

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ

Отчётные материалы
Научного совета РАН по органической химии
за 2018 год

Москва 2019

| <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 14.03.2019 г.) | 8 |
| 3. Научные достижения по тематике Совета | 10 |
| - Достижения в области органической химии | 10 |
| - Достижения в области химии элементоорганических соединений | 35 |
| - Достижения в области химии супрамолекулярных систем | 51 |
| - Достижения в области прикладных исследований | 64 |

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 14.03.2019,
протокол №19

Состав
Научного совета РАН по органической химии

Бюро Совета

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

Секция органической химии

1. Академик Егоров М.П. – руководитель Секции
2. Чл.-корр. РАН Анаников В.П.
3. Профессор Багрянская Е.Г.
4. Чл.-корр. РАН Бачурин С.О.
5. Академик Белецкая И.П.
6. Профессор Бредихин А.А.
7. Академик Бухтияров В.И.
8. Чл.-корр. РАН Кучин А.В.
9. Профессор Навроцкий М.Б.
10. Профессор РАН Ненайденко В.Г.
11. Академик Нефедов О.М.
12. Чл.-корр. РАН Никишин Г.И.
13. Чл.-корр. РАН Нифантьев Н.Э.
14. Академик Новаков И.А.
15. Чл.-корр. РАН Русинов В.Л.
16. Профессор Сысолятин С.В.

17. Академик Тартаковский В.А.
18. Чл.-корр. РАН Терентьев А.О.
19. Академик Чарушин В.Н.
20. Академик Чупахин О.Н.
21. Академик Юнусов М.С.

Секция химии элементоорганических соединений

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

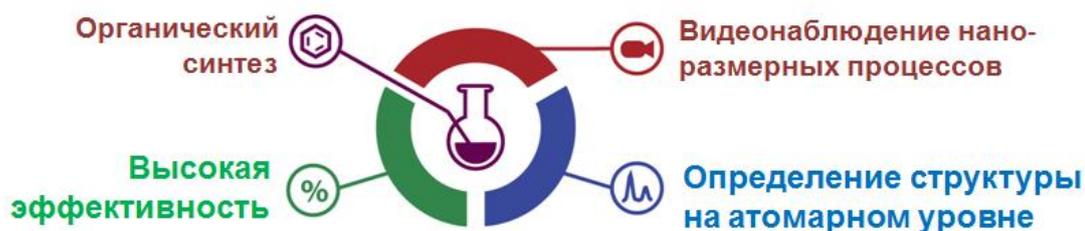
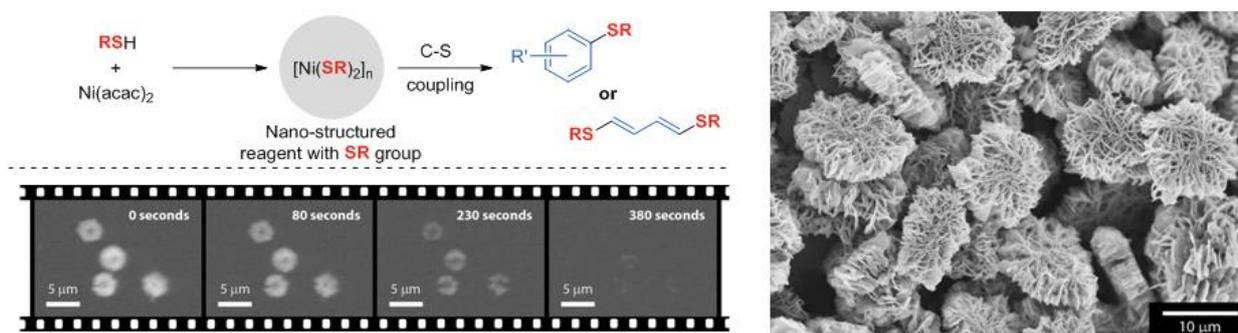
Секция химии супрамолекулярных систем

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

НАУЧНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ ПО ТЕМАТИКЕ СОВЕТА ЗА 2017 год

Достижения в области органической химии

1. Разработан принципиально новый подход каталитического органического синтеза, заключающийся в использовании свойств реагентов на нано- и микро-размерном уровнях для управления их реакционной способностью. Предложена новая методика каталитического C-S кросс-сочетания органических галогенидов и тиолятов никеля с высокой селективностью. Ключевым этапом предлагаемого подхода является ступенчатое разрушение наночастиц тиолята никеля, сопровождающееся переносом реакционноспособных сульфидных групп на активный металлический центр катализатора и далее в органические молекулы. Успешно реализовано наблюдение реакции нано-структурированного реагента непосредственно внутри камеры электронного микроскопа, что позволило записать первый пример видео-фильма реакции наночастиц металла в растворе. Руководитель работы – чл.-корр. РАН В.П. Анаников; исп. - к.х.н. А.С. Кашин, к.х.н. Е.С. Дегтярева, инж.-иссл. Д.Б. Еремин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



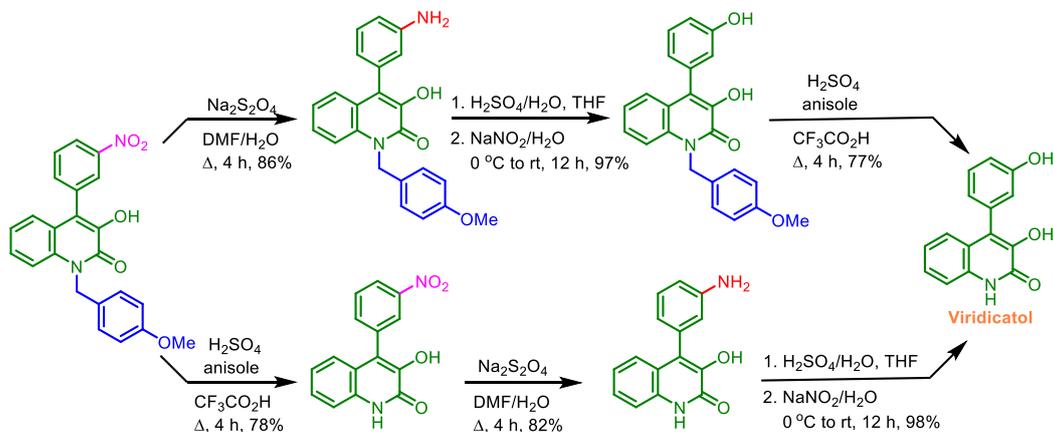
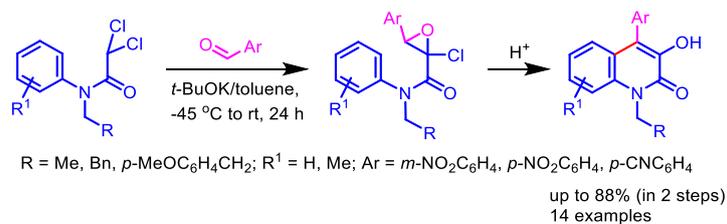
Nature Commun., 9 (2018) 2936

2. Разработан универсальный метод синтеза замещённых *N*-ацилгидразонов на основе Au(I)-катализируемого сочетания ацетиленов и гидразидов. Показано, что сочетание терминальных алифатических алкинов и производных фенилацетилена (содержащих как электронодонорные, так и электроноакцепторные группы) с гидразидами в условиях гомогенного катализа золотом(I) может быть успешно использовано для синтеза замещённых *N*-ацилгидразонов. Целевые продукты получают с высокими выходами, реакция проводится в мягких условиях и имеет высокую толерантность к разнообразным функциональным группам. Руководитель работы – чл.-корр. В.Ю. Кукушкин; исп. – Д.П. Зимин, Д.В. Дарьин, В.А. Рассадин (Санкт-Петербургский государственный университет).



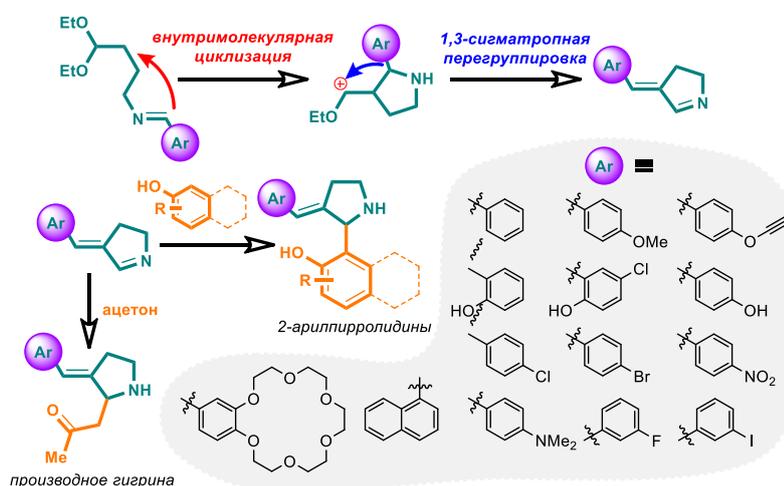
Org. Lett., 20 (2018) 4880–4884

3. Найден новый эффективный способ синтеза биологически важного класса соединений, а именно 3-гидрокси-4-арилхинолин-2-онов, а также показано их последующее превращение в труднодоступный фармакологически ценный природный алкалоид виридикатол (показаны на рисунке ниже). Стратегия синтеза 3-гидрокси-4-арилхинолин-2-онов включает в себя конденсацию (эпоксидирование) Дарзана дихлорацетанилидов с ароматическими альдегидами и однореакторную эпоксид-ареноциклизацию (алкилирование Фриделя-Крафтса) с образованием новой С–С связи без применения металлокатализаторов. Предложенный способ отличается доступностью сырья, простотой исполнения, высокими выходами и широким диапазоном варьируемых заместителей. Руководитель работы – академик О.Г. Синяшин; отв. исп. – профессор В.А. Мамедов (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



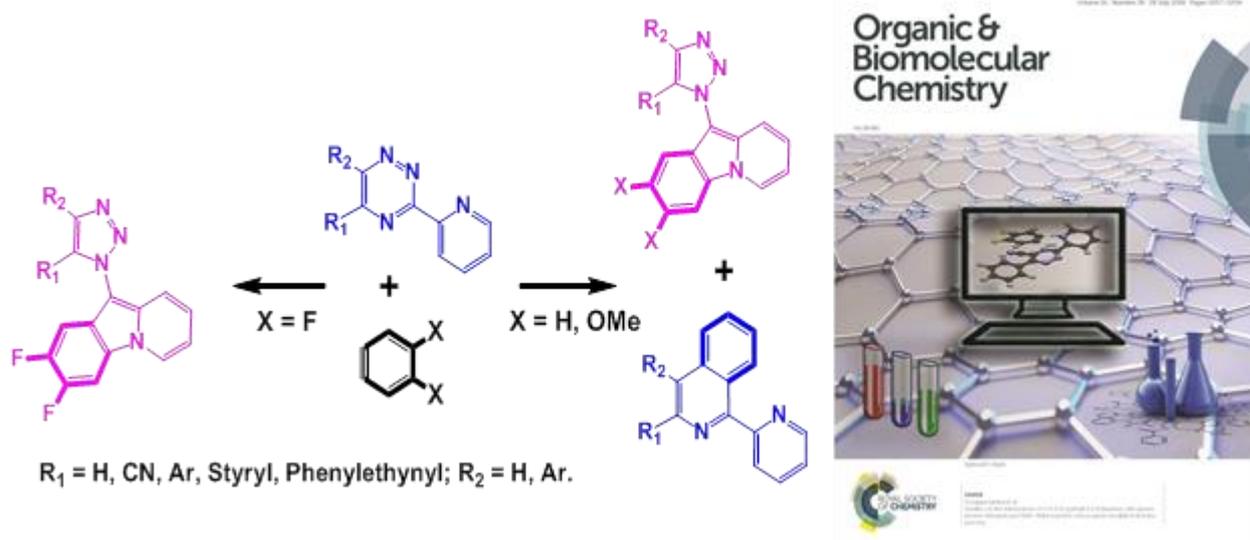
J. Org. Chem., 83 (2018) 13132–13145

4. Открыта новая тандемная реакция в ряду N-(4,4-диэтоксibuтил)арилметаниминов, позволяющая с высокой стереоселективностью получать (E)-3-арилиден-1-пирролины. Процесс включает внутримолекулярную реакцию Манниха и последующую [1,3]-сигматропную перегруппировку с участием арильного фрагмента. 3-арилиден-1-пирролины могут служить базовыми соединениями для синтеза разнообразных производных пирролидина, что подтверждено на примере получения ряда 2-арилпирролидинов и производного алкалоида гигрина. Руководитель работы – академик О.Г. Синяшин; отв. исп. – профессор А.Р. Бурилов (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



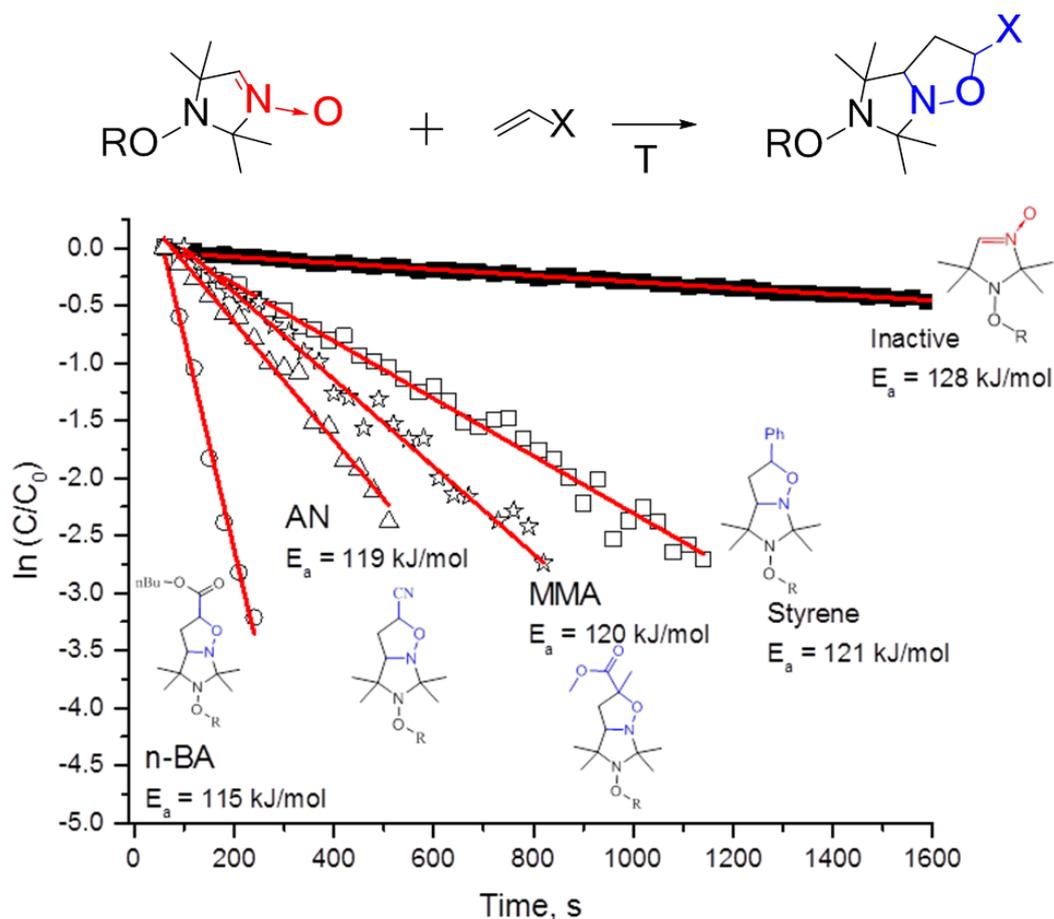
RSC Adv., 7 (2017) 50955–50960; *ЖОХ*, 88 (2018) 1566–1569

5. Исследована применимость высокорекреационных органических интермедиатов, таких как арины и гетарины, а также производные элементарорганических рядов (карборан-арины), для использования при одностадийном однореакторном получении новых флуорофоров и хемосенсоров (гетеро)ароматических рядов ((бенз)периленов, иптиценов и др.), а также потенциальных лекарственных кандидатов (например, изохинолинов, 10-(1H-1,2,3-триазол-1-ил)пиридо[1,2-а]индолов и их аза- и аннелированных аналогов). Тем самым получены новые данные фундаментального характера, касающиеся особенностей взаимодействия (элемент)ариновых интермедиатов с (гетеро)аренами. В частности, на примере 1,2,4-триазинов, продемонстрировано как минимум два возможных варианта протекания реакции: образование производных изохинолина, аналогично реакции Дильса-Альдера в аренах и гетаренах, а также неописанная ранее домино-реакция, проведено изучение границ применимости обнаруженной реакции и влияния на ее протекание заместителей в молекуле (элемент)арина и (гетеро)арена. Изучена применимость некоторых из полученных соединений для нужд медицины и промышленности. Руководитель работы – академик О.Н. Чупахин; отв. исп. – Г.В. Зырянов (Института органического синтеза им. И.Я. Постовского).



Org. Biomol. Chem., 16 (2018) 5119-5135

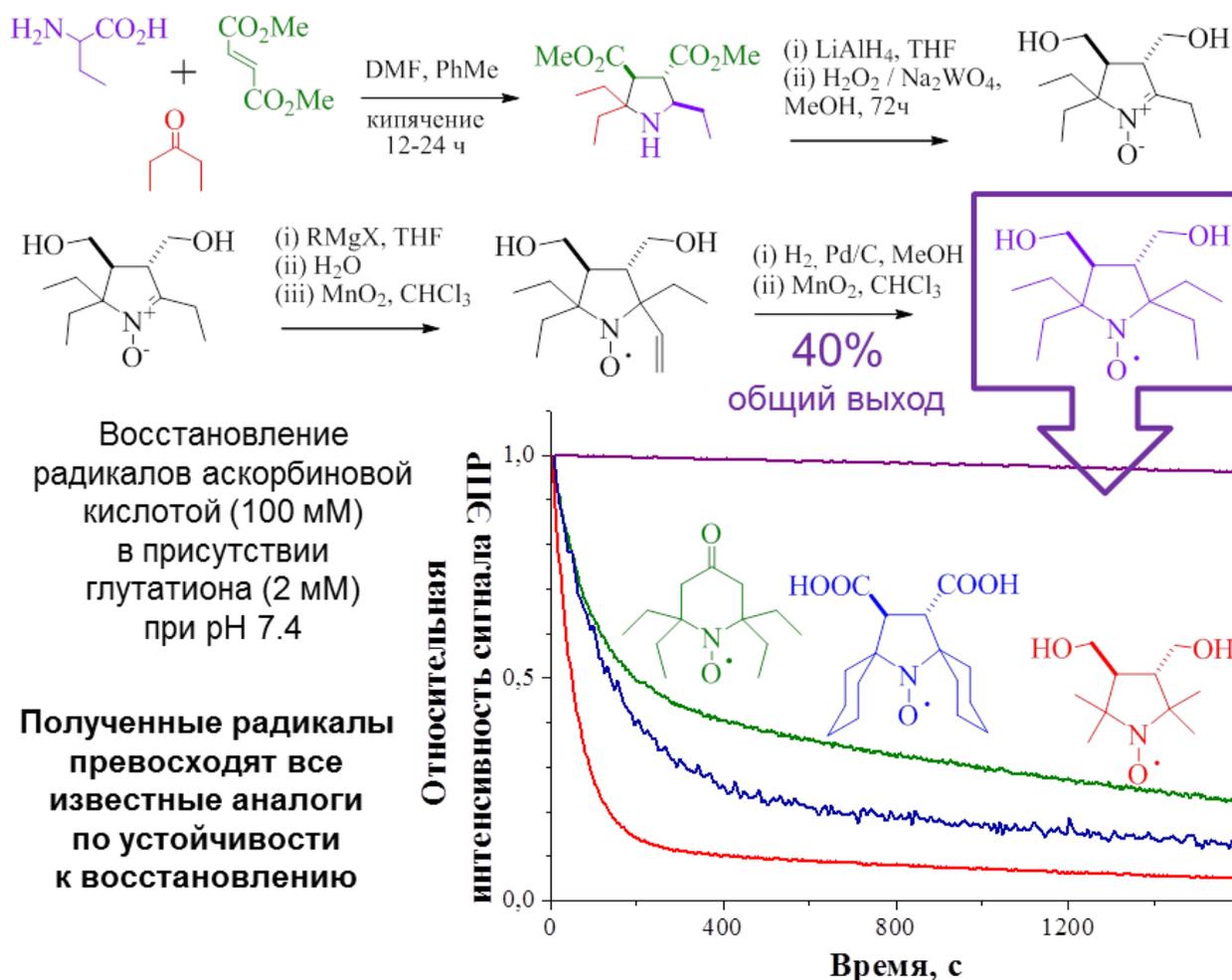
6. Найден новый и эффективный подход к активации разрыва связи NO-R алкоксиаминов посредством 1,3-диполярного циклоприсоединения альдонитронов к олефинам. В зависимости от заместителя X в олефине, прочность связи NO-R в аддукте уменьшается на 7–13 кДж/моль, что обеспечивает большую скорость ее диссоциации. Таким способом удается эффективно инициировать и контролировать полимеризацию стирола. Исходный альдонитрон, напротив, демонстрирует высокую стабильность при хранении (период полупревращения 1350 сут. при 25 °С). Руководители работ – профессор Е.Г. Багрянская и к.х.н. И.А. Кирилук; исп. – М.В. Еделева, Д.А. Пархоменко, Д.А. Морозов (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН) совместно с Новосибирским государственным университетом (А. Юрченкова).



Chem. Commun., 55 (2019) 190-193

7. Разработан новый удобный способ получения 2,2,5,5-тетраэтилзамещенных нитроксильных радикалов пирролидинового ряда.

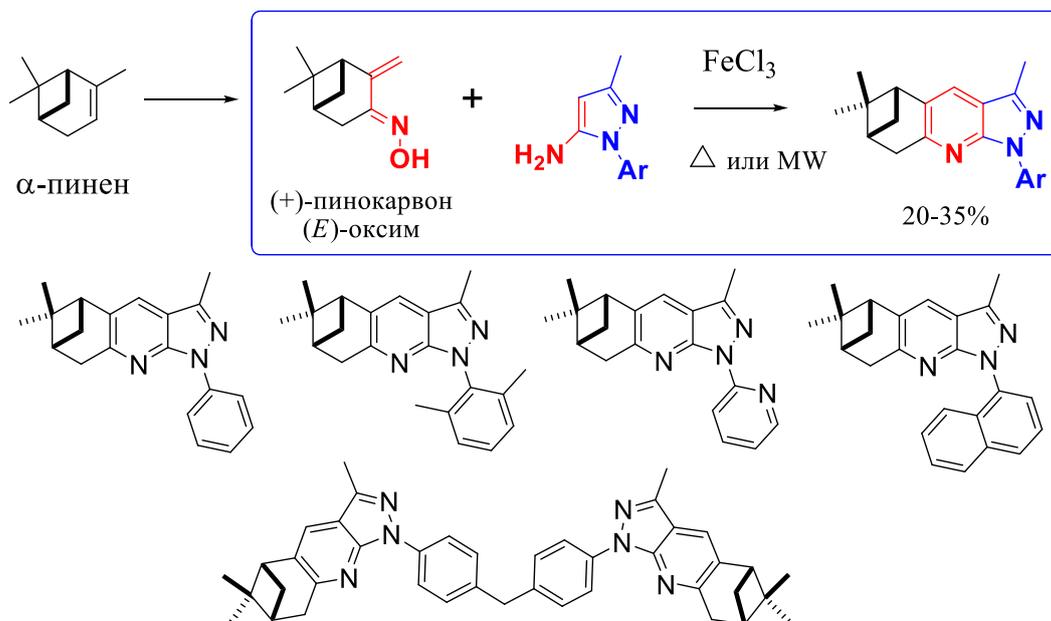
Руководитель работ – к.х.н. И.А. Кирилук; отв. исп. – к.х.н. С.А. Добрынин; исп. д.х.н. Ю.В. Гатилов, к.х.н. Е.И. Черняк, Г.Е. Сальников (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирский государственный университет) совместно Институтом химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН (к.ф.-м.н. Ю.И. Глазачевым).



J. Org. Chem. 83 (2018) 5392-5397

8. Разработан общий метод построения хиральных 1*H*-пиразоло[3,4-*b*]-пиридинов, конденсированных с пинановым углеродным скелетом. Метод основан на конденсации аминопиразолов с оксимом пинокарвона, получаемым из природного α-пинена по реакции нитрозохлорирования-дегидрохлорирования. Оптимизированы условия получения разнообразных производных – конденсированных 1*H*-пиразоло[3,4-*b*]пиридинов, показаны границы применимости метода, синтезированы новые хиральные гетероатомные производные пинанового ряда в оптически активной форме, которые представляют интерес как хиральные лиганды для координационной

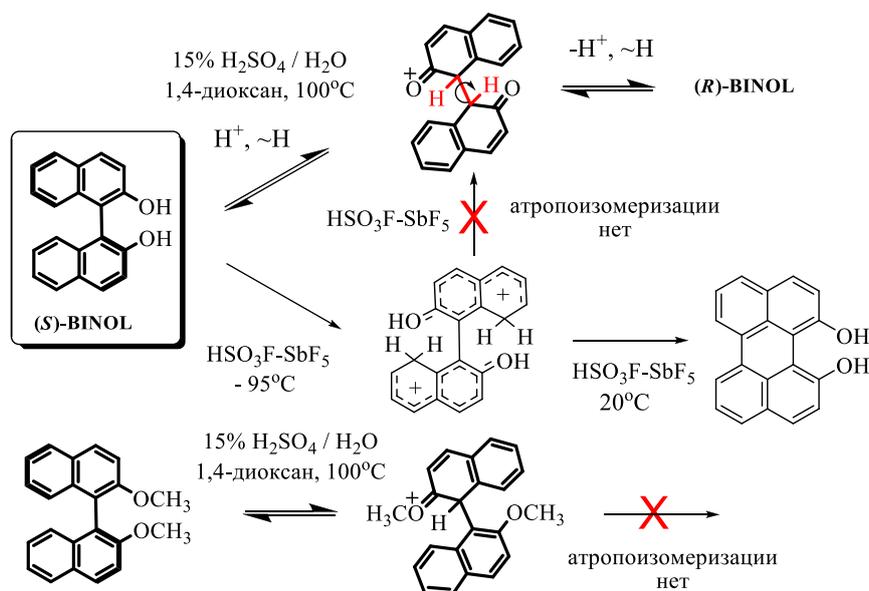
химии и биологически активные вещества. Руководитель работ – профессор А.В. Ткачѳв; исп. – к.х.н. А.М. Агафонцев, асп. Ю.П. Устименко (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН) совместно с Институтом неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (к.х.н. В.Ю. Комаров).



Mendeleev Commun., (2018) 584-596

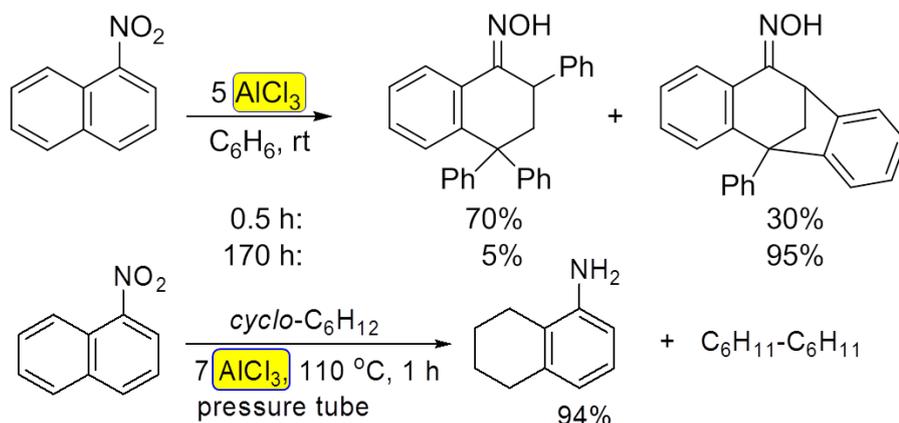
9. Ранее (*Org. Lett.*, 19 (2017) 532-535) удалось экспериментально наблюдать процесс обращения конфигурации дикатиона бинола в сверхкислой среде, идущий путем вращения вокруг связи $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--C}(\text{sp}^3)$. На основании квантовохимических расчетов нами было выдвинуто предположение, что и в слабых кислотах обращение конфигурации идет также путем вращения вокруг связи $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--C}(\text{sp}^3)$, но в таутомерной монопротонированной кето-форме. В 2018 г. были получены прямые экспериментальные доказательства этой гипотезы. Атропоизомеризация бинола происходит в присутствии слабой кислоты через промежуточное образование кето-формы. Метилловый эфир бинола не способен к образованию кето-формы и не претерпевает атропоизомеризации при нагревании в системе 15% H_2SO_4 – 1,4-диоксан в течение 100 ч. В сверхкислой среде $\text{HSO}_3\text{F}\text{--SbF}_5$ при -95 °С атропоизомеризации нет, так как сверхкислая среда препятствует перегруппировке с образованием ключевого интермедиата

атропоизомеризации. Повышение температуры до 20 °С приводит к внутримолекулярной окислительной циклизации. Руководитель работы – д.х.н. К.Ю. Колтунов (ИК СО РАН, НГУ); исп. – Ч. Чжу (НГУ), Н.В. Ткаченко (ИК СО РАН, НГУ), к.х.н. А.М. Генаев (НИОХ СО РАН), к.х.н. А.В. Шернюков и Г.Е. Сальников (НИОХ СО РАН, НГУ).



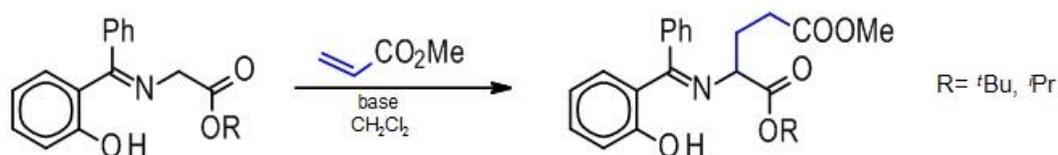
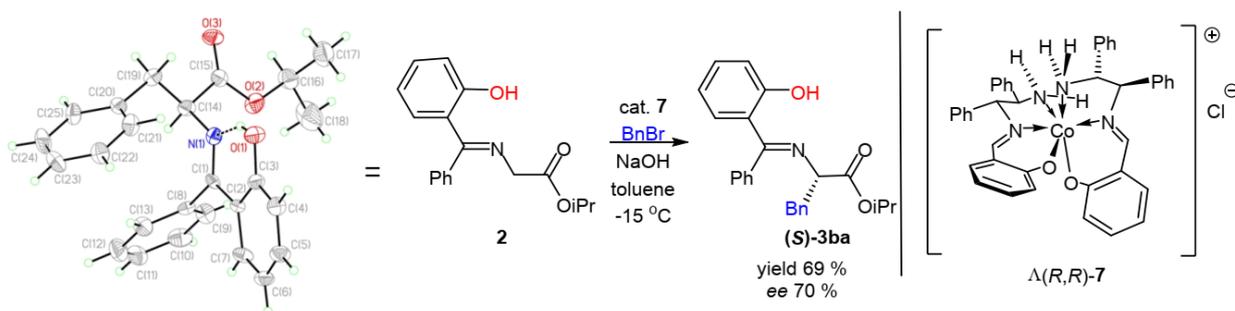
Mendeleev Commun.,
28 (2018) 27–28;
ЖОрХ, 54 (2018) 787-
789

10. При изучении превращения 1-нитронафталина под действием кислот Льюиса на примере AlCl₃ обнаружено, что в этой реакции бензол быстро получается оксим с фенильными группами в положениях 2 и 4, из которого затем образуется тетрациклический оксим. В реакции с циклогексаном 1-нитронафталин селективно восстанавливается до тетрагидроаминонафталина. Руководитель работы – д.х.н. К.Ю. Колтунов (ИК СО РАН, НГУ); исп. – Ч. Чжу (НГУ), к.х.н. А.М. Генаев (НИОХ СО РАН) и Г.Е. Сальников (НИОХ СО РАН, НГУ).



Org. Biomol. Chem., 16 (2018) 9129-9132

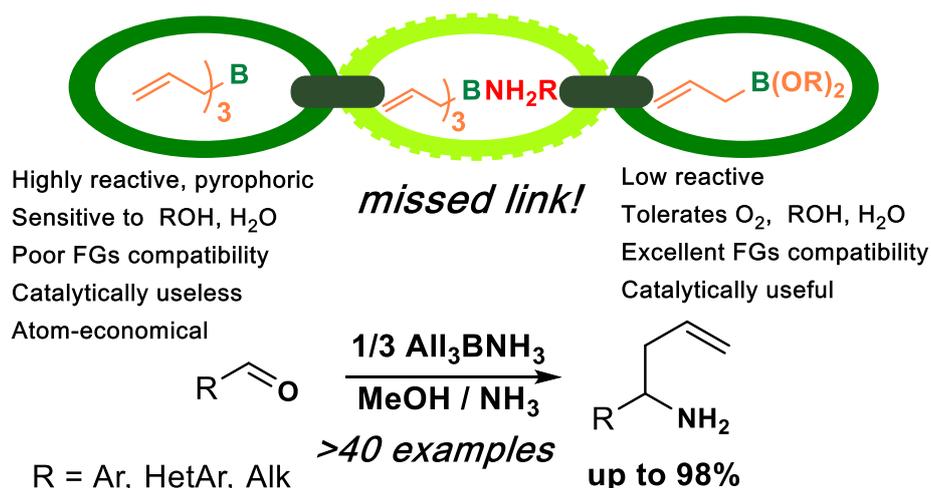
11. Предложен универсальный простой метод каталитического асимметрического синтеза аминокислот с использованием новых субстратов – оснований Шиффа эфиров глицина (*трет*-бутилового и *изо*-пропилового) с 2-гидроксibenзофеноном. Алкилирование и дальнейший гидролиз в кислых условиях позволяют не только получить целевую аминокислоту, но и регенерировать гидроксibenзофенон, который можно повторно, без дополнительной очистки, использовать для синтеза исходного субстрата. Также было показано, что субстрат может использоваться и для реакции присоединения активированных C=C связей по Михаэлю, проходящих с выходом более 90% и с энантиоселективностью до 89%. Руководитель работы: Ю.Н. Белоконь; исполнители: С.М. Масоуд, Т.Р. Акмалов, К.А. Палагин, Ф.М. Долгушин, С.Е. Нефедов (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



SYNTHESIS, 50 (2018) 607–616

12. Открыты новые эффективные аллилборирующие реагенты – аминные аддукты аллильных органоборанов, которые обладают комплексом ценных свойств – высокой активностью, атом-экономичностью, присущей триаллильным органоборанам, совместимостью с функциональными группами, устойчивостью к кислороду, воде, спиртам – тем свойствам, которыми обладают малоактивные, но наиболее популярные в синтезе производные аллилбороновых кислот. На основе синтезированных аддуктов

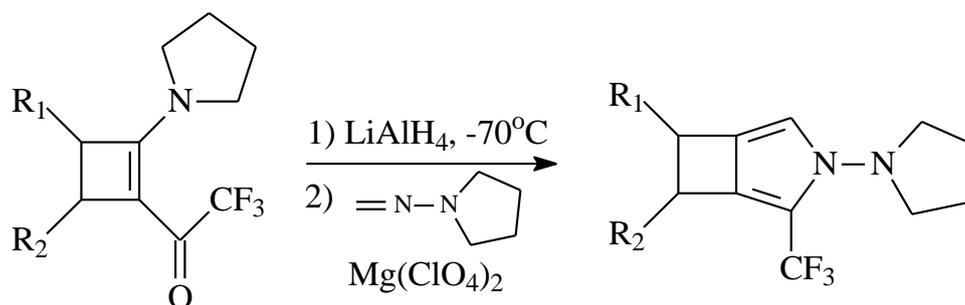
был разработан эффективный и простой метод синтеза гомоаллиламинов разнообразного строения посредством трехкомпонентного аминоаллилирования карбонильных соединений в метаноле. Сами гомоаллиламины, благодаря легкости функционализации, находят широкое применение в синтезе природных и лекарственных веществ. Более того, было найдено, что аддукт метиламина с триаллилбораном способен участвовать в диастереоселективном (*de* 98%) медь(I) катализируемом аллилировании сульфинилимина Элмана. Поскольку аллильные триорганобораны считаются не способными к каталитическим реакциям аллилборирования иминов, этот пример является беспрецедентным. Руководители академик Ю.Н. Бубнов и к.х.н. Н.Ю. Кузнецов; исп. – Р.М. Тихов (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



Org. Lett., 20 (2018) 3549-2; *Org. Biomol. Chem.*, 16 (2018) 7115-9; получено положительное решение по патентной заявке RU 120720A

13. Разработан принципиально новый метод получения ранее неизвестных α,β -непредельных трифторметилкетонов циклобутенового ряда. Предложенный способ характеризуется высокими выходами целевых продуктов (до 90%) и мягкими условиями превращения. Синтезированные производные являются универсальными гетероциклизирующими агентами, на их основе был получен новый класс соединений – трифторметиленные замещенные пирролы с варьируемым напряженным углеродным скелетом, представляющие большой интерес в качестве физиологически активных

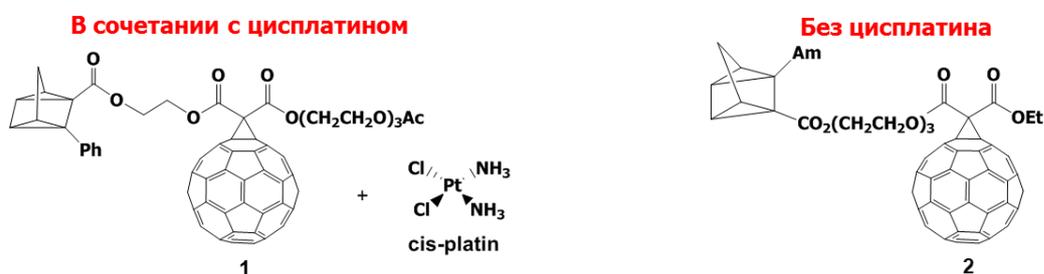
веществ и препаратов для сельского хозяйства. Руководитель – д.х.н. А.Б. Колдобский; исп. – к.х.н. О.С. Шилова, С.М. Морозова (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



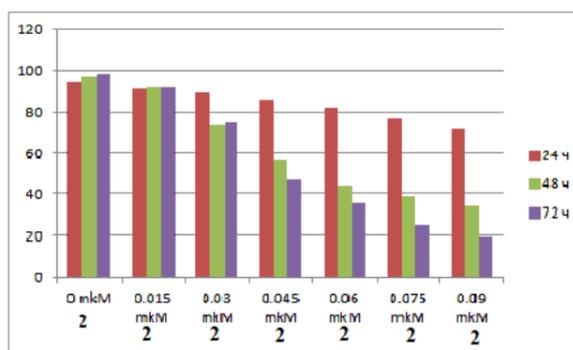
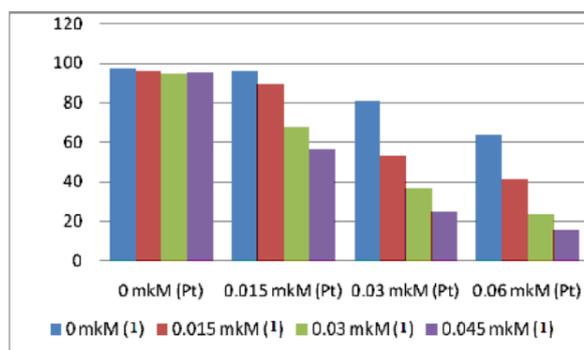
J. Fluorine Chem., 207 (2018) 7-11

14. В продолжение исследований по разработке стереоселективных методов синтеза природных биологически активных соединений, основанных на применении реакции Ti-катализируемого кросс-цикломагнирования 1,2-диенов с помощью реактивов Гриньяра (реакция Джемилева), реализован полный короткий синтез ацетогенина Chatenaytrienin – биопредшественника бис-тетрагидрофуранового ацетогенина, выделенного в минорных количествах из корней *Annona muricata* и проявляющего высокие противоопухолевые, противовирусные и антибактериальные свойства. Ключевой синтон при получении целевого ацетогенина – (13Z,17Z,21Z)-дотриаконта-13,17,21-триеновая кислота синтезирована в две стадии с применением кросс-цикломагнирования 6Z-гептадека-1,2,6-триена и пиранового эфира 13,14-пентадекадиенола с помощью EtMgBr в присутствии катализатора Cr_2TiCl_2 (5 мол.%) в условиях (20-22 °С, Et_2O , 6 ч.) с последующим окислением образующегося после гидролиза пиранового эфира (13Z,17Z,21Z)-дотриаконта-13,17,21-триенола реактивом Джонса с выходом ~78%. На завершающей стадии синтеза для формирования терминального α -замещенного бутенолида использована перегруппировка Фриса. Общий выход стереоизомерно чистого ацетогенина Chatenaytrienin составил ~62%. Руководитель работы – чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; отв. исп. – профессор РАН В.А. Дьяконов, к.х.н. Р.А., Туктарова, асп. С.Р. Ишмухаметова (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа).

исключительно цисплатином или квадрициклановыми производными фуллеренов. Руководитель работы – чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; отв. исп. – профессор РАН А.Р. Туктаров; исп. - к.х.н. А.Р. Ахметов, к.х.н. А.А. Хузин (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа).

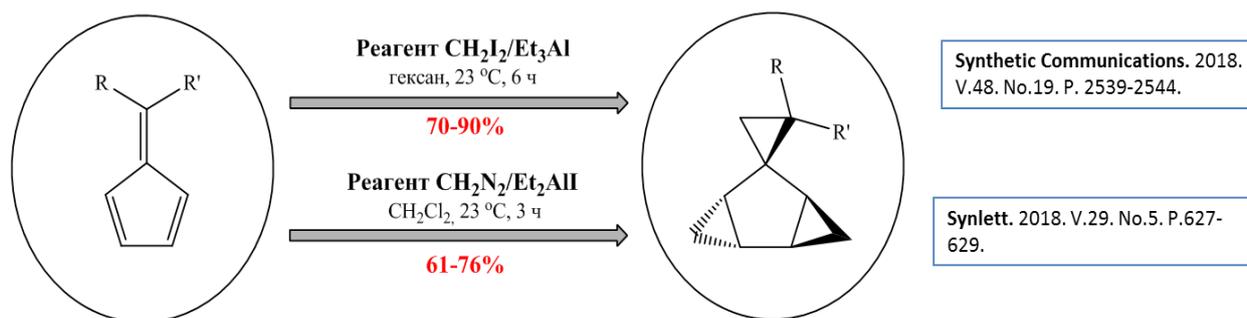


Влияние концентраций метанофуллеренов в сочетании либо без цис-платина, на жизнеспособность клеток Jurkat (на гистограмме отражен процент живых клеток)

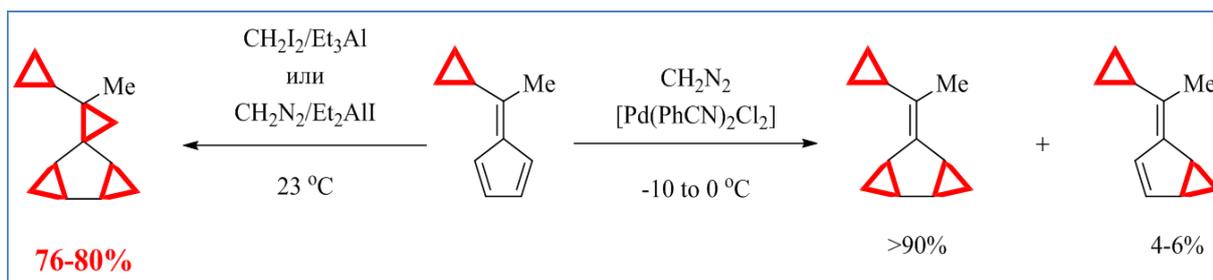


J. Org. Chem., 83 (2018) 4160-4166

16. В развитие исследований по разработке новых эффективных методов синтеза полициклопропановых соединений впервые осуществлено циклопропанирование б-замещенных фульвенов с помощью карбеноидов алюминия, генерируемых из Et_3Al и CH_2I_2 в условиях (23°C , гексан, 6 ч.) с получением замещенных трицикло[4.1.0.0^{2,4}]гептанов с выходом 70-90%. Аналогичные результаты получены при обработке б-замещенных фульвенов diazometаном в присутствии Et_2AlI , что открывает перспективу применения карбеноидов алюминия или CH_2N_2 в сочетании с алюминийорганическими реагентами в качестве эффективных реагентов циклопропанирования циклических полиенов как в лабораторной практике, так и в промышленности. Руководитель работы – чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; отв. исп. – профессор РАН И.Р. Рамазанов; исп. - к.х.н. А.В. Ярославова и асп. Н.Р. Яубасаров (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа).



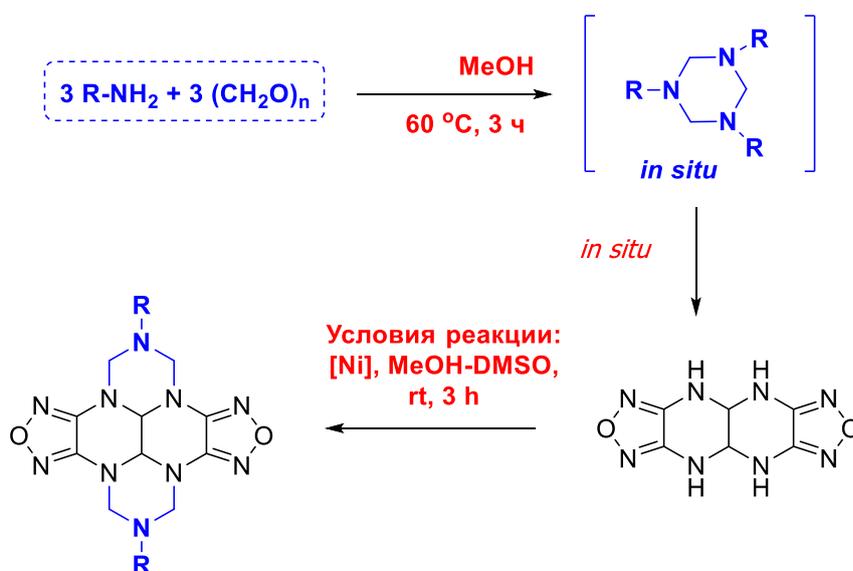
R,R' = Me,Me; Me,cyclo-Pr; Me,Ph; $(\text{CH}_2)_4$; $(\text{CH}_2)_5$; 2-adamantylidene; *p*-MeC₆H₄H; Pr,H.



Рамазанов И.Р., Ярославова А.В.,
Яубасаров Н.Р., Джемилев У.М., Изв. АН.
Сер. хим. 2018. №3. С. 479-484.

Томилов Ю.В., Бордаков В.Г.,
Долгий И.Е., Нефедов О.М., Изв. АН
СССР. Сер. хим. 1984. №3. С. 582-588.

17. Впервые разработан каталитический метод синтеза гексагидрогексаазапиренов, содержащих два аннелированных фуразановых фрагмента. Установлено, что в оптимальных условиях (5 мол. % NiCl₂·6H₂O, 20 °С, 3 ч, растворитель MeOH–DMSO) гетероциклизация 1,4,5,8-тетраазадифурано[3,4-с][3,4-н]декалина с 1,3,5-трициклоалкил-1,3,5-триазинами осуществляется с селективным образованием 2,8-дициклоалкил-2,3,8,9,12с,12d-гексагидро-1Н,7Н-5,11-диокса-2,3а,4,6,6b,8,9а,10,12,12b-декаазадициклопента[е,1]пиренов с выходами 55–63%. Предложенный подход к синтезу полиазаполициклов с бис-аннелированными фуразановыми кольцами с участием 1,4,5,8-тетраазадифурано[3,4-с][3,4-н]декалина в качестве исходного субстрата открывает путь к широкому ряду новых биологически значимых соединений. Фуразановый цикл входит в состав энергоемких материалов, полиазотистые производные фуранопиразина предложены в качестве взрывчатых веществ. Руководитель работы – профессор А.Г. Ибрагимов; отв. исп. – к.х.н. Е.Б. Рахимова, асп. В.Ю. Кирсанов (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа).



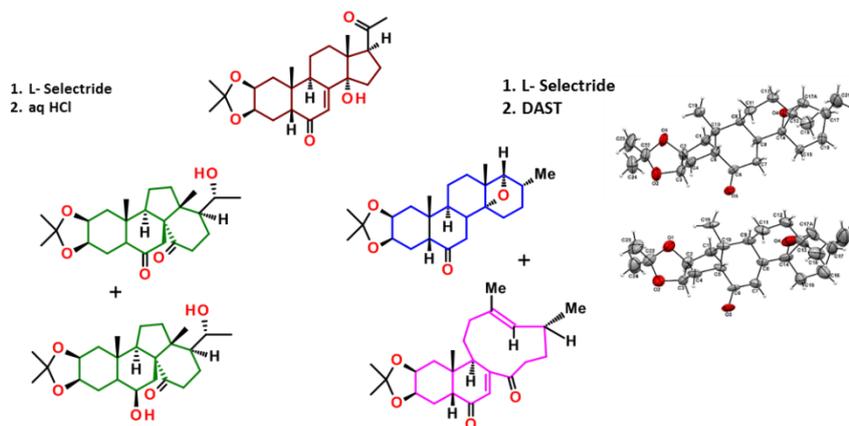
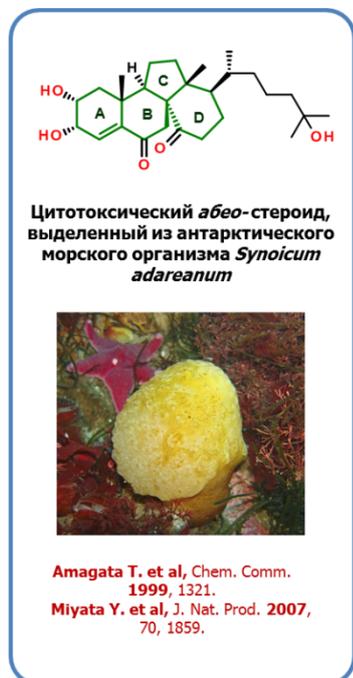
Synlett. 29 (2018)

1861-1866

R = *cyclo*-C₃H₅, *cyclo*-C₅H₉, *cyclo*-C₆H₁₁, *cyclo*-C₇H₁₃, *cyclo*-C₈H₁₅, *norbornyl*

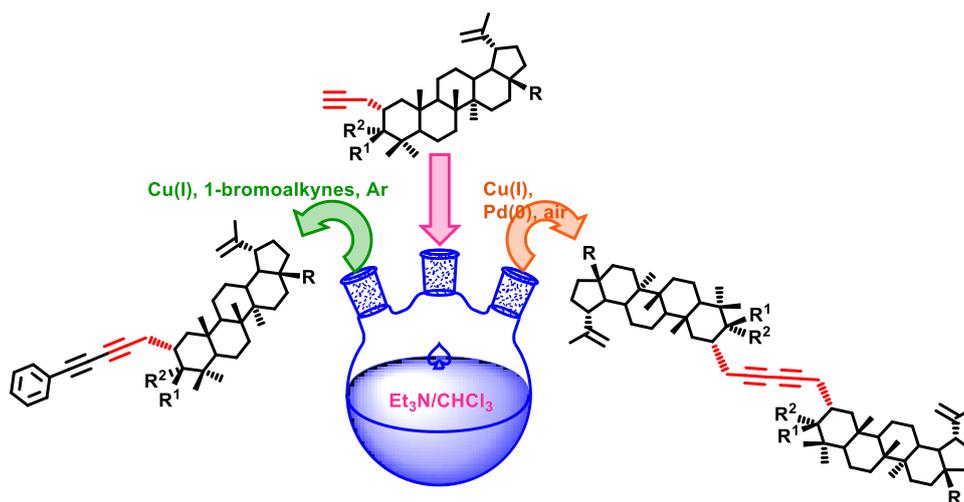
18. С целью разработки стратегии диверсификации нативной структуры экдистероидных молекул с получением новых уникальных производных, востребованных для практического применения в медицине и сельском хозяйстве, нами предложены хемоселективные подходы для направленной трансформации *nor*-аналога 20-гидроксиэкдизона в новые соединения с *C-nor-D-гомо*-прегнановой, *D-гомо*-андростановой или *D-гомо*-13,14-секоандростановой структурой. В условиях одnoreакторного взаимодействия ацетонида постстерона с L-Selectride/HCl в результате каркасной перегруппировки с сужением/расширением C/D циклов синтезированы труднодоступные (8*R*)-13(14→8)-*C-nor-D-гомо*-прегнаны. Реакцией 20*R*-гидроксипрегнанов с диэтиламиносератрифтормидом (DAST) получены ранее неизвестные *D-гомо*-андростаны с 14 α ,(17 α) α -оксетановым фрагментом (PCA) и *D-гомо*-13,14-секоандростан, содержащий десятичленный макроцикл. Найденные *abeo*-молекулярные перегруппировки открывают перспективные пути к получению труднодоступных аналогов морских экдистероидов, ранее неизвестных *D-гомо*-андростановых структур и новых уникальных макроциклов, которые представляют интерес в качестве базовых структур для дальнейшей разработки отечественных экологически безопасных средств защиты растений нового поколения, а также создания высокоэффективных препаратов для терапии социально значимых заболеваний. Руководитель

работы – профессор В.Н. Одинокоев; отв. исп. – д.х.н. Л.В. Парфёнова, к.х.н. Р.Г. Савченко, м.н.с. Е.С. Мещерякова (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа).



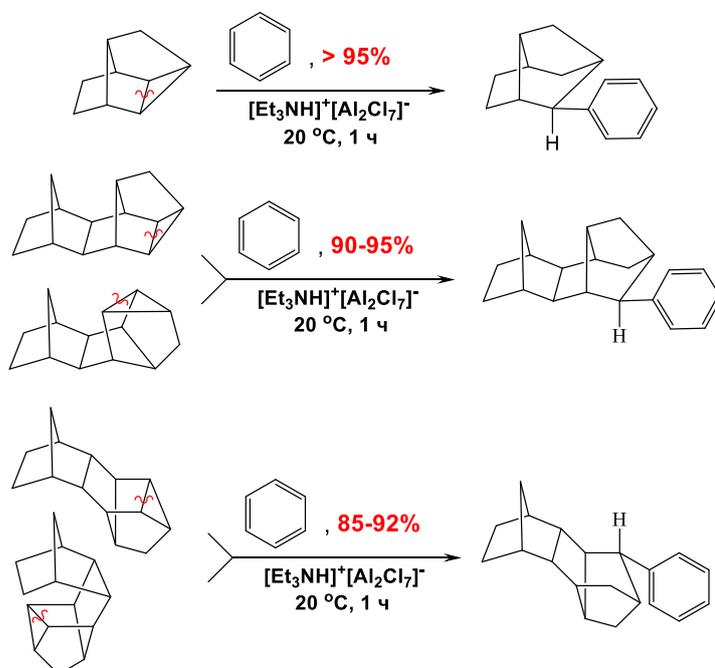
Ultrasonics Sonochemistry 2018, DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.12.029

19. Впервые синтезированы симметричные и несимметричные тритерпеновые 1,3-диены лупанового, урсанового и олеанового семейства, в которых один или два тритерпеновых ядра связаны при С-2 позиции кольца А конформационно подвижным 1,3-диновым спейсером. Новые диинные тритерпеноиды, содержащие 3-кето, 3-ОАс, 3-ОН и 17-СООН функции, получены с высоким выходом (80–84%) путем ацетиленового гомо- и кросс сочетания доступных 2-пропинильных производных бетулоновой, урсановой и олеановой кислот под действием Cu/Pd-содержащих катализаторов. В результате высокой ненасыщенности и богатой реакционной способности 1,3-диинной углеродной цепи эти соединения могут быть использованы в качестве важных строительных блоков для дальнейших синтетических трансформаций, направленных на получение новых биологически активных веществ терпеноидной структуры. Руководитель работы – профессор В.Н. Одинокоев; отв. исп. – к.х.н. А.Ю. Спивак, к.х.н. Р.Р. Губайдуллин (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа).



Chem. Select, 3 (2018) 13526-13529

20. Впервые осуществлено алкилирование бензола с помощью циклопропансодержащих полициклических углеводородов: тетрацикло-[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]нонана, экзо-экзо-, экзо-эндо-, эндо-экзо-, эндо-эндо-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадеканов под действием ионной жидкости Et₃NH-Al₂Cl₇. Алкилирование проходит в мягких условиях (20 °С, 1 ч) путем раскрытия циклопропанового кольца.

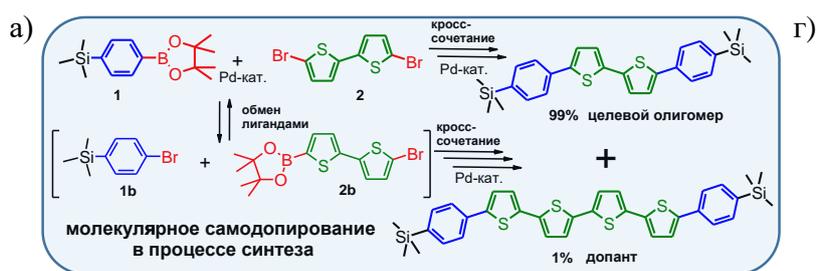


Chem. Select, 3
(2018) 9600-9602

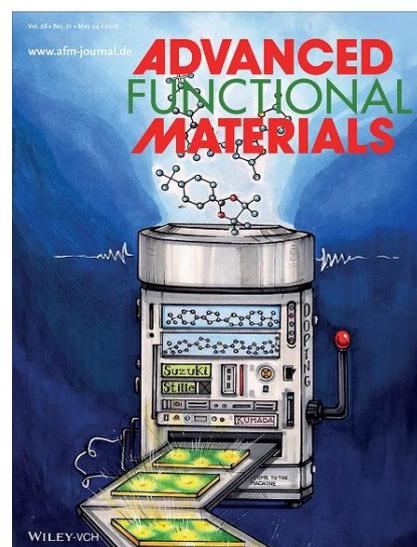
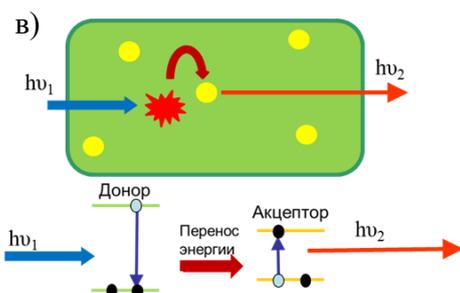
В случае экзо-эндо-, эндо-эндо-гексацикло[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}.0^{4,6}.0^{5,9}]тетрадеканов, содержащих в молекуле наиболее экранированный трехуглеродный цикл, алкилирование сопровождается карбокатионной скелетной перегруппировкой. Строение полученных с выходами 85-95% 4-

фенилпентацикло[8.2.1.1^{5,8}0^{2,9}0^{3,7}]тетрадеканов доказано на основании данных спектров ЯМР ¹H, ¹³C и рентгеноструктурного анализа. Руководитель работы – профессор Р.И. Хуснутдинов; отв. исп. – к.х.н. Р.И. Аминов и к.х.н. Т.М. Егорова (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа).

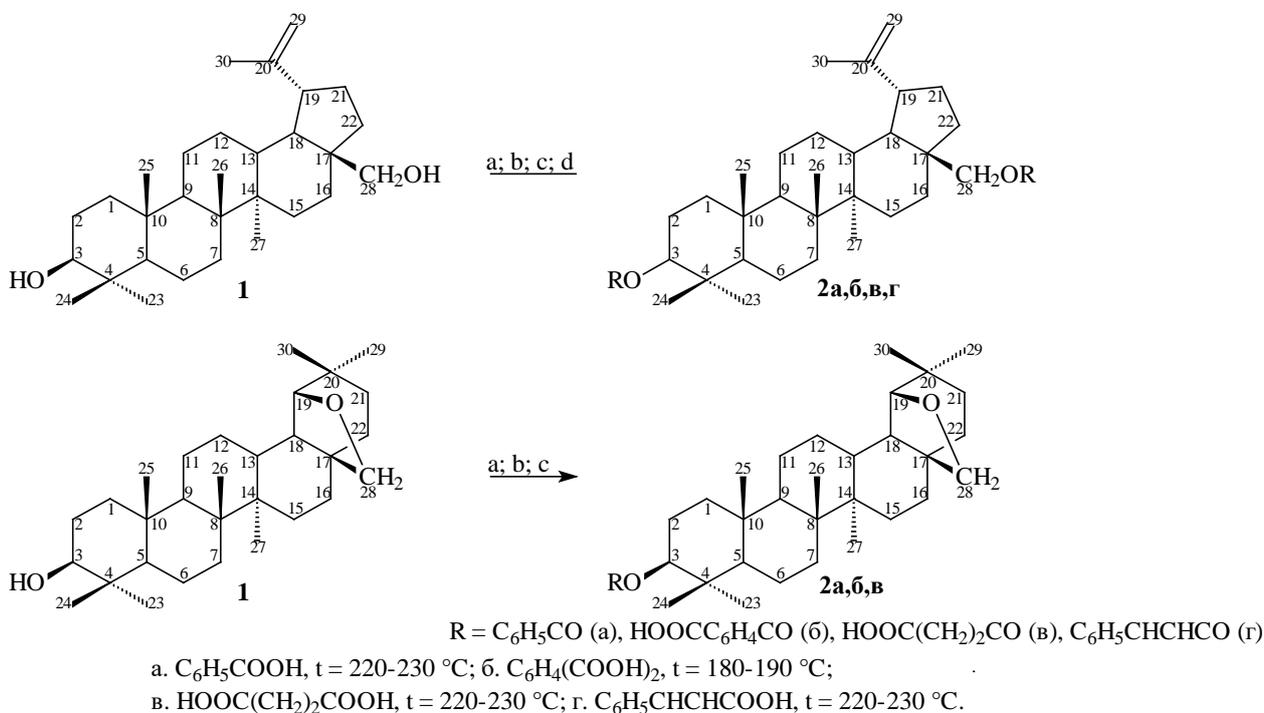
21. Впервые показано, что побочные реакции обмена лигандами, происходящие при синтезе методами кросс-сочетания на палладиевых катализаторах, можно целенаправленно использовать для получения молекулярно самодопированных сопряженных олигомеров. Люминесценция выращенных из них монокристаллов контролируется молекулами допанта, несмотря на их минимальное содержание (1 % и менее). Разработанная концепция молекулярного самодопирования является универсальной и открывает простой путь для получения высокоэффективных люминесцентных органических полупроводников. Руководитель работы – чл.-корр. РАН С.А. Пономаренко, исп. – к.х.н. О.В. Борщев, к.ф.-м.н. Н.М. Сурин (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН) совместно с Физическим факультетом МГУ (д.ф.-м.н. Д.Ю. Паращук) и Университетом Гронингена, Голландия (профессор М.С. Пшеничников).



б) реакция в одной колбе



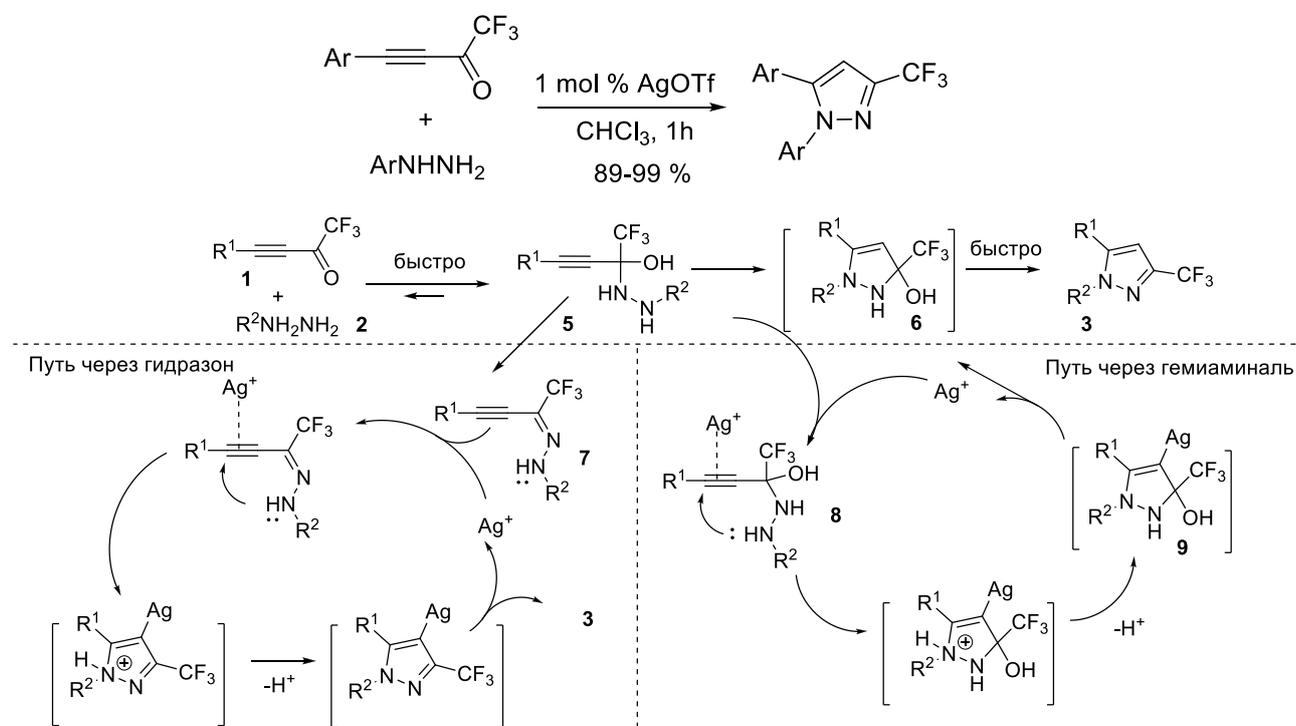
22. Разработаны новые «зеленые» способы получения сложных эфиров тритерпеноидов. Впервые проведена этерификация бетулина и аллобетулина с получением, соответственно, 3,28-дibenзоата бетулина, 3,28-дифталата бетулина, 3,28-дисукцината бетулина, 3,28-дициннамата бетулина, 3-бензоата аллобетулина, 3-фталата аллобетулина и 3-сукцината аллобетулина путем их сплавления с бензойной, фталевой, янтарной и коричной кислотами при температуре 180–230 °С в течение 3–5 минут. Выход получаемых сложных эфиров тритерпеноидов составляет 80–90 % мас. Преимуществами разработанного метода синтеза сложных эфиров тритерпеноидов по сравнению с известными являются: отсутствие опасных растворителей (пиридин, хлористый метилен), сокращение продолжительности синтеза с 15–20 часов до 3–5 минут, использование органических кислот вместо соответствующих дефицитных ангидридов кислот. Руководитель работ – д.х.н. Б.Н. Кузнецов, отв. исп. – д.х.н. В.А. Левданский; исп. – к.х.н. А.А. Кондрасенко, к.х.н. А.В. Левданский (ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН).



Chem. Nat. Compd., 54 (2018) 806-807; Патенты РФ 2658838; 2665578

23. Разработана простая и высокоэффективная каталитическая система региоселективного присоединения гидразинов к CF_3 -замещенным инонам с образованием пиразолов. Каталитическая система применима для широкого

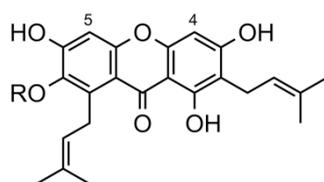
круга субстратов, содержащих как донорные, так и акцепторные заместители. Разработанным методом были синтезированы лекарственные препараты Celebrex® и SC-560. Методом ЯМР была исследована кинетика каталитической реакции. Методом функционала плотности по теоретической модели рассчитан путь реакции по двум механизмам. Показано, что предпочтительным путем протекания реакции является образование гемиаминала с последующей циклизацией и отщеплением молекулы воды. Руководитель работы – профессор РАН М. С. Нечаев; отв. исп. – к.х.н. А.Ф. Асаченко, Д. А. Жаркова (ИНХС РАН) совместно с МГУ им. М.В. Ломоносова (профессор РАН В.Г. Ненайденко).



Eur. J. Org. Chem., 26 (2018) 3750-3755

24. С использованием реакции Манниха получена серия новых аминотильных производных α -, γ -мангостинов – пренилированных гидроксиксантонов, выделенных из *Garcinia mangostana* L. Установлено, что использование избытка аминотильного компонента в реакции Манниха ведет к образованию C-4/C-5-дизамещенных продуктов. Для синтезированных соединений проведена сравнительная оценка их хелатирующей способности, антирадикальной и гемолитической активности, а также

антиоксидантных и мембранопротекторных свойств на модели H_2O_2 -индуцированного гемолиза эритроцитов лабораторных мышей. Показано, что введение аминотетильных фрагментов в положения С-4, С-4/С-5 α - и γ -мангостинов приводит к резкому снижению гемолитической активности синтезированных производных. Выявлено, что γ -мангостин и соединения на его основе существенным образом превосходят по антиоксидантным свойствам α -мангостин и его производные по всем исследованным показателям и являются эффективными ингибиторами окислительных процессов. Руководитель работы – к.х.н. Е.В. Буравлёв (Институт химии ФИЦ «Коми НЦ УрО РАН»), совместно с Институтом биологии ФИЦ «Коми НЦ УрО РАН» (к.б.н. О.Г. Шевченко).



- 1: R = Me, α -мангостин
 2: R = H, γ -мангостин

- Реакция Манниха в положения С-4, С-4/С-5 (1) и в положения С-4/С-5 (2)

12 примеров, выходы до 82%

- Антирадикальная активность, хелатирующая способность, мембранопротекторные свойства (эритроциты)

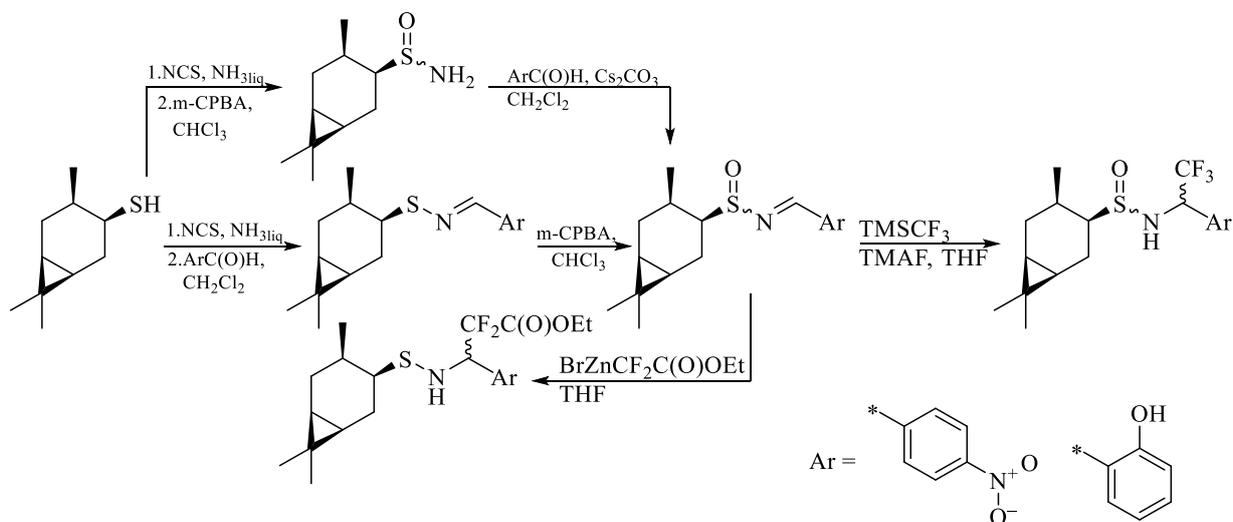
γ -производные >> α -производные



Eur. J. Med. Chem. 152 (2018) 10–20

25. Осуществлен синтез и оценена противомикробная активность фторсодержащих аминопроизводных на основе 4-карантиола. Амидирование и реакции конденсации 4-карантиола с 4-нитробензальдегидом и салициловым альдегидом приводит к сульфениминам с выходами 73–99%. Проведено их асимметрическое окисление хиральными и ахиральными окислительными системами (*m*-CPBA, ТВНР, $CHP/VO(acac)_2$, $H_2O_2/L^*/VO(acac)_2$) с образованием сульфениминов. Конденсация сульфенимидов с салициловым альдегидом и 4-нитробензальдегидом приводит к соответствующим сульфениминам. *N*-замещенные трифторметилсульфинамиды получены путем присоединения фторсодержащего реагента Рупперта-Пракаша к сульфениминам. Проведено присоединение фторсодержащего реагента Реформатского к полученным сульфениминам с образованием *N*-замещенных фторсодержащих сульфенимидов. Некоторые из полученных

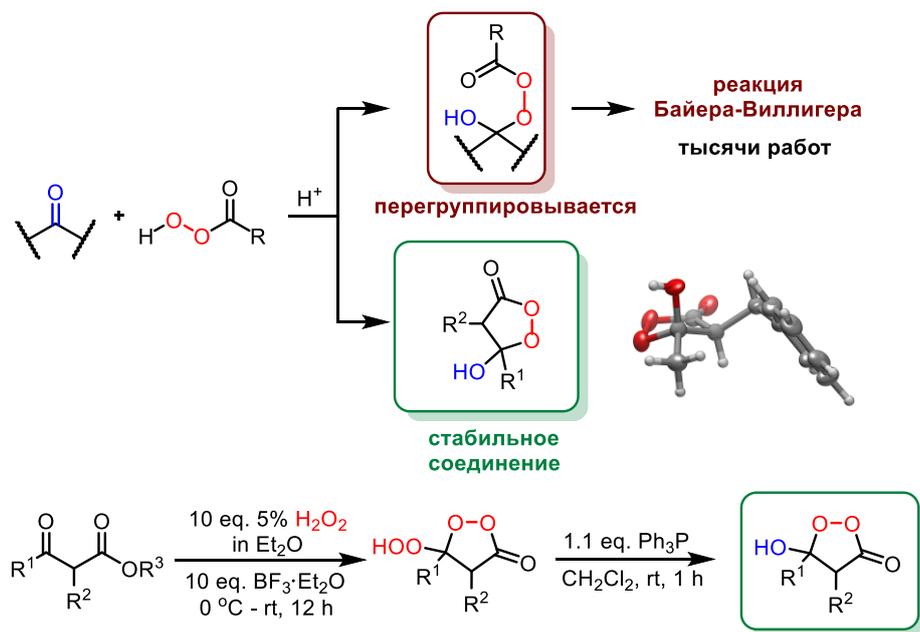
соединений, в особенности фторсодержащие сульфинамиды и некоторые сульфинимины, показали антибактериальную активность в отношении *Acinetobacter baumannii*, а также противогрибковую активность в отношении *Candida albicans*. Сульфинимины обладают способностью защищать эритроциты теплокровных в условиях окислительного стресса *in vitro*.
 Руководитель работы – д.х.н. С.А. Рубцова, исп. - к.х.н. Д.В. Судариков, м.н.с. Ю.В. Крымская, аспирант Н.О. Ильченко. (Институт химии ФИЦ «Коми НЦ УрО РАН»).



Russ. Chem. Bull. 67 (2018) 731–742; Патенты RU2650681 и RU 2646959

26. Обнаружено, что в известной более ста лет и широко применяемой реакции Байера-Виллигера, могут быть получены стабильные промежуточные продукты. Найдено, что циклическая структура является главным фактором, определяющим их стабильность. Разработан двухстадийный метод синтеза стабильных промежуточных продуктов этой реакции из доступных β -кетоэфиров, включающий в себя редкие процессы пероксидирования сложноэфирной группы и селективного восстановления гидропероксидной группы. Результаты исследования дают ключ к пониманию механизма реакции Байера–Виллигера, что позволит более результативно конструировать катализаторы и проводить поиск ее оптимальных условий. (Работа поддержана грантом РФФ № 14-50-00126).
 Руководитель работы – чл.-корр. РАН А.О. Терентьев; отв. исп. - к.х.н.

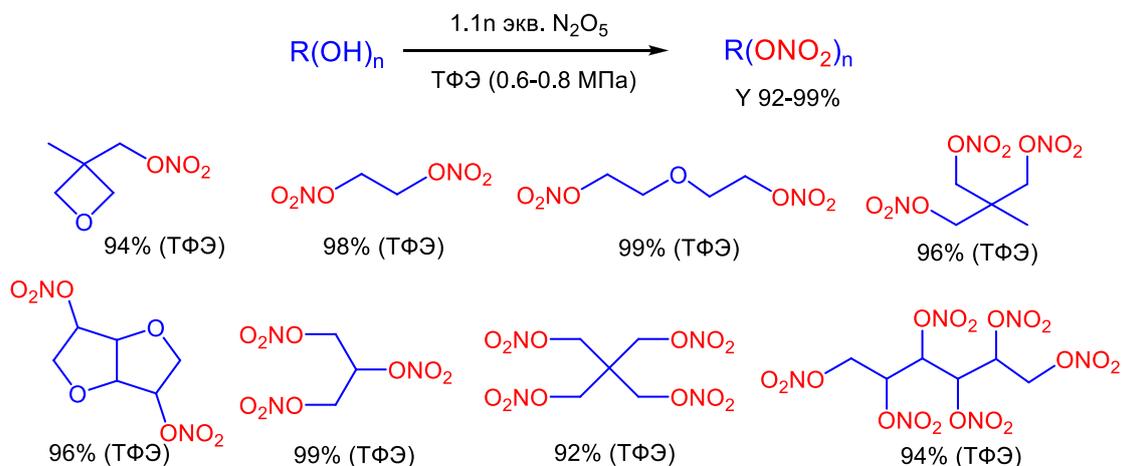
В.А. Виль; исп. - аспирант О.В. Битюков (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Angew. Chem. Int. Ed. 130 (2018) 3430-3434

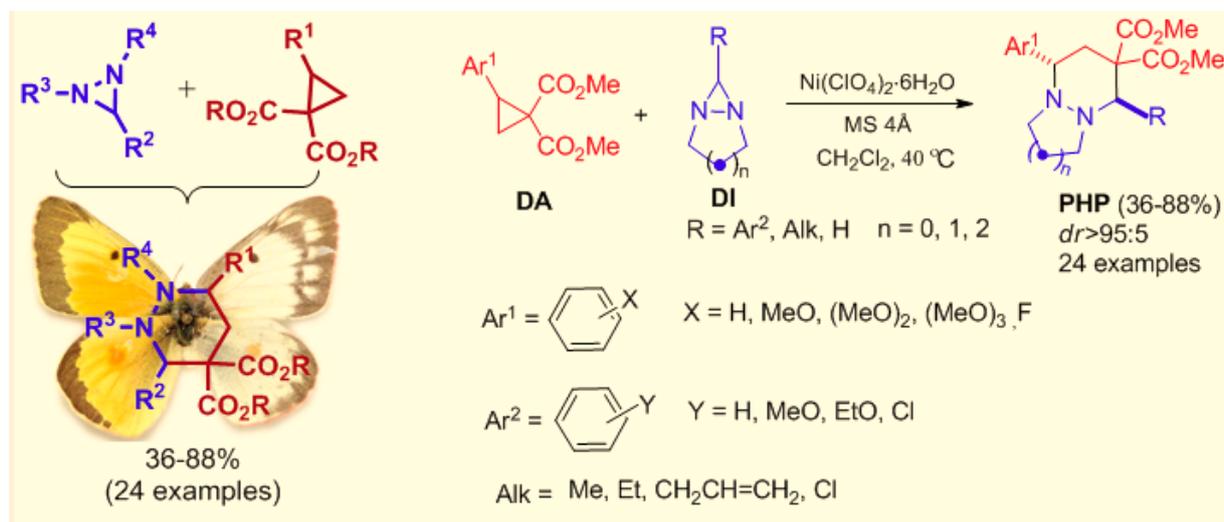
27. Разработан эффективный и безопасный для персонала и окружающей среды способ нитрования спиртов пятиокисью азота в среде 1,1,1,2-тетрафторэтана (Фреон R134a). Продукты, содержащие до 6 нитратных групп, образуются в мягких условиях (температура 0–10 °С, давление 0.6–0.8 Мпа) с практически количественными выходами. Процесс проводится без использования токсичных органических растворителей и сопровождается образованием значительно меньшего по сравнению с известными методами количества кислотных отходов (HNO_3). Низкая стоимость требуемого оборудования и легкость рециркуляции флюида без существенных энергозатрат делают предложенный метод привлекательным для промышленного получения высокоэнергетических материалов и ценных лекарств (нитроглицерин, изосорбит динитрат и др.). Ферментативно-спектрофотометрическим методом выявлены количественные корреляции между NO-донорной активностью синтезированных соединений, определяющей эффективность их терапевтического действия при лечении сердечно-сосудистых заболеваний, и числом и взаимным расположением нитратных групп. Руководитель работы – профессор С.Г. Злотин; отв. исп. -

к.х.н. И.В. Кучуров; исп. - н.с. М.Н. Жарков (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



ACS Sustainable Chem. Eng. 6 (2018) 2535-2540

28. Обнаружено (3+3)-циклоприсоединение двух различных трехчленных циклов – донорно-акцепторных циклопропанов (DA) и диазиридинов (DI) с образованием производных пергидропиридазинов (PHP). Реакция протекает с высокими выходами и диастереоселективностью при катализе мягкой кислотой Льюиса $[(Ni(ClO_4)_2)]$ в CH_2Cl_2 и небольшом нагревании ($40^\circ C$).

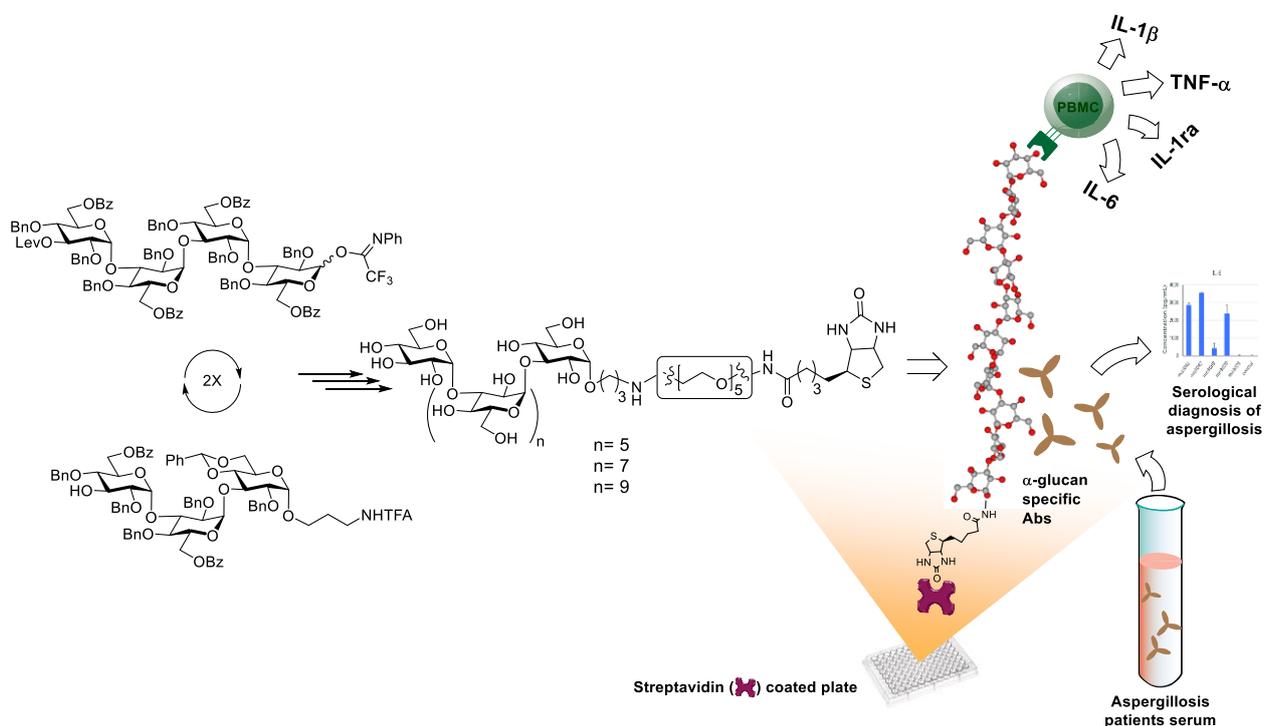


Angew. Chem. Int. Ed. 57 (2018) 10338–10342

Обнаруженная реакция применима для широкого круга обоих типов исходных соединений, обладает великолепной толерантностью к функциональным группам и может быть эффективным подходом для получения разнообразных несимметрично замещенных шестичленных гетероциклов. Руководитель работы – профессор Н.Н. Махова, отв. исп.:

д.х.н. В.В. Кузнецов, д.х.н. И.В. Трушков (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).

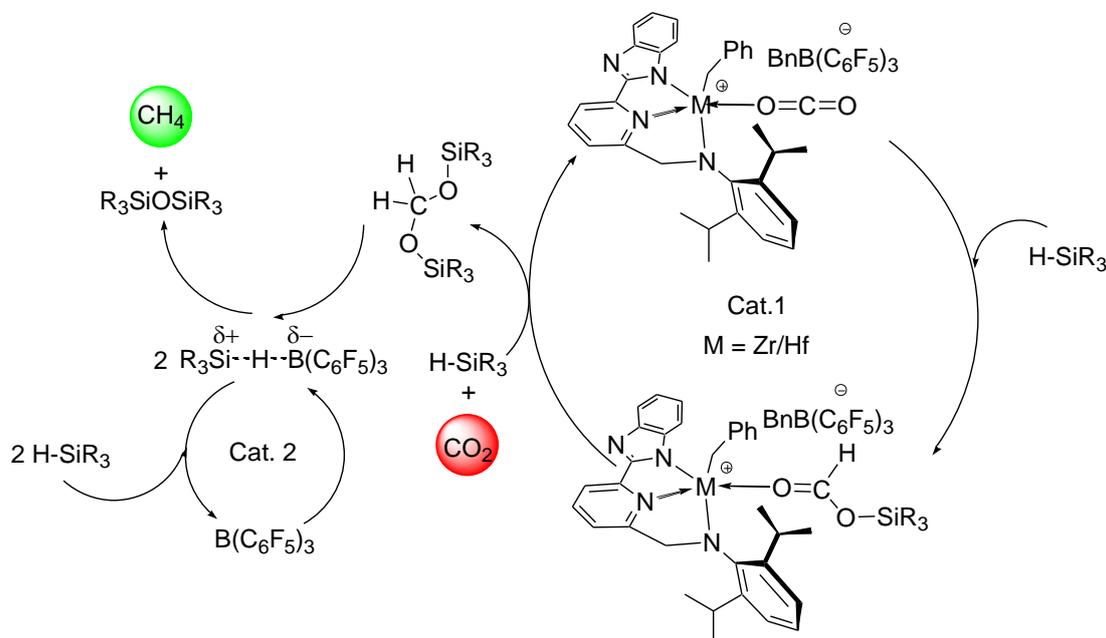
29. Впервые проведен стереонаправленный синтез биотинилированных олигосахаридов, отвечающих фрагментам α -(1 \rightarrow 3)-D-глюкана - основного полисахарида клеточной стенки опаснейшего патогена *Aspergillus fumigatus*. С использованием специально разработанного метода для анализа иммуноадаъювантных свойств олигосахаридов установлены иммунодетерминантные участки α -(1 \rightarrow 3)-D-глюкана, что создало основу для последующего направленного создания терапевтических антител для лечения инвазивного аспергиллёза – опаснейшего грибкового заболевания. Руководитель работы – чл.-корр. РАН Н.Э. Нифантьев; отв. исп.: к.х.н. Б.С. Комарова, к.х.н. Ю.Е. Цветков, к.х.н. В.Б. Крылов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с Institut Pasteur (Париж, Франция).



J. Org. Chem., 83 (2018) 12965–12976

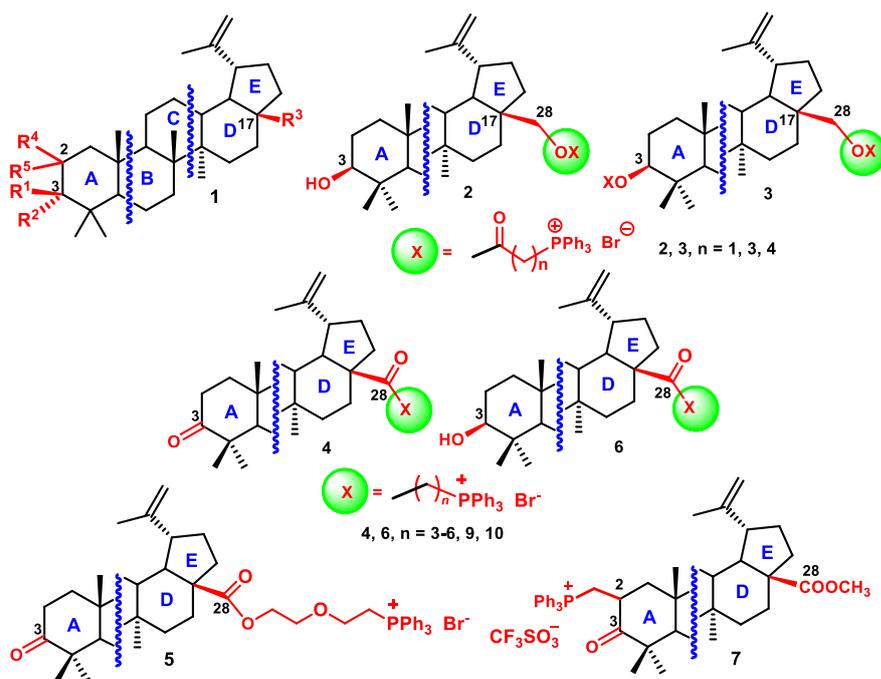
Достижения в области химии элементоорганических соединений

1. Синтезированы новые бензимидазол-пиридиламидные пинцетные комплексы циркония (IV) и гафния (IV), являющиеся селективными катализаторами конверсии углекислого газа CO_2 до метана CH_4 . Показано, что каталитическая активность полученных комплексов в данном процессе значительно превышает каталитическую активность известных мировых аналогов. Руководитель работы - академик О.Г. Синяшин; отв. исп. - профессор РАН Д.Г. Яхваров (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



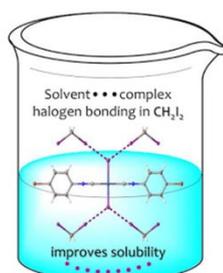
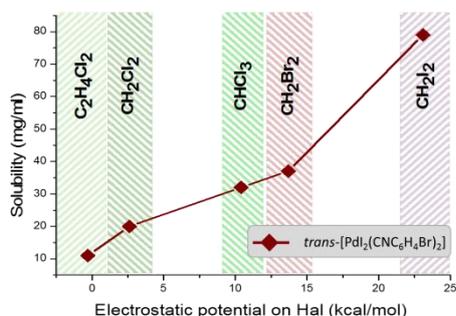
ChemCatChem., 10 (2018) 1-17

2. Разработаны хемоселективные подходы к новым мембранотропным С-2- и С-28-моно- и С-3,С-28-бифункционализированным фосфониевым производным лупановых тритерпеноидов, обладающим низкой токсичностью, а также высокой противоопухолевой активностью (в отношении раковых клеток MCF-7, MCF-7/Vinb, PC-3), которая на порядок превосходит винбластин и доксорубин для клеточной линии карциномы молочной железы (MCF-7/Vinb). Руководитель работ: чл.-корр. РАН В.Ф. Миронов; отв. исп. - к.х.н. О.В. Цапаева, к.х.н. А.В. Немтарев (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



ЖОХ, 88 (2018)
 1576-1579;
Eur. J. Clin. Inv.,
 48 (2018) 97-98;
 RU 2665922

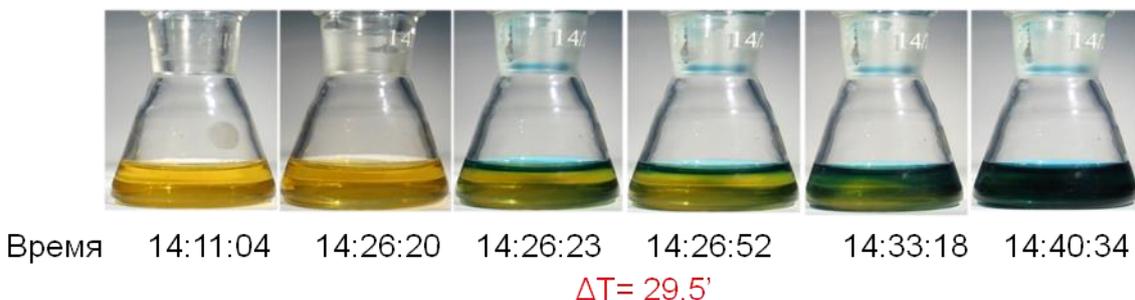
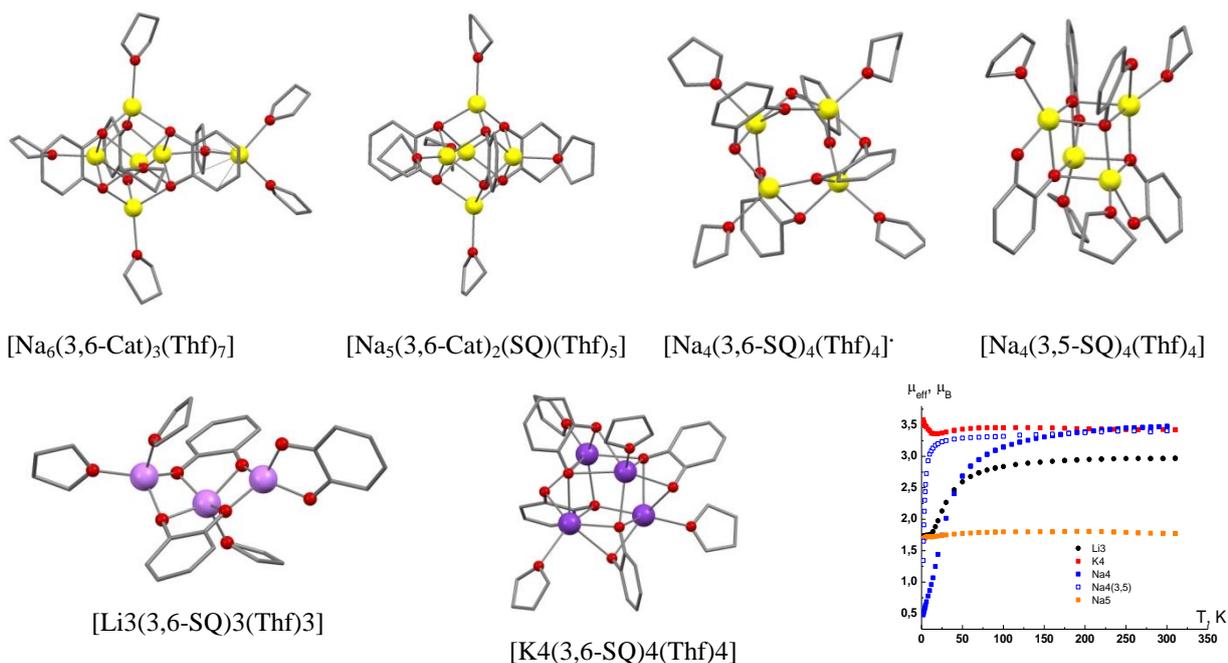
3. Исследовано влияние строения галогеналканов на растворимость разнообразных металлоорганических соединений. Обнаружено, что галогенные связи между растворимым металлоорганическим соединением и растворителем способствуют существенному увеличению их растворимости. Выявлено, что диодметан – растворитель с наибольшим положительным потенциалом на атоме галогена – очень хорошо растворяет многие типы металлоорганических соединений. В целом ряде случаев зафиксировано увеличение растворимости в 2–15 раз по сравнению с традиционными растворителями для ЯМР спектроскопии – хлороформом и дихлорметаном. Руководитель работы – чл.-корр. В.Ю. Кукушкин (Санкт-Петербургский государственный университет).



Angew. Chem. Int. Ed., 57
 (2018) 12785–12789

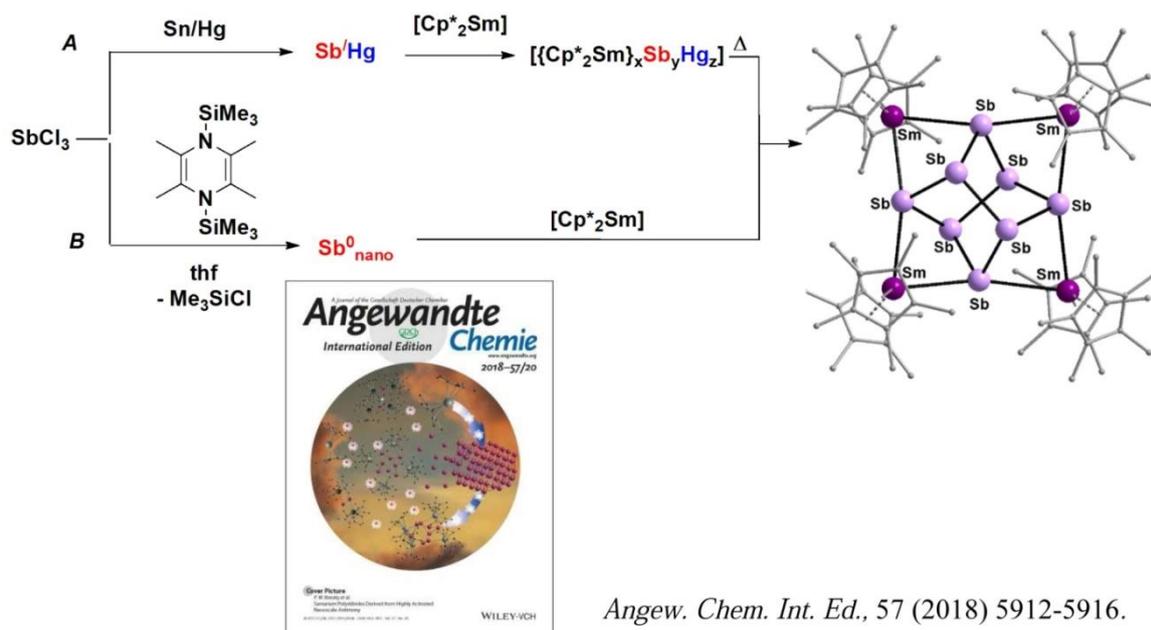
4. Обнаружено, что щелочные металлы образуют многоядерные соединения с redox-активными производными пространственно затрудненных *o*-бензохинонов. С помощью магнетохимических измерений и

квантово-химических расчётов показано, что смена щелочного металла и/или изменение пространственного строения полиметаллического ядра существенно влияет на энергию обменного взаимодействия неспаренных электронов парамагнитных лигандов, обрамляющих металлоостов из *s*-элементов. Высокая чувствительность соединений к кислороду, окисляющему катехолат до семихинолята, может быть использована при разработке контрольных и аналитических процедур (на фотографии ниже показано изменение во времени цвета раствора $[\text{Na}_6(3,6\text{-Cat})_3(\text{Thf})_7]$ в THF в плотно закрытой колбе, которая была перемещена из инертной атмосферы на воздух). Руководитель работы – академик В.И. Овчаренко; исп. – к.х.н. С.В. Фокин, д.х.н. Г.В. Романенко, к.х.н. А.С. Богомяков (Институт "Международный томографический центр" СО РАН).



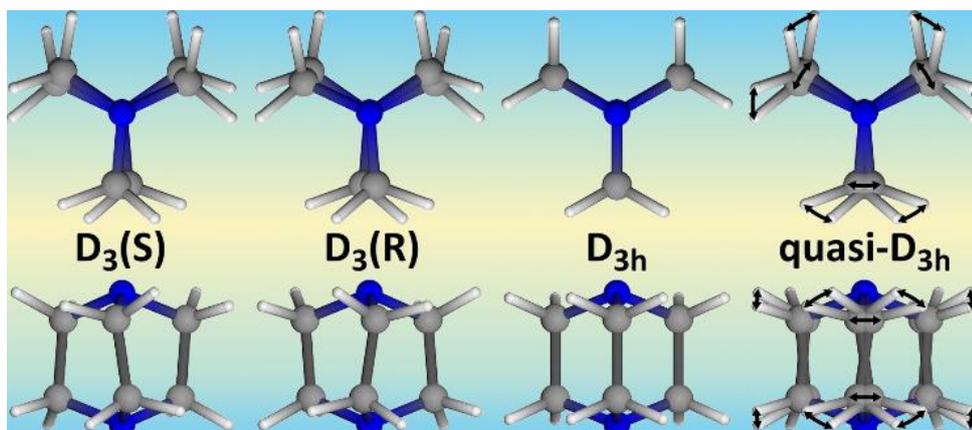
Изв. АН. Сер. хим., 1 (2018) 61-70

5. При взаимодействии активированной сурьмы с декаметилсамароцем получен уникальный полипниктидный комплекс самария $[(Cp^*_2Sm)_4Sb_8]$. Неорганические твердые фазы на основе полипниктидов редкоземельных элементов перспективны для использования в фотоэлектрических и термоэлектрических устройствах. Разработанный подход открывает путь к их молекулярным аналогам, которые до сих пор считаются экзотическими соединениями. Иллюстрация к статье вынесена на обложку журнала. Руководитель работы – д.х.н. С.Н. Конченко (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН) совместно с Институтом неорганической химии Технологического института Карлсруэ, Германия (профессор П.В. Роески).



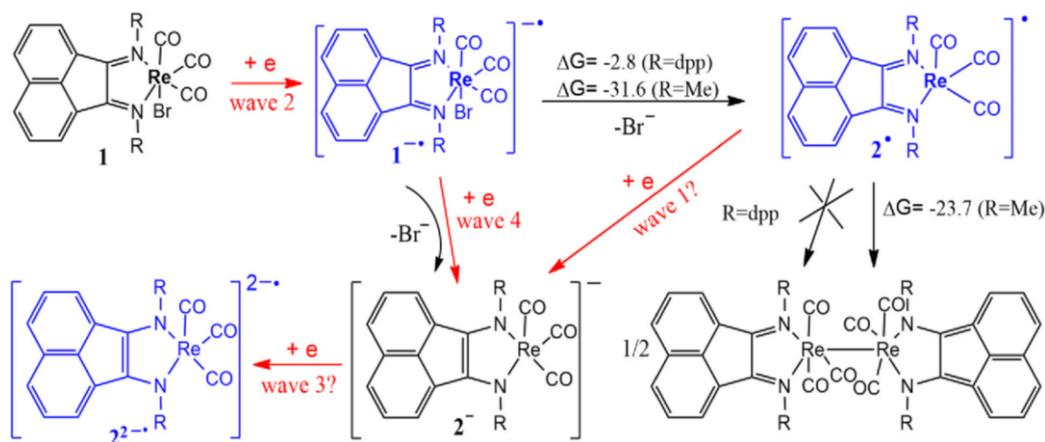
6. Систематизированы новейшие теоретические и экспериментальные исследования структуры и свойств молекулы $C_6H_{12}N_2$ (DABCO), выступающей в роли линкера в металл-органических каркасах $M_2(C_8H_4O_4)_2 \cdot C_6H_{12}N_2$, где $M = Co, Ni, Cu, Zn$. Рассмотрены фазовые переходы в данных системах, квантовое туннелирование между двумя хиральными формами молекулы DABCO, а также открывающиеся возможности для изучения и управления количественным соотношением хиральных изомеров.

Руководитель работы – д.ф.-м.н. С.Г. Козлова; исп. - И.В. Мирзаева, М.Р. Рыжиков (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН).



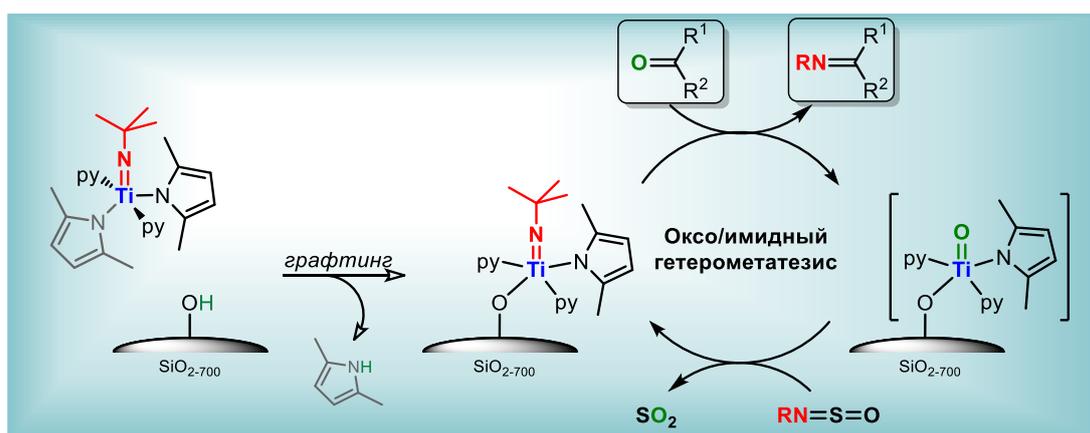
Coord. Chem. Rev., 376 (2018) 62–74

7. Подробно изучены процессы, происходящие при электрохимическом восстановлении карбонильного комплекса Re(I) с редокс-активным лигандом 1,2-бис((2,6-диизопропилфенил)имино)аценафтена (dpp-bian) комбинацией методов циклической вольтамперометрии, спектроскопии ЭПР в электрохимической ячейке и квантовохимических расчетов. Обнаружено, что комплекс может последовательно принимать до трех электронов, при этом все стадии восстановления центрированы на лиганде, практически не восстанавливая рений. Таким образом, комплекс может выступать в качестве эффективного электронного резервуара. Руководитель работы – д.х.н. М.Н. Соколов; исп. - П.А. Абрамов, А.Л. Гуцин (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН), совместно с Институтом химической кинетики и горения СО РАН и Институтом органической и физической химии им. А. Е. Арбузова.



Electrochimica Acta, 270 (2018) 526–534

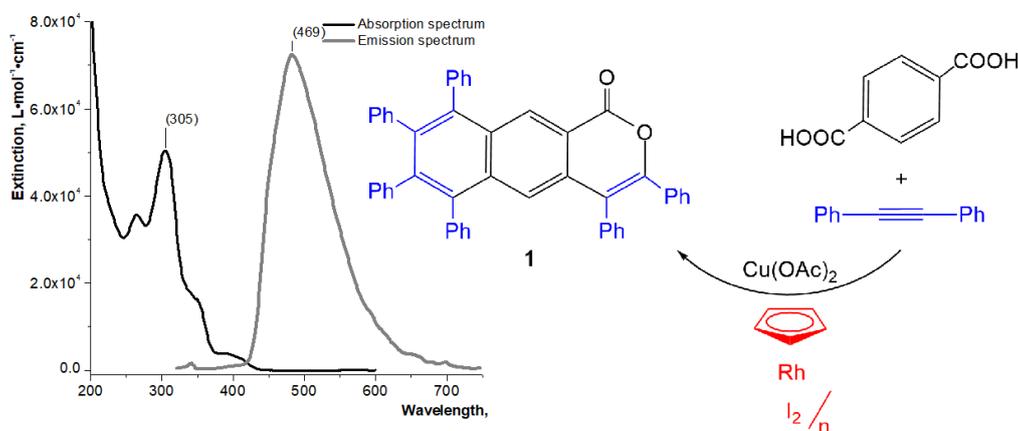
8. Получен первый «монопривитый» к подложке силикагеля имидопирролидный комплекс титана $(\equiv\text{SiO})\text{Ti}(=\text{NBu}^t)(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{py})_2$ унифицированного строения и состава, которые надежно доказаны анализом баланса масс, данными элементного анализа, а также методами ИК- и твердотельной ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. На модельной реакции оксо-имидного гетерометатезиса между *N*-сульфинил-*n*-толуидином и бензофеноном продемонстрирована высокая каталитическая активность этого гетерогенизированного комплекса, превосходящая все ранее полученные металлокомплексные аналоги на основе металлов 5 и 6 групп. На основе катализируемой $(\equiv\text{SiO})\text{Ti}(=\text{NBu}^t)(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{py})_2$ реакции оксо-имидного гетерометатезиса предложен безводный экспресс-метод синтеза кетиминов, труднодоступных либо недоступных через классические подходы. В частности, метод удобен для синтеза разнообразных кетиминов на основе слабонуклеофильных анилинов и малореакционноспособных стерически затрудненных ароматических и гетероциклических кетонов. Руководитель – Д.Н. Зарубин; исп. – П.А. Жижко, А.В. Пичугов, Н.С. Бушков, А.А. Жижин (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



Angew. Chem. Int. Ed., 57 (2018) 10879–10882

9. Разработаны каталитические системы для двойного аннелирования терефталевой кислоты с дифенилацетиленом на основе циклопентадиенильного комплекса родия $[\text{CpRhI}_2]_n$. Предложенный подход позволяет селективно синтезировать сложные полиароматические продукты из легкодоступных исходных соединений. В частности, бензоизокумарин **1** был

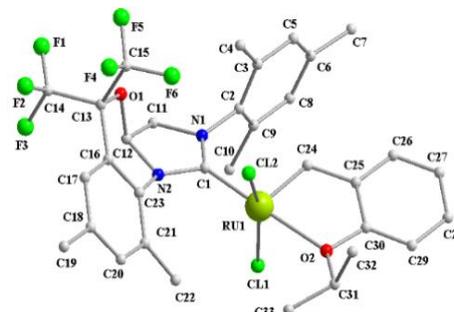
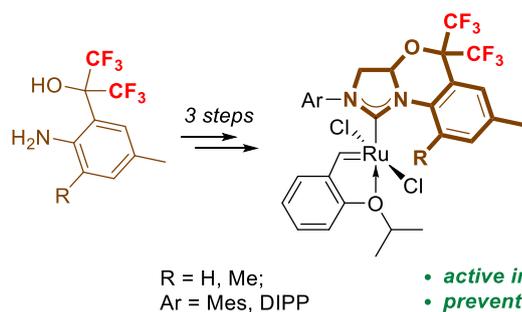
получен в результате направленного образования изокумаринового фрагмента из одной карбоксильной группы терефталевой кислоты и нафталинового фрагмента из другой. Соединение **1** проявляет флуоресценцию в синей области спектра (максимум испускания – 470 нм). Сдвиг Стокса составляет 165 нм, что сопоставимо с показателями для лучших на настоящий момент органических флуорофоров. Руководитель – Д.А. Логинов; исп. – А.П. Молотков, Н.Э. Шепель (Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



J. Organomet. Chem., 867 (2018) 14-24; 67-70

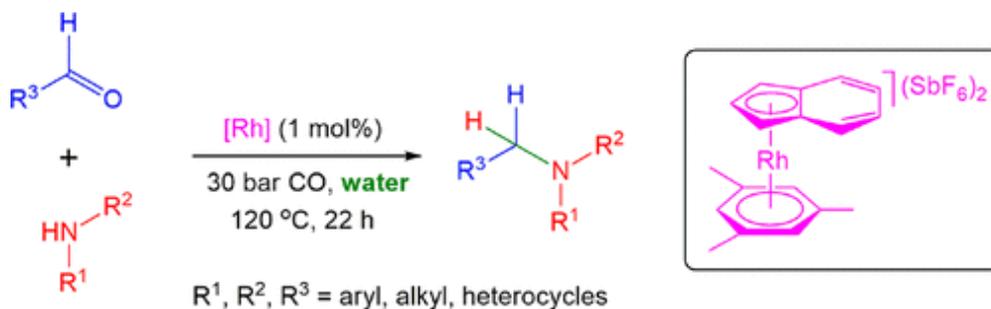
10. Разработан эффективный метод синтеза новых рутениевых катализаторов метатезиса олефинов со стерически жесткими фторсодержащими ННС-лигандами, и исследована их каталитическая активность в модельных реакциях внутри- и межмолекулярного метатезиса. В результате установлено, что наряду с высокой каталитической активностью полученные комплексы выгодно отличаются от коммерчески доступных катализаторов Граббса и Ховейды способностью подавлять образование продуктов изомеризации в реакциях кросс-метатезиса с участием аллилбензола. Наблюдаемая селективность связана с близким расположением конденсированного ароматического ядра жесткого трициклического ННС-лиганда к рутениевому центру, блокируя, таким образом, пути изомеризации в процессе каталитического цикла. Полученные данные открывают возможность создания более селективных катализаторов метатезиса олефинов. Руководитель – С.Н. Осипов; исп. – С.М. Масоуд, Т.Р. Акмалов,

К.А. Палагин, Ф.М. Долгушин, С.Е. Нефедов (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



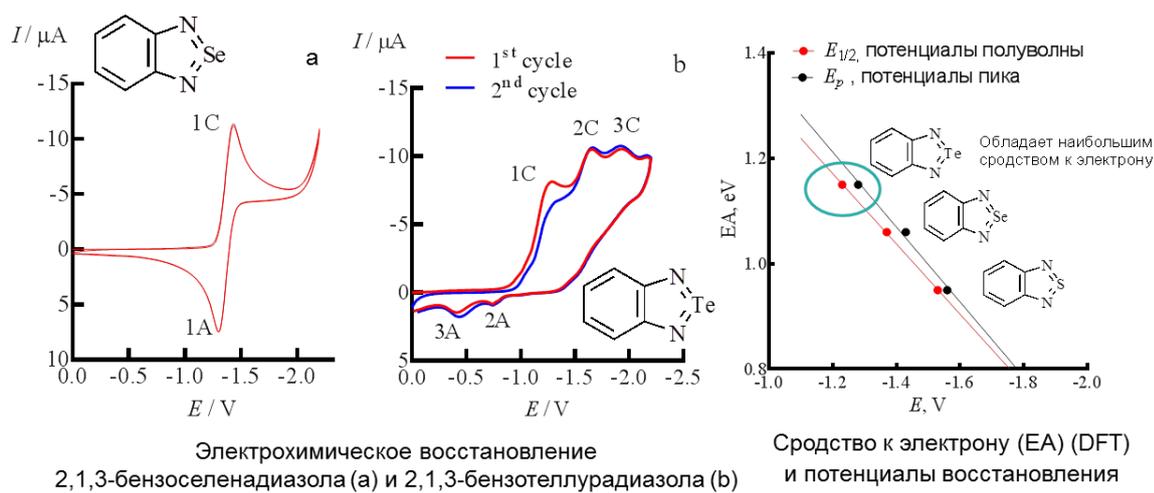
Eur. J. Org. Chem., (2018) 5988

11. Разработан новый подход к ранее малоизученным инденильным дикатионным родиевым комплексам с ареновыми лигандами, где в качестве противоиона выступает SbF_6^{2-} , а в качестве арена – 1,2-диметилбензол, 1,3,5-триметилбензол, 1,2,4,5-тетраметилбензол, а также гексаметилбензол. Комплексы впервые были протестированы в реакции восстановительного аминирования с использованием CO в качестве внешнего источника водорода в «зеленых» условиях, то есть с применением воды в качестве растворителя, и показали наиболее высокую активность среди инденильных комплексов в этом растворителе. Реакция применима для различного набора функциональных групп в субстрате: N-бензильной, *n*-метоксibenзильной, а также галогенциклопропильной. Таким образом, реакция открывает путь синтеза фармацевтически полезных препаратов с удовлетворением требований «зеленой химии». Руководители – Д.А. Чусов, Д.А. Логинов; исп. – В.Б. Харитонов, М. Макарова, М.А. Арсенов, Ю.В. Нелюбина, А.С. Перегудов (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).

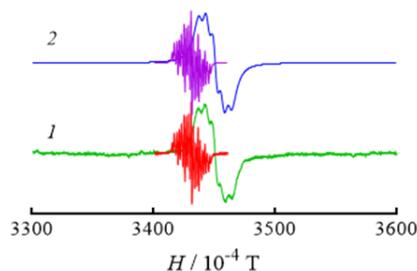
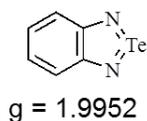


Organometallics, 37 (2018) 2553-2562

12. Впервые изучено электрохимическое восстановление 2,1,3-бензотеллурадиазола в тетрагидрофуране. Первая стадия восстановления представляет собой одноэлектронный квазиобратимый процесс и характеризуется наименьшим по абсолютной величине потенциалом и соответственно наибольшим сродством к электрону в ряду 2,1,3-бензохалькоген (S, Se, Te) диазолов. Восстановлением 2,1,3-бензотеллурадиазола калием на углероде (K_{C8}) в тетрагидрофуране получен долгоживущий анион-радикал 2,1,3-бензотеллурадиазола, который охарактеризован ЭПР-спектроскопией и квантовохимическими расчетами DFT. Впервые описан долгоживущий π-анион-радикал гетероциклического соединения с гетероатомом теллура в составе π-электронной системы. Руководители работ – д.х.н. А.В. Зибарев (НИОХ СО РАН), д.х.н. С.Н. Конченко (ИНХ СО РАН), д.х.н. Н.П. Грицан (ИХКГ СО РАН); исп. – к.х.н. Н.А. Пушкаревский, к.х.н. А.И. Смоленцев (ИНХ СО РАН), д.х.н. Л.А. Шундрин, к.х.н. А.М. Генаев, к.х.н. И.Г. Иртегова, д.х.н. И.Ю. Багрянская, Г.Е. Сальников (НИОХ СО РАН), асп. Е.А. Чуланова (НИОХ СО РАН, ИХКГ СО РАН), к.х.н. Е.А. Притчина (ИХКГ СО РАН), профессор Й. Бекманн (Университет г. Бремен, Германия).

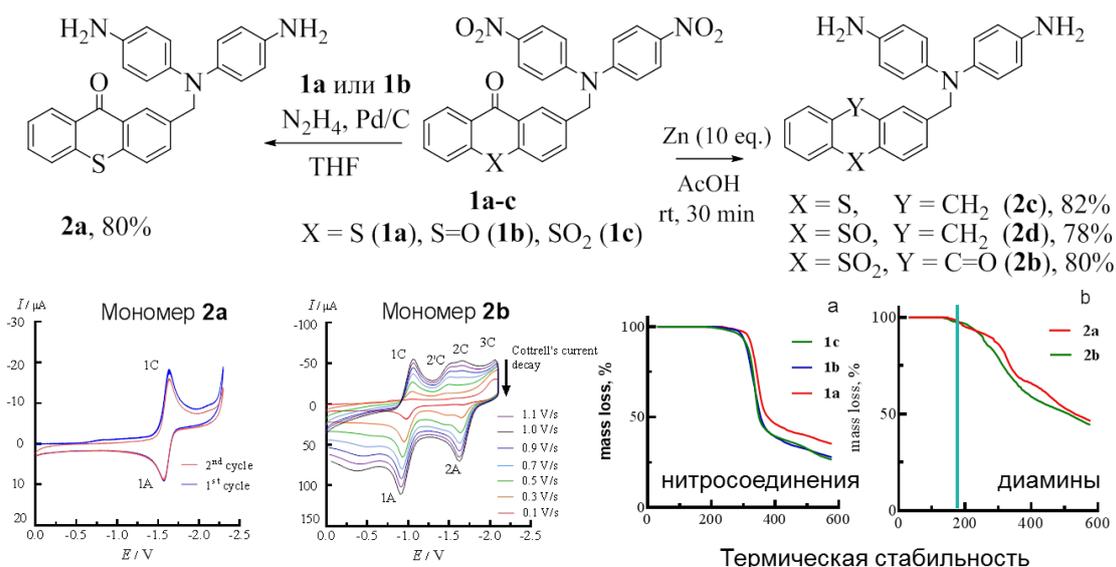


Спектры ЭПР анион-радикалов 2,1,3-бензоселенадиазола (красный) 2,1,3-бензотеллурадиазола (зеленый) 1 – эксперимент, 2 – реконструкция



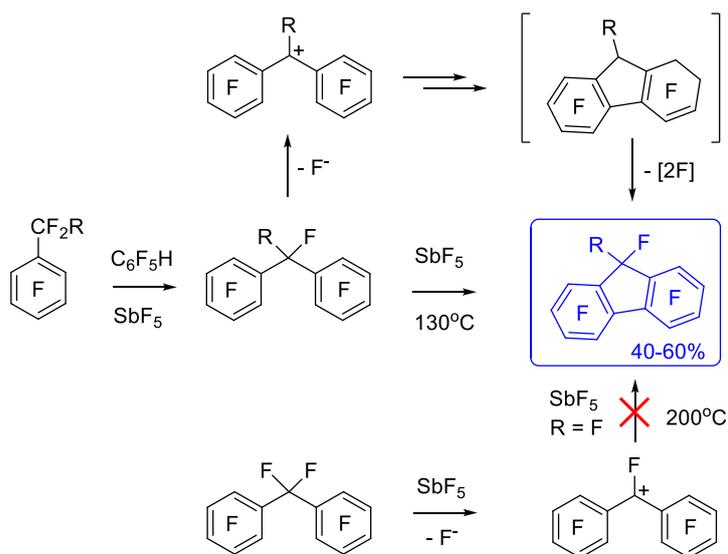
Исследования поддержаны грантами РФФИ (17-53-12057ННИО_а) и DFG

13. Получены диаминодифениламинометилы, содержащие тиоксантен-9-оновые группы (2-{{[бис(4-аминофенил)аминометил]}-9Н-тиоксантен-9-он и его S-диоксид}), представляющие собой мономеры для последующего синтеза соответствующих полиимидов с электроактивными боковыми группами тиоксантен-9-онового ряда. Группы характеризуются низкими электрохимическими восстановительными потенциалами, обратимостью к одноэлектронному переносу и высокой термостабильностью. Полиимиды, получаемые на основе синтезированных мономеров, найдут применение в технологиях энергонезависимых запоминающих устройств резистивного типа. Руководитель работ – д.х.н. Л.А. Шундрин; исп. – к.х.н. И.К. Шундрина, к.х.н. И.А. Оськина, к.х.н. И.Г. Иртегова, асп. Д.С. Одинцов (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН).



Eur. J. Org.Chem. (2018) 3471-3480

14. Впервые показано образование перфтор-9-алкилфлуоренов из перфтор-1,1-дифенилалканов при нагревании со SbF₅. Необходимым условием циклизации во флуорены является наличие перфторалкильной группы в α-положении промежуточного дифенилалкильного катиона, поскольку перфтордифенилметан не образует перфторфлуорен под действием SbF₅ даже при более жестком нагревании. Руководители работ – д.х.н. В.М. Карпов и д.х.н. Т.В. Меженкова; отв. исп. – к.х.н. Я.В. Зонов (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН).



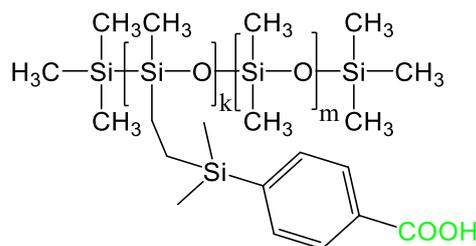
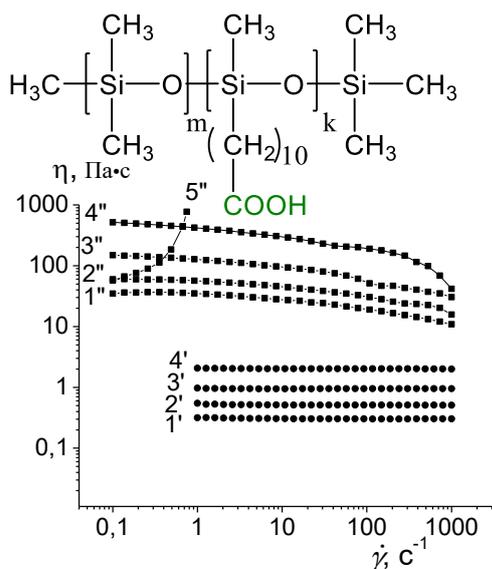
J. Fluorine Chem.
207 (2018) 59-66

15. Синтезирована серия новых линейных π -сопряженных олигомеров на основе 2,1,3-бензотиадиазола и различной комбинации тиофенфениленовых фрагментов с концевыми триметилсилильными группами. Впервые показано, что введение триметилсилильных групп в такие олигомеры позволяет повысить их растворимость, увеличить молярный коэффициент экстинкции и сократить время жизни возбужденного состояния без потери эффективности фотолюминесценции. Изменение химической структуры олигомеров позволяет варьировать максимум спектра люминесценции в пределах от 510 до 660 нм. Руководитель работы – чл.-корр. РАН С.А. Пономаренко; исп. – к.х.н. М.С. Скоротецкий, к.х.н. О.В. Борщев, к.ф.-м.н. Н.М. Сурин (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН) совместно с ИНЭОС РАН.



Dyes & Pigments, 155 (2018) 284-291

16. Разработаны методы получения карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов, позволяющие контролировать концентрацию и положение карбоксилсодержащих групп в составе макромолекулы в пределах до 40 моль. %. Полученные полимеры обладают уникальными реологическими характеристиками: их вязкость растет при нагревании, в то время как у обычных полимерных жидкостей она падает. Эти свойства позволяют рассматривать новые соединения в качестве эффективных модификаторов силоксановых композиций, широко применяемых в качестве демпфирующих сред, а также в качестве компонентов материалов с самозалечивающимися свойствами. Руководитель работы – академик А.М. Музафаров; отв. исп. – В.В. Городов (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН) совместно с ИНЭОС РАН.



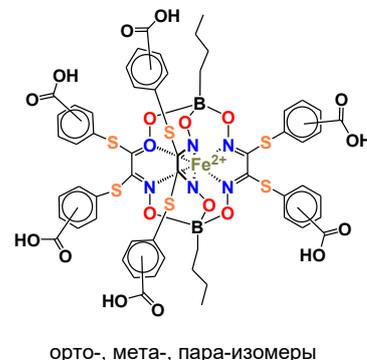
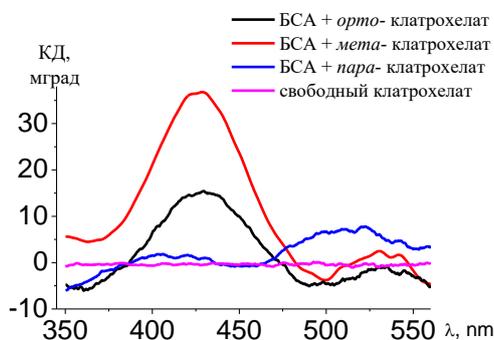
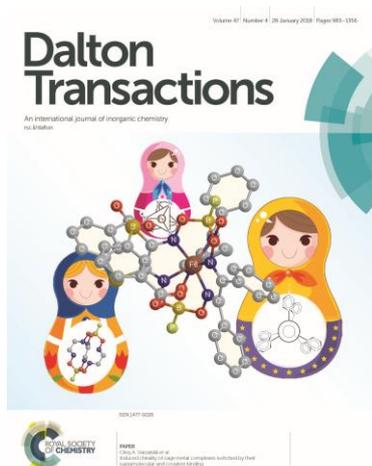
Кривые течения ПДМС, содержащих 6,5 (1'-4') и (1''-5'') масс.% фрагментов ундеценовой кислоты при 20 - 1', 1'', 40 - 2', 2'', 60 - 3', 3'', 80 - 4', 4'' и 5' - 100 °С



Высокомол. Соедин., Сер. Б, 60 (2018) 201-10; *Изв. АН, Сер. Хим.*, 12 (2018) 2282-89

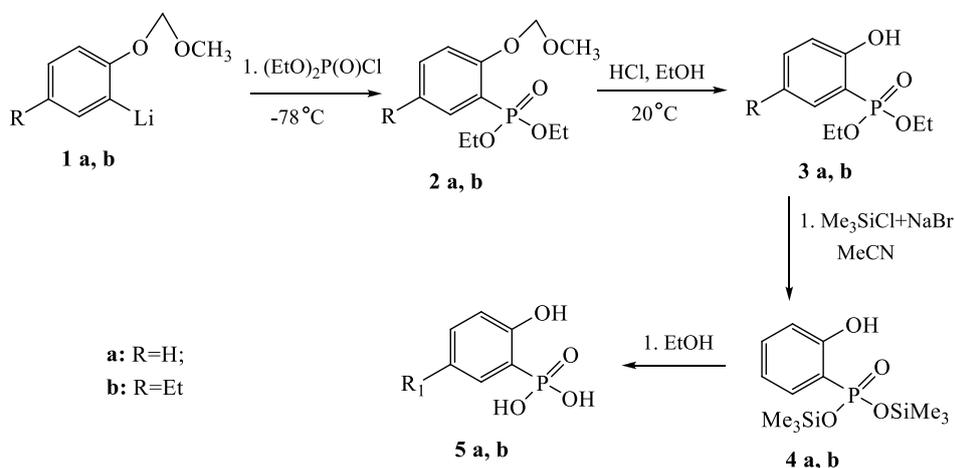
17. Впервые обнаружена индуцированная хиральность (и соответственно, возникновение спектров кругового дихроизма) клеточных комплексов металлов, обусловленная их связыванием с оптически-активными органическими соединениями и макромолекулами белков. Такие клатрохелатные комплексы являются перспективными молекулярными хиральными пробами для установления структуры макромолекул белков (в

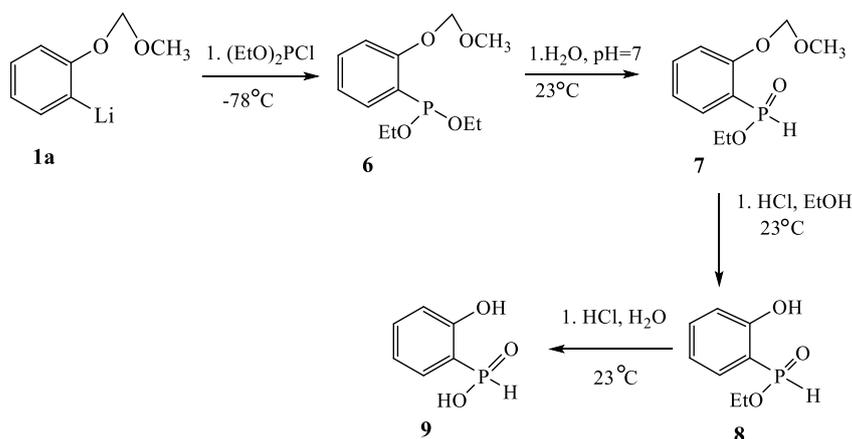
частности, для изучения их конформационных переходов). Руководитель – Я.З. Волошин, исп. – А.С. Белов, Г.Е. Зелинский, Е.Г. Лебедь, А.С. Чуприн (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



Dalton Trans., 47 (2018) 1036-1052

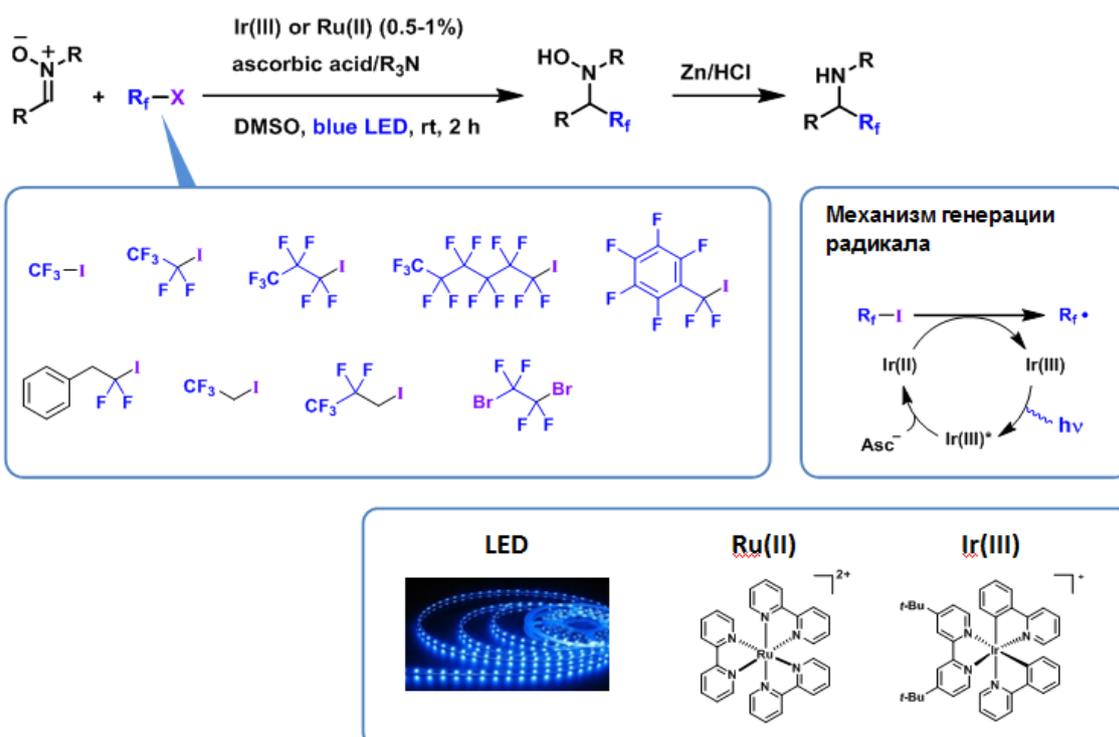
18. С целью поиска новых нестероидных противовоспалительных препаратов разработан синтетически удобный метод получения ранее не исследованных фосфорильных аналогов салициловой кислоты – 2-оксифенилфосфоновой и 2-оксифенилфосфонистой кислот. Установлено, что 2-оксифенилфосфонистая кислота является малотоксичным соединением (ЛД₅₀ 3500 мг/кг) и по анальгетическому действию существенно превосходит как 2-оксифенилфосфоновую кислоту, так и препарат сравнения – аналгин. Руководитель работ – д.х.н. В.Е. Баулин; исп. – И.П. Калашникова, к.б.н. Вихарев Ю.Б., Е.А. Вихарева, Д.В. Баулин ((Институт физиологически активных веществ РАН), совместно с ИВХЭ РАН (академик А.Ю. Цивадзе).



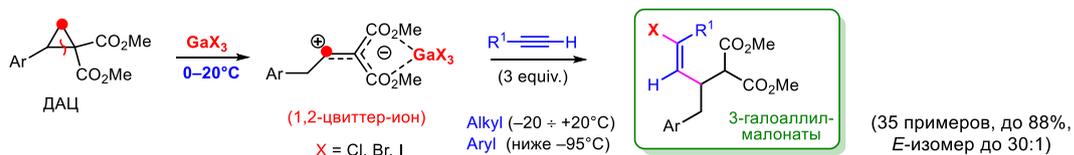


ЖОХ,
88 (2018)
1438-1444

19. Предложен эффективный метод присоединения фторированной группы по C=N связи нитронов с образованием фторзамещенных гидросиламинов. Процесс проводится в присутствии иридиевых фотокатализаторов при облучении видимым светом. Продукты реакции могут быть легко трансформированы во вторичные амины посредством восстановления связи азот-кислород цинком в уксусной кислоте. Получающиеся амины, содержащие фтор в β -положении по отношению к атому азота, представляют интерес для медицинской химии. Руководитель работы – профессор РАН А.Д. Дильман, отв. исп. к.х.н. В.И. Супранович, к.х.н. В.В. Левин, студ. И.А. Дмитриев (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



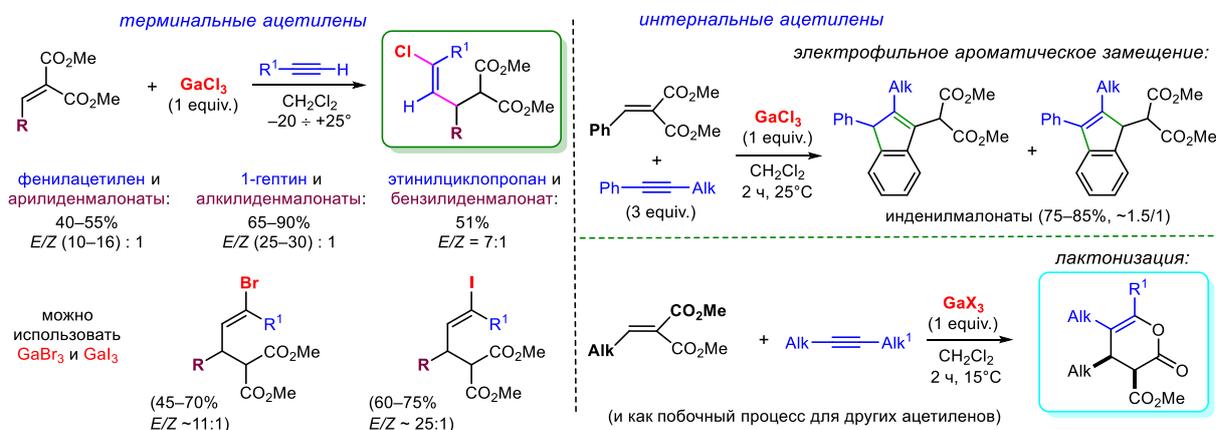
20. Предложена новая концепция в химии замещенных метилиденмалонатов (ММ), позволяющая использовать их в виде 1,2-цвиттер-ионных синтонов (см. рис. ниже). Эта стратегия заключается в генерировании новых ионных комплексов галлия состава $(\text{MM})_3\text{Ga}_3 + [\text{GaHal}_4]_3$ – с их последующим использованием в синтезе.



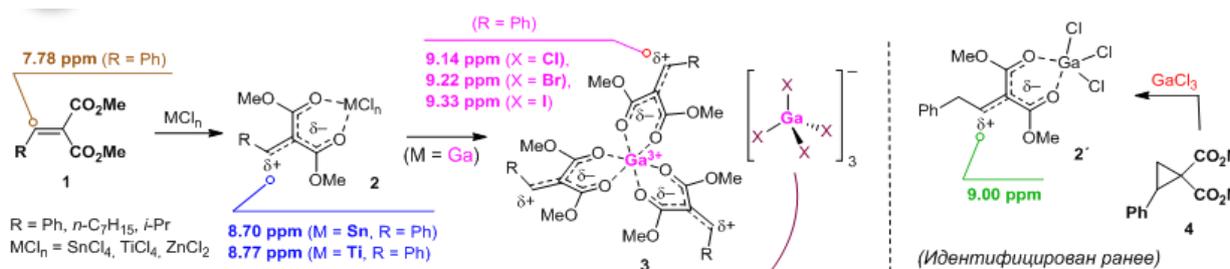
Angew. Chem. Int. Ed. **2018**, *57*, 10293–10298

Если реакции идут через генерирование 1,2-цвиттер-ионов, то можно ли для их генерирования использовать замещенные метилиденмалонаты?

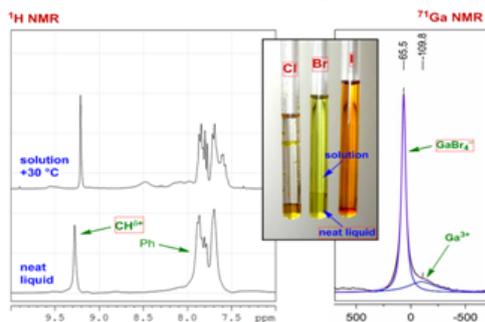
Да, можно!



J. Am. Chem. Soc. **2018**, *140*, 14381–14390

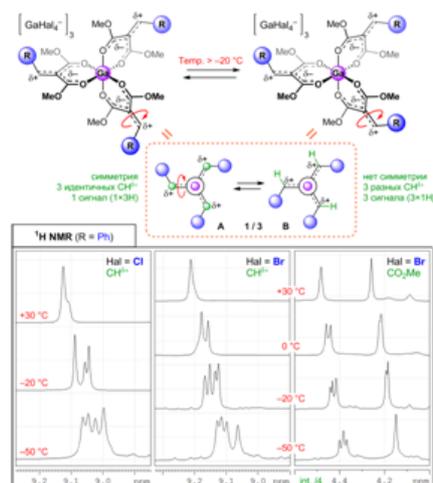


Спектры ЯМР галлиевых комплексов:



При температуре выше -20°C становится возможным вращение вокруг поляризованной двойной связи

Два типа атомов Ga

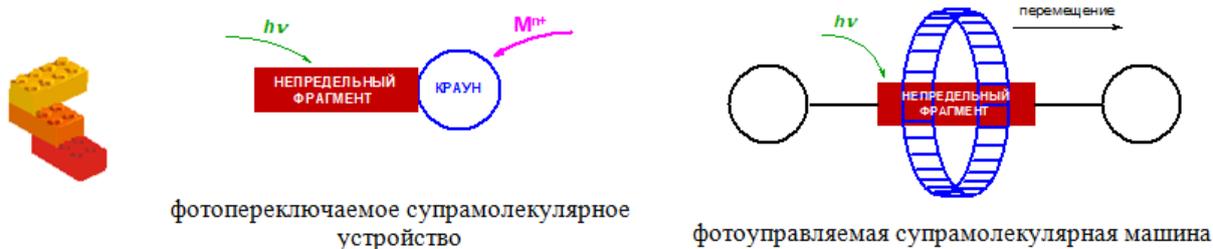


J. Am. Chem. Soc. **2018**, *140*, 14381–14390

На основе комплексов галлия с ММ разработаны новые реакции с алкинами, неизвестные в обычной химии метилиденмалонатов. В зависимости от условий процесс можно селективно направить в сторону образования замещенных (3-галоаллил)малонатов, дигидропиран-2-онов или инденилмалонатов. С помощью специально оптимизированной спектроскопии ЯМР ^{71}Ga изучены механизмы происходящих превращений. (Работа поддержана грантом РФФ 14-13-01054-П). Руководитель работы – профессор Ю.В. Томилов; отв. исп. - к.х.н. Р.А. Новиков; исп. - аспиранты Д.Д. Борисов и Д.А. Денисов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).

Достижения в области химии супрамолекулярных систем

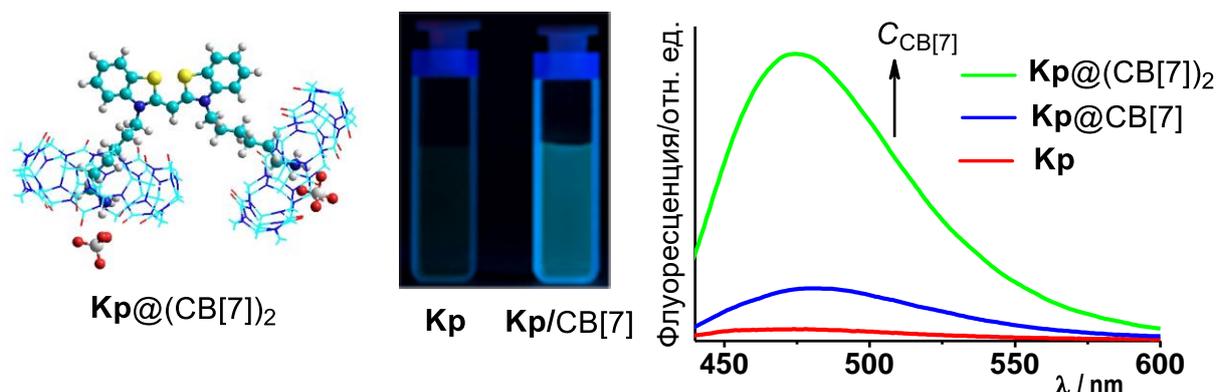
1. Предложен уникальный класс полифункциональных фотоактивных соединений на основе непердельных (полиметиновых) красителей. Разработан универсальный супрамолекулярный конструктор, позволяющий построить из их ограниченного количества и комплементарных макроциклических соединений новые типы фотопереключаемых супрамолекулярных устройств и фотоуправляемых супрамолекулярных машин, в которых можно реализовать все основные типы фото процессов. Полученные результаты дают новую методологию построения материалов для супрамолекулярной и нанофотоники. Область применения разработанных фотоактивных супрамолекулярных устройств и машин – создание механизмов и машин для генерации, преобразования и передачи энергии и движения на наноуровнях, создание наноинструмента для контроля, диагностики нанокolicеств материалов и веществ. Руководители работ – академик М.В. Алфимов, чл.-корр. РАН С.П. Громов и чл.-корр. РАН А.К. Чибисов (Центр фотохимии РАН ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН).



Цикл работ академика РАН М.В. Алфимова, чл.-корр. РАН С.П. Громова и чл.-корр. РАН А.К. Чибисова удостоена Государственной премии РФ в области науки и технологий за 2018 год за разработку фотоактивных супрамолекулярных устройств и машин.

2. Исследовано комплексообразование тиамометиновых цианиновых красителей (Кр) с кукурбит[5,7]урилами (СВ[5,7]). Найдено, что СВ[5] образует с красителями внешние комплексы, а СВ[7] – инклюзивные комплексы, со стехиометрией 1:1 и 1(Кр):2(СВ[5,7]). Комплексообразование с СВ[5,7] приводит к изменению спектров поглощения цианиновых

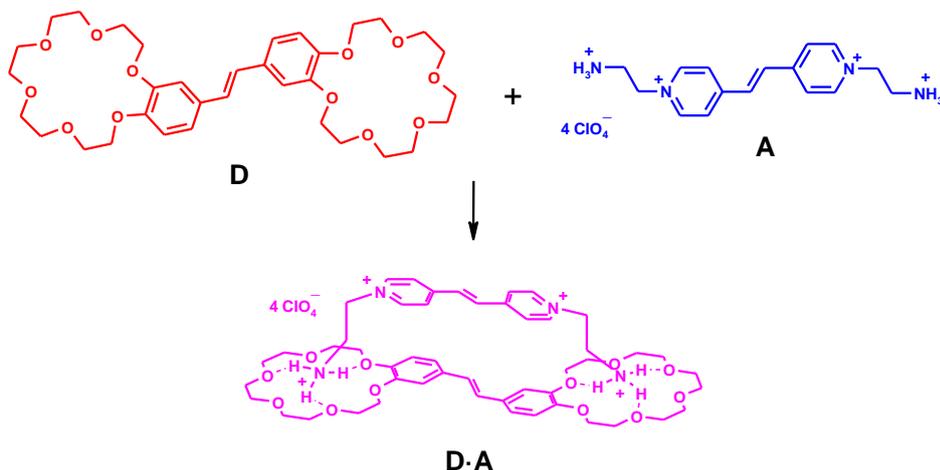
красителей и значительному разгоранию флуоресценции. Более устойчивые комплексы образует краситель с *N*-аммониогексильными заместителями благодаря образованию водородных связей между группами NH_3^+ и карбонильными группами порталов $\text{CB}[5,7]$. Результаты исследования могут быть использованы для конструирования новых типов высокоустойчивых фотоактивных супрамолекулярных систем с участием цианиновых красителей и $\text{CB}[n]$, стабилизированных за счет образования множественных водородных связей, в том числе для разработки оптических супрамолекулярных сенсоров и фотоуправляемых супрамолекулярных машин. Руководитель работы – чл.-корр. РАН С.П. Громов (Центр фотохимии РАН ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН); отв. исп. – к.х.н. М.В. Фомина.



J. Photochem. Photobiol. A. 353 (2018) 34-45

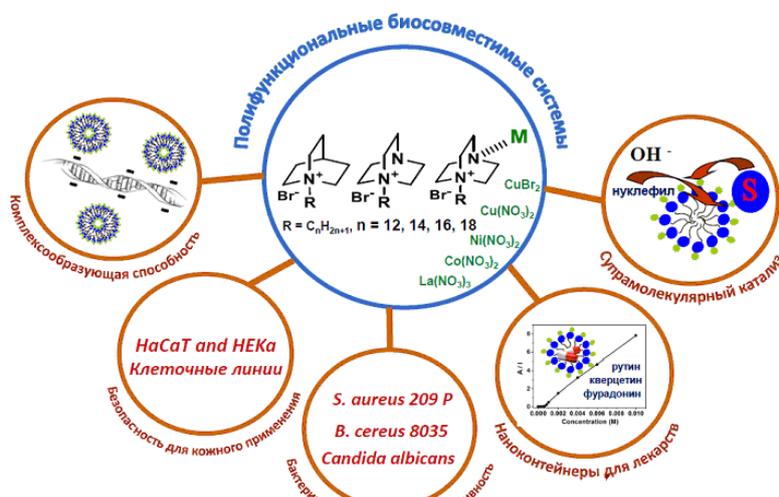
3. Изучена с помощью фемтосекундной спектроскопии динамика возбужденных состояний псевдоциклического бимолекулярного комплекса с переносом заряда бис(18-краун-6)стильбена (**D**) с тетраперхлоратом бисаммониоэтильного производного дипиридилэтилена (**A**). Из-за взаимодействий гость-хозяин с участием водородных связей, комплекс **D·A** обладает высокой термодинамической устойчивостью. В результате сверхбыстрых фотоиндуцированных процессов прямого и обратного переноса электрона комплекс не флуоресцирует. При взаимодействии комплекса с катионами щелочноземельных металлов из-за нарушения псевдоциклической структуры исчезает слабое длинноволновое СТ-поглощение и происходит «разгорание» флуоресценции. 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. В.В. Волчков и к.х.н. А. И. Ведерников; исп. к.х.н. М.В. Русалов и к.х.н. А.А. Ефремова.



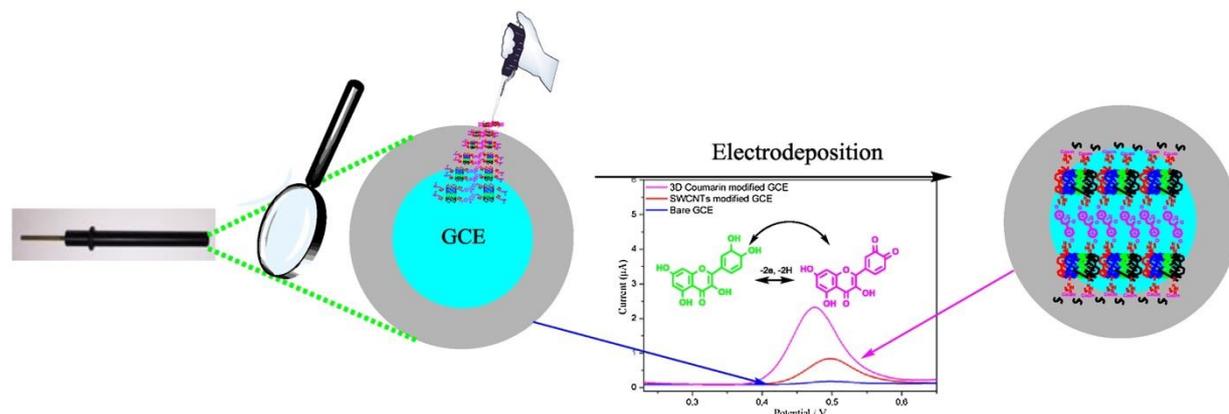
J. Phys. Org. Chem. 31 (2018) e3759

4. На основе металлокомплексов Cu(II), Ni(II), Co(II), La(III) и катионных ПАВ с бициклической головной группой разработаны новые полифункциональные биосовместимые наноконтейнеры для гидрофобных лекарств (на примере кверцетина, рутина, фурадонина) и ДНК. Установлено, что их высокая бактерицидная и фунгицидная активность превосходит более чем в 8 раз активность норфлоксацина и кетоконазола. Руководитель работ - профессор Л.Я. Захарова; отв. исп. - к.х.н. Е.П. Жильцова (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



Phys.Chem.Chem.Phys., 20 (2018) 12688-99;
J. Mol. Liquids., 249 (2018) 716-22

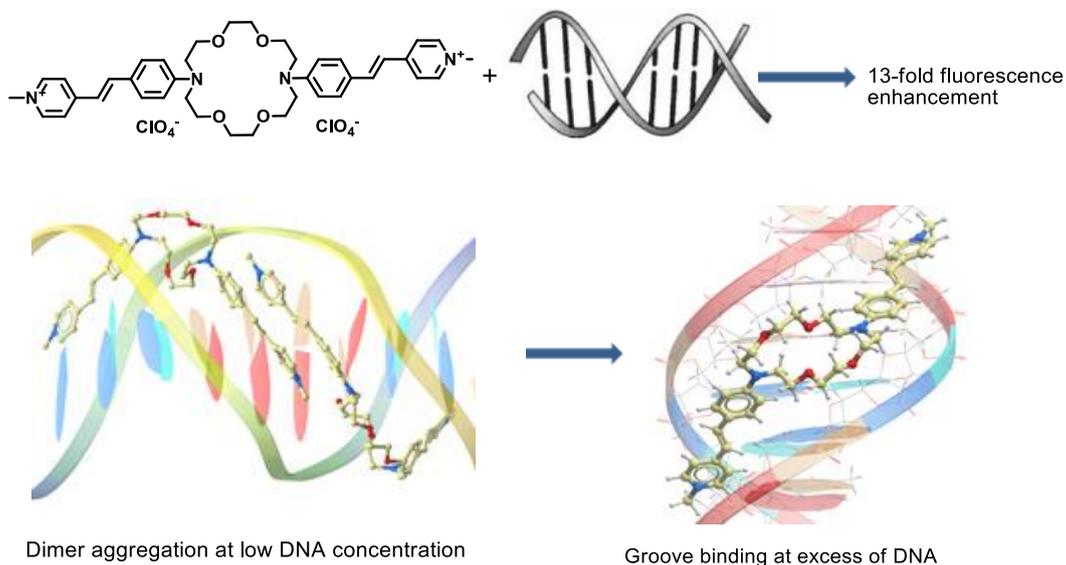
5. По реакции click chemistry (азид-алкинового циклоприсоединения) между углеродными нанотрубками (SWCNT), содержащими азидные группы, и 7-пропилилокси-3-(*p*-пропилилоксифенил)кумарином синтезирован 3D гибридный материал SWCNT-coumarine, обладающий пористой структурой. Показано, что стеклоуглеродный электрод, модифицированный полученным 3D гибридным материалом, может успешно применяться для определения кверцетина в воде и различных марках чая методом дифференциально-импульсной полярографии. При этом предел обнаружения кверцетина составляет 20 нМ. Руководитель работы – д.х.н. Т.В. Басова (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН) совместно с Техническим университетом г. Гёзте, Турция (профессор М. Дурмуш).



Sensors Actuators B, 267 (2018) 165–173

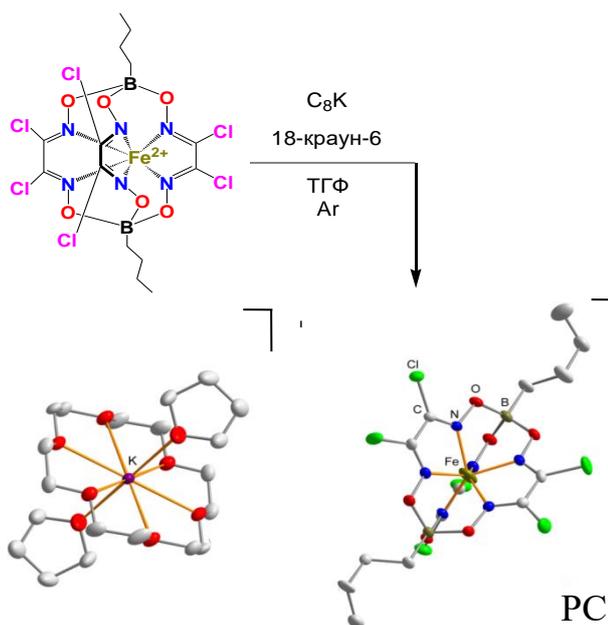
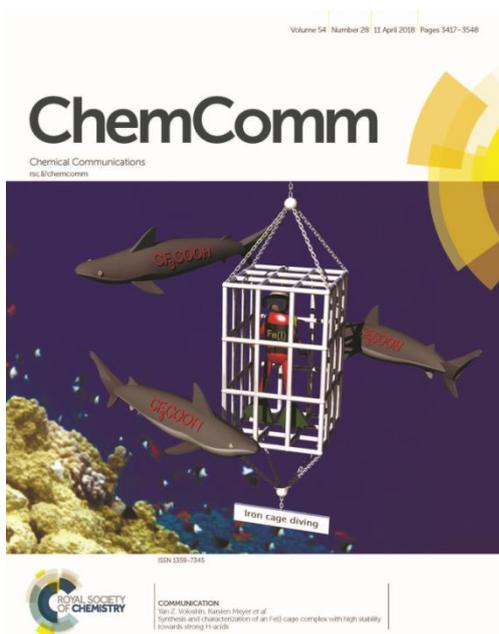
6. В работе проведен анализ взаимодействия новых краун-содержащих бисстириловых красителей с ДНК лосося. Показано, что нефлуоресцирующие в воде красители демонстрируют значительное разгорание флуоресценции при попадании в карман ДНК. При связывании красителей с ДНК наблюдается преимущественная координация краун-эфирного фрагмента по G-C паре гетероциклических оснований ДНК. Взаимодействие краситель-ДНК протекает в два этапа: агрегирование красителя в бороздке ДНК и последующее залегание в малую бороздку. Проведенное исследование важно для понимания механизма воздействия лекарственных препаратов, мишенью которых является ДНК. Руководитель – профессор О.А. Федорова; исполнители – А.Ю. Рулева, Ю.В. Федоров, В.Ю. Гринберг, Н.В. Гринберг,

Т.В. Буровая, А.С. Дубовик и К. Бабиевский (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН) в сотрудничестве с Институтом биохимической физики РАН им Н.М. Эмануэля (В.А. Цветковым).



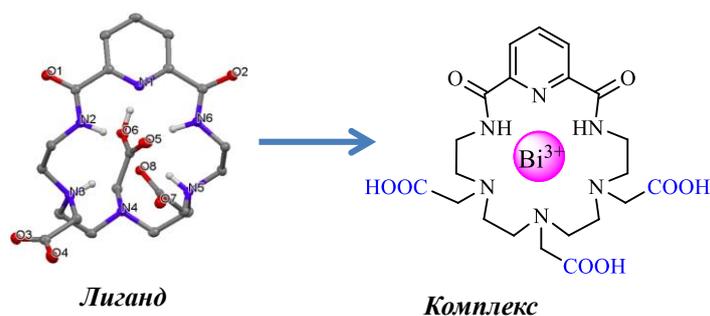
Dyes and Pigments, 157 (2018) 80-92

7. Получен и структурно охарактеризован первый устойчивый «классический» комплекс железа(I) с N-донорным лигандом, показавший высокую химическую устойчивость в сильноокислых средах. Руководитель – Я.З. Волошин, исполнители – А.С. Белов, С.В. Дудкин, С.А. Савкина (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



Chem. Commun., 54 (2018) 3436-3439

8. Проведена разработка хелатора для радиофармпрепаратов с $^{213}\text{Bi}^{3+}$, которые используются для лечения раковых заболеваний. Синтезирован лиганд, образующий в водном растворе комплекс с $^{213}\text{Bi}^{3+}$ с высокой термодинамической устойчивостью ($\log K(\text{L}\cdot\text{Bi}^{3+}) = 21.3$), с быстрой кинетикой образования (30 сек), нецитотоксичный и радиационно устойчивый. Характеристики данного комплекса, полученные в ходе испытаний *in vitro* и *in vivo*, полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к компонентам радиофармпрепаратов, работа над созданием которых ведется в настоящее время. Руководитель – О.А. Федорова, исполнители – А.Д. Зубенко, Ю.В. Федоров (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН) в сотрудничестве с Б.В. Егоровой, С.Н. Калмыковым и сотр. (Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова).

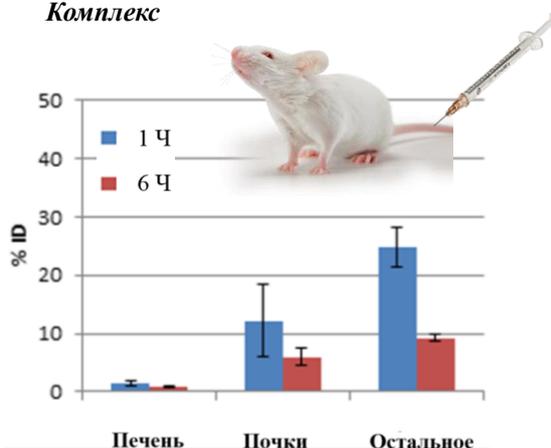


Устойчивость комплекса $\text{L}\cdot\text{Bi}^{3+}$ *in vitro*:

- В изотоническом растворе в течение 3 суток;
- В избытке бычьей сыворотки (1/100) перехелатирование 50% $^{207}\text{Bi}^{3+}$ за 3 часа.

Распределение комплекса $\text{L}\cdot\text{Bi}^{3+}$ *in vivo*:

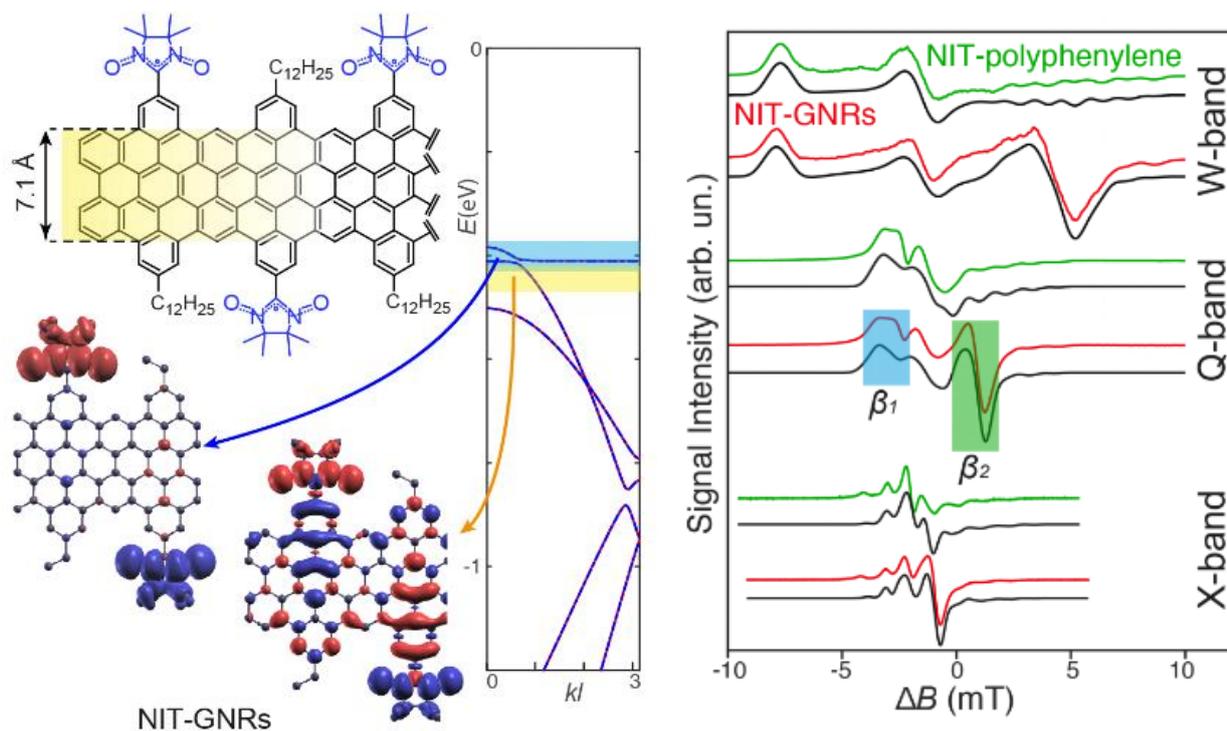
- Выведение через 6 часов;
- Отсутствие диссоциации комплекса.



Nuclear Medicine and Biology, 60 (2018) 1-10

9. Международным коллективом авторов синтезирована спин-меченая графеновая нанолента, стабильная при обычных условиях и содержащая два типа носителей спина: краевые делокализованные спины и локализованные спины радикальных группировок. Показано, что в спин-меченой наноленте время спиновой релаксации превышает 1 мкс при 85 К. При этом времена

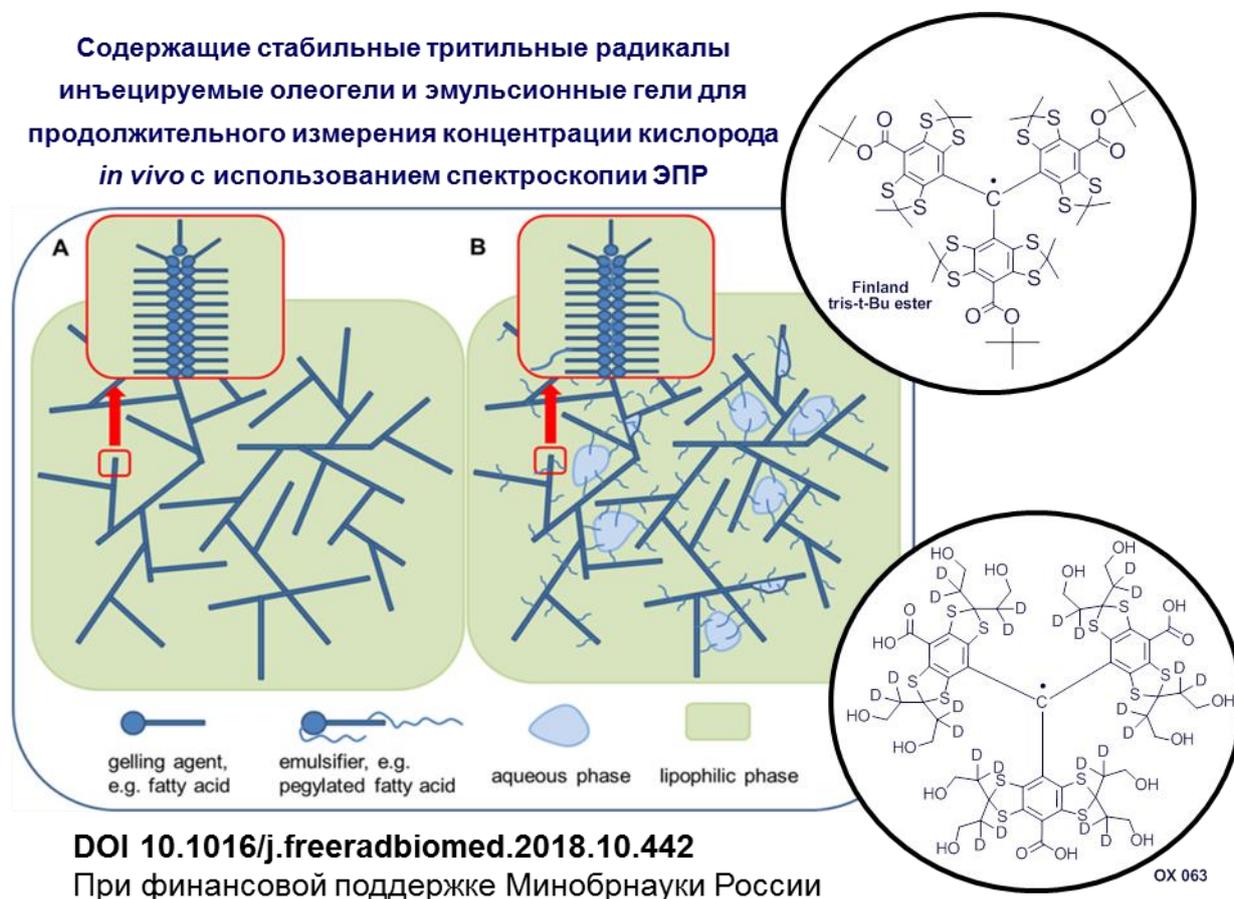
инверсии краевых спинов значительно короче, порядка 300 нс, что позволило впервые реализовать в графене когерентные манипуляции состоянием спинов разных носителей. Отв. исп. – д.х.н. Е.В. Третьяков (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН) в сотрудничестве Университетами Оксфорда, Ланкастера, Институтом исследований полимеров им. Макса Планка.



Nature, 557 (2018) 691-695

10. Разработаны методы получения форм тритильных радикалов, характеризующихся появлением в спектрах ЭПР синглетного сигнала, ширина которого чувствительна к концентрации растворенного кислорода. Радикалы OX063 и этерифицированный Finland trityl использованы в качестве компонент эмульсий и гелей. Строение олеогеля (А) и липофильного эмульсионного слоя (В) приведено на рисунке. Показана устойчивость полученных систем *in vivo* в сочетании с высокой точностью оксиметрических измерений, основанных на использовании методов ЭПР. Открывается перспектива разработки инструментального метода диагностики онкологических заболеваний. Руководитель работ – профессор М.К. Боуман (НИОХ СО РАН, университет Алабамы, США); отв. исп. –

к.х.н. В.М. Тормышев (НИОХ СО РАН, НГУ), к.х.н. О.Ю. Рогожникова, к.х.н. Д.В. Трухин (НИОХ СО РАН, НГУ) в сотрудничестве с университетом Мартина Лютера в Галле-Винтеннберге (Германия) и Национальным Институтом Рака (США).



Free Radical Biol. Med., 130 (2019) 120-127

11. Разработаны методы контролируемого синтеза функциональных биоразлагаемых блочных сополимеров на основе лактида с различной молекулярной архитектурой. Изучено влияние условий на кинетику полимеризации лактида в присутствии макроинициатора – метокси-полиэтиленгликоля. Исследовано влияние молекулярного строения блочных и разветвленных сополимеров полилактид-полиэтиленоксид на их физико-химические свойства, а также структуру и коллоидно-химические характеристики мицелл и наночастиц на их основе. Разработана наносомальная лекарственная форма доцетаксела. Руководитель работы – профессор С.Н. Чвалун; исп. – Е.В. Разуваева, Д.Р. Стрельцов, к.ф.-м.н. А.В. Бакиров, к.ф.-м.н. Н.Г. Седуш (Институт синтетических полимерных

материалов им. Н.С. Ениколопова РАН) совместно с НБИКС «Курчатовский институт».

Синтез биоразлагаемых амфифильных блок-сополимеров и получение на их основе мицелл и наночастиц для доставки противораковых агентов

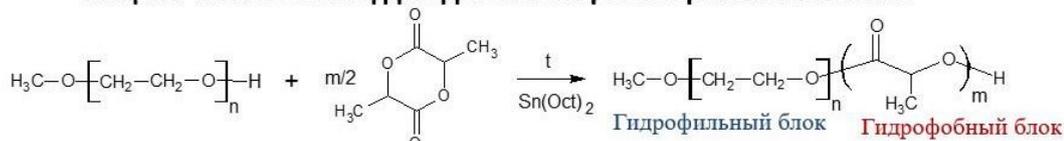
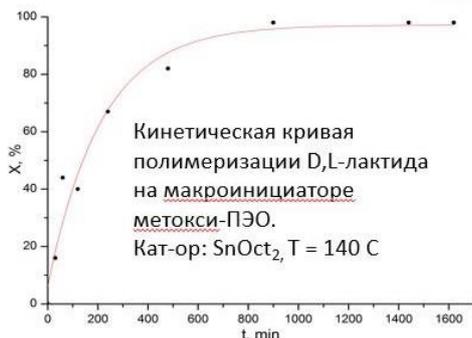


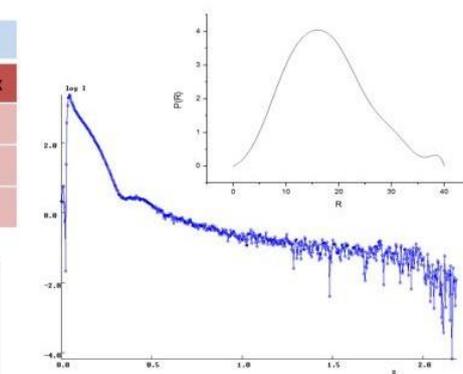
Схема синтеза диблок-сополимера D,L-лактида и этиленоксида



| N звеньев | |
|-----------|-----------|
| PEO-блок | PDLA-блок |
| 113 | 62 |
| 113 | 140 |
| 113 | 174 |

Характеристики образцов наночастиц на основе блок-сополимера PEO₁₁₃-PDLA₆₂, нагруженных доцетакселем:

| Состав полимер/доцетаксел (DTX) | Средний диаметр частиц, нм | PDI | Содержание доцетаксела, вес. % | Эффективность загрузки, % |
|---|----------------------------|-------|--------------------------------|---------------------------|
| PEO ₁₁₃ -PDLA ₆₂ + 3% DTX | 97 | 0,178 | 1,6 | 53 |
| PEO ₁₁₃ -PDLA ₆₂ + 5% DTX | 128 | 0,141 | 2,6 | 52 |

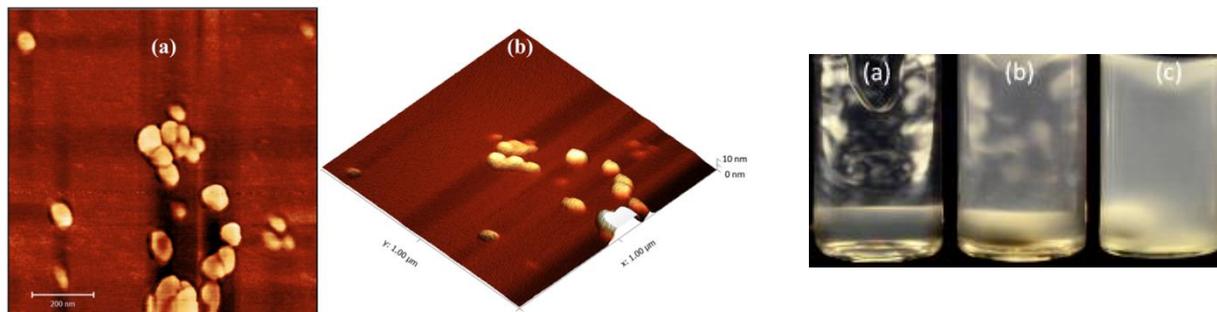


Кривая МУРР и парно-корреляционная функция для образца наночастиц, $R = 40$ нм

Langmuir, 34 (2018) 15470-15482

12. Впервые выделены анизотропные нанокристаллы целлюлозы с дисковидной морфологией, обладающие высокоупорядоченной надмолекулярной структурой целлюлозы II, демонстрирующие способность к самоорганизации и фазовым жидкокристаллическим переходам. Средние геометрические размеры диаметра и толщины диска наночастиц целлюлозы составляют 62 ± 17 и 7 ± 4 нм соответственно, их термическая стабильность близка к нативной целлюлозе. Устойчивые гидрозоли дискообразных кристаллов целлюлозы обладают неньютоновскими свойствами, проявляют способность к оптической анизотропии в результате ориентации частиц в поле механической нагрузки под действием сдвиговых напряжений. Морфологические перестройки гидрозолей наблюдаются при концентрации

электролита 1-5 mM. Руководитель работ - к.х.н. Е.В. Удоратина; отв. исп. - к.х.н. М.А. Торлопов (Институт химии ФИЦ «Коми НЦ УрО РАН»).



Микрофотографии (атомно-силовая микроскопия) дисковидных нанокристаллов целлюлозы, выделенных из регенерированной целлюлозы в сольволитической системе AcOH /гетерополикислота (0,4 мольн.%) /октанол. (a) 2D изображение, (b) 3D изображение

Фотографии перемешиваемых гидрозолей дисковидных нанокристаллов целлюлозы (1,0 мас. %) в поляризованном свете: (a) без KCl , (b) $C(\text{KCl})=1,3$ ммоль; (c) $C(\text{KCl})=5,0$ ммоль

Carbohydr. Polym., 200 (2018) 162-172

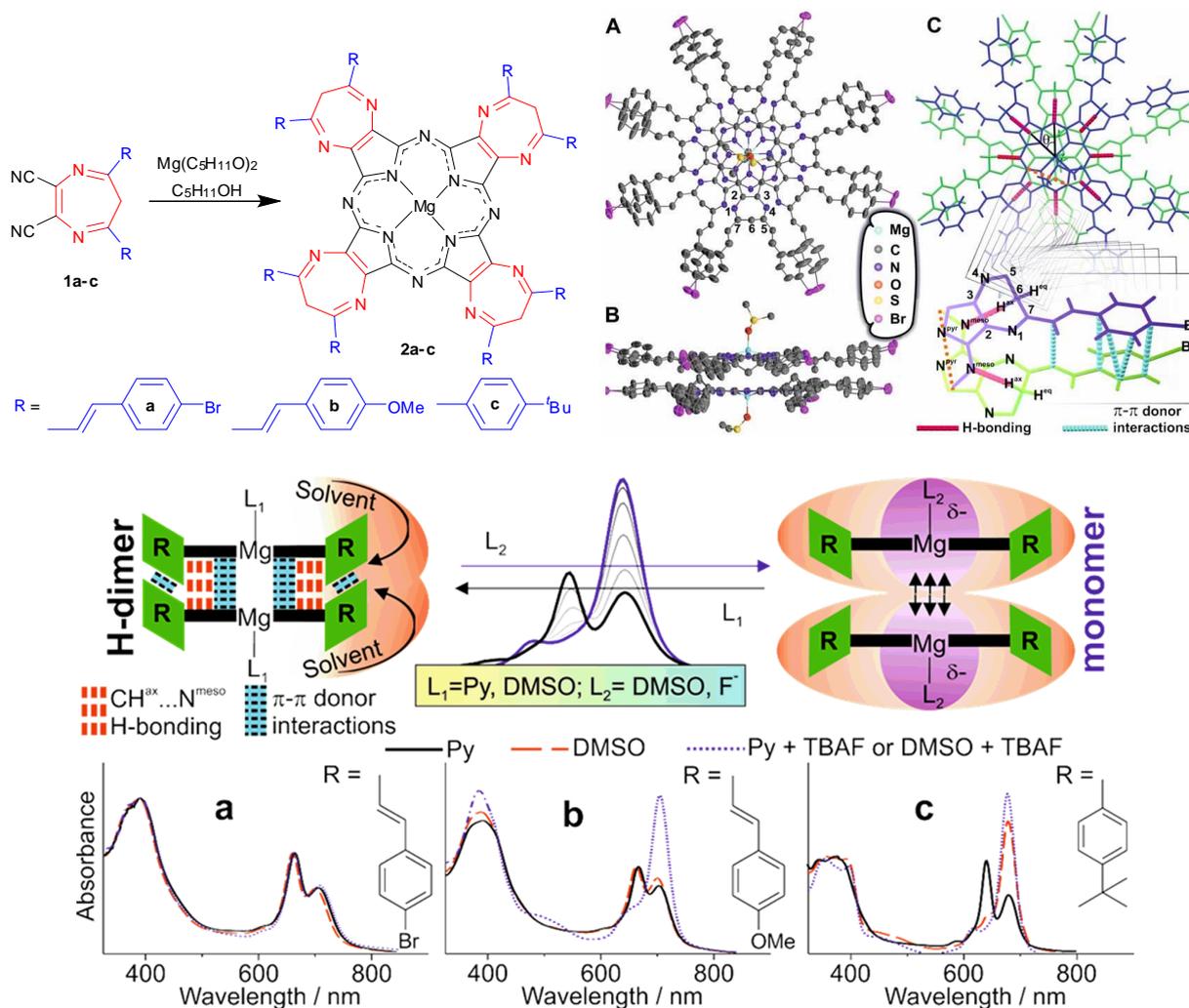
13. Разработан новый твердотельный композит на основе этилцеллюлозы, допированной бис(дипиррометенатом) цинка(II) ($[\text{ZnL}_2]$), для флуоресцентного детектирования ультрамикрочисел (до 1.68 ppb и 0.08 ppt) ацетона и этанола в воздушной атмосфере и обоснована перспективность его применения в областях медицинского и технического назначения. Оптический отклик сенсора основан на мгновенном тушении флуоресценции в присутствии паров ацетона и этанола. Предел обнаружения паров ацетона и этанола в воздушных смесях достигает 1.68 ppb и 0.08 ppt соответственно, что свидетельствует о перспективности практического использования полученного твердотельного сенсора. К другим преимуществам разработанного сенсора следует отнести: мгновенный оптический отклик; селективность к природе электронодонорных аналитов; простоту аналитических методик; низкую себестоимость в сравнении с известными аналогами. Разработанный люминесцентный сенсор может быть рекомендован для детектирования паров ацетона и этанола в воздухе промышленных и лабораторных помещений или неинвазивной диагностики больных сахарным диабетом. Руководители работы – д.х.н. А.И. Вьюгин и

д.х.н. Е. В. Антина; исп. – д.х.н. М.Б. Березин, к.х.н. Г. Б. Гусева, м.н.с. А.А. Ксенофонтов (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН).



Sensors & Actuators: B. Chemical, 277 (2018) 462-466;
J. Fluorescence, 28 (2018) 477-482

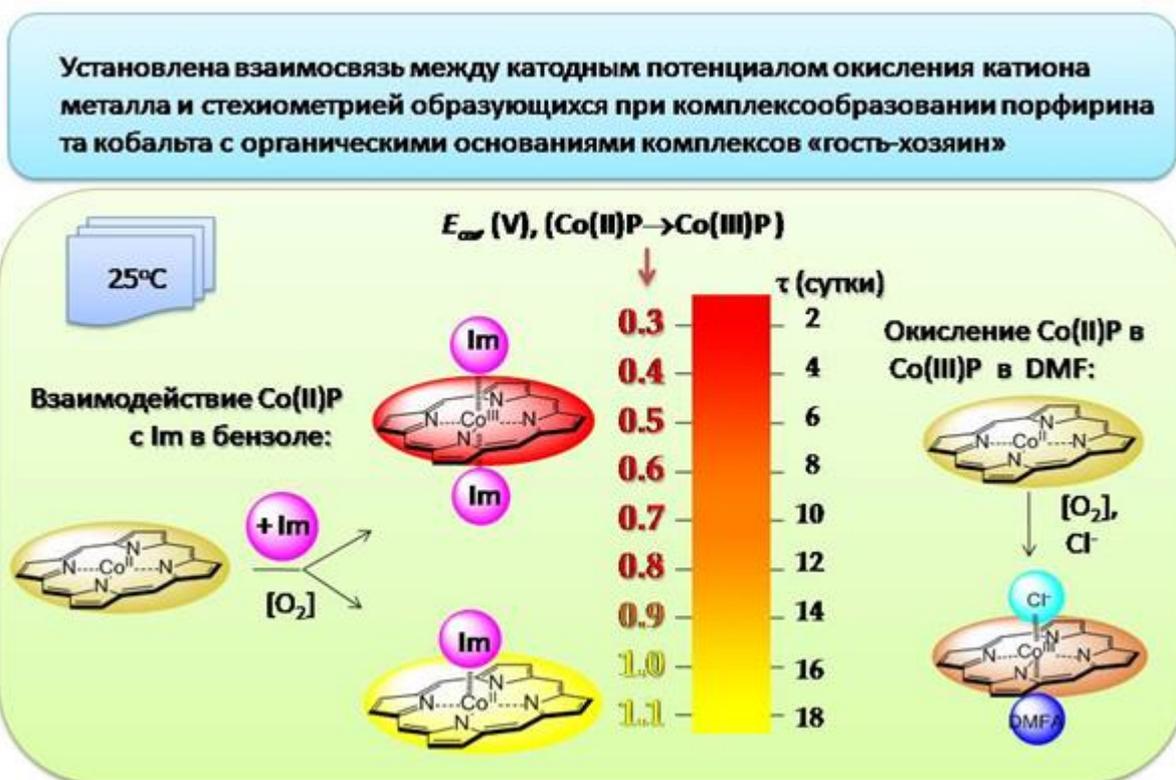
14. Впервые осуществлен комплексный анализ закономерностей «структура-свойство» для 1,4-дiazепинопорфиразинов на примере серии 5,7-арил- и 5,7-арилэтинил-замещенных магниевых комплексов, синтез которых проведен по оптимизированной методике макроциклизации на темплате алкоксида магния с выходами 86–94% (см. схему ниже), строение которых установлено с помощью рентгеноструктурного анализа с использованием рентгеновской дифракции синхротронного излучения. С помощью данных РСА впервые получено прямое экспериментальное свидетельство того, что в твердой фазе данные макроциклы существуют в виде супрамолекулярных димеров *H*-типа, которые стабилизированы как за счет π - π взаимодействий между макроциклами и комплементарно расположенными арильными заместителями, так и за счет восьми межлигандных водородных связей с участием аксиальных протонов 1,4-дiazепиновых гетероциклов и мезо-атомов азота. Спектральные исследования в растворах показали, что контроль равновесия мономер-димер может быть осуществлен путем варьирования природы заместителей, используемого растворителя, а также при введении анионной добавки F^- (показано в нижней части рисунка). Руководители работы – д.х.н. Пушкарев В.Е. и д.х.н. Л.Г. Томилова; исп. – к.х.н. П.А. Тараканов, к.х.н. Е.Н. Тараканова, к.х.н. С.А. Трашин (Институт физиологически активных веществ РАН).



Dalton Trans., 47 (2018) 14169–14173

15. Установлена взаимосвязь между катодным потенциалом окисления катиона металла и стехиометрией образующихся при комплексообразовании порфирина кобальта с органическими основаниями комплексов «гость – хозяин» различной стехиометрии. Исследованы механизмы комплексообразования порфиринов кобальта с органическими основаниями в присутствии и отсутствии кислорода воздуха, рассчитаны термодинамические и кинетические параметры изученных процессов комплексообразования и окисления-восстановления. Установлено, что комплексы кобальта Co(II) с тетрапиррольными макрогетероциклическими соединениями различной структуры с высоким катодным потенциалом окисления катиона металла $[E_{pc}Co(II) \rightarrow Co(III)]$ образуют с органическими основаниями стабильные моно-аксиальные комплексы Co(II)P(Im), в то время как порфирилаты кобальта с низким $E_{pc}Co(II) \rightarrow Co(III)$ окисляются до

ди-аксиальных комплексов Co(III)P(L)_2 . Установленная взаимосвязь позволяет предсказывать механизмы образования устойчивых супрамолекулярных комплексов «гость – хозяин» различной стехиометрии. Руководитель работы – чл.-корр. РАН О.И. Койфман; ответственный исполнитель – д.х.н. Н.Ж. Мамардашвили (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН).



J. Coord. Chem., 2018, DOI: 10.1080/00958972.2018.1535112

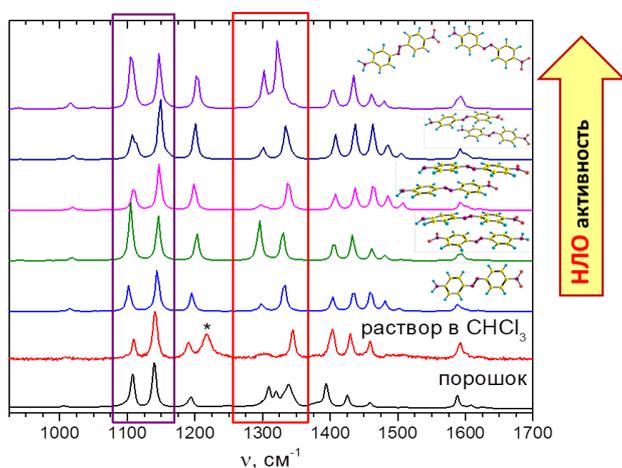
Достижения в области прикладных исследований

1. Впервые создан сэндвичевый диагностикум для обнаружения галактоманнанового маркера опаснейшего грибкового заболевания инвазивного аспергиллёза, вызываемого грибковым патогеном *Aspergillus fumigatus* («чёрная гниль»). Диагностикум опережает по специфичности лучшие зарубежные аналоги и позволяет достоверное обнаружение галактоманнана при концентрации <1 нг/мл. Разработка данного очень востребованного продукта стала возможной благодаря открытию в ИОХ РАН нового процесса в органической химии, пиранозид-фуранозидной перегруппировки, с помощью которой успешно проведён стереонаправленный синтез олигосахаридов, структурно родственных фрагментам галактоманнана, а затем в ИБХФМ СО РАН получены гомологичные моноклональные антитела. На производственной базе ООО ХЕМА выпущена пилотная серия диагностикума, эффективность которого показана в испытаниях в специализированных исследовательских организациях. Руководитель работы – чл.-корр. РАН Н.Э. Нифантьев; отв. исп. к.х.н. В.Б. Крылов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского), в сотрудничестве с ИХБФМ СО РАН (рук. – профессор Н.В. Тикунова, отв. исп. А.Л. Матвеев), и ООО «ХЕМА» (рук. – к.б.н. Ю.С. Лебедин, отв. исп. к.б.н. Е.С. Кострыкина).



PLoS ONE, 13 (2018) e0193938; *Org. Biomol. Chem.*, 16 (2018) 1188-1199

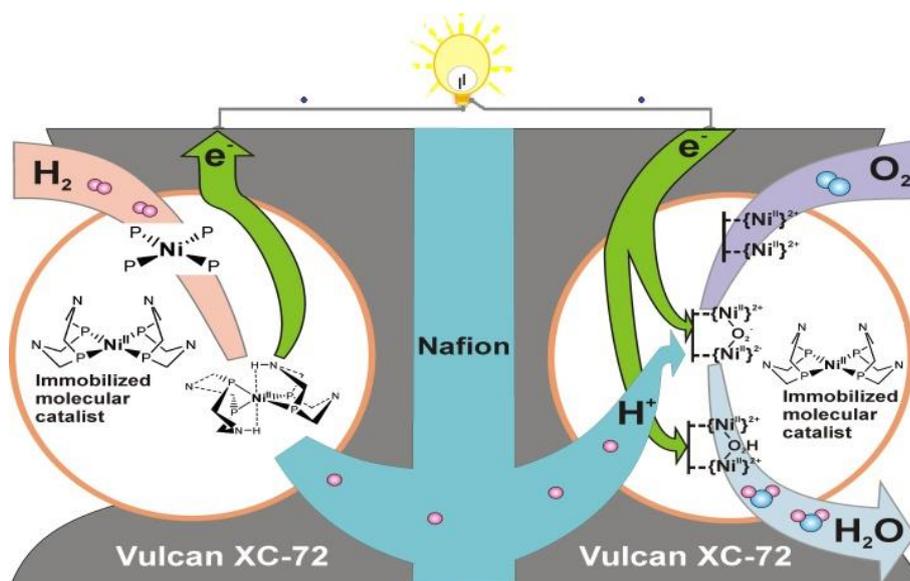
2. Выявлены спектроскопические маркеры, позволяющие устанавливать типы межмолекулярных ассоциатов нелинейно-оптических (НЛО) азохромофоров в порошке, растворе и полимерной матрице и прогнозировать влияние разных типов молекулярной агрегации на НЛО активность хромофоров. Спектральные полосы-маркеры, выявленные путем совместного применения квантово-химических расчетов и экспериментальной ИК-, КР- и электронной спектроскопии поглощения, могут использоваться для установления концентрации хромофоров в полимере, обеспечивающей максимальный и долговременный НЛО отклик материала. На рисунке ниже показаны проявления спектральных маркеров мономерных и ассоциированных форм НЛО хромофора DO3, различающихся своей НЛО активностью, в модельных и экспериментальных спектрах КР. Руководитель работ – д.х.н. С.А. Кацюба; отв. исп. – к.х.н. Т.И. Бурганов (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



J. Phys. Chem. C, 122
(2018) 1779-1785

3. Разработан новый эффективный катализатор для полимер-электролитных топливных элементов (ПЭТЭ) - комплекс никеля (II) с 1,4-диаза-3,7-дифосфациклооктановым лигандом $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Py}}_2\text{N}^{p\text{-Tol}}_2)_2]^{2+}2[\text{BF}_4]^-$ на углеродной подложке Vulcan XC-72, применение которого в качестве анода ПЭТЭ позволяет достичь плотности мощности $14.66 \text{ мВт см}^{-2}$, что превосходит показатели аналогов, содержащих неблагородные металлы. Руководитель работ – академик О.Г. Синяшин; отв. исп. – профессор А.А.

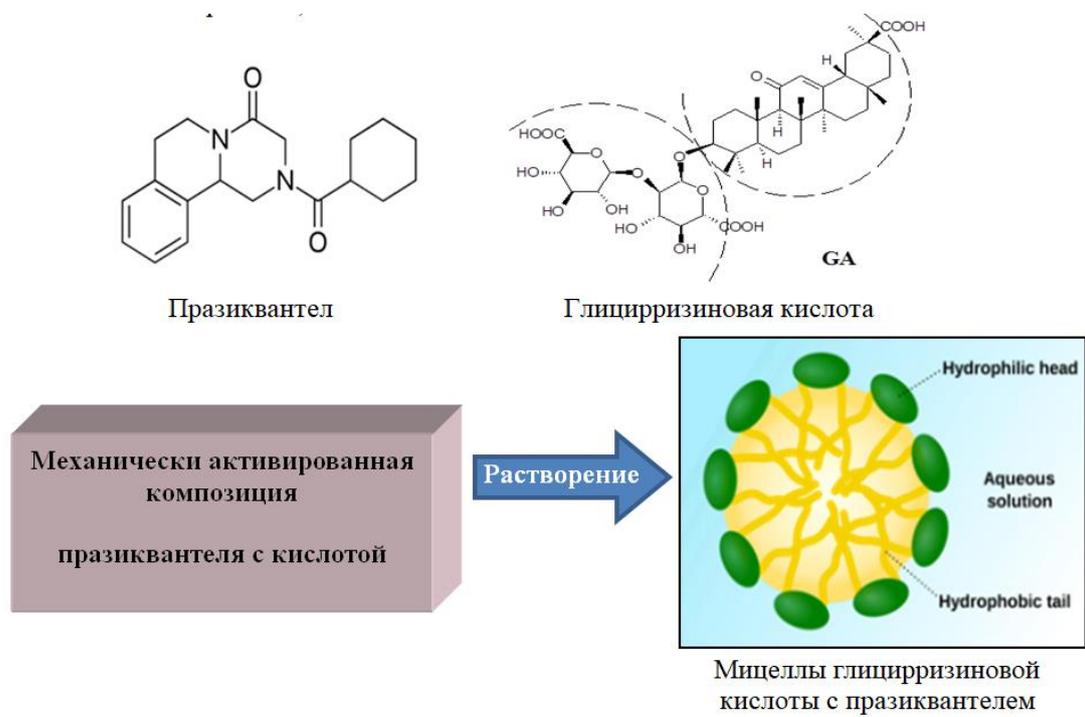
Карасик (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



Energy Technology,
6 (2018) 1088-1095

4. Разработан способ повышения противоописторхозной активности празиквантела – основного лекарственного препарата для лечения описторхоза – за счет включения его молекул в мицеллы глицирризиновой кислоты с использованием механохимических методов. Учитывая, что заболеваемость описторхозом крайне высока не только в Сибири (Омск ~20%; Ханты-Мансийский АО ~20 %; Тюмень ~46 %; Томск ~15 %), но и в Европе, а празиквантел имеет недостаточную эффективность и позволяет добиться гибели не более 80% паразитов, повышение его активности является актуальной задачей. Испытания противоописторхозной активности механохимически полученных композиций празиквантела с глицирризиновой кислотой *in vivo* показали возможность снижения действующей дозы празиквантела в 4–11 раз при сохранении базового антигельминтного действия и увеличение его биодоступности в ~3 раза. Полученные механохимически твёрдые композиции празиквантела с глицирризиновой кислотой создают основу для создания инновационных эффективных препаратов для лечения описторхоза, а также широкого круга других гельминтозов млекопитающих. Руководители работ – академик Н.З. Ляхов и д.х.н. А.В. Душкин; исп. – к.х.н. Е.С. Метелева, к.х.н. Ю.С. Чистяченко, м.н.с. Л.П. Сунцова (Институт химии твердого тела и механохимии СО

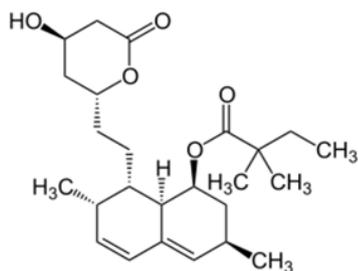
РАН), к.б.н. М.В. Хвостов, д.б.н. Т.Г. Толстикова (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН), аспирант М.А. Цыганов, к.б.н. Г.Б. Вишнивецкая, д.б.н. Д.Ф. Августинович, д.б.н. В.А. Мордвинов (Институт цитологии и генетики СО РАН), д.х.н. Н.Е. Поляков (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН).



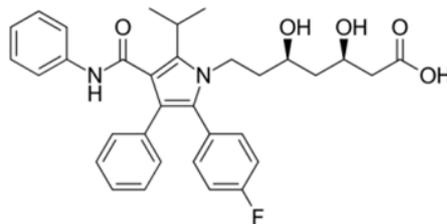
Doklady Biochem. Biophys., 481 (2018) 228-231

5. Для повышения эффективности действия статинов молекулы аторвастатина и симвастатина были включены в мицеллы глицирризиновой кислоты (GA), макромолекулы полисахарида арабиногалактана (AG) или подвергнуты комплексообразованию с гидроксипропил-бета-циклодекстрином (HP-beta-CD) с помощью механохимических методов. Физико-химические исследования механохимически полученных твердых композиций и их водных растворов показали повышение водорастворимости для симвастатина до 130 раз, для аторвастатина – до 15 раз. Испытания на лабораторных животных *in vivo* показали увеличение биодоступности статинов в 1.5-5 раз и антихолестеринимического действия – на 20–30%. При этом мицеллярные системы на основе глицирризиновой кислоты продемонстрировали наибольшую эффективность. Руководитель работ – д.х.н. А.В. Душкин; исп. – к.х.н. Е.С. Метелева, к.х.н. Ю.С. Чистяченко,

м.н.с. Л.П. Сунцова (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН), к.б.н. М.В. Хвостов, к.б.н. Д.С. Баев, д.б.н. Т.Г. Толстикова (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН), д.х.н. Н.Е. Поляков (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН); совместно с Чжедзяньским технологическим университетом (Китай).

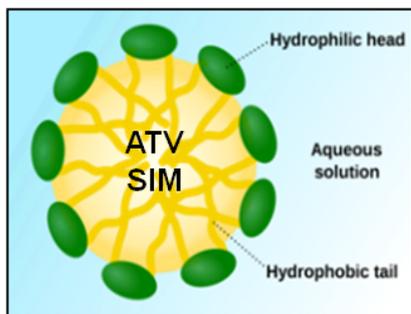


Симвастатин (SIM)

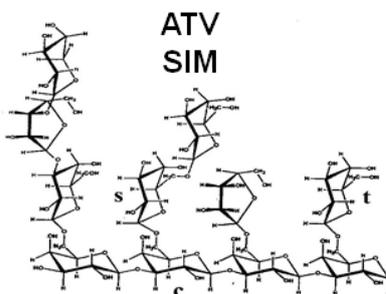


Аторвастатин (ATV)

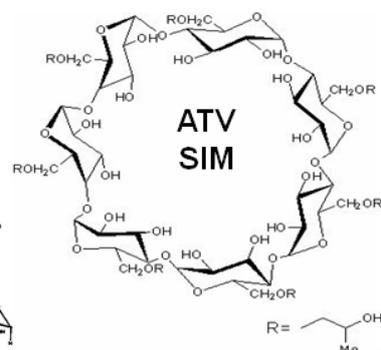
Твердая композиция:
статин - GA, AG, HP-beta-CD



Мицеллы GA



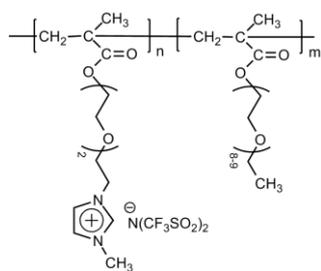
Комплексы с AG



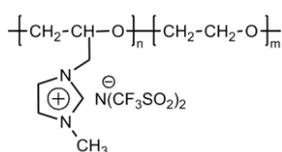
Комплексы с HP-beta-CD

6. Синтезированы новые ионные полимеры, относящиеся к классу полимерных аналогов ионных жидкостей (ПИЖ), с низкими $T_{ст}$ ($-59 \div -10$ °C) и высокой ионной проводимостью до 1.5×10^{-5} С/см (25 °C). Они были испытаны при разработке полностью полимерных гибких суперконденсаторов: ПИЖ-1 в роли электролита, а ПИЖ-2 в сочетании с электроактивным полимером полипирролом (ПП) – в качестве материала электродов. Собранный симметричный ионистор: ПП + ПИЖ-2 / ПИЖ-1/ ПП + ПИЖ-2 характеризовался удельной емкостью 7,0 Ф/г, удельной энергией $E_{макс}=1.54$ Втч/кг и удельной мощностью $P_{макс}=253$ кВт/г (при 70 °C, 5 мВ/с,

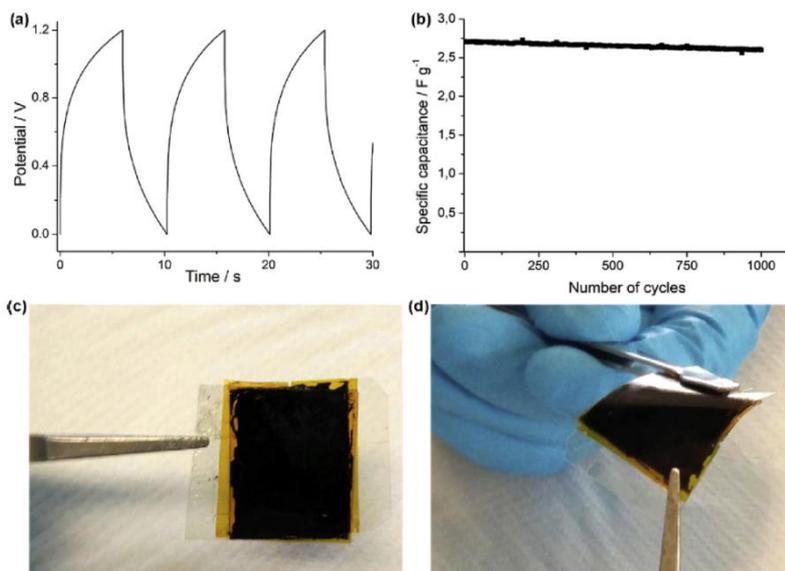
140 мА/г). Это электрохимическое устройство является первым примером полностью твердотельного гибкого суперконденсатора на основе ПИЖ. Преимущества предлагаемой технологии: 1) гибкость устройства; 2) способность работать в широком диапазоне температур (25–70 °С); 3) высокая устойчивость (стабильная работа после 1000 циклов); 4) простота конструкции; 5) возможность работы на воздухе и в вакууме. Руководители – д.х.н. А.С. Шаплов, д.х.н. Я.С. Выгодский; исполнители – к.х.н. Е.И. Лозинская, к.х.н. Д.О. Понкратов (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН) совместно с Химическим факультетом Санкт-Петербургского государственного университета и Лабораторией физико-химии полимеров университета г. Сержи, Франция.



ПИЖ-1



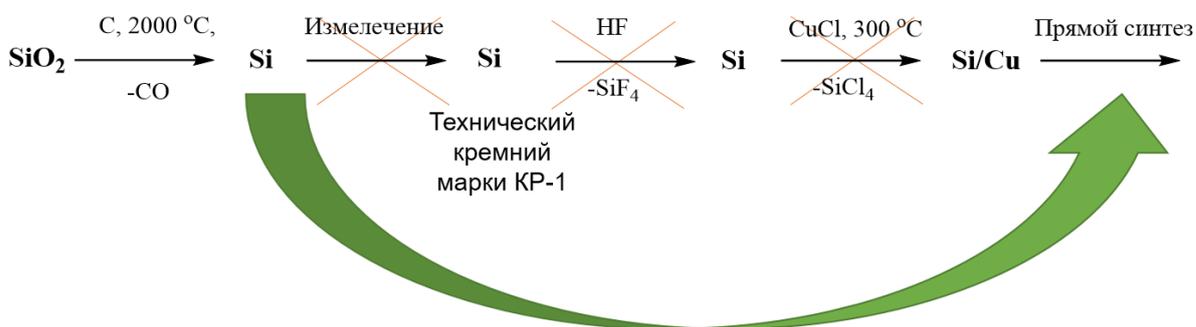
ПИЖ-2



Electrochim. Acta, 281 (2018) 777-788

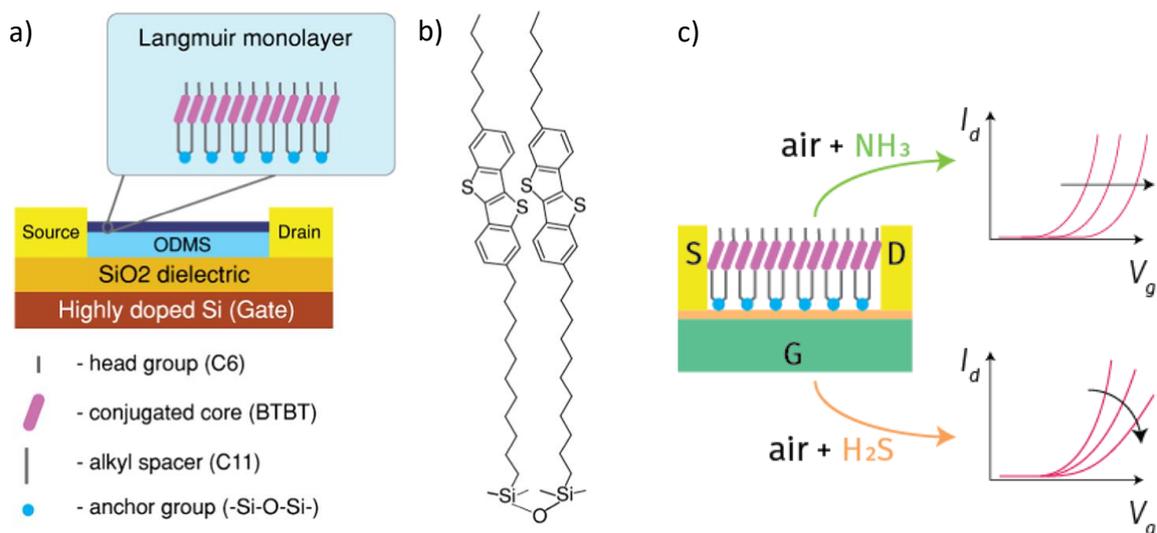
7. Разработан эффективный механохимический подход к прямому синтезу три- и тетраэтоксисиланов, находящих исключительно широкое применение в качестве исходных продуктов для модификации полимеров, получения кремнийорганических соединений – жидкостей и лаков, в производстве антикоррозионных протекторных красок, тампонажных растворов и гидроизолирующих составов в нефтедобывающей промышленности. В отличие от существующих в мире аналогов, благодаря применению механоактивации, прямой синтез можно проводить без ряда

предварительных стадий подготовки, что делает его перспективным для внедрения в промышленность. Данный «зелёный» метод позволяет получать алкоксисиланы с высокой конверсией кремния и спирта. Селективность реакции зависит от условий проведения процесса и может быть направлен как в сторону образования три-, так и тетраэтоксисилана. Руководитель темы – к.х.н. М.Н. Темников; исп. – к.т.н. С.М. Чистовалов, к.х.н. А.А. Анисимов, П.В. Жемчугов (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



Green Chem., 20 (2018) 1962-1969

8. Разработаны научные основы создания компактных высокочувствительных газовых сенсоров многоразового использования на основе самоорганизующихся монослойных органических полевых транзисторов (ОПТ) для селективного хорошо воспроизводимого определения содержания токсичных газов (сероводорода и аммиака) в низких (ppm) и сверхнизких (ppb) концентрациях. Впервые разработан алгоритм снятия мультипараметрического отклика с ОПТ, позволяющий определить тип токсичного газа, а также рассчитать его концентрацию. Предложен механизм, лежащий в основе детектирования аммиака и сероводорода. Полученные результаты открывают путь для развития технологии создания электронного носа, способного работать в условиях реального времени. Руководитель работы – чл.-корр. РАН С.А. Пономаренко; отв. исп. – к.х.н. Е.А. Агина, к.х.н. А.С. Сизов, к.х.н. О.В. Борщев, А.А. Труль, В.П. Чекусова (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН) совместно с НБИКС «Курчатовский институт».



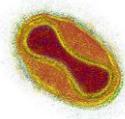
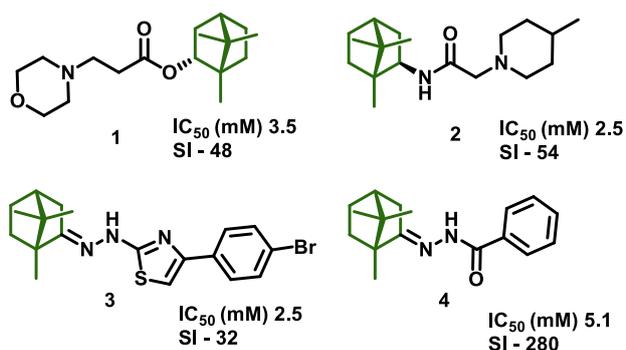
J. Mater. Chem. C, 6 (2018) 9649-59; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10 (2018) 43831–41

9. Каталитическое гидрирование фурфурола (Фл), крупнотоннажного продукта переработки растительной биомассы, позволяет получать широкий набор ценных химических продуктов на основе возобновляемого сырья. Конверсия Фл и выход продуктов его аквафазного гидрирования существенно зависят от природы и содержания нанесенного металла в катализаторе, а также природы и состава носителя. В данной работе в качестве носителей выступали углеродные нанотрубки, обладающие гидрофобной поверхностью и углеродные наноглобулы, обладающие гидрофильной поверхностью. Впервые установлено, что в мягких условиях (50 и 100 °С) основным продуктом является фурфуриловый спирт, тогда как в более жестких условиях реакции (150 и 200 °С) основные направления превращений связаны с участием воды за счет разной поверхности (см. рис. ниже). Установлено, что повышение давления от 1 до 5 МПа приводит к возрастанию удельной каталитической активности палладиевых катализаторов почти в 10 раз. Образец на основе углеродных нанотрубок более селективен в образовании циклопентанона, тогда как в присутствии катализатора на основе углеродных наноглобул более высока селективность образования 4-оксопентанала и 5-гидрокси-2-пентанона. Руководители работы – чл.-корр. В.А. Лихолобов и к.х.н. Р.М. Мироненко; исп. – к.х.н. Бельская О.Б., (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН).



РХЖ, 62 (2018)
141-159;
КиК, 59 (2018)
347-354

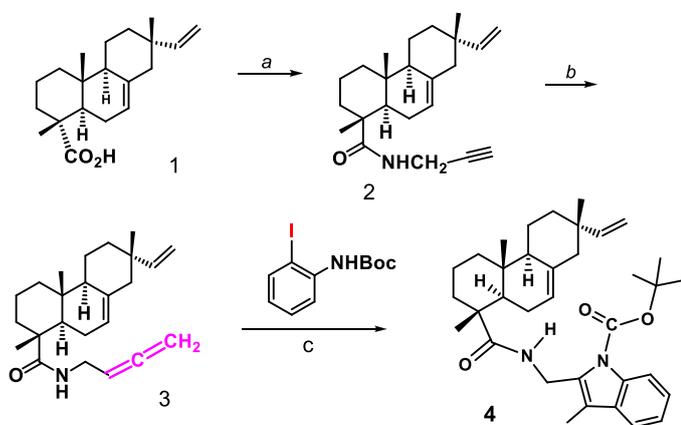
10. С целью поиска новых эффективных агентов, обладающих широким спектром противовирусной активности синтезирована библиотека соединений на основе доступных монотерпенов: (-)-борнеола, (+)-изоборниламина и (+)-камфоры. Особое внимание было уделено поиску ингибиторов особо опасной вирусной инфекции – натуральной оспы. Совместно с исследователями ГНЦ «Вектор», с использованием безопасного вируса из семейства Orthoroxvirus – *Vaccinia virus* показана эффективность синтезированных соединений. Наибольшую активность проявили агенты, содержащие сложноэфирный **1** или амидный линкер **2** и насыщенный N-гетероциклический фрагмент и соединения на основе гидразона камфоры **3**, **4**. Проведено изучение связи структуры соединений с проявляемой противовирусной активностью. Выявленные агенты по своей активности сравнимы или превосходят препарат сравнения – цидофовир. Активность соединений подтверждена на вирусе натуральной оспы. Руководители работы – профессор Н.Ф. Салахутдинов (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, НГУ), д.б.н. Л.Н. Шишкина (ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор»); исп. – к.х.н. О.И. Яровая, к.х.н. А.С. Соколова, асп. К.С. Ковалёва, (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН), Н.И. Бормотов (ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор»), к.х.н. Ф.И. Зубков, д.х.н. В.Н. Хрусталёв (Российский университет дружбы народов), Р.А. Новиков (Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН), П.В. Дороватовский (НИЦ «Курчатовский институт»), к.б.н. В.В. Зарубаев (ФБУН НИИ эпидемиологии и микробиологии имени Пастера).



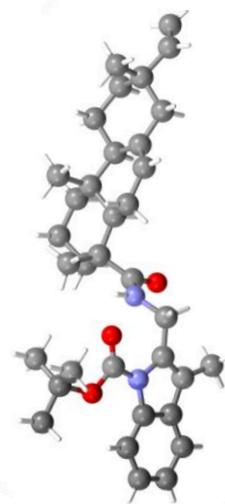
вирус оспы

MedChemCommun.
9 (2018) 1746-
1753; 2072-2082;
Chem. Biodiver. 15
(2018) e1800153

11. Предложен эффективный способ синтеза N-(бута-2,3-диенил)-карбоксамиды изопимаровой кислоты. На основе реакции кросс-сочетания циклизации с *орто*-замещенными анилинами осуществлен синтез бифункциональных гибридных соединений типа трициклический дитерпеноид – индольный алкалоид с амидным линкером. В ряду производных изопимаровой кислоты найдены соединения, обладающие значительной антибактериальной активностью в отношении культуры золотистого стафилококка *Staphylococcus aureus* 209p (бактерицидное действие: МБК 12.5–500 мкг/кг; бактериостатическое действие МИК 6.25–500 мкг/кг). Руководитель работы – профессор Э.Э. Шульц; исп. – к.х.н. М.А. Громова, д.х.н. Ю.В. Харитонов (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН), совместно с Новосибирским государственным медицинским университетом Минздрава России (к.м.н. Л.Г. Бурова).

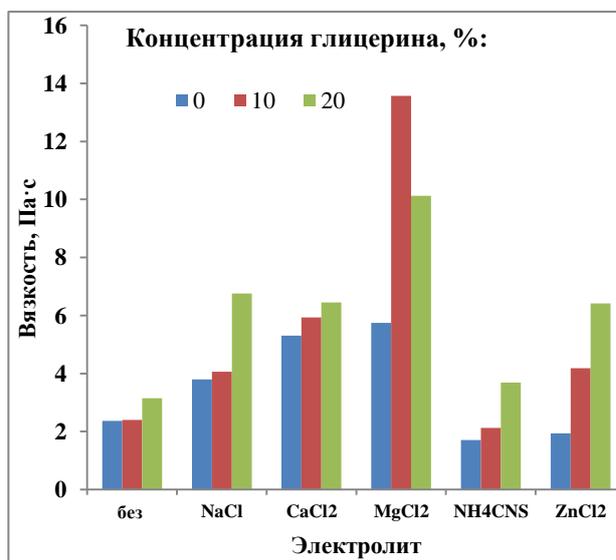
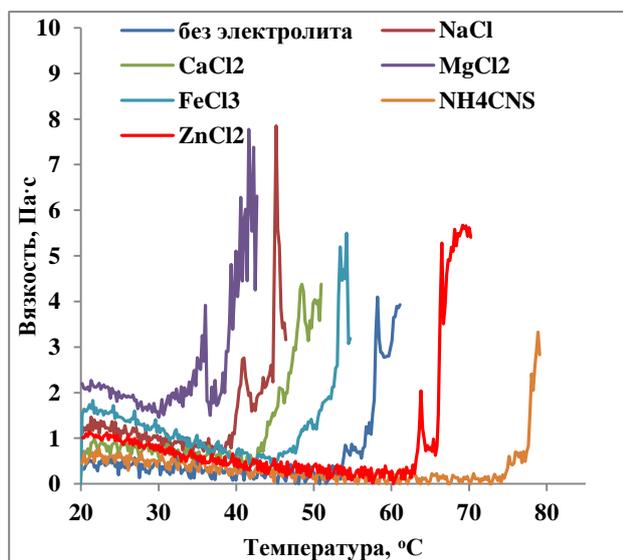


a: 1) CO_2Cl_2 , CH_2Cl_2 2) $HCl.NH_2CH_2C\equiv CH$, CH_2Cl_2 , Et_3N , rt; b: CuI , $(HCHO)_n$, $i-Pr_2NH$, 1,4-dioxane, $100^\circ C$, 10 h; c: $Pd(PPh_3)_4$, Ce_2CO_3 , DMF, $80^\circ C$.



ChemistryOpen, 7 (2018) 890-901

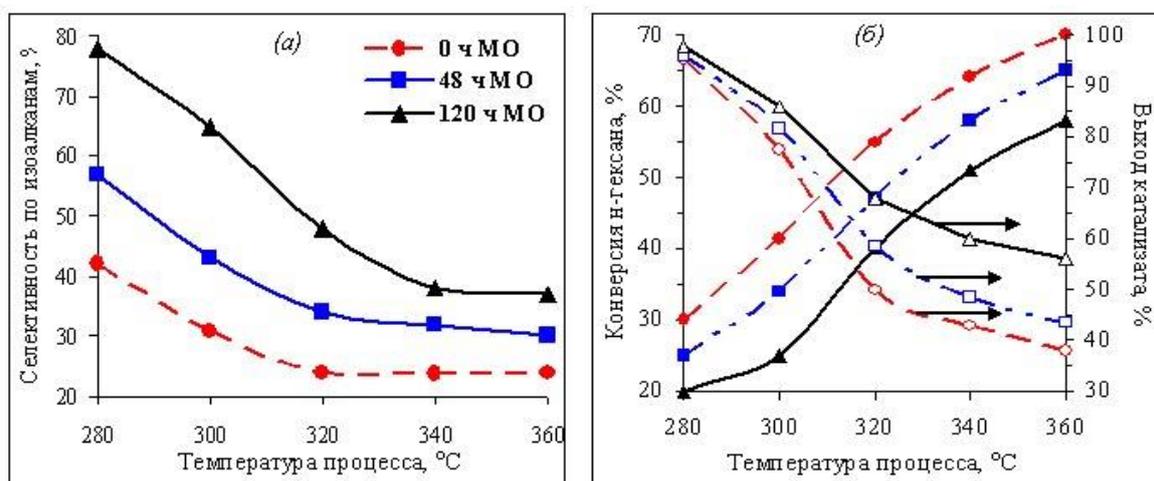
12. Установлены закономерности влияния электролитов на реокинетику фазовых превращений «раствор – гель» в термотропной высоко-температурной (60–200 °С) системе с двумя гелеобразующими компонентами на основе неорганических гидроксополимеров металлов и органических полимеров в ассоциированном водно-глицериновом растворителе: «соль алюминия–простой эфир целлюлозы (ЭЦ)–карбамид–вода–глицерин». Система образует связнодисперсную наноразмерную структуру типа «гель в геле», что сопровождается резким увеличением вязкости. Влияние электролитов на температуру гелеобразования коррелирует с положением катионов в лиотропном ряду. Показано, что можно управлять температурой и временем гелеобразования, а также реологическими свойствами наноструктурированных гелей, перспективных для применения в технологиях ограничения водопритока и увеличения нефтеотдачи месторождений высоковязких нефтей при заводнении и паротепловом воздействии. Руководитель работы – профессор Л.К. Алтунина; отв. исп. – к.х.н. В.А. Кувшинов; исп. – Л.А. Стасьева, И.В. Кувшинов (Институт химии нефти СО РАН).



Химия в интересах устойчивого развития, 26 (2018) 261-277

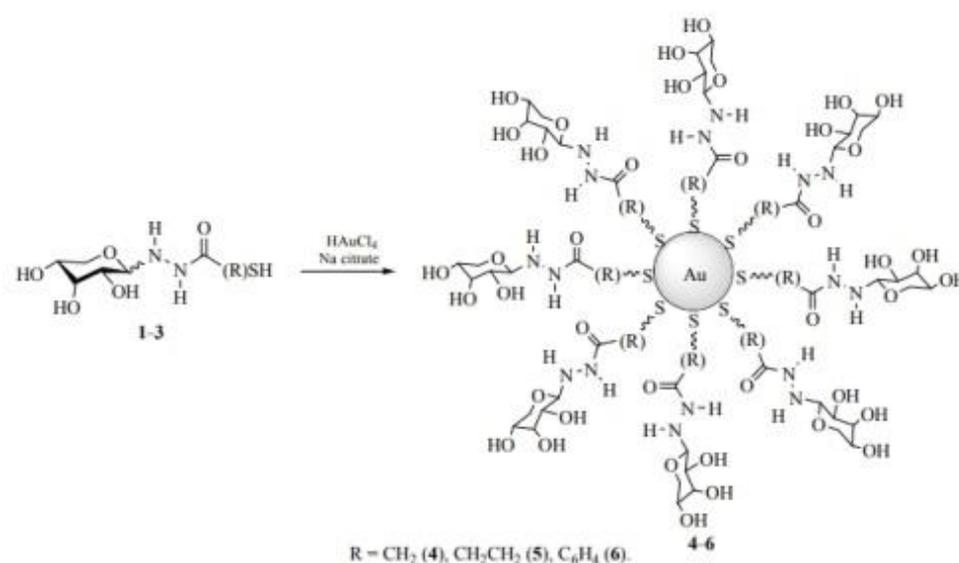
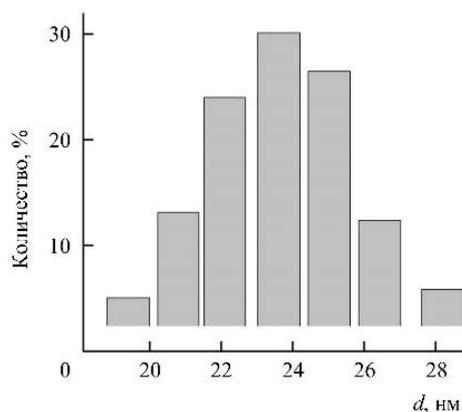
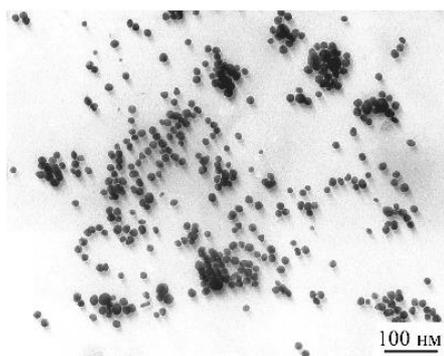
13. Предложен способ получения цеолитсодержащего катализатора путем введения нанопорошков металлов с сохранением их свойств, позволяющий целенаправленно изменять структурные и кислотные свойства цеолита,

повышать изомеризирующую активность катализатора. Синтезирован цеолит структурного типа MFI с силикатным модулем 40, проведено его модифицирование наноразмерным порошком никеля ($[Ni]=0,5\%$ мас.) с последующей механической обработкой (МО) катализатора. Установлено отсутствие перехода частиц никеля в окисленное состояние. После проведения МО катализатора повышается в $\sim 1.5\text{--}2$ раза селективность образования изоалканов (а) – высокооктановых компонентов бензинов, и на 10–20% выход жидких продуктов (б) в процессе превращения н-гексана. Руководитель работы – профессор А.В. Восмерилов; исп. – к.х.н. Л.М. Величкина; Я.Е. Барбашин, Н.А. Рябова (Институт химии нефти СО РАН).



Химия в интересах устойчивого развития, 26 (2018) 125-134

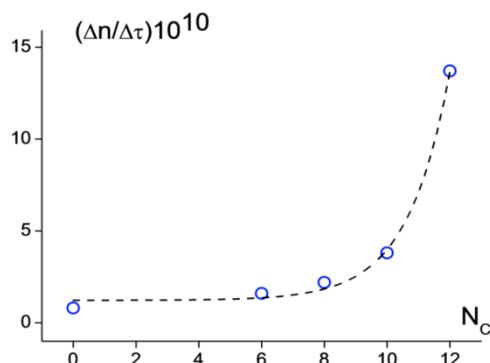
14. На основе меркаптоацетил-, 3-меркаптопропионил- и 2-меркапто-бензоилгидразонов D-мальтозы и D-лактозы разработан метод синтеза гликонаночастиц золота со средним размером частиц 16–24 нм и низким значением индекса полидисперсности. Разработанный метод не предполагает предварительной защиты гидроксильных групп исходного углевода и может быть распространен на продукты конденсации тиолсодержащих гидразидов с широкой серией восстанавливающих моно- ди- и полисахаридов. Полученные гликонаночастицы золота перспективны для использования в биомедицинских приложениях. Руководитель работы – д.х.н. А.В. Якиманский, отв. исп. – д.х.н. А.Ю. Ершов (Институт высокомолекулярных соединений РАН).



ЖОХ, 88 (2018) 103-108

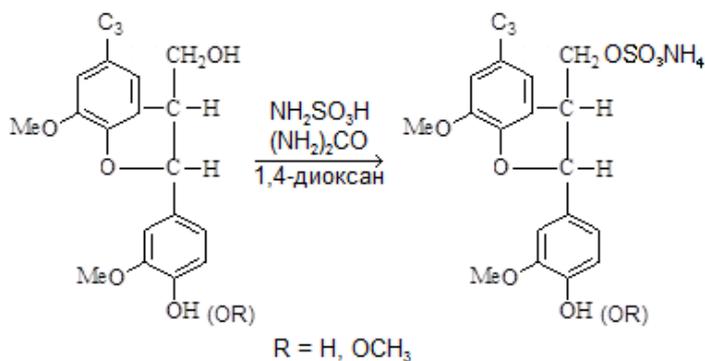
15. Методами молекулярной гидродинамики и оптики впервые исследовали гомологические ряды амфифильных водорастворимых сополимеров N-метил-N-винилацетамида с N-метил-N-алкил-виниламином (где алкил = C₆H₁₃–C₁₂H₂₅). Обнаружено, что электростатические и гидрофильные/гидрофобные взаимодействия проявляются по-разному в зависимости от ионной силы и длины боковых цепей. Гидродинамический объем макромолекул уменьшается, а оптический коэффициент сдвигового напряжения растворов значительно возрастает для образцов с боковыми группами C₁₀H₂₁ и C₁₂H₂₅. Это объясняется доминированием гидрофобных взаимодействий боковых групп над электростатическими. Показано (см. рис. ниже), что в зависимости от ионной силы и гидрофобности алкильного радикала, изменяется (уменьшается) гидродинамический объем макромолекул, а сдвиговое напряжение возрастает при алкильном радикале более

C₁₀H₂₁. Руководитель работы – д.ф-м.н. Г.М. Павлов; отв. исп. – к.ф-м.н. О.В. Окатова; исп. – О.А. Доммес, А.А. Гостева (Институт высокомолекулярных соединений РАН).



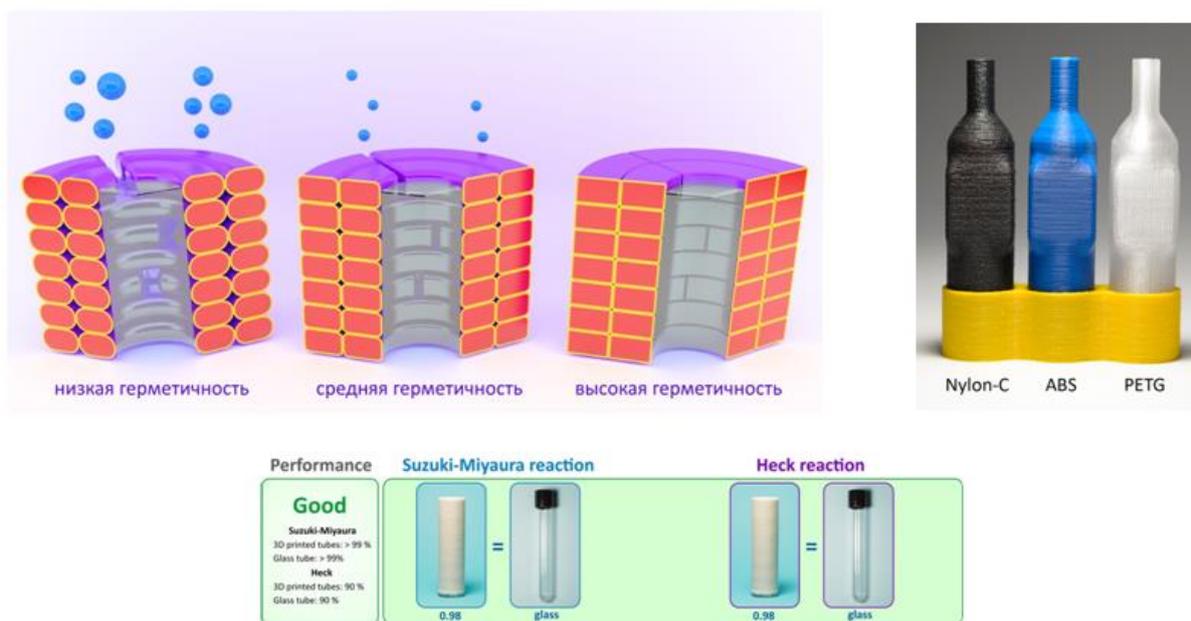
Polymer Science Series A,
60 (2018) 172–178

16. Разработан новый экологически безопасный способ сульфатирования этаноллигнина древесины пихты. Метод основан на сульфатировании лигнина сульфаминовой кислотой в присутствии основного катализатора мочевины в 1,4-диоксане или N,N-диметилформамиде. Сульфатированный лигнин выделяют в виде аммонийной, натриевой или калиевой соли, растворимой в воде и физиологических растворах. Преимущества разработанного способа, по сравнению с известными, заключаются в замене агрессивных и вредных веществ – серного ангидрида, серной и хлорсульфоновой кислот на сульфаминовую кислоту. Водорастворимые сульфатированные производные лигнина могут заменить широко используемые в фармацевтике продукты химической модификации полисахаридов. Руководитель работ – д.х.н. Б.Н. Кузнецов; отв. исп. – В.А. Левданский; к.х.н. Н.Ю. Васильева, к.х.н. А.В. Левданский (ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН).



Ж. СФУ. Химия., 11
(2018) 122-130;
Патенты РФ 2641758,
2665576

17. Методами компьютерного моделирования и аддитивных технологий трехмерной печати спроектирована и изготовлена лабораторная химическая посуда и микрореакторы для органического синтеза на широкодоступном 3D принтере с использованием промышленно выпускаемого полипропилена. Полипропиленовые химические реакторы, напечатанные с оптимизированными параметрами, показали высокую производительность для реакций органического синтеза, таких как С-С кросс-сочетания Сузуки-Мияура и Хека. Разработана и апробирована на практике удобная процедура тестирования компонентов химических реакторов, полученных методом трехмерной печати. Определены ключевые параметры, определяющие герметичность химических реакторов, изготовленных методом 3 D печати. Руководитель работы – чл.-корр. РАН В.П. Анаников; исп. - к.х.н. Е.Г. Гордеев, аспирант А.С. Галушко (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского).

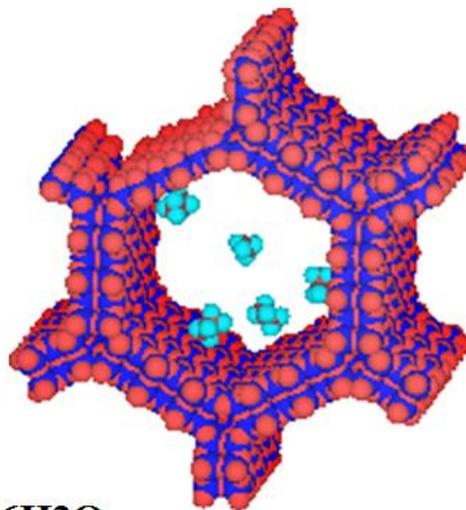


PLoS ONE, 13 (2018) e0198370

18. Разработаны новые люминесцентные материалы для сенсоров на основе металл-органических гелей, позволяющие дифференцировать различные ароматические соединения. При контакте с толуолом интенсивность люминесценции геля возрастает более чем в 8 раз, а при

контакте с бензолом – на 42%. При введении нитропроизводных ароматических соединений наблюдается тушение люминесценции (снижение на 40–60%). Руководитель работы – д.х.н., профессор Л.М. Кустов, отв. исп. к.х.н. Г.И. Капустин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского) совместно с МГУ и МИСиС.

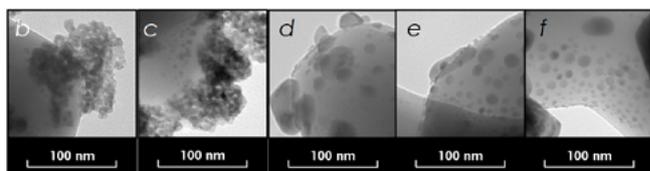
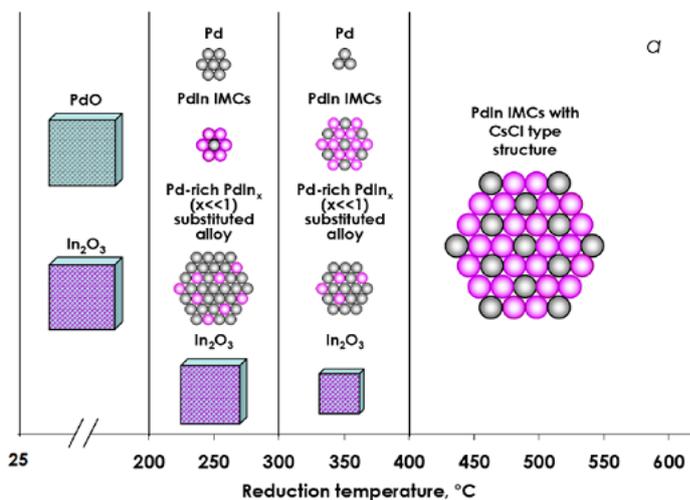
- Адсорбционная емкость по воде в 3-5 раз превосходит лучшие из цеолитных адсорбентов и достигает 80 вес. % (до 0,8 г воды на 1 г адсорбента).
- Адсорбент полностью регенерируется в потоке воздуха при 70-80°C, в отличие от цеолитов, которые требуют регенерации при температурах выше 250-300°C.



Microporous and Mesoporous Materials, 264 (2018) 112–117

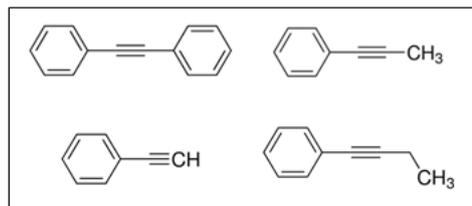
19. Разработан эффективный метод синтеза нанесенных биметаллических Pd-In катализаторов для реакции жидкофазного селективного гидрирования замещенных алкинов. Установлено, что активными центрами катализаторов являются высокоупорядоченные частицы интерметаллида Pd_1In_1 со структурой «single-atom». Pd-In катализаторы также проявляют высокую селективность в реакции газофазного селективного гидрирования C_3H_4 параводородом. Впервые установлено, что протекание реакции на Pd-In/ Al_2O_3 приводит к усилению сигнала ^1H -ЯМР в 3400 раз для C_3H_6 , что свидетельствует о преимущественном вкладе парного пути присоединения H_2 . Значительное усиление сигнала и высокая селективность Pd-In катализатора позволили выборочно получать ^1H -МРТ изображения гиперполяризованного C_3H_6 в газовой фазе для протонов в CH -, CH_2 - и CH_3 -группах. Это наблюдение уникально и может быть использовано для разработки методики *in situ* МРТ. Руководитель работы – профессор

А.Ю. Стахеев; исп. - к.х.н. Г.О. Брагина, к.х.н. И.С. Машковский, ст. инж. П.В. Марков (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН совместно с ИК СО РАН, ИОНХ, МТЦ СО РАН, НГУ и Калифорнийским университетом, Беркли (США)).



α

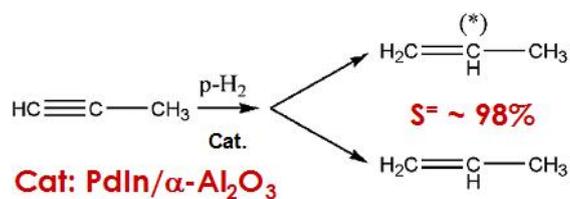
Исходные субстраты



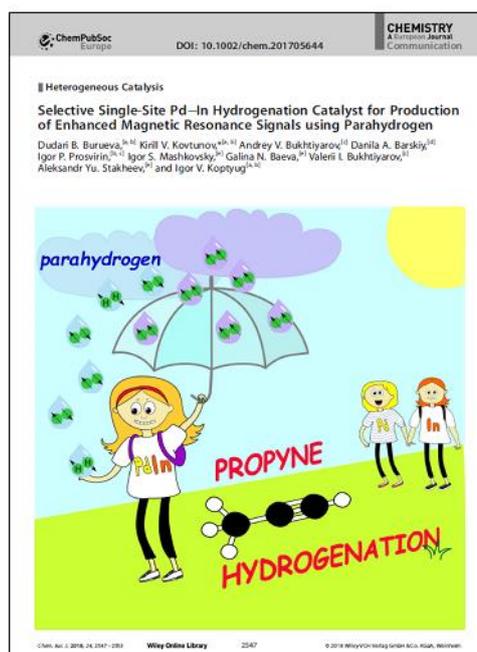
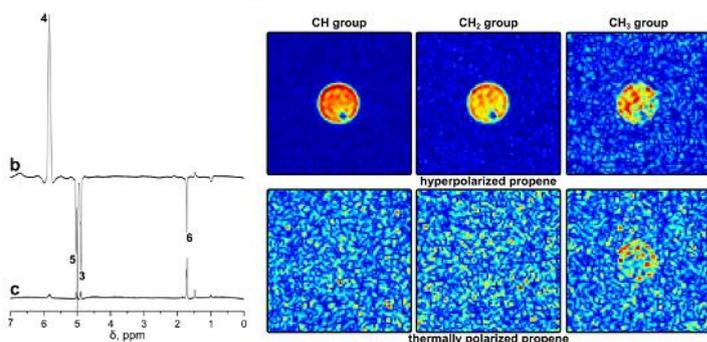
при $X > 90\%$
 $S = \sim 94-96\%$ $Y_{\text{цис}} \sim 90\%$

- > Формирование PdIn интерметаллида при $T=200-400^\circ\text{C}$.
- > Эффективный кинетический контроль реакции.
- > Увеличение селективности в образовании целевых олефинов для PdIn катализатора за счет:
 - (1) подавления образования фазы PdIn_x;
 - (2) формирования PdIn "single-atom" структуры.

Nanomaterials, 8 (2018) 769



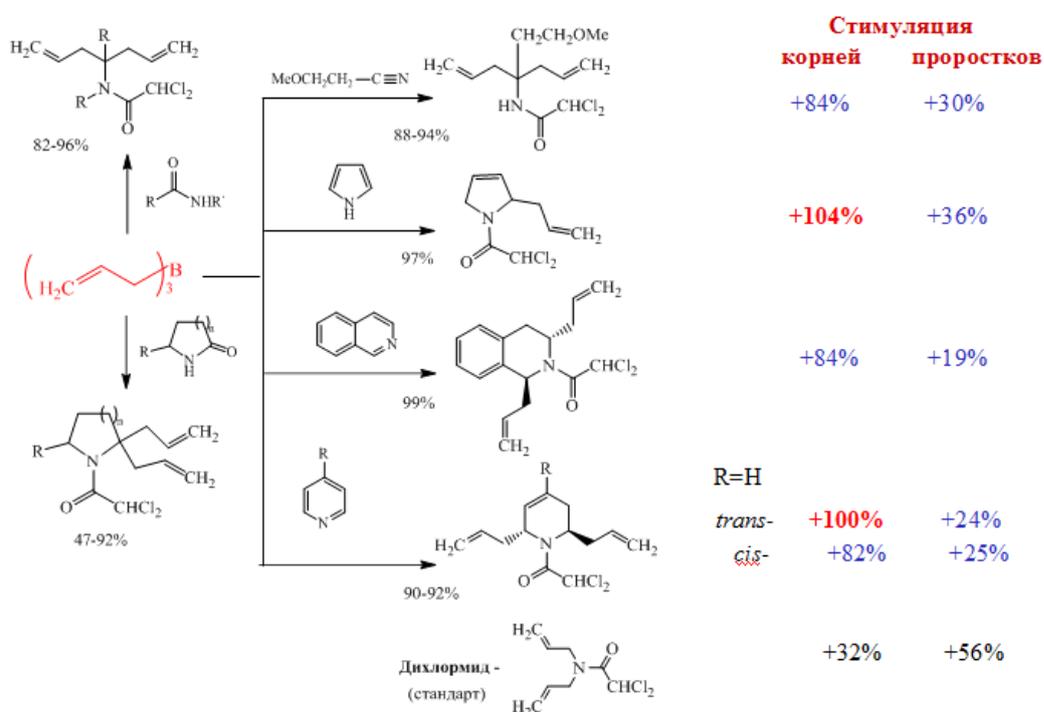
Большой вклад парного пути присоединения молекулярного водорода



Chem. Eur. J., 24 (2018) 2547–2553

20. Получена серия новых аналогов известного антидота гербицидов дихлорамида и проведены их биологические испытания. Соединения, синтезированные на основе триметоксипропаннитрила, пиридина, хинолина и пиррола, продемонстрировали выдающуюся активность, в два-три раза превышающую стимулирующее действие дихлорамида на формирующуюся корневую систему проростков кукурузы. Руководители работы – академик Ю.Н. Бубнов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского) и академик Ю.Я. Спиридонов (ВНИИФ); отв. исп. - к.х.н. Н.Ю. Кузнецов (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).

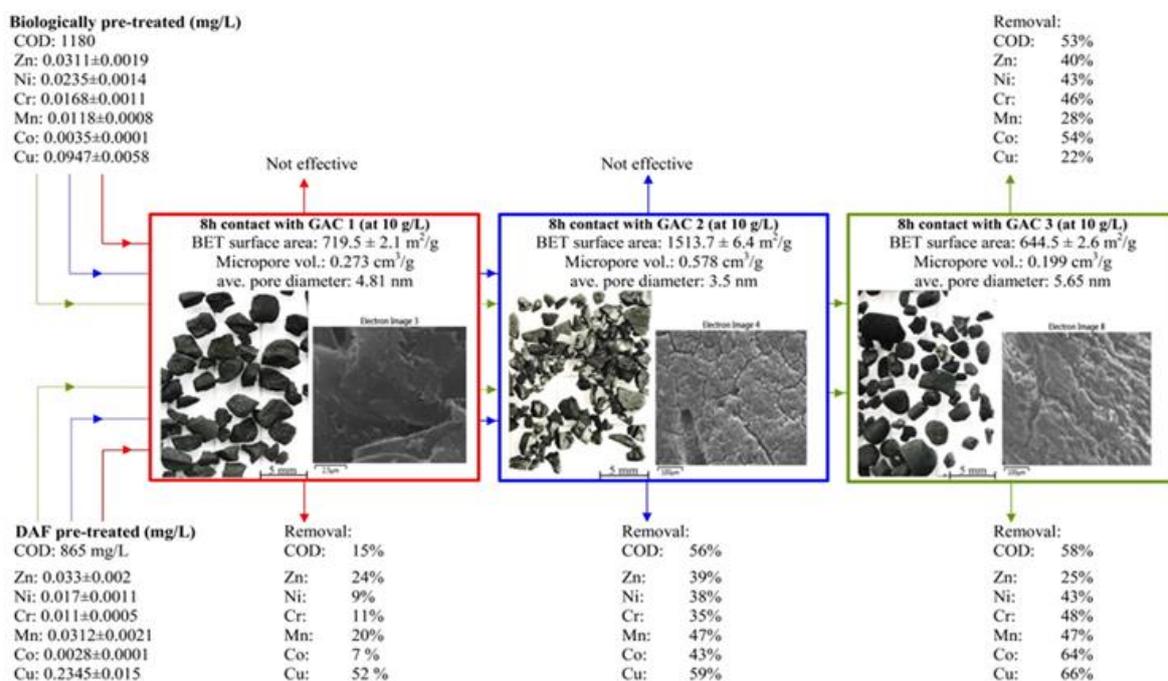
Семена среднеспелого гибрида «Краснодарский 370 МВ»



Изв.АН. Сер.хим., 2 (2018) 345-358

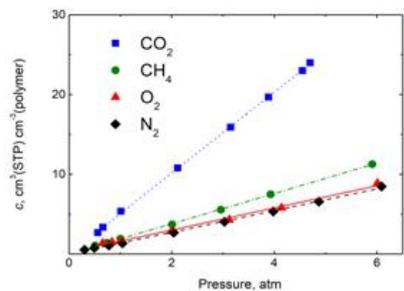
21. Исследованы гранулированные активированные угли фирмы GEN Wasserchemie в качестве адсорбентов для совместной адсорбции биологически активных соединений и тяжелых металлов с целью доочистки обработанных стоков очистных сооружений, в результате чего выбраны три образца адсорбента и два способа предочистки стоков. Исследования проводились как в лабораторных стационарных емкостях, так и в укрупненных проточных аппаратах на очистных сооружениях г. Ганновер (Германия). Разработка готова к практическому использованию.

Руководитель работы – д.х.н. М.Д. Веденяпина (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского) совместно с Ганноверским университетом им. Лейбница и РХТУ им. Д.И. Менделеева.

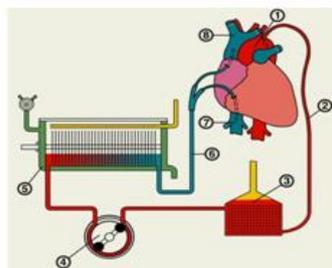
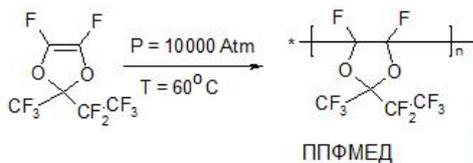


J. Environ. Man., 228 (2018) 189–196

22. Разработаны методы получения перфторированных полимеров, являющихся материалом для создания высокоэффективных газоразделительных мембран. Полученные полимеры эффективны при использовании в оксигенаторах крови, поскольку их проницаемость по кислороду сравнима с таковой для наилучшего на данный момент материала (Teflon AF2400) и заметно превышает этот показатель для других доступных на рынке перфторполимеров. Это позволит в несколько раз уменьшить объем крови в оксигенаторе. Исключительная биологическая нейтральность этих материалов также резко уменьшает «заращение» мембраны, что многократно увеличит ресурс оксигенатора. В настоящее время одноразовые оксигенаторы закупаются во Франции и ФРГ по цене около 500 тыс. руб., их ресурс составляет 4-6 часов, чего иногда не хватает для операций с использованием аппаратов искусственного кровообращения. Руководитель работы – д.х.н. И.В. Заварзин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского) совместно с ИНХС РАН и ИХФ РАН.

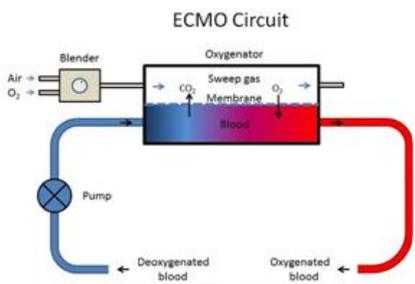


Сорбционные изотермы газов в ППФМЕД при 20°С



- 1 - аорта; 2 - артериальная линия;
- 3 - микрофильтр; 4 - артериальный насос;
- 5 - оксигенатор; 6 - венозная линия;
- 7 - нижняя полая вена; 8 - верхняя полая вена.

Аппарат искусственного кровообращения



Принцип работы оксигенатора

ДЛЯ ЗАМЕТОК