут успешно применяться для лечения аскофероза у насекомых-опылителей, не влияя на их способность к опылению. Высокая эффективность и быстрая деструкция

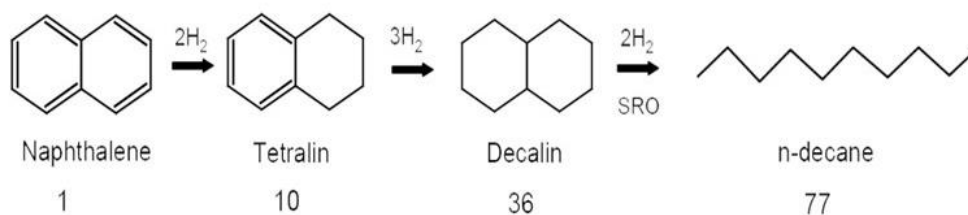
пероксидов в окружающей среде по сравнению с существующими антигрибковыми средствами свидетельствуют о большом потенциале полученных соединений с точки зрения ветеринарии и экологии. Работа поддержана грантом РФФИ № 19-73-20190). Руководитель работы – член-корр. РАН А.О. Терентьев, отв. исп. – к.х.н. И.А. Яременко (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Molecules, 25(2020),
1954

15. Разработаны принципиально новые каталитические системы для процесса раскрытия циклов нафтеновых соединений, который является одним из наиболее эффективных направлений улучшения качества дизельного топлива и переработки тяжелых нефтепродуктов (полициклических углеводородов). Селективные катализаторы раскрытия циклов нафтеновых соединений (на примере декалина) на основе нанесенных моно- и биметаллических наночастиц Ir, Rh, Ru, Ni позволяют достичь практически 100% конверсии декалина уже при 250-300 °С, основные продукты реакции – моноциклические и алифатические углеводороды C9-C10. Разработанные катализаторы планируются к использованию инжиниринговой компанией ООО «Петробрайт» (Москва) на контейнерных мобильных установках в странах Ближнего Востока и Северной Африки. Руководитель работы – профессор Л.М. Кустов; отв. исп. – к.х.н.

Е.Д. Финашина, к.х.н. В.И. Аваев, к.х.н. А.Л. Кустов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Цетановое число

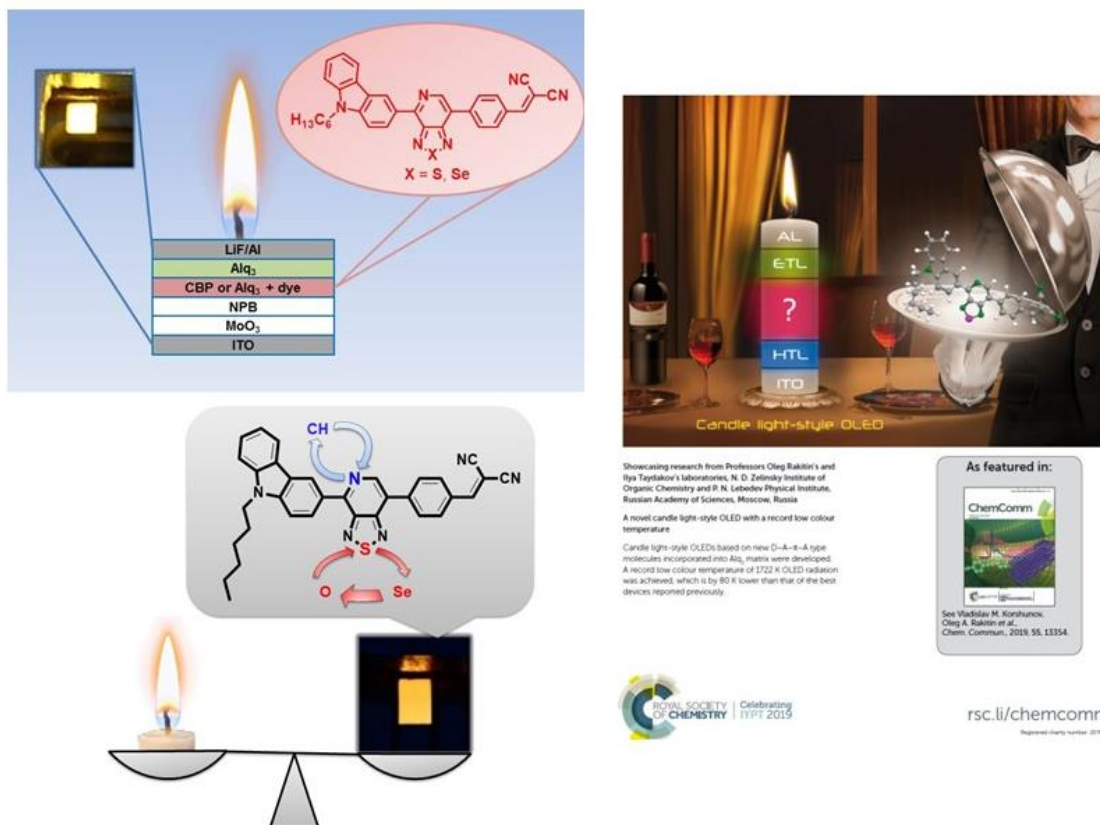
Металл	T _{50%} (°C)	Распределение продуктов в жидкой фракции при T _{50%} (%)				Селективность по C ₁₀ продуктам раскрытия циклов в жидкой фракции, (%)
		Линейные и циклические C ₁₀	Линейные и циклические C ₅ -C ₉	Бициклические продукты изомеризации	Ароматические углеводороды	
Ir	310	47.6	1.6	0.5	0.3	95
Rh	360	27.7	1.3	20.8	0.2	55
Ru	320	28.5	21.1	0.4	-	57

Me/Сапонит, конверсия декалина 50% (P = 80 атм, WHSV = 1.5 ч⁻¹).

ЖФХ, 94 (2020) 238–244.

16. На основе гибрида органических и металлоорганических излучающих материалов созданы физиологически безопасные органические светоизлучающие диоды со световыми характеристиками свечей (candle light-style organic light emitting diode, CLS OLED) с высокой яркостью до 6256 кд/м² и низкой цветовой температурой 1800-1900 К. Данный тип освещения является безопасным для человека, поскольку не содержит синей и ультрафиолетовой частей спектра, вредных для глаз человека и имеет низкую цветовую температуру. Его можно использовать для искусственного освещения в течение длительного периода времени, при этом он гораздо более энергоэффективен, чем лампы накаливания, а его яркостные характеристики соответствуют требованиям, предъявляемым к современным источникам света. Очень важной особенностью разработанного устройства является отсутствие в его составе редких и благородных металлов, таких как иридий и платина (основы современных промышленных люминофоров для OLED устройств), и относительная простота конструкции в целом. Поэтому

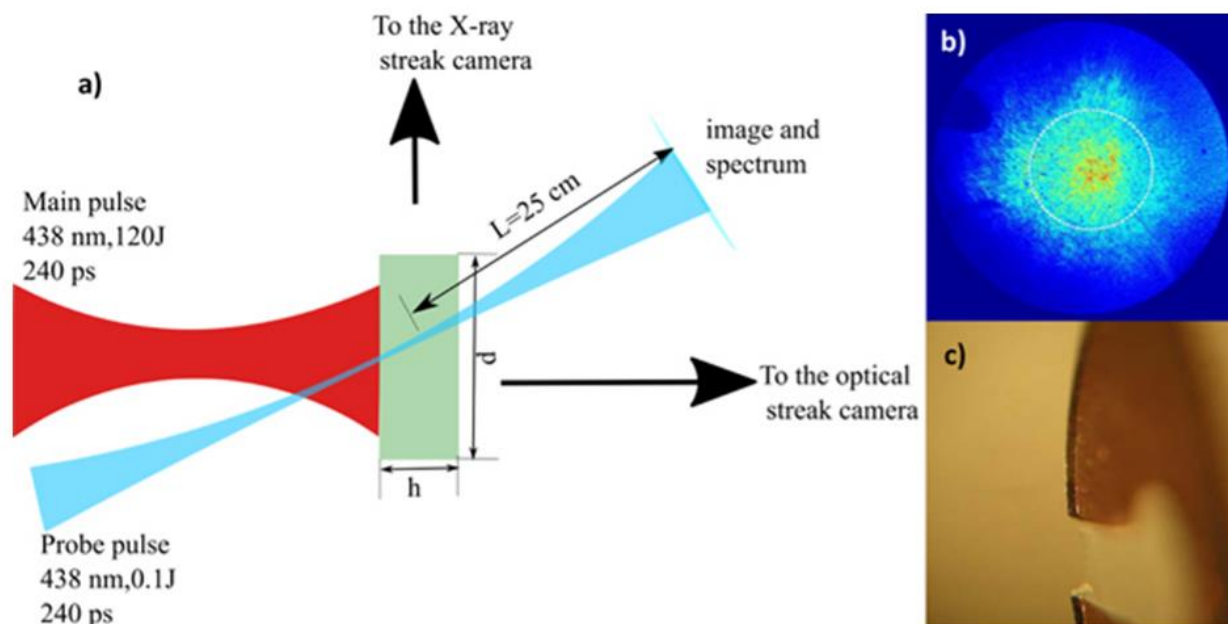
данную работу можно считать инновационной и открывающей хорошие перспективы для внедрения в практику. Руководитель работы – д.х.н., профессор О.А. Ракитин, отв. исп. – к.х.н. Е.А. Князева, к.х.н. Т.Н. Чмовж (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН совместно с Южно-Уральским ГУ (Челябинск), Физическим Институтом РАН им. П.Н. Лебедева и РХТУ им. Д.И. Менделеева).



Патент RU2729424 (06.08.2020); *Chem. Comm.*, 55 (2019) 13354-13357; *Dyes Pig.*, 185 (2021) 108917.

17. Разработан метод получения микроячеистых малоплотных аэрогелей на основе триацетата целлюлозы с заданными плотностью и пористостью для изучения гомогенности плазмы, генерируемой в высокоэнергетических лазерных экспериментах на установке PALS Laser System в Институте физики плазмы Чешской академии наук. Мощность иодного импульсного лазера – 700 Дж/300 пс при 1.314 мкм. Руководитель работы – д.х.н. А.М. Сахаров, отв. исп. – к.х.н. В.Г. Пименов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН совместно с Чешским техническим университетом

(г. Прага), Университетом г. Бордо (Франция), Институтом физики Чешской АН, Институтом физики плазмы Чешской АН, ФИАН).



Plasma Physics and Controlled Fusion, 62 (2020) 035013.

18. На основе промышленно доступного полисахарида разработана серия оригинальных, высокоэффективных и экологически безопасных, «зеленых», ингибиторов газогидратообразования с общей маркой «Гликан» (ТУ 20.14.71-001-19001114) для предотвращения образования газогидратных отложений в газовых, газоконденсатных и газонефтяных скважинах, а также в трубопроводных системах. Проведены опытно-промысловые испытания (ОПИ) на месторождениях Нефтеюганского, Майского, Правдинского и Приобского регионов ООО «РН-Юганскнефтегаз» - подразделения ПАО «НК «РОСНЕФТЬ», при которых все критерии эффективности программы ОПИ достигнуты в полном объеме. В результате ингибитор газогидратообразования серии «Гликан» рекомендован к промышленному применению по технологии постоянного дозирования и периодической закачке и внедрён на месторождениях ПАО «НК «РОСНЕФТЬ» и ПАО «ЛУКОЙЛ». Исследования выполнены в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (руководитель работы – чл.-корр. Н.Э. Нифантьев), Уфимском институте химии (чл.-корр. АН РБ В.А. Докичев), Уфимском государственном техническом нефтяном университете (академик АН РБ Р.Н.

Бахтизин), технологическом институте РН-БашНИПИнефть (подразделение ПАО «НК «РОСНЕФТЬ»»; д.х.н. А.И. Волошин).

Создана серия «зелёных» ингибиторов газогидратообразования «Гликан» на основе промышленно доступного древесного полисахарида



Газогидратная пробка в трубопроводе

Эффективность ингибиторов серии «Гликан» показана в ходе опытно-промысловых испытаний ООО «РН-Юганскнефтегаз» на добывающих скважинах месторождений Нефтеюганского, Майского, Правдинского и Приобского регионов.

Ингибиторы серии «Гликан» включены в номенклатуру реагентов и внедрены в ПАО «НК «РОСНЕФТЬ» и ПАО «ЛУКОЙЛ».

Сопоставление ингибиторов образования газогидратов

Ингибитор	Конц. ингибитора, %	Темп. гидратообразования, °С	Перепад давления, ΔР, ат	Время гидратообразования Δt, мин	Перепад давления при гидратообразовании
Холостой опыт	0	25	0 ($P_0 = 151$)	0	0
Сонгид 1801 А*	0.5	25	21	30	4
«ГЛИКАН»	0,005	16	32	165	11

*Используемый сегодня ингибитор образования газогидратов на основе метанола.

ДЛЯ ЗАМЕТОК