

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ

Отчётные материалы
Научного совета РАН по органической химии
за 2019 год

Москва 2020

<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 10.03.2020 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	56
- Достижения в области прикладных исследований	70

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 10.03.2020,
протокол №11

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 Алфимов М.В.
7. Академик Белецкая И.П.
8. Академик Бубнов Ю.Н.
9. Академик Минкин В.И.
10. Академик Моисеев И.И.
11. Академик Музафаров А.М.
12. Академик Нефедов О.М.
13. Академик Новаков И.А.
14. Академик Тартаковский В.А.
15. Академик Трофимов Б.А.
16. Академик Чарушин В.Н.
17. Академик Чупахин О.Н.
18. Академик Юнусов М.С.

Секция органической химии

1. Академик Егоров М.П. – руководитель Секции
2. Академик РАН Анаников В.П.
3. Профессор Багрянская Е.Г.
4. Чл.-корр. РАН Бачурин С.О.
5. Академик 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. Чл.-корр. РАН Салахутдинов Н.Ф.
17. Чл.-корр. РАН Сысолятин С.В.

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

Секция химии элементоорганических соединений

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

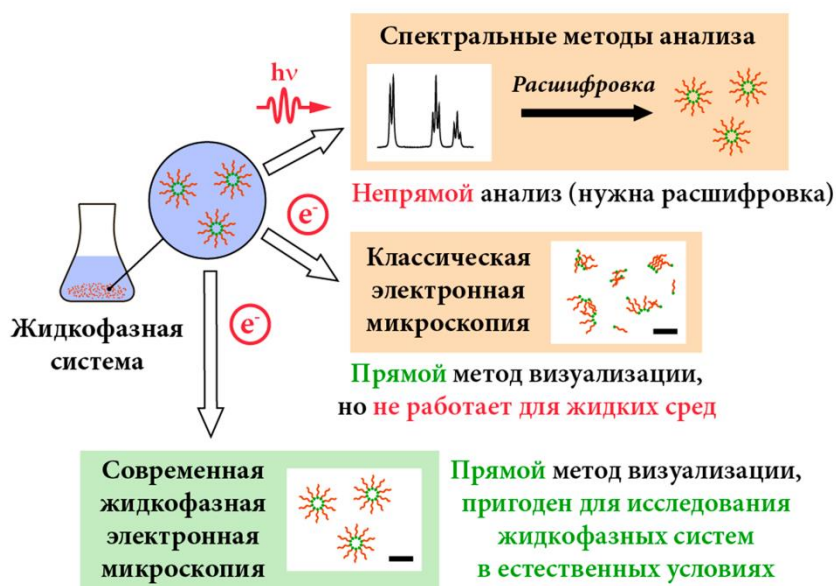
Секция химии супрамолекулярных систем

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. Чл.-корр. РАН Чвалун С.Н.

НАУЧНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ ПО ТЕМАТИКЕ СОВЕТА ЗА 2019 год

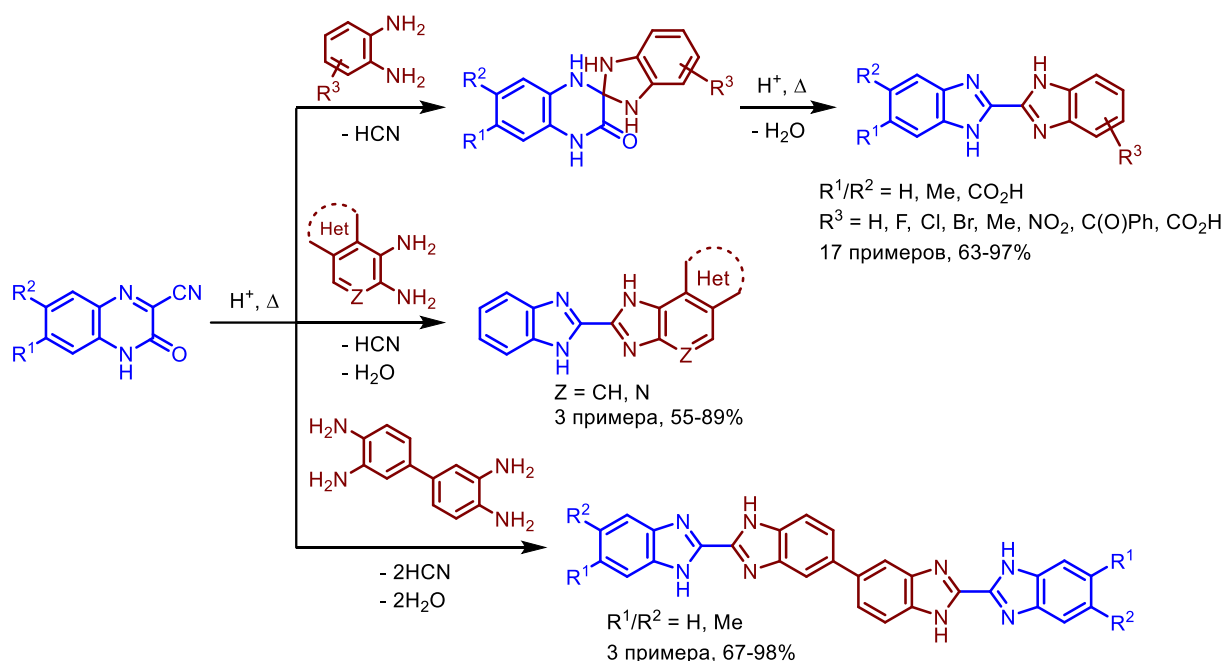
Достижения в области органической химии

1. Разработана новая исследовательская методология в области применения жидкофазной электронной микроскопии в химии, обзор которой был опубликован в журнале *Nature Reviews Chemistry* и отображен на обложке этого журнала. Впервые в мире проведено видеонаблюдение процесса растворения наночастиц металла на микроскопическом уровне в ходе каталитической реакции. В результате проведенной работы были обобщены фундаментальные и прикладные аспекты жидкофазной электронной микроскопии, как революционного структурного метода, позволяющего напрямую визуализировать морфологию и динамику объектов в жидкофазных системах на микро- и нано-уровнях в режиме реального времени. Преимущества метода были проиллюстрированы успешными примерами его использования для изучения механизмов процессов в области химии nano-материалов, электрохимии, органической химии и катализа. Руководитель работы - академик РАН В.П. Анаников; исп. - к.х.н. А.С. Кашин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Nat. Rev. Chem. 3 (2019) 624-637; *J. Mol. Liq.* 297 (2019) 111751;
Inorg. Chem. Front. 6(2019) 482-492;
Appl. Catal. A Gen. 571 (2019) 170-179.

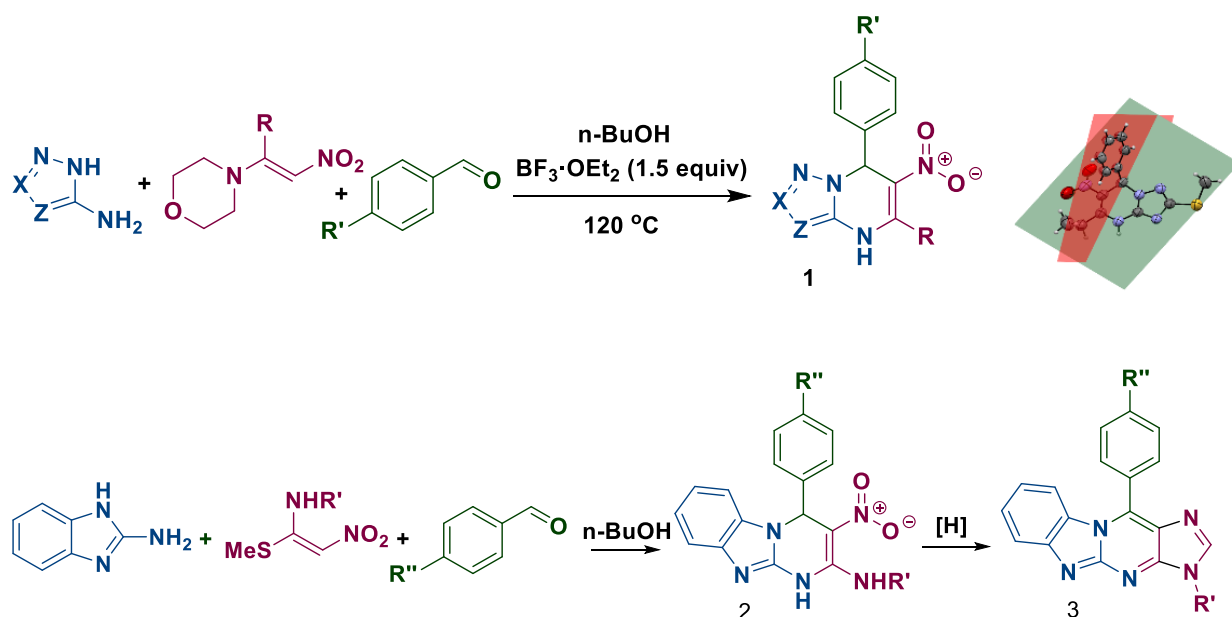
2. Разработан новый эффективный метод синтеза 2,2'-бибензимидазолов - класса соединений с широким спектром применения как в медицинской химии, так и в материаловедении. Стратегия синтеза 2,2'-бибензимидазолов включает в себя кислотно-катализируемую перегруппировку 3-цианохин-оксалин-2(1H)-онов под действием 1,2-диаминобензолов. Метод позволяет ввести разнообразные функциональные группы и гетерильные фрагменты в любые положения 2,2'-бибензимидазольной системы и синтезировать олигомерные соединения с бензимидазольными системами. 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., 84 (2019) 13572-13581; Патент РФ 2413722

3. Разработан универсальный метод синтеза представляющих интерес в качестве биологически активных соединений азоаннелированных нитропиримидинов с использованием алифатических нитросинтезов - нитроаминоалкенов. В результате мультикомпонентной реакции амин-азолов, морфолин-нитроалкенов и ароматических альдегидов при катализе

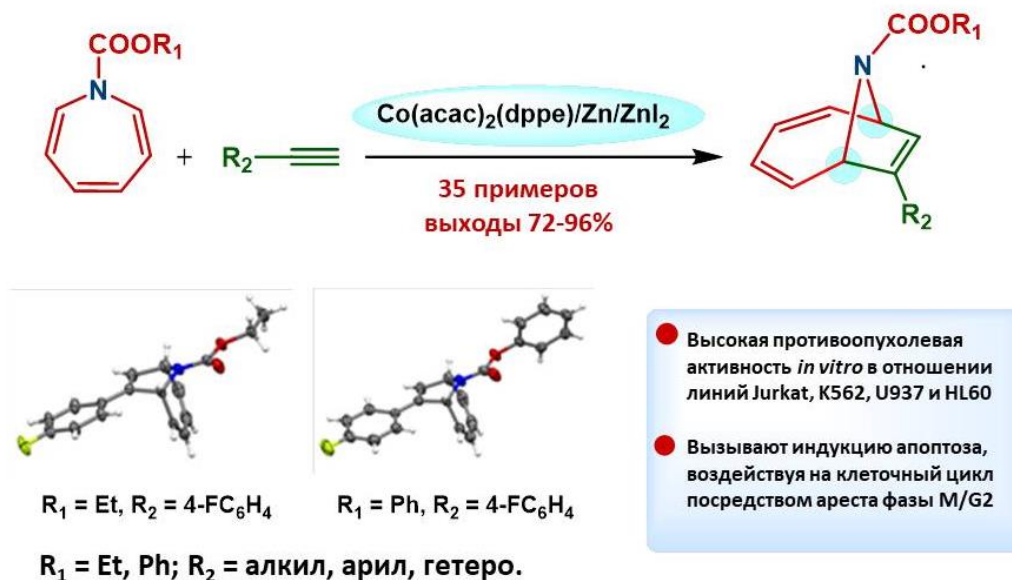
эфиром трифторида бора получены 4,7-дигидро-6-нитро-7-Аг-5-*R*-азоло[1,5-*a*]пиримидины **1**. Определены оптимальные условия реакции и продемонстрировано образование одного региоизомера. При катализе эфиром трифторида бора реакционный путь мультикомпонентного процесса протекает через образование азолилнитроенамина. При использовании 1-метилтио-1-амино-2-нитроалкенов образуются дигидропроизводных нитроаминобиримидобензимидазолов **2**. Показана возможность восстановительной ароматизации исследуемых структур и «*one-pot*» подход к пуринобензимидазолам **3** с хорошими выходами. Руководитель работы - чл.-корр. РАН В.Л. Русинов; отв. исп. - д.х.н. Е.Н Уломский.; исп. – асп. В.В. Федотов, Д.Н. Ляпустин (Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург).



J. Org. Chem. 84 (2019) 15267-15275

4. Впервые осуществлено Co(I) -катализируемое $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение алкинов к *N*-замещенным азепинам (*N*-карбоэтоксиязепину и *N*-карбофеноксиязепину) с получением нового класса азотгетероциклов – 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триенов в качестве перспективных противоопухолевых агентов. Синтезированные 9-азабицикло[4.2.1]нона-2,4,7-триены в испытаниях *in vitro*, проведенных с привлечением современных методов проточной цитометрии и

флуоресцентной микроскопии, проявили высокую цитотоксическую активность, способность индуцировать апоптоз и арест клеточного цикла в фазе M/G2 на линейке из опухолевых клеточных линий Jurkat, K562, U937 и HL60. Руководители работы — профессор РАН В.А. Дьяконов и д.м.н. Л.У. Джемилева; исп. - к.х.н. Г.Н. Кадикова, асп. Р.Н. Насретдинов.



J. Org. Chem., 84 (2019) 9058-9066; *Curr. Org. Chem.*, 23 (2019) 1158-1165.

5. Синтезирована серия из 34 новых амино- и гуанидиниевых производных бетулиновой, урсоловой и олеаноловой кислот в качестве антибактериальных и противогрибковых агентов. При первичном антимикробном скрининге в отношении четырех бактериальных штаммов (*Escherichia coli*, *Acinetobacter baumannii*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus* (MRSA)) и двух грибковых штаммов (*Candida albicans* and *Cryptococcus neoforman*), установлено, что все новые производные тритерпеновых кислот обладают высокой бактериостатической активностью против устойчивого к метициллину штамма *S. aureus* (MRSA). Наиболее активные соединения ($\text{MICs} \leq 0.25 \mu\text{g/ml}$ или $0.4 - 0.5 \mu\text{M}$) превзошли по своему антибактериальному действию клинически используемый антибиотик ванкомицин ($\text{MIC}, 1 \mu\text{g/ml}$ или $0.7 \mu\text{M}$). Наряду с антибактериальной активностью амино- и гуанидиниевые производные тритерпеновых кислот проявили высокую противогрибковую активность в отношении *Cryptococcus*

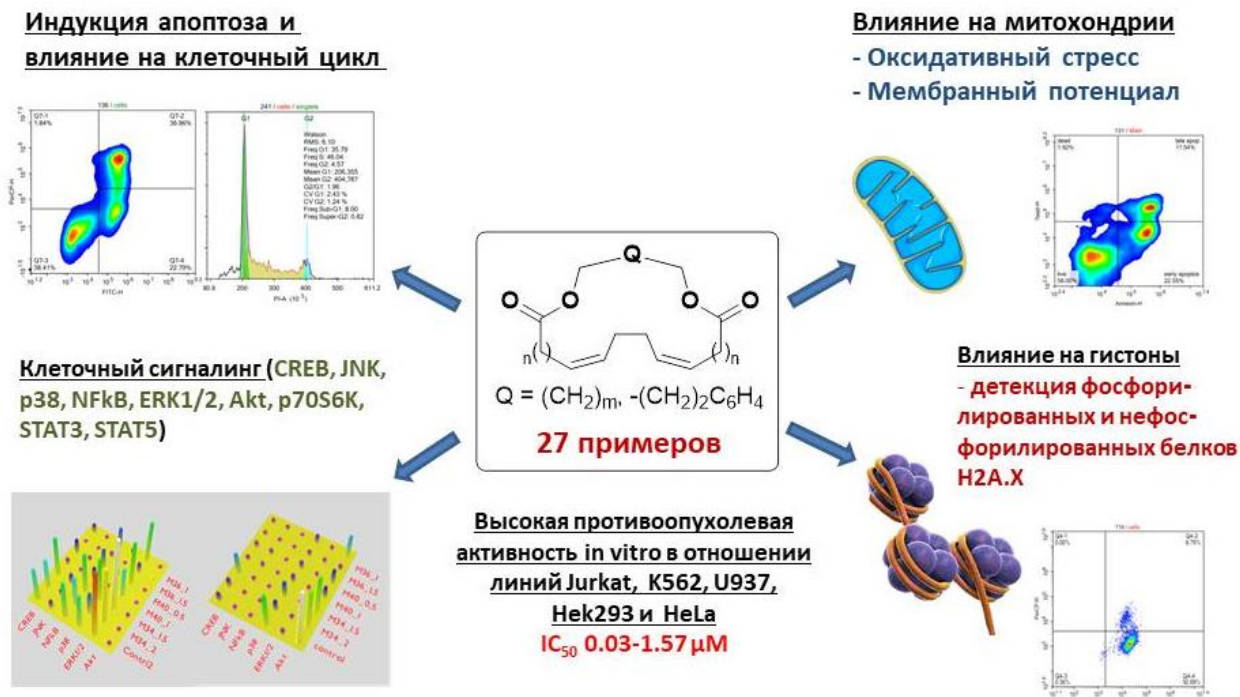
neoformans с величинами MICs ниже 0.25 $\mu\text{g/ml}$ (0.4 μM) и были в 65 раз активнее известного противогрибкового препарата флуконазола. Наиболее перспективные соединения-лидеры, наряду с высоким бактериостатическим эффектом, показали низкую цитотоксичность в отношении здоровых клеток млекопитающих HEK293 и приемлемую гемолитическую селективность. Руководитель работы - д.х.н. В.Н. Одинокоев; отв. исп. – к.х.н. А.Ю. Спивак; исп. - к.х.н. Р.Р. Халитова., к.х.н. Д.А. Недопёкина, Р.Р. Губайдуллин (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа).



Steroids, (2019) doi: 10.1016/j.steroids.2019.108530

6. Разработана оригинальная стратегия синтеза ранее неописанных непредельных макродиолидов, содержащих 1*Z*,5*Z*-диеновый фрагмент с выходами 44-80% и стереоселективностью (>98%) путем катализируемой трифлатом гафния $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ межмолекулярной этерификацией α,ω -диолами с α,ω -алка-*nZ*,(*n*+4)*Z*-диендикарбоновыми кислотами. Синтезированные макродиолиды проявили высокую цитотоксическую активность *in vitro* в отношении опухолевых клеточных линий Jurkat, K562, U937, Hek293 и HeLa. Показано, что как индукторы программируемой клеточной смерти, макродиолиды инициируют апоптоз в клетках линии Jurkat по митохондриальному пути. Также было показано, что синтезированные макродиолиды эффективно подавляют процессы фосфорилирования Akt, p38 киназ и транскрипционного фактора CREB в опухолевых клетках. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; отв. исп. - д.м.н. Л.У.

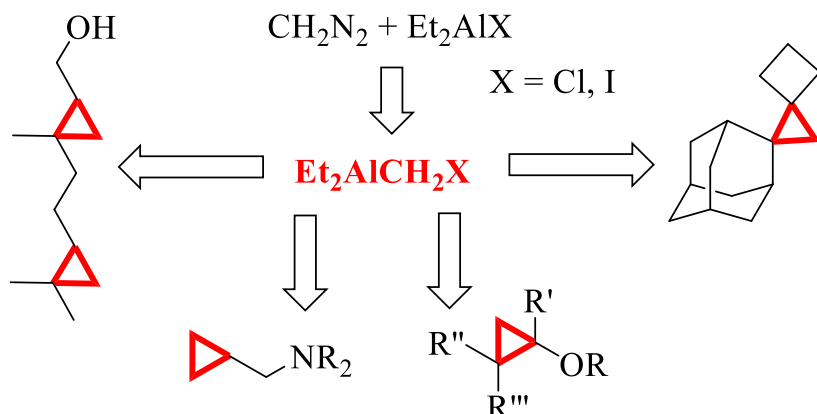
Джемилева и профессор РАН В.А. Дьяконов; исп. - к.х.н. И.И. Исламов (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа).



Mendelev Commun., 29 (2019) 613-615.

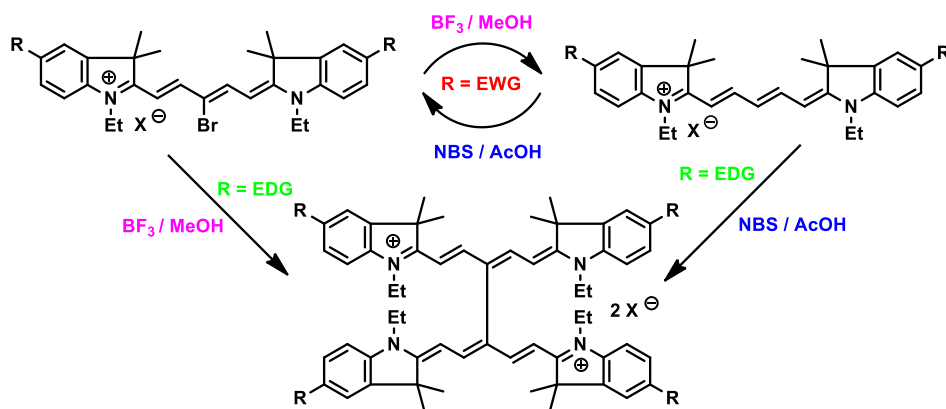
7. В рамках программы фундаментальных и прикладных исследований, проводимых Институтом нефтехимии и катализа УФИЦ РАН в области химии богатых энергией малых углеводородных циклов, разработан новый эффективный метод циклопропанирования функциональнoзамещенных олефинов с помощью карбеноидов алюминия Et_2AlCH_2Hal , генерируемых in situ в реакции CH_2I_2 и Et_3Al или CH_2N_2 с Et_2AlHal в галоид-углеводородных растворителях, при 20°C и атмосферном давлении. В качестве объектов исследования выбраны 2-циклопропилиденадамантан, 2-циклобутилиден-адамантан, бициклобутилиден, 2,2'-бис-адамантанилиден и винилсиланы. Выходы продуктов циклопропанирования упомянутых выше классов олефинов составляют 70-90%. Разработанный авторами метод циклопропанирования олефинов карбеноидами алюминия открывает перспективы промышленного получения богатых энергией углеводородов для ракетно-космической техники. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; отв. исп. - профессор РАН И.Р. Рамазанов; исп. – к.х.н. А.В.

Ярославова, асп. Н.Р. Яубасаров (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа).



Изв. АН. Сер. хим., 10 (2019) 1869-1873.

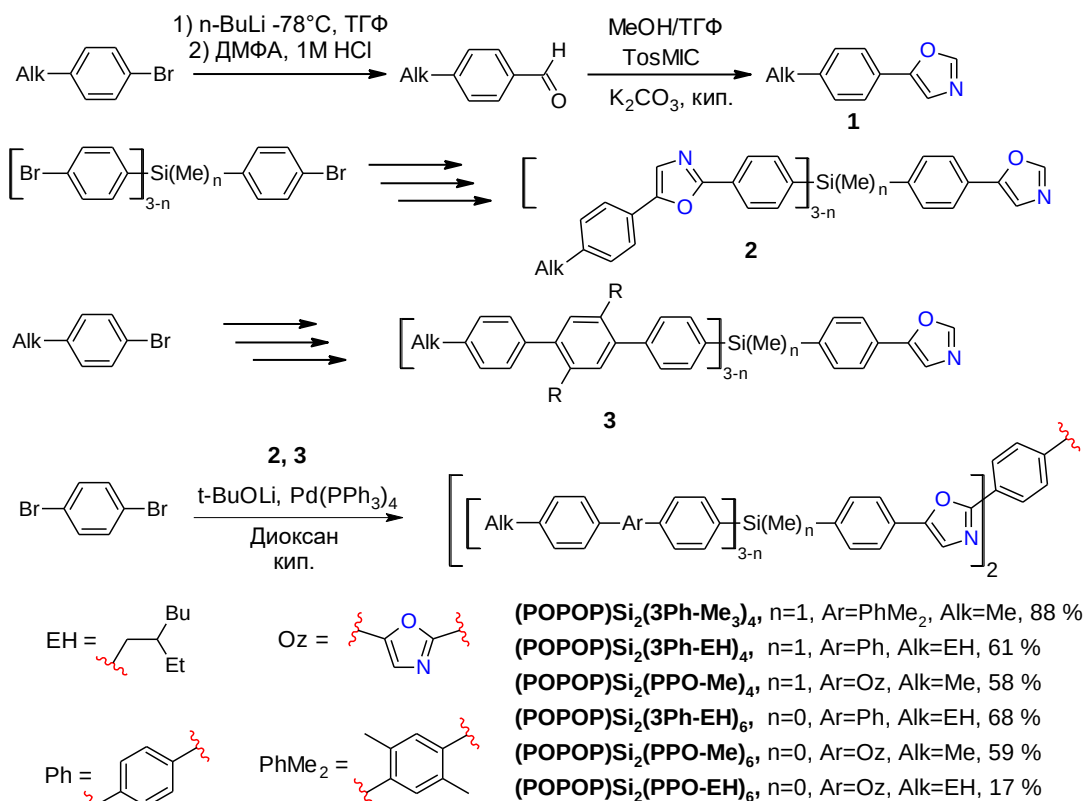
8. Открыта катионно-индуцированная димеризация дикарбоцианиновых красителей. Полученные димерные красители с реакционноспособными группировками (NH_2 , OH , Br) предполагается использовать в качестве хромофорных сомономеров при синтезе полиамидов и полифлуоренов. Руководитель работы - д.х.н. А.В. Якиманский; отв. исп. - С.А. Мильцов (Институт высокомолекулярных соединений РАН).



Tetrahedron Lett. 60 (2019) 151005

9. Впервые с использованием реакций Ван Лёссена и катализируемого комплексами палладия прямого С-Н арилирования оксазолов синтезирован ряд кремнийорганических наноструктурированных люминофоров (КНЛ), в центре которых находится акцепторный хромофорный фрагмент 1,4-бис(5-фенилоксазо-2-ил)бензола (РОРОР), а на периферии - различные донорные производные *n*-терфенила и 2,5-дифенилоксазола. За счет использования кремнийорганических разветвляющих центров с различной функциональностью получены КНЛ с разным соотношением донор : акцептор. Выбор

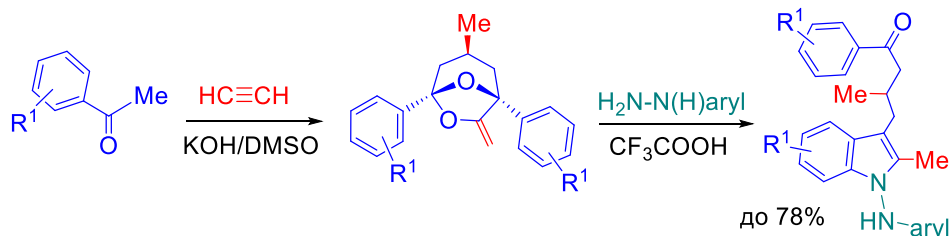
данных сопряженных структур обусловлен их хорошими оптическими характеристиками, благодаря которым полученные КНЛ могут найти применение в фотонике и оптоэлектронике. Руководитель темы – чл.-корр. РАН С.А. Пономаренко; исп. – к.х.н. О.В. Борщев, к.х.н. М.С. Скоротецкий, Г.В. Черкаев (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН).



Ж. Орг. Хим. 55 (2019) 40-59

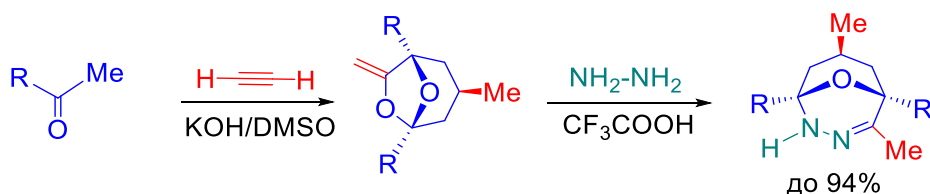
10. Разработана атом-экономная, энергосберегающая и экологически безопасная методология синтеза труднодоступных глубоко функционализированных N-аминоиндоллов, которая включает однореакторную мультимолекулярную диастереоселективную самоорганизацию 6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов из газообразного ацетилен и кетонов в суперосновной каталитической системе KOH/DMSO и последующую мягкую (комнатная температура) кислотнo-каталитическую трансформацию полученных интермедиатов в целевые гетероциклы. Эта масштабируемая и технологически легко реализуемая методология включает несколько новых, связанных между собой реакций с участием доступных

исходных веществ и открывает широкие, ранее неизвестные, возможности для дизайна новых лекарственных препаратов и их прекурсоров. Руководитель работы — академик Б.А. Трофимов; отв. исп. - д.х.н. Е.Ю. Шмидт; исп. - к.х.н. Н.В. Семенова, к.х.н. И.В. Татаринова (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).



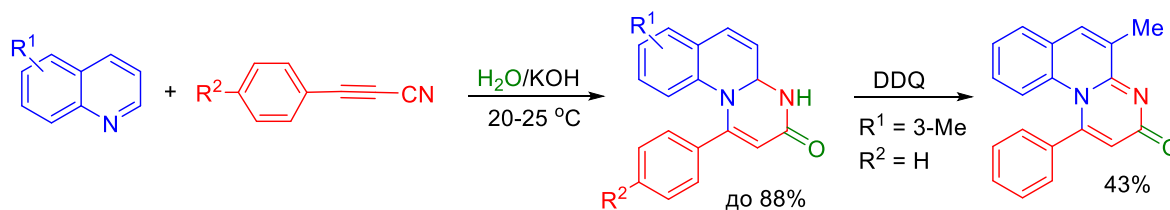
Org. Lett. 21 (2019) 4275

11. Открыта и разработана высокоэффективная каскадная сборка новых фармакологически ориентированных молекулярных структур — мостиковых дигидрооксадиазинов на платформе ацетилена с использованием промышленно доступного и дешевого сырья — кетонов и гидразина через стадию образования продукта конденсации двух молекул ацетилена и двух молекул кетона под действием супероснования KOH/DMSO. Этот практически важный синтез потенциальных лекарственных препаратов и их предшественников является атом-экономным, энергосберегающим и экологически безопасным. Результат представляет собой дальнейшее развитие открытой в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН мультимолекулярной самоорганизации сложных молекул, основанной на двойственной реакционной способности ацетилена, которая особенно выражена в суперосновных каталитических системах. Руководитель работы - академик Б.А. Трофимов; отв. исп. - д.х.н. Е.Ю. Шмидт; исп. - к.х.н. Н.В. Семенова, к.х.н. И.В. Татаринова, к.х.н. Е.В. Иванова (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).



Chem. Commun. 55 (2019) 2632

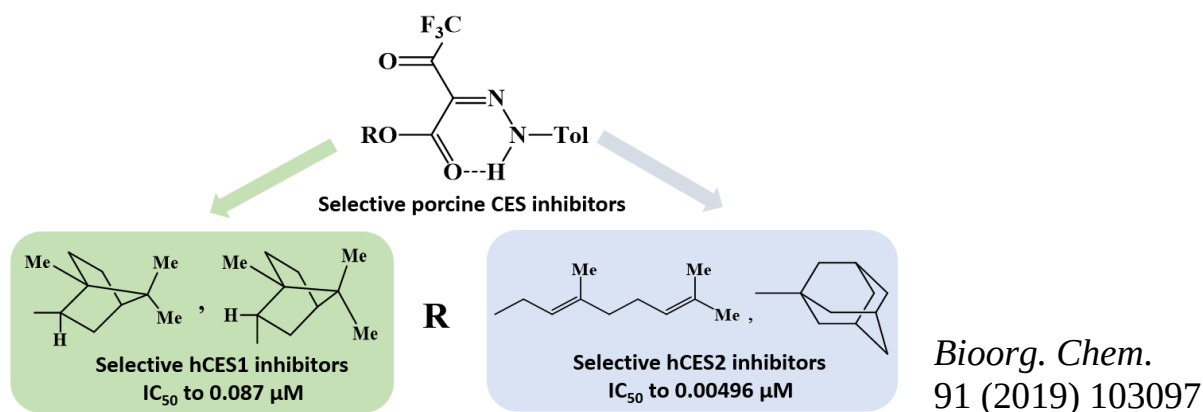
12. Показано, что электрофильные ацетилены (арилцианоацетилены) запускают сборку дигидропиримидохинолинонов с высоким выходом (до 92%) на платформе хинолинов или изохинолина в водно-щелочной среде при комнатной температуре. Реакция протекает в двухфазной системе, при этом гидроксид анион выполняет функции как катализатора, так и реагента. Синтез в своей ключевой стадии представляет собой неполное нуклеофильное замещение водорода в гетероароматическом кольце (SN_{HAr} процесс), которое далее завершается под действием внешнего окислителя (DDQ). Эта «зеленая», однореакторная, ресурсо- и энергосберегающая, атомэкономная методология открывает простой путь к новому семейству фармацевтически ориентированных соединений. Руководитель работы - академик Б.А. Трофимов; отв. исп. - д.х.н. К.В. Беляева, д.х.н. А.Г. Малькина, к.х.н. Л.П. Никитина (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).



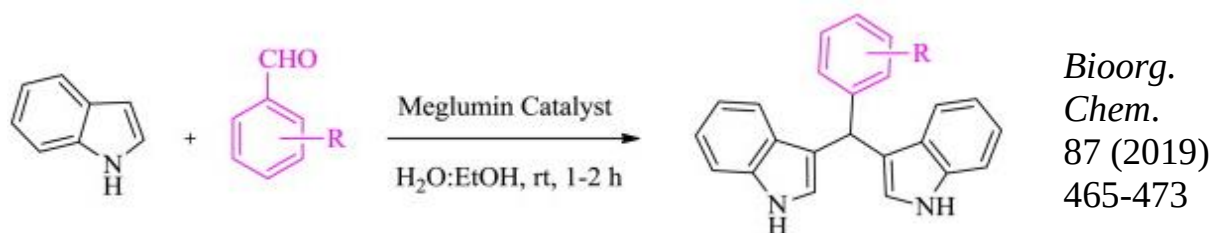
J. Org. Chem. 84 (2019) 9726

13. Разработан эффективный подход к синтезу 3-оксо-2-толилгидразинилиден-4,4,4-трифторбутаноатов, содержащих высшие или природные спиртовые фрагменты. С помощью ферментативной кинетики и молекулярного докинга установлено, что все синтезированные соединения являются обратимыми и селективными ингибиторами карбоксилэстеразы свиньи (CES). Для эфиров гераниола и адамантола выявлена высокая наномолярная активность и селективность в отношении человеческой карбоксилэстеразы 2 (hCES2), тогда как эфиры борнеола и изоборнеола оказались более активными и селективными против изомерной формы 1 этого фермента (hCES1). Найдено также, что все исследуемые соединения обладают радикал-связывающими свойствами и низкой острой токсичностью. Таким образом, эфиры этой серии имеют большой потенциал как ингибиторы hCES1 и hCES2 для биомедицинских применений, примеры

активных соединений проиллюстрированы ниже. Руководитель - чл.-корр. РАН В.И. Салоутин; отв. исп. - д.х.н. Я.В. Бургарт, Н.А. Елькина, к.х.н. Е.В. Щегольков (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН), совместно с ИФАВ РАН (к.х.н. Г.Ф. Махаева).

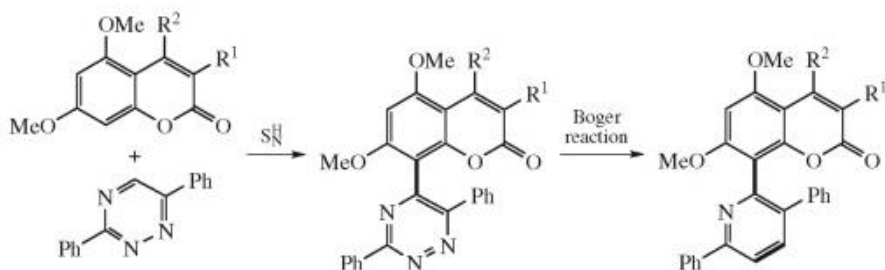


14. Разработана эффективная и удобная катализируемая меглумином процедура синтеза бис(индолил)метанов при комнатной температуре с высокими выходами. Полученные бисиндолы проявляли сильную антиоксидантную активность *in vitro*. Исследовано связывание и молекулярный докинг для некоторых из соединений в отношении белка 3MNG. Одно соединение проявляло выраженную аффинность связывания (до -7,6 ккал / моль). Руководители работы — академик В.Н. Чарушин, академик О.Н. Чупахин и чл.-корр. РАН В.И. Салоутин; отв. исп. - д.х.н. Г.В. Зырянов (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



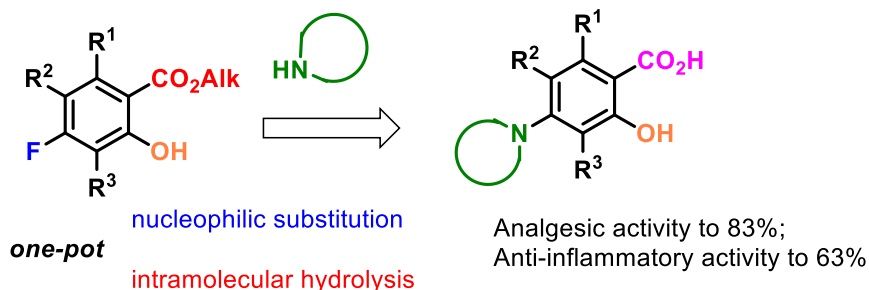
15. 5,7-Диметокси-8-(3,6-дифенилпиридин-2-ил)кумарины были получены из 5,7-диметоксикумаринов и 3,6-дифенил-1,2,4-триазинов по протоколу, включающему ароматическое замещение S_N^H в триазиновом кольце с последующим превращением Богера образовавшегося триазинового фрагмента в пиридиновый. Преимуществами предложенного метода являются простые процедуры, высокие выходы и отсутствие катализаторов

на основе переходных металлов. Руководители работы - академик О.Н. Чупахин и академик В.Н. Чарушин; отв. исп. - д.х.н. Д.С. Копчук, д.х.н. Э.В. Носова, д.х.н. Г.В. Зырянов (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



Mendeleev Commun.,
29 (2019) 299-300.

16. Синтезирована серия новых 4-циклоаминозамещенных полифторсалициловых кислот, их эфиров и амидов синтезирована взаимодействием алкил полифторсалицилатов с морфолином, N-метилпиперазином, пирролидином и пролином (см. схему ниже). При этом эфиры полифторсалициловых кислот при длительном нагревании с аминами подвергаются однореакторному нуклеофильному замещению фтора и кислотному гидролизу за счет внутримолекулярного катализа. Согласно расчетам ADME синтезированные соединения пригодны для разработки лекарственных препаратов. Установлено, что 4-(N-метилпиперазинил)-замещенные полифторсалициловые кислоты обладают хорошей анальгетической активностью, в то время как 4-морфонилсодержащие аналоги проявляют умеренное противовоспалительное действие.

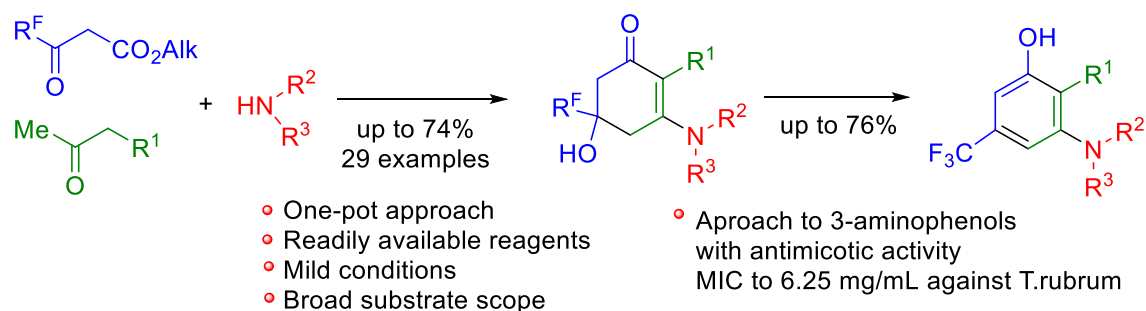


ChemistrySelect,
4 (2019) 1483-90

Кроме того, введение аминного фрагмента в полифторсалицилаты снижает острую токсичность по сравнению с незамещенными полифторсалициловыми кислотами. Руководитель работы - чл.-корр. РАН В.И. Салоутин; отв. исп. - д.х.н. Я.В. Бургарт, И.В. Щур, к.х.н. Е.В.

Щегольков (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН); совместно с ПНИПУ, г. Пермь (к.х.н. О.П. Красных).

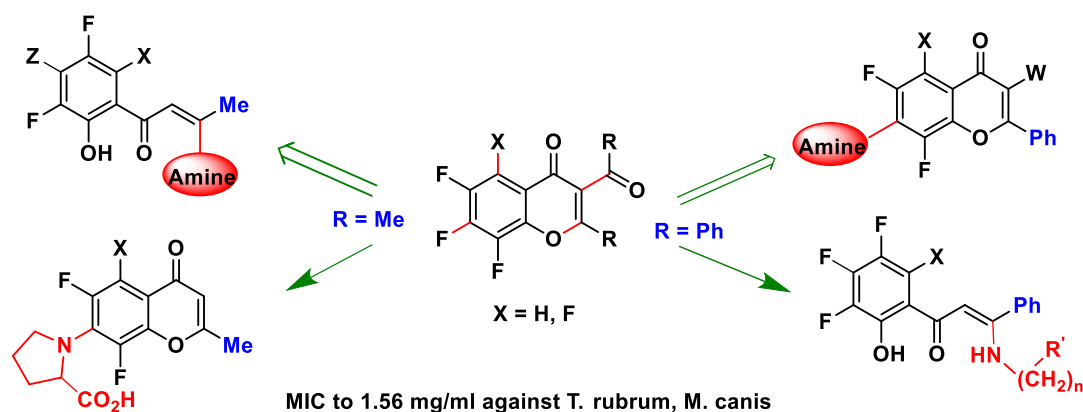
17. Найдена новая автокатализируемая трехкомпонентная циклизация коммерчески доступных полифторалкил-3-оксоэфиров, метилкетонов и алкиламинов как результативный метод для получения 3-алкиламино-5-гидрокси-5-полифторалкилциклогексенонов (см. рисунок ниже). Обнаруженный способ позволяет широко варьировать алкильные, алкиламиновые и полифторалкильные заместители в карбоцикле. Для продуктивного синтеза аминциклогексенонов необходимы безводные условия, тогда как в присутствии воды наблюдается конкурентное образование алкиламмониевых солей кетогидроксикарбоксилатов. Дегидратация аминциклогексенонов использована для синтеза 3-алкиламино-5-трифторметилфенолов, которые проявили умеренную противогрибковую активность в отношении восьми патогенных штаммов грибов. Руководители работы - чл.-корр. РАН В.И. Салоутин и академик О.Н. Чупахин; отв. исп. - д.х.н. Я.В. Бургарт, к.х.н. М.В. Горяева, С.О. Куш, к.х.н. О.Г. Худина (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



Org. & Biomol. Chem., 17 (2019) 4273-4280

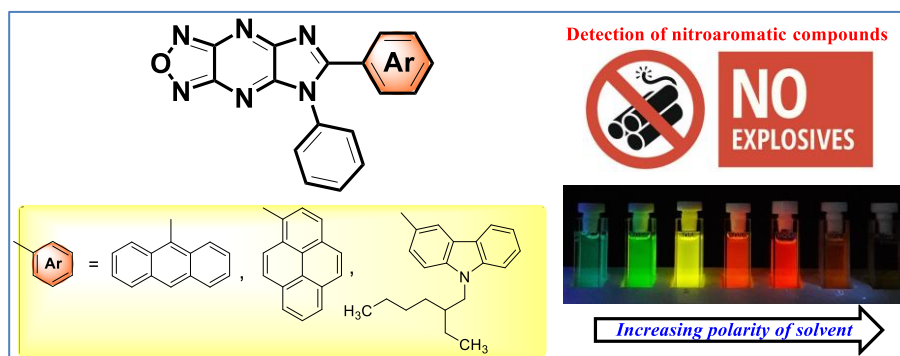
18. Получены новые multifункциональные реагенты - 3-бензоилполифторфлавоны (см. схему ниже). При исследовании их реакций с аминокислотами и биогенными аминами в сравнении с 3-ацетил-2-метилполифторхромоном найдено, что для хромонов предпочтительны реакции по центру C2, которые приводят к раскрытию пироновому кольцу и образованию N-замещенных аминокетонов, тогда как для флавонов

основным маршрутом является нуклеофильное ароматическое замещение атома фтора по положению С7. Эти гетероциклы реагируют одинаковым образом с дофамином, давая аминокенкетоны, и с пролином, образуя 7-замещенные хромен-4-оны. При этом почти все превращения сопровождаются дезацилированием за исключением взаимодействия флавонов с пролином. Среди синтезированных аминокенкетонов обнаружены соединения с высоким антифунгицидным и антибактериальным действием. Руководители работы - чл.-корр. РАН В.И. Салоутин и академик О.Н. Чупахин; отв. исп. - д.х.н. Я.В. Бургарт, к.х.н. К.В. Щербаков, М.А. Артемьева (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН); совместно с УрНИИ дерматовенерологии и иммунопатологии, г. Екатеринбург (д.м.н. Н.П. Евстигнеева).



J. Fluor. Chem., 226 (2019) 109354

19. Синтезированы новые красители на основе имидазопиразина типа "донор-акцептор", обладающие (гет)арильными электронодонорными группами в имидазольном фрагменте. Исследованы их фотофизические свойства как в растворе, так и в твердом состоянии. Установлено, что все флуорофоры чувствительны к полярности растворителей и следам нитроароматических соединений как в растворах, так и в газовой фазе. Руководители работы — академик В.Н. Чарушин, академик О.Н. Чупахин и чл.-корр. РАН В.И. Салоутин; отв. исп. - д.х.н. Е.В. Вербицкий, Ю.А. Квашнин, к.х.н. Г.Л. Русинов (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



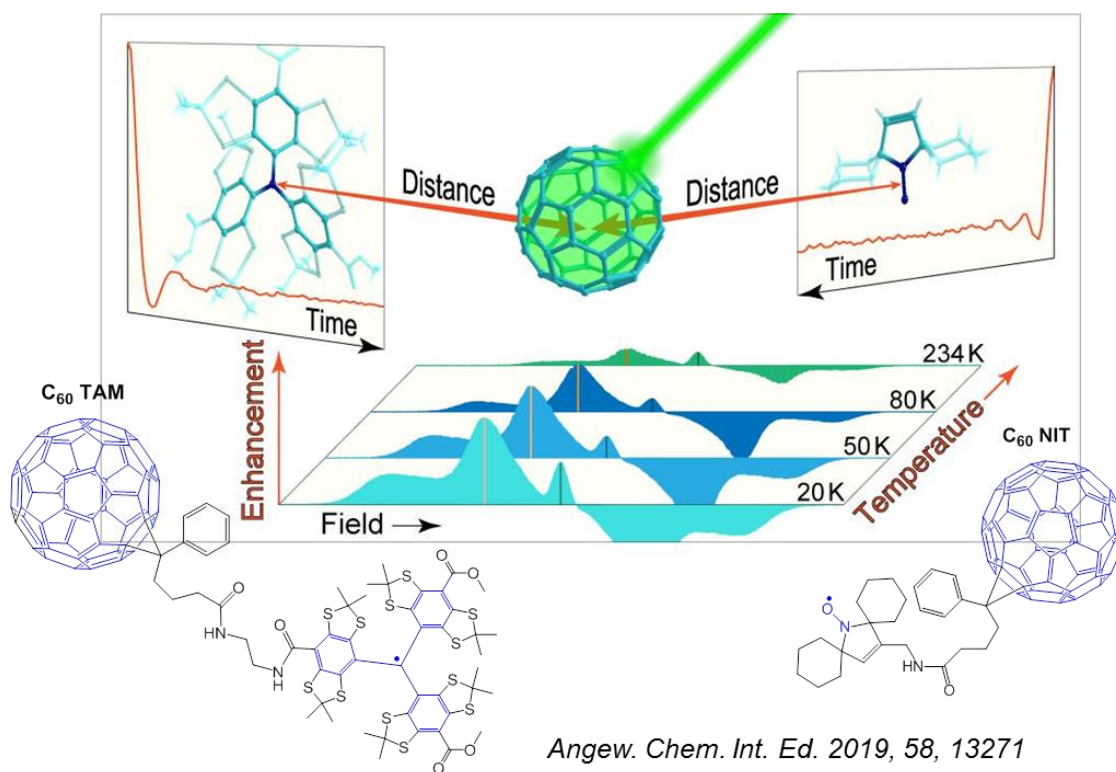
Dyes & Pigments,
168 (2019) 248-256

20. Найдено первое низкомолекулярное соединение, восстанавливающее поврежденные нейроны на моделях болезни Паркинсона (БП), являющейся одним из самых распространенных нейродегенеративных заболеваний, характеризующимся прогрессирующими тяжелыми двигательными и когнитивными расстройствами. Основной причиной болезни является необратимая потеря дофаминовых нейронов в некоторых отделах мозга. Современные лекарства направлены на облегчение симптомов и не затрагивают причины болезни. Совместно с Институтом биотехнологии Университета Хельсинки, обнаружена уникальная способность производного природного соединения (см. ниже) повышать выживаемость дофаминовых нейронов *in vitro* и защищать их от воздействия нейротоксинов. На животной модели БП показано, что применение нового агента восстанавливает плотность, поврежденных нейротоксином дофаминовых нейронов. Таким образом, создана основа для разработки антипаркинсонической терапии, способной не только смягчить симптомы, но и влиять на причину болезни. Руководитель работы - член-корр. РАН Н.Ф. Салахутдинов; отв. исп. - д.х.н. К.П. Волчо, д.б.н. Т.Г. Толстикова (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН).



ACS Chem. Neurosci. 10 (2019) 433

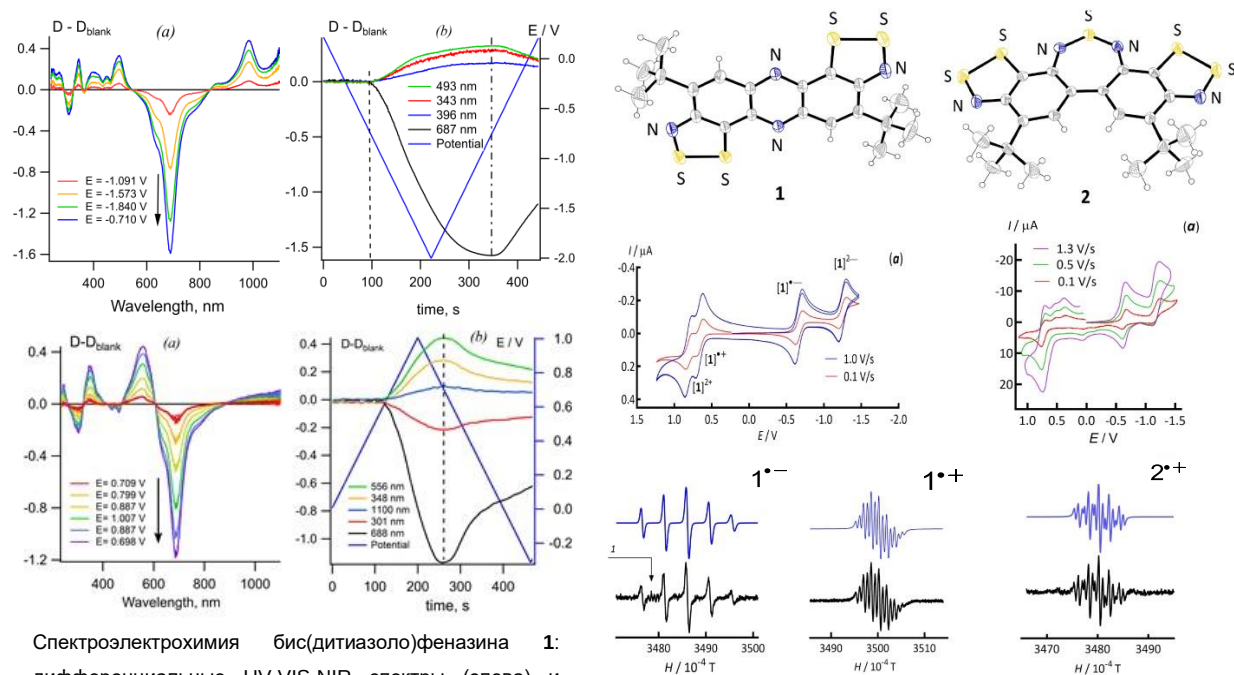
21. Показана возможность использования фотовозбужденных молекул фуллеренов в качестве спиновых меток для измерения наноразмерных расстояний методом импульсного ЭПР. Свойства спиновых меток определяют пределы чувствительности метода, достижимые для измерения расстояния и близость к биологическим условиям, в том числе, физиологическим температурам. Интенсивная сильная спиновая поляризация электронов и относительно узкий спектр фуллеренов обеспечивают хорошую чувствительность и улучшают релаксационные свойства для измерения расстояний вплоть до температур, близких к комнатной. Возможности нового подхода продемонстрированы с использованием фуллерен-нитроксида и фуллерен-триарилметильных пар, а также супрамолекулярных комплексов фуллерена с нитроксид-меченым белком. Точные измерения



наноразмерного расстояния играют решающую роль в структурных исследованиях биомолекул и их комплексов. Руководители работы - д.ф.-м.н. Е.Г. Багрянская (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН) и д.х.н. М.В. Федин (Международный томографический центр СО РАН); отв. исп. - к.ф.-м.н. О.А. Крумкачева (МТЦ СО РАН), д.х.н. Е.В. Третьяков, к.х.н. В.М. Тормышев (НИОХ СО РАН); исп. - к.х.н. Ю.Ф.

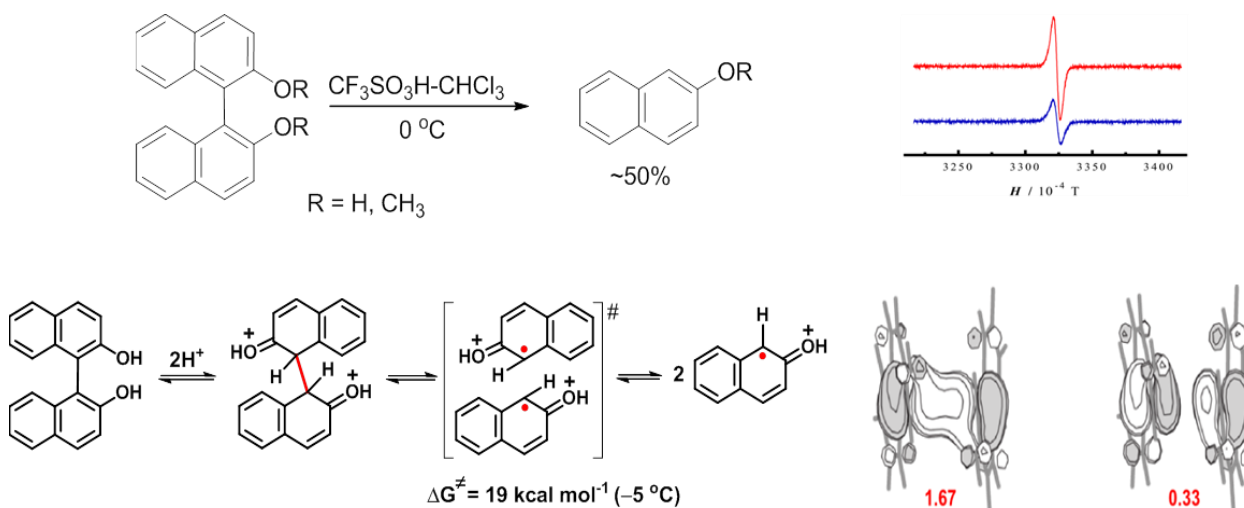
Полиенко, к.х.н. Л.В. Политанская, к.х.н. О.Ю. Рогожникова, к.х.н. Д.В. Трухин (НИОХ СО РАН), к.х.н. А.С. Чубаров (Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН).

22. Разработана принципиально новая синтетическая методология, основанная на спонтанной конденсации радикалов Херца (1,2,3-бензодитиазолидилов), посредством которой синтезированы ранее недоступные бис(дитиазоло)феназин (1) и дибензотиадиазепин (2) — термически устойчивые красители в ближней ИК-области, обладающие множественными контролируемо-переключаемыми разнообразно-окрашенными редокс-состояниями: диа- и парамагнитными, нейтральными и электрически (положительно и отрицательно) заряженными. Синтезированные красители могут найти практическое приложение в органической электронике. Руководители работы - д.х.н. А.В. Зибарев, д.х.н. Л.А. Шундрин (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН), профессор Й. Бекманн (Университет Бремена), д.х.н. Н.П. Грицан (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН); отв. исп. - А.Ю. Макаров (НИОХ СО РАН).



Спектроэлектрохимия бис(дитиазоло)феназина 1: дифференциальные UV-VIS-NIR спектры (слева) и электрохимическая кинетика (справа) в восстановительной (вверху) и окислительной (внизу)

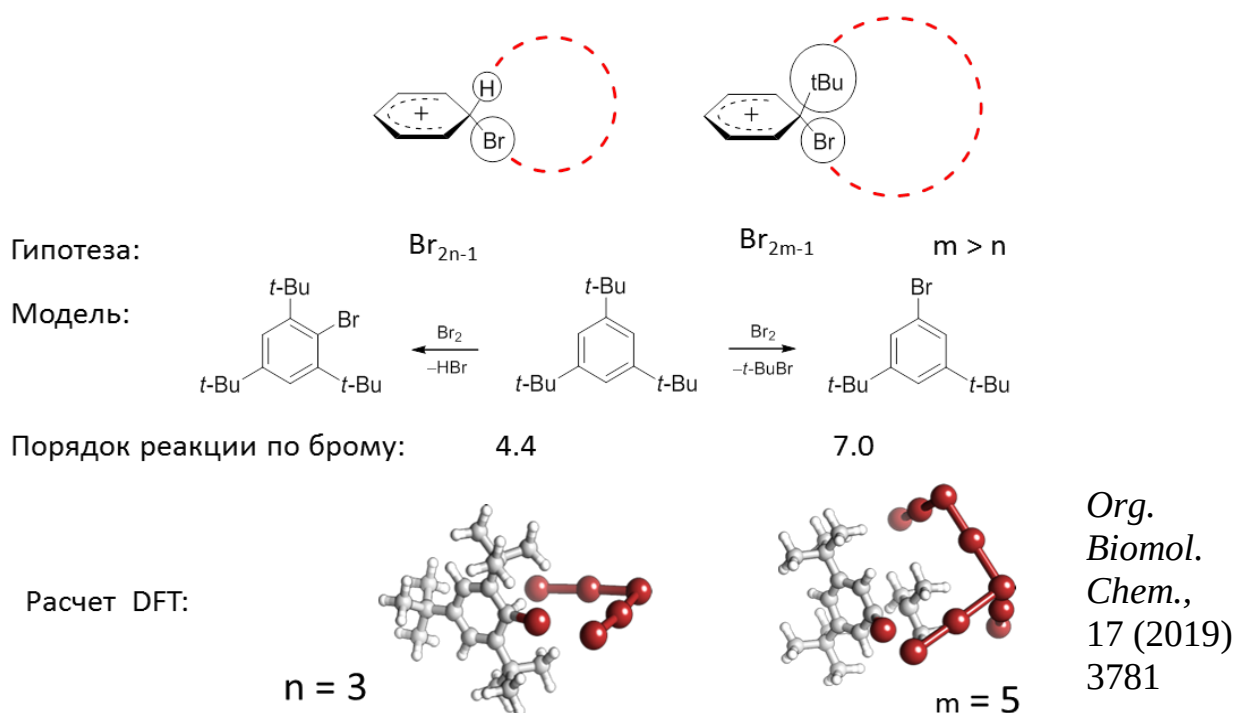
23. Обнаружено неожиданно легкое расщепление бинола по связи C1–C1', идущее при комнатной или даже при пониженной температуре. Такое поведение биариллов необычно: как правило, в аналогичных условиях происходит, наоборот, образование добавочных связей Ar–Ar'. На основании спектров ЯМР, ЭПР и высокоуровневых квантово-химических расчетов было установлено, что разрыв связи Ar–Ar' происходит в 1,1'-дикатионе по гомолитическому пути, а его легкость обусловлена sp^3 -гибридизацией обоих атомов углерода, образующих эту связь. Ниже показан механизм процесса, исследованный с привлечением квантово-химических расчетов и анализа активных молекулярных орбиталей переходного состояния и их заселённости (CASSCF(2,2)/сс-pVDZ). Руководители работ - к.х.н. А.М. Генаев (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН) и д.х.н. К.Ю. Колтунов. (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН); отв. исп. - д.х.н. Л.Н. Щеголева и С.Е. Сальников; исп. - к.х.н. А.В. Шернюков, д.х.н. Л.А. Шундрин, к.х.н. И.К. Шундрин (НИОХ СО РАН), Ч. Чжу (Новосибирский государственный университет).



J. Org. Chem. 84 (2019) 7238-7243.

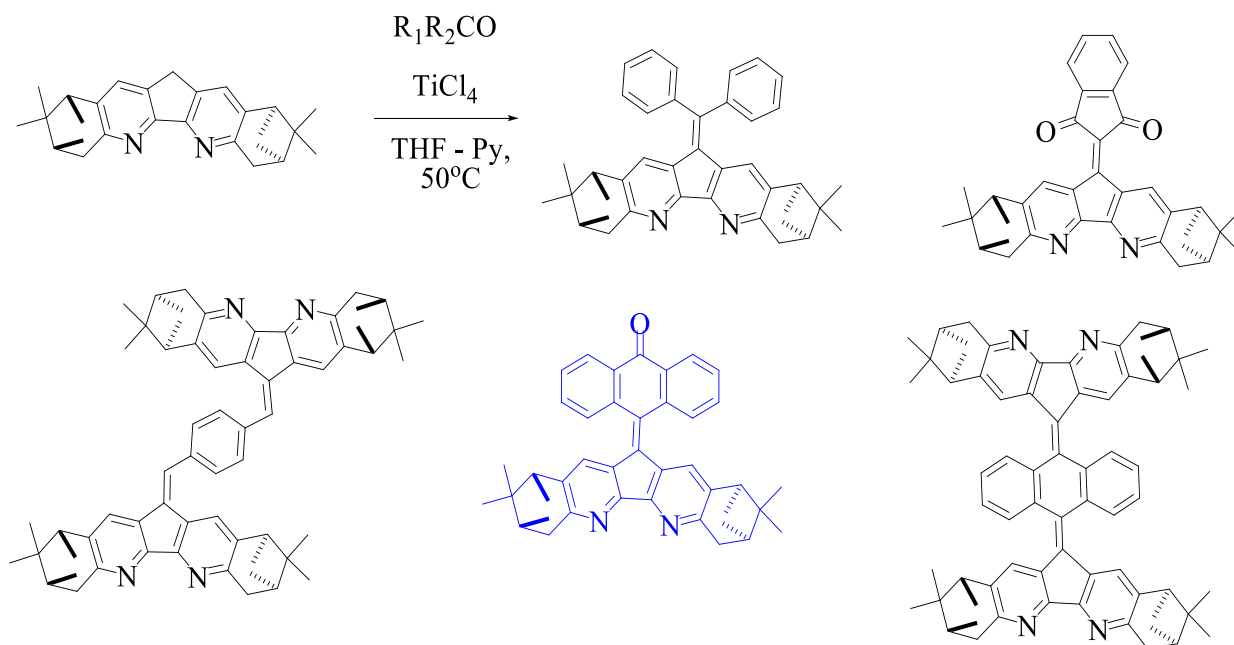
24. Продолжено теоретическое и экспериментальное исследование электрофильного бромирования ароматических соединений. Полученные результаты трансформаций модельного соединения, 1,3,5-три(*трет*-бутил)-бензола, в двух конкурентных реакциях, бромо-де-протонирования и бромо-де-*трет*бутилирования с существенно разным объемом реакционных

центров (H–C–Br и *t*-Bu–C–Br). Увеличение порядка реакции по бром, и участие большего количества молекул брома в переходном состоянии подтверждает гипотезу об участии кластеров брома в исследованных процессах. Руководитель работ - д.х.н. В.Г. Шубин; исп. - к.х.н. А.М. Генаев, Г.Е. Сальников, к.х.н. А.В. Шернюков (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН), Г.С. Рzepa (Имперский колледж Лондона).



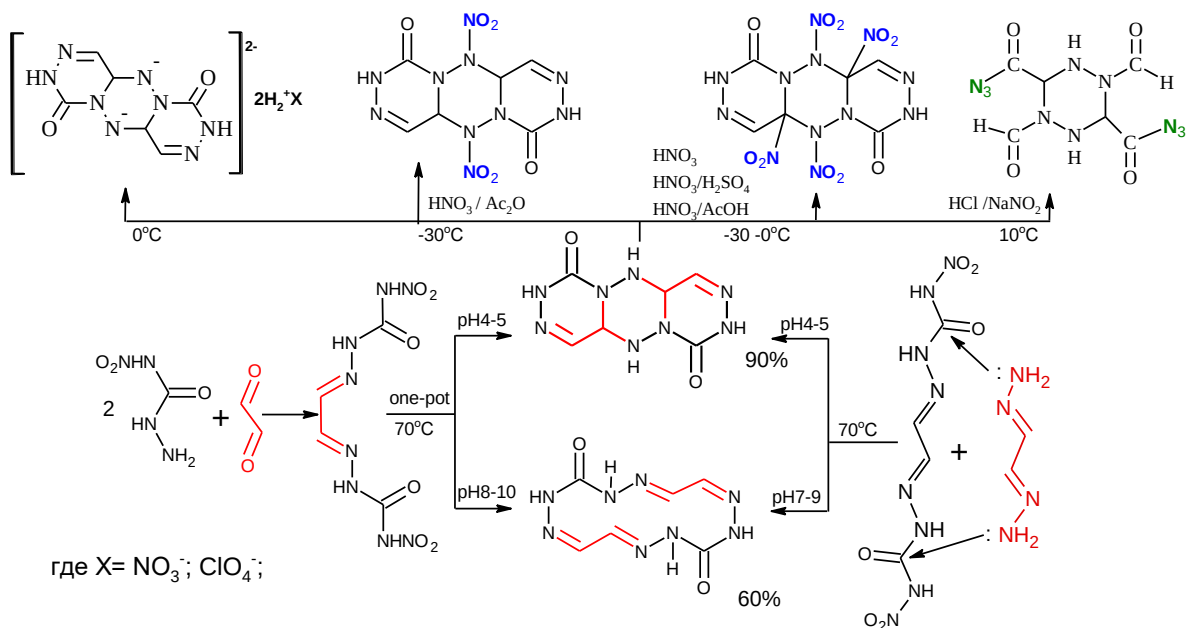
25. Разработан метод синтеза хиральных окрашенных органических лигандов по реакции дипинодиазафлуорена с карбонильными соединениями. Продукты реакции демонстрируют сольватохромизм (растворы жёлтого цвета в ацетонитриле, красного – в бензоле, фиолетового – в хлороформе) и плеохроизм (меняют цвет с лимонно-желтого на красновато-оранжевый при наблюдении монокристаллов под разными углами). Сольватохромизм полученных соединений возникает в результате конформационной неоднородности соединений и разных спектральных свойств отдельных форм. На примере продукта конденсации 1:1 с антрахиноном показано, что согласно квантово-химическим расчетам (DFT, CAM-B3LYP/def2-TZVP), молекулы такого типа существует в виде трёх стабильных конформаций,

которые значительно отличаются по электронным спектрам поглощения. Руководитель работ - д.х.н. А.В. Ткачев (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН); исп. - к.х.н. Е.С. Васильев, к.х.н. С.Н. Бизяев (НИОХ СО РАН), к.х.н. В.Ю. Комаров (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН).



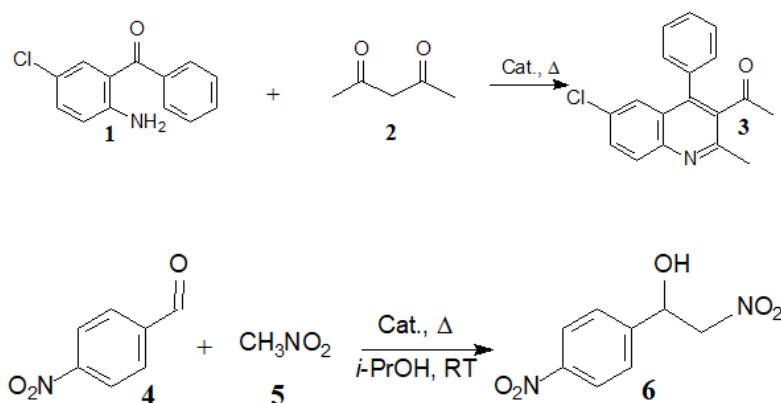
Mendeleev Commun. 29 (2019) 584

26. Разработана стратегия синтеза позволяющая формировать, в зависимости от условий протекания реакций, уникальные гетероциклические структуры 2,3,4a,6,7,8a,9,10-октааза-4,8-диоксо-3,4,4a,7,8,8a,9,9a,10,10a-декагидроантрацена или циклического димера моногидразона 1,2,4,5,8,9,11,12-октаазациклотетрадека-5,7,12,14-тетраен-3,10-диона. Установлены параметры, как для «one-pot» трансформации, так и для каскадного процесса, влияющие на направление протекания реакций. Показано, что использование различных нитрующих агентов в процессе нитрования трициклического соединения позволяет вариативно получать как кислые соли, так динитро- и тетранитро- производные восстановленного антрацена, а так же азидо-содержащий 1,2,4,5-тетразин. Руководитель работы - д.х.н. Г.С. Ильясов; исп. - В.С. Глухачева, Ю.В. Гатилов, И.В. Ельцов (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН).



Eur. J. Org. Chem., 10 (2018) 1265-1273; *ZAAC*, 645 (2019) 792-796.

27. Разработаны перспективные каталитические системы на основе металлоорганических каркасных структур (MOF) для ряда важнейших промышленных процессов. Получен новый гибридный материал на основе MOF-199 ($Cu_3(BTC)_2$, BTC=бензол-1,3,5-трикарбоксилат) и мезопористого силиката. Матрица мезопористого силиката служит структурообразующим агентом, способствующим формированию малых наночастиц MOF-199 (4–8 нм) внутри каналов силиката.

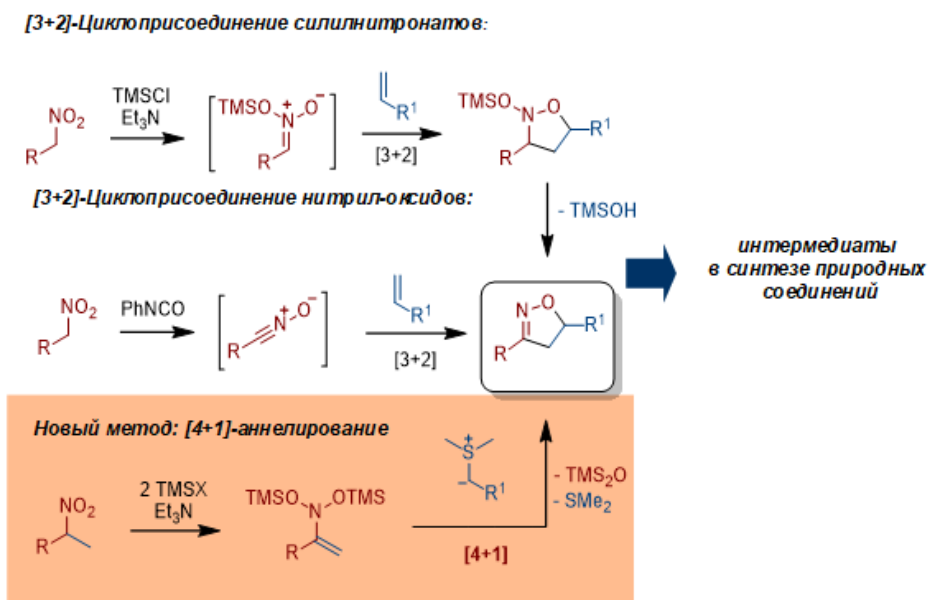


J. Cat. 369 (2019) 60–71

Новый гибридный материал обладает каталитическими свойствами в реакциях получения производных хинолина (синтез Фридлендера) и нитроальдольной конденсации Анри. Руководители работы - профессор Л.М. Кустов и д.х.н. О.Л. Елисеев; отв. исп. - д.х.н. В.В. Веселовский, д.х.н. В.И.

Исаева (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с МИСИС, ИК СО РАН, НГТУ, МГУ, ИФХЭ РАН.

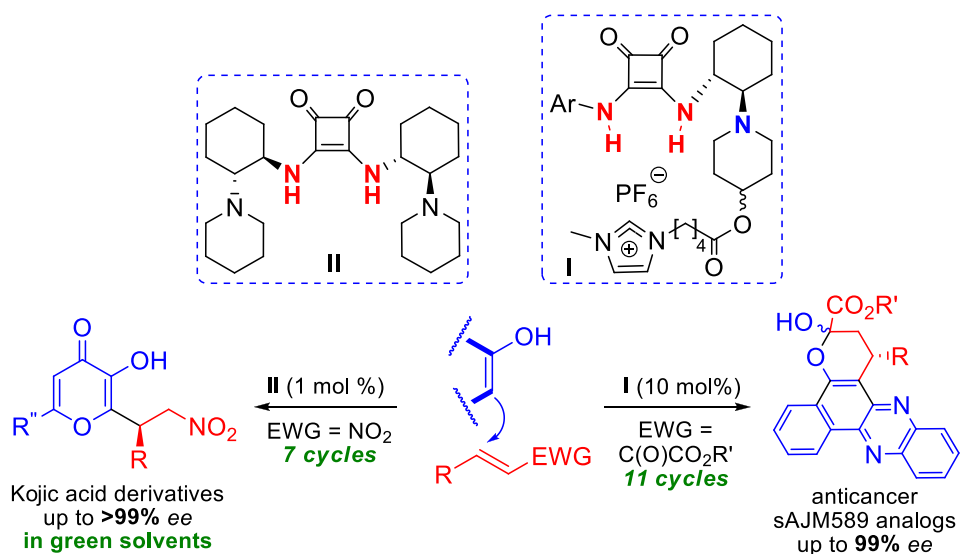
28. Разработан новый метод синтеза полизамещенных изоксазолинов из нитроалканов с использованием процесса [4+1]-аннелирования в качестве ключевой стадии. Этот подход альтернативен традиционным методам [3+2]-циклоприсоединения силилнитронатов и нитрил-оксидов к алкенам. Полученные таким путем изоксазолины могут быть стереоселективно трансформированы в биоактивные пирролидины, содержащие в молекуле несколько смежных стереоцентров. Руководитель работы - профессор РАН А.Д. Дильман; отв. исп. - д.х.н. А.Ю. Сухоруков, д.х.н. С.Л. Иоффе (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



*Adv. Synth.
Catal. 361
(2019) 5322-
5327*

29. Получены оригинальные бифункциональные катализаторы, содержащие третичные аминогруппы и фрагменты амидов квадратной кислоты, позволившие существенно расширить область применения асимметрического органокатализа в синтезе биологически активных веществ. В предложенных условиях хемо- и энантиоселективно (до 99% ee) синтезированы ранее не известные устойчивые производные бензо[а]феназин-5-ола (мощного противоракового препарата sAJM589), аннелированные с тетрагидропирановым циклом, и новые, энантиомерно чистые, производные койевой кислоты, продукта ферментации риса,

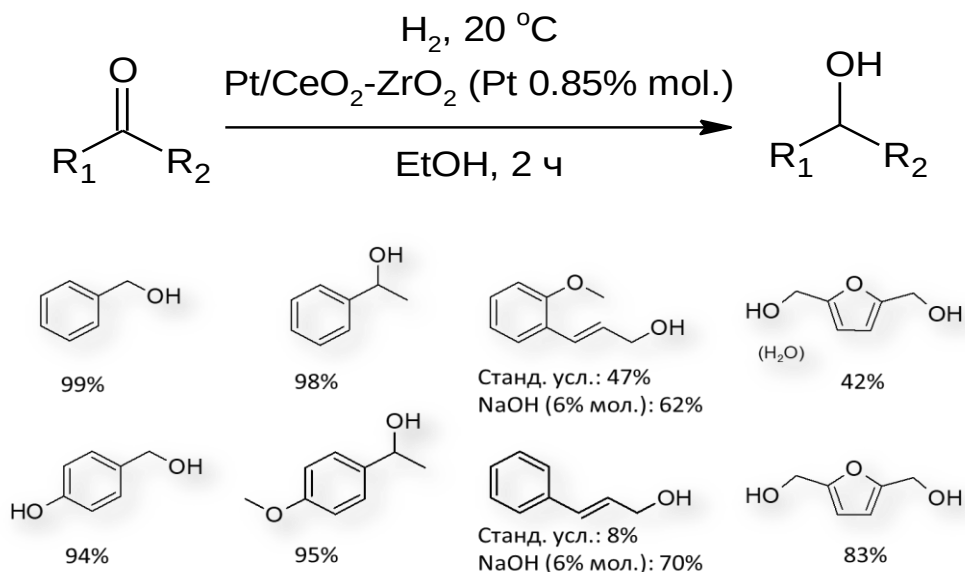
обладающего полезными видами биологической активности. Реакции протекают в экологичных условиях (в водной и водно-спиртовой среде), а катализаторы, практически нерастворимые в органических растворителях, можно легко регенерировать и возвращать в каталитический процесс. Руководитель работы - профессор С.Г. Злотин; отв. исп. - к.х.н. А.С. Кучеренко, асп. Р.Ш. Тухватшин, асп. А.А. Костенко (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



J. Org. Chem., 84 (2019) 4304–4311; *J. Org. Chem.*, 84 (2019) 13824–13831.

30. Открыто явление «гигантского» спилловера водорода для наноструктурированных систем, на основе платины, нанесенной на церий-циркониевые оксиды. Поглощение водорода такими наноматериалами уже в области температур от –10 до 25 °С более, чем в 100 раз превышает содержание Pt за счет миграции хемосорбированного атомарного водорода с металла на носитель. Как следствие обнаруженного эффекта, для разработанных систем наблюдается многократное увеличение активности в низкотемпературных процессах гидрирования альдегидов, кетонов и нитросоединений. Количественные выходы соответствующих спиртов и аминов наблюдаются при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода. Руководитель работы - профессор Л.М. Кустов; отв. исп. - к.х.н. Е.А. Редина (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).

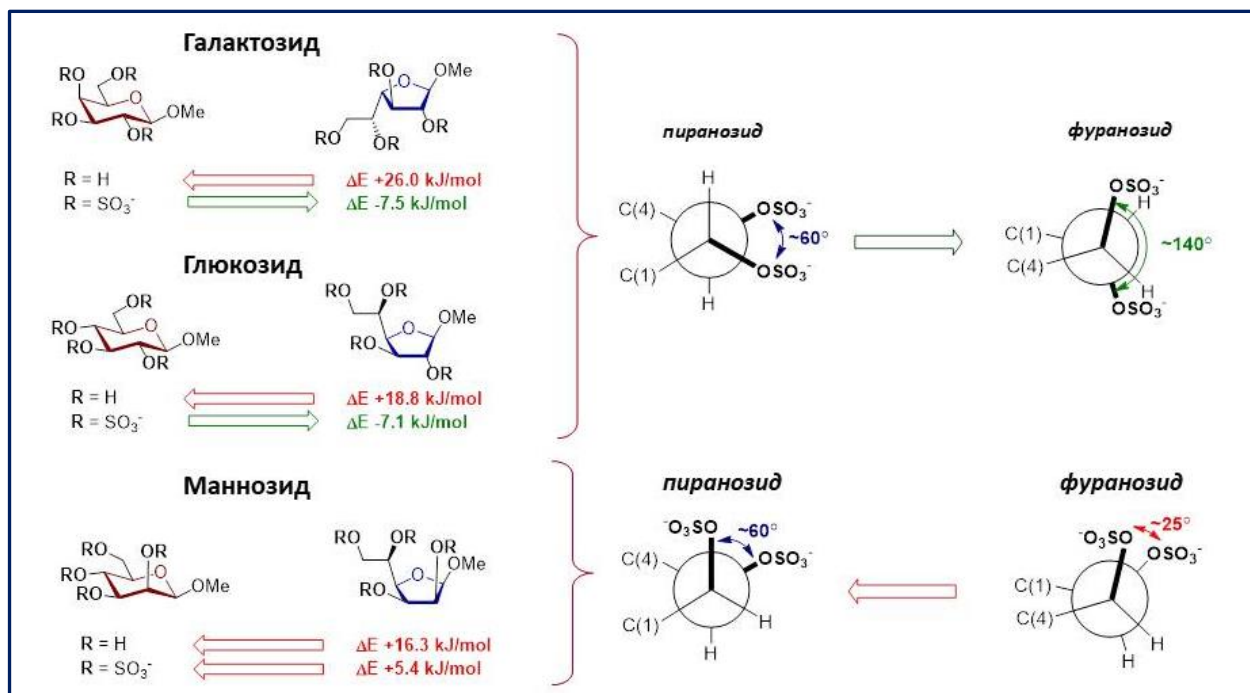
Спилловер водорода и процессы гидрирования в мягких условиях



Eur. J. Org. Chem. 26 (2019) 4159–4170; *J. Therm. Anal. Calorim.*, 138(3) (2019) 1913–1922; 2205–2218; *Mend. Comm.*, 29 (2019) 339–342; 29 (2019) 666–668.

31. Установлен механизм протекания пиранозид-фуранозидной перегруппировки в условиях кислотно-катализируемого сульфатирования пиранозидов. В ходе теоретических и экспериментальных исследований установлен механизм открытой в ИОХ РАН новой реакции в химии углеводов — пиранозид-фуранозидной перегруппировки (ПФП), заключающейся в сужении 6-членного пиранозного цикла в 5-членный фуранозный в условиях кислотно-катализируемого сульфатирования пиранозидов. *Ab initio* расчеты пар несulfатированных и O-сульфатированных модельных моносахаридов, включая распространенные гексозы (глюкоза, галактоза, фукоза) и пентозы (арабиноза и ксилоза) показали, что O-сульфатированные производные фуранозидов имеют более низкие энергии, чем соответствующие сульфатированные пиранозиды, тогда как несulfатированные фуранозиды всегда менее энергетически предпочтительны. Найдено, что движущей силой ПФП являются пространственные эффекты объемных и заряженных сульфатных групп, которые в пиранозидах значительно сильнее выражены, чем в фуранозидах.

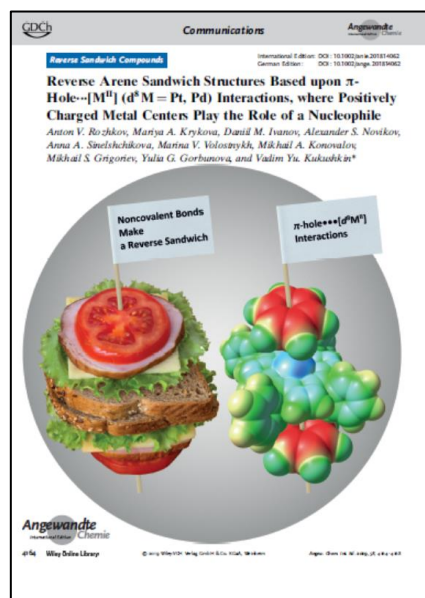
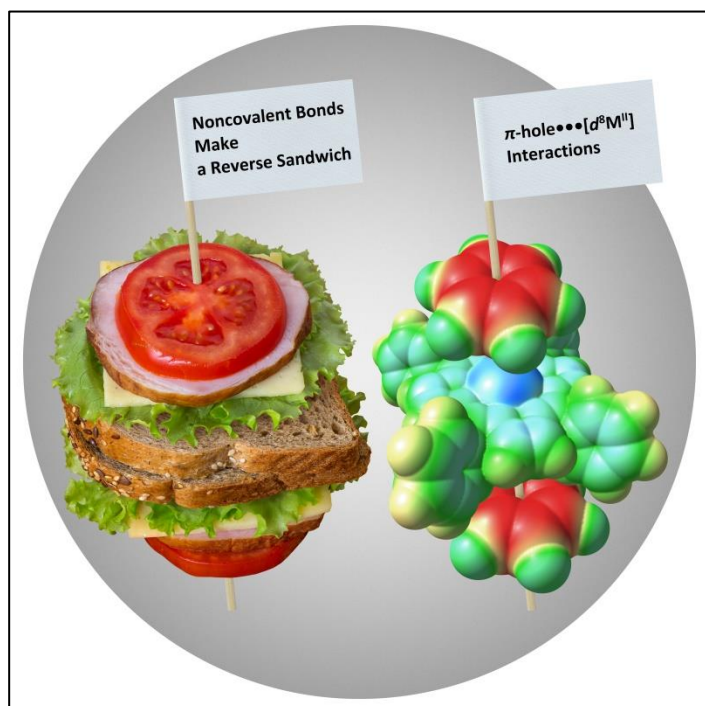
Результаты проведенного исследования могут быть использованы для прогнозирования реакционной способности новых субстратов для ПФП. Руководитель работы - чл.-корр. РАН Н.Э. Нифантьев; отв. исп. - к.х.н. А.Г. Гербст, к.х.н. В.Б. Крылов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



ACS Omega, 4 (2019), 1139-1143; *Beilstein J. Org. Chem.*, 15 (2019) 685–694.

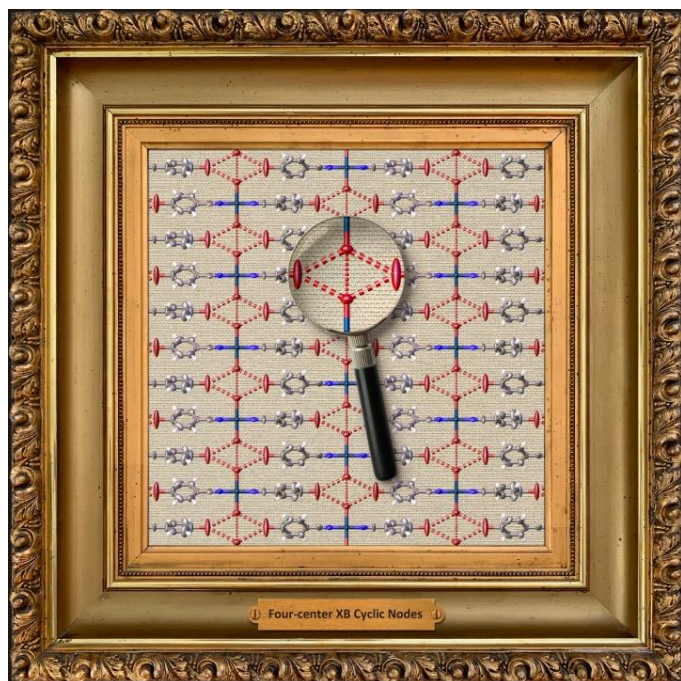
Достижения в области химии элементоорганических соединений

1. Комплексы $[\text{Pt}(\text{tpp})]$ ($\text{M} = \text{Pt}$; H_2tpp = тетрафенилпорфирин), $[\text{M}(\text{acac})_2]$ ($\text{M} = \text{Pd}$, Pt ; Hacac = ацетилацетон) и $[\text{Pd}(\text{ba})_2]$ (Hba = бензоилацетон) были сокристаллизованы с электрондефицитными ареновыми системами с образованием обратных сэндвичевых структур, построенных посредством π -дырочных взаимодействий $[\text{M}^{\text{II}}]$ ($d^8\text{M} = \text{Pt}$, Pd). Аддукт $[\text{Pt}(\text{tpp})] \cdot 2\text{C}_6\text{F}_6$ является мономерным, тогда как аддукты дикетоната 1:1 образуют столбчатый бесконечный 1D-стекинг, собранный одновременным действием как π -дырочных $[\text{M}^{\text{II}}]$, так и C–F взаимодействий. Обратные сэндвичи основаны на невалентных взаимодействиях, а рассчитанные распределения электростатического потенциала указывают на то, что в π -дырочных контактах положительно заряженный металлоцентр $[\text{M}^{\text{II}}]$ выполняет роль нуклеофила. Пиктограмма статьи (см. ниже), вынесена на фронтиспис соответствующего выпуска журнала. Руководитель работы — академик В.Ю. Кукушкин (Санкт-Петербургский государственный университет и Институт высокомолекулярных соединений РАН) совместно с Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (чл.-корр. РАН Ю.Г. Горбунова).



Angew. Chem. Int. Ed., 58
(2019) 4164–4168

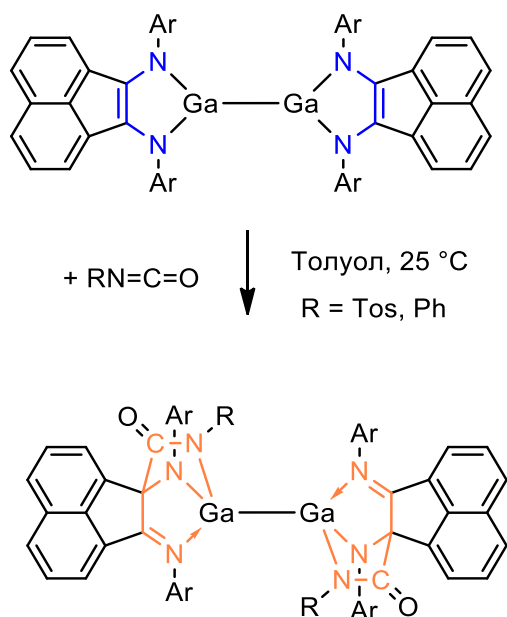
2. Изоцианидные транс-[PdBr₂(CNC₆H₄-4-X')₂] (X' = Br, I) и нитрильные транс-[PtX₂(NCC₆H₄-4-X')₂] (X/X' = Cl/Cl, Cl/Br, Br/Cl, Br/Br) комплексы демонстрируют сходный структурный мотив в твёрдом состоянии, а именно ранее не описанные четырехцентровые узлы, образованные циклом из галогенных связей. Каждый узел состоит из четырёх галогенных контактов типа II C–X ⋯ X–M и включает в себя одно взаимодействие типа I M–X ⋯ X–M, что даёт ромбическую структуру. Эти узлы служат супрамолекулярными синтонами при образовании 2D-слоёв или двойных цепочек молекул, связанных галогенной связью. Результаты расчётов DFT показывают, что все контакты в узлах являются типичными невалентными взаимодействиями с расчётными значениями энергии в диапазоне 0.6–2.9 ккал/моль. Руководитель работы – академик Кукушкин В.Ю. (Санкт-Петербургский государственный университет и Институт высокомолекулярных соединений РАН).



Chem. Eur. J., 25 (2019)
13671–13675

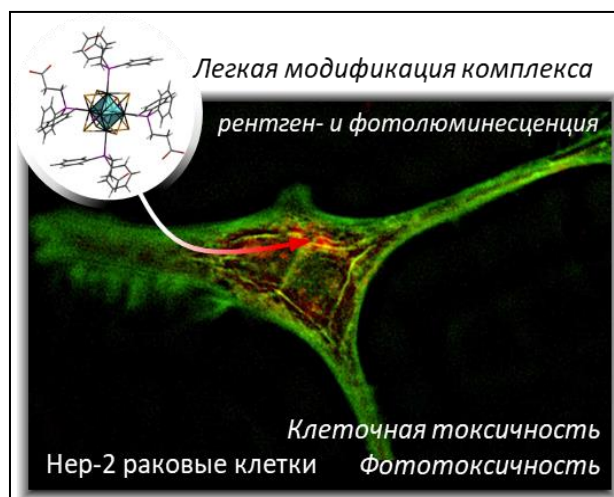
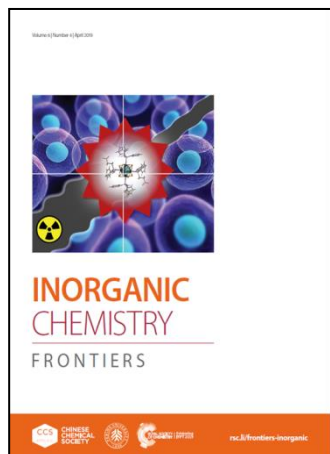
3. Изоцианаты, строение которых изоэлектронно CO₂, являются важным классом органических соединений и представляют собой ценные строительные блоки в реакциях органического синтеза. В настоящей работе реализован кардинально новый подход к направленной активации гетерокумуленов путем циклоприсоединения изоцианатов к комплексу

непереходного металла, а именно аценафтен-1,2-дииминовому комплексу галлия со связью металл–металл. Принципиально важно, что реакция протекает хемо- и региоселективно по связи C=N и не затрагивает связь C=O. Руководитель работы – чл.-корр. РАН И.Л. Федюшкин; исп. – к.х.н. В.А. Додонов, д.х.н. А.А. Скатова (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук).



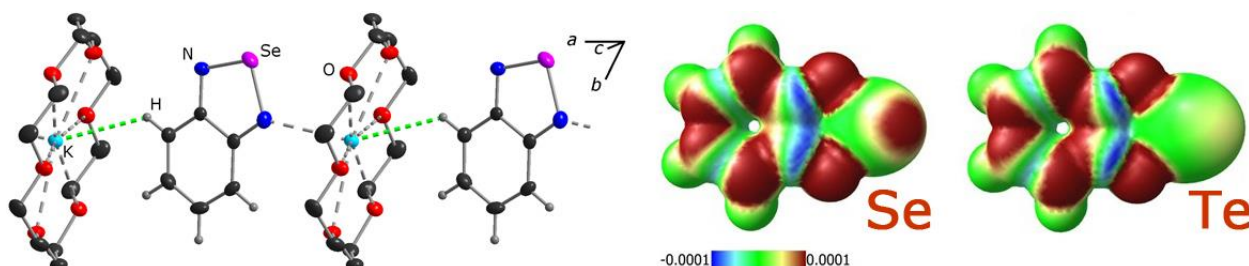
Chem. Eur. J., 25 (2019) 8259

4. Синтезированы новые водорастворимые кластерные комплексы рения с амфифильными фосфиновыми лигандами и изучены их фотолюминесценция и люминесценция при возбуждении рентгеновским излучением. Кластерные комплексы состава $[\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) обладают наименьшей цитотоксичностью среди всех протестированных ранее октаэдрических металлокластерных комплексов, способных проникать в клетки и проявлять фотодинамическую токсичность в отношении клеток линии Нер-2. Иллюстрация к статье вынесена на обложку журнала. Руководитель работы - к.х.н. М.А. Шестопапов; отв. исп. - А.А. Иванов, К.А. Брылев, Ю.В. Миронов (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН); совместно с Федеральным научным центром фундаментальной и трансляционной медицины (А.О. Соловьева), НИИ клинической и экспериментальной лимфологии СО РАН (Т.Н. Позмогова).



Inorg. Chem. Front. 6 (2019) 882-892.

5. Изучены процессы, протекающие при восстановлении 2,1,3-бензоселена и теллурадиазолов. Эти типичные представители семейства халькоген-азотных гетероциклов являются эффективными донорами халькогеновой связи, а также интересны в связи с их акцепторными и люминесцентными свойствами. При восстановлении селенового производного образуется стабильный анион-радикал, который впервые выделен в виде стабильных кристаллических солей. Восстановление теллуrowого производного приводит к образованию нестабильного анион-радикала, зафиксированного по данным ЭПР спектроскопии, который быстро претерпевает разложение с уходом атома теллура в виде аниона Te_2^{2-} , связанного, за счёт образования халькогеновой связи, с молекулами бензотеллурадиазола.

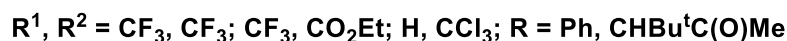
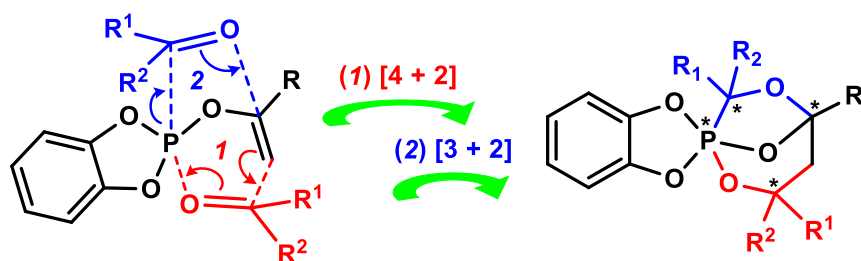


Chem. Eur. J. 25 (2019) 806–816.

При помощи электрохимических измерений доказана неочевидная тенденция к увеличению сродства к электрону гетероцикла при переходе от серы к теллуру, что также подтверждено квантовохимическими расчётами. Руководители работы — профессора Н.П. Грицан (Институт химической кинетики и горения им В.В. Воеводского СО РАН) и А.В. Зибарев (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО

РАН); отв. исп. - Н.А. Пушкарёвский (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН); совместно с Институт неорганической и физической химии Университета Бремена (профессор. Й. Бекман).

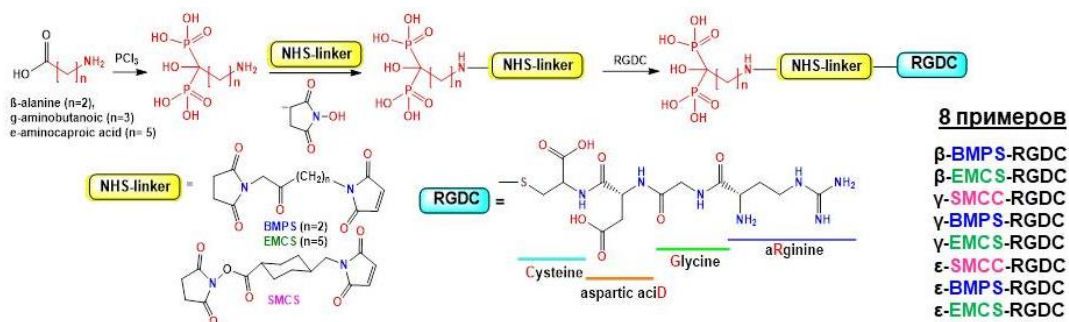
6. Найден новый каскадный процесс образования каркасных фосфоранов с 1-фосфа-2,6,8-триоксабицикло[3.2.1]октановым остовом, включающий последовательное циклоприсоединение по Дильсу-Альдеру в дигетеро-варианте и 1,3-диполярное циклоприсоединение по Хьюзгену с одновременным образованием связей Р-С и С-С в мягких условиях со стереоселективностью выше 96%. Руководитель работ — чл.-корр. РАН В.Ф. Миронов; отв. исп. — к.х.н., Н.Р. Хасиятуллина, к.х.н М.Н. Димухамедов (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



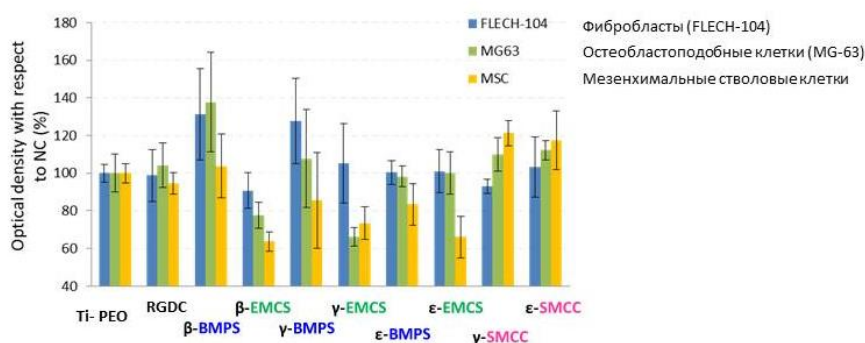
Org. Chem. Front. 5
(2018) 3113-28;
Mendeleev Commun.
29 (2019) 506-8.

7. С целью разработки интегрин-активных органических покрытий для плазменно-электролитически окисленных (ПЭО)-модифицированных титановых имплантатов осуществлен синтез новых производных RGDC (аргинин-глицин-аспаргин-цистеиновая кислота) на основе аминоксифосфонатов β -аланина, γ -аминомасляной и ϵ -аминокапроновой кислот, содержащих в своем составе различные малеоимид-сукцинимидные линкеры (BMPS, EMSC, SMCC). На основе исследования *in vitro* пролиферации и жизнеспособности фибробластов, мезенхимальных стволовых и остеобластоподобных клеток показана зависимость биологической активности молекул от структуры бифосфонатного якоря и линкера. RGD-модифицированные аминоксифосфонаты β -аланина, γ -аминомасляной кислот, содержащие BMPS и SMCC линкеры, перспективны

в качестве интегрин-активных органических покрытий. Руководитель работы – д.х.н. Л.В. Парфенова; исполнители – м.н.с. З.Р. Галимшина, асп. Г.У. Гильфанова (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа).



Адгезия и пролиферация клеток на Ti-ПЭО с органическим покрытием



Surface & Coatings Technology, 357 (2019) 669-683.

8. Впервые обнаружено ковалентное взаимодействие олово - олово, которое осуществляется на аномально большом расстоянии ($3.3523(2)\text{\AA}$) между атомами металла. Доказать возникновение связи удалось благодаря комплексному подходу с применением прогрессивных инструментов - анализа экспериментальной деформационной электронной плотности, полученной в результате проведения прецизионных рентгенодифракционных исследований, и квантово-химических расчетов. Было установлено, что в кристалле мономерного O,N-гетероциклического станнилена молекулы объединены в димерные пары за счет донорно-акцепторных взаимодействий олово - азот. Возникновение ковалентных взаимодействий между атомами олова димерных пар приводит к образованию одномерных цепей в кристалле. Энергия Sn...Sn взаимодействия составляет ~ 9.1 ккал/моль. По данным квантово-химических расчетов связывание между атомами металла реализуется за счет двойного взаимодействия неподеленных электронных пар

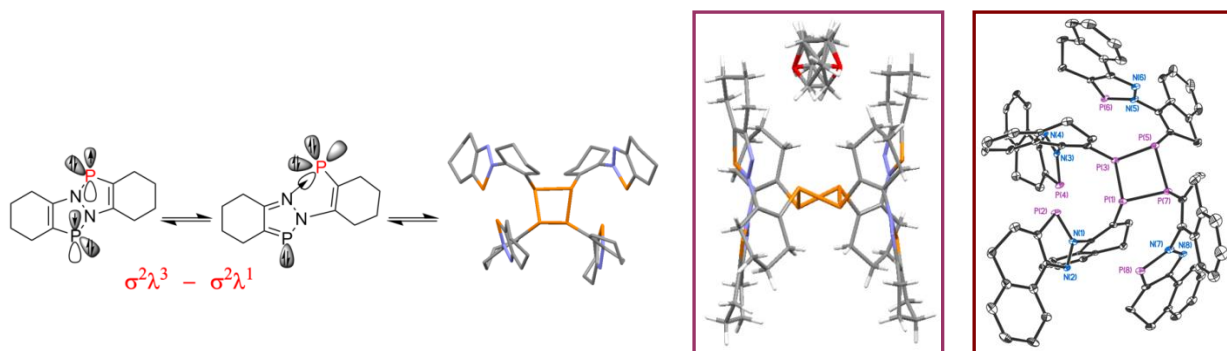
и вакантных орбиталей двух соседних металленов. Руководитель работы - д.х.н. А.В. Пискунов; исп. - к.х.н. М.Г. Чегерев, стажер-исследователь К.В. Цыс., к.х.н. Е.В. Баранов, д.х.н. Г.К. Фукин (Институт металлоорганической химии им Г.А. Разуваева РАН).



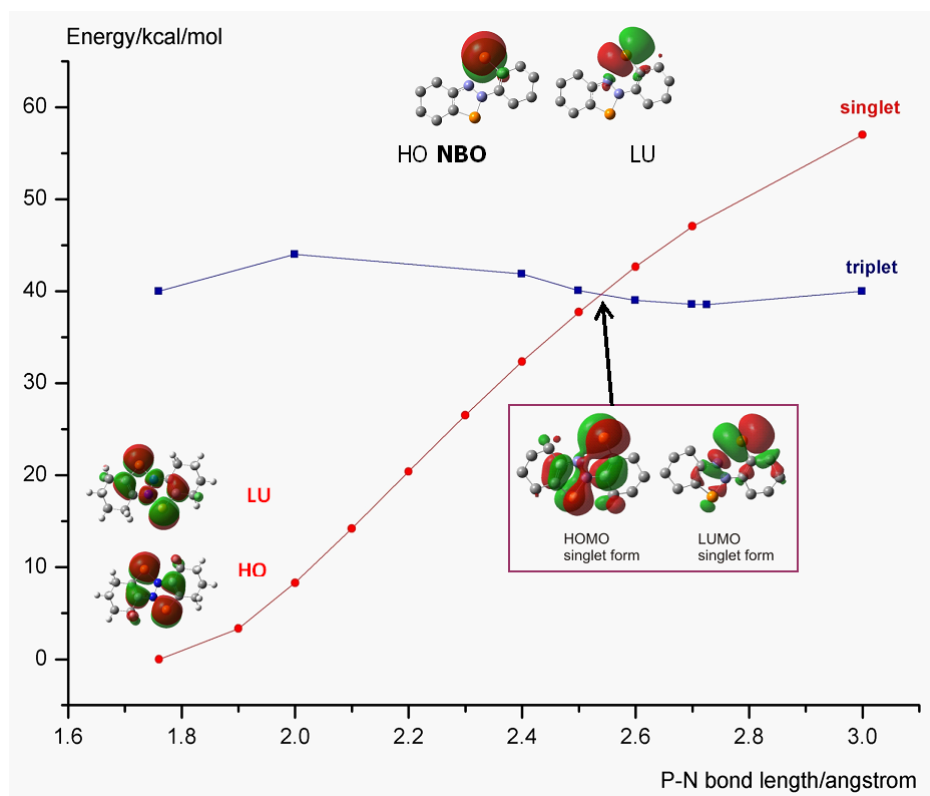
Eur. J. Inorg. Chem. (2019) 875–884.

9. Установлена природа дуализма химических свойств 3а,6а-диаза-1,4-дифосфа-пенталенов (DDPs), которые можно рассматривать не просто как гетероциклические соединения, а как форму существования стабилизированных синглетных фосфиниденов. Было установлено, что DDPs подвергаются обратимой олигомеризации в растворе, что приводит к 1,2,3-диазафосфолзамещенным циклотетрафосфинам. Превращение 10-π-электронной гетеропенталеновой системы в стабилизированный фосфиниден происходит при удлинении связи P-N, чему способствуют слабые кислоты и основания Льюиса. DFT-расчеты показывают, что нижняя свободная молекулярная орбиталь DDP имеет высокую локализацию у атома фосфора (фосфиниденового типа) когда расстояние N-P-связи достигает значения 2.53 Å. Олигомеризация является концентрационно-зависимым процессом. Увеличение концентрации раствора мономера способствует образованию тетрамера, и наоборот: сильное разбавление приводит к мономеру. Растворы тетрамеров являются светочувствительными и дают мономеры при облучении. Руководитель работы - д.х.н. А.Н. Корнев; исп. - к.х.н. Ю.С.

Панова, к.х.н. В.В. Сущев (Институт металлоорганической химии им Г.А. Разуваева РАН).



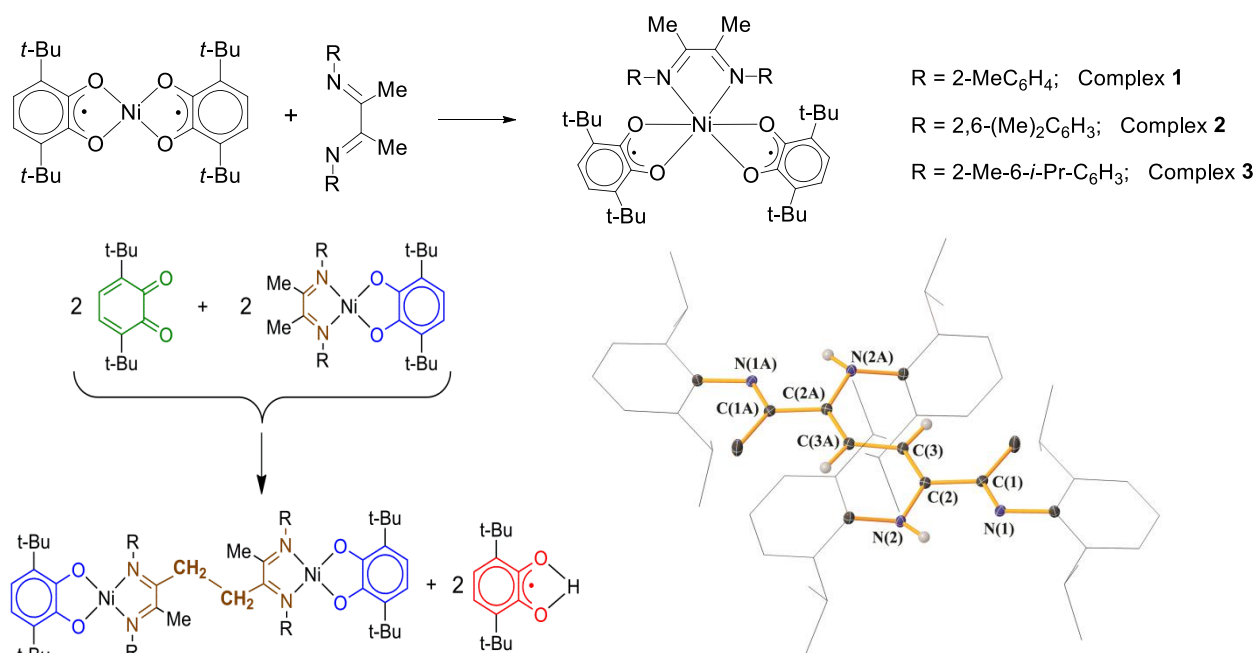
Changes in the total energy and shape of the frontier orbitals depending on the N-P bond length



Inorg Chem.,
58 (2019)
16144

10. По реакции бис-о-семихинолята никеля с диазабутадиенами синтезирован ряд шестикоординационных производных, охарактеризованных методами РСА и магнетохимии. Показано, что их магнитные свойства определяются ферромагнитным обменом металл-лиганд. Обнаружено, что в случае (1,4-бис-(2,6-диизопропилфенил)-2,3-диметил-1,4-диазабутадиен-1,3 происходит С-С сочетание диазациеновых лигандов по атомам углерода метильных групп с образованием тетраза-лиганда,

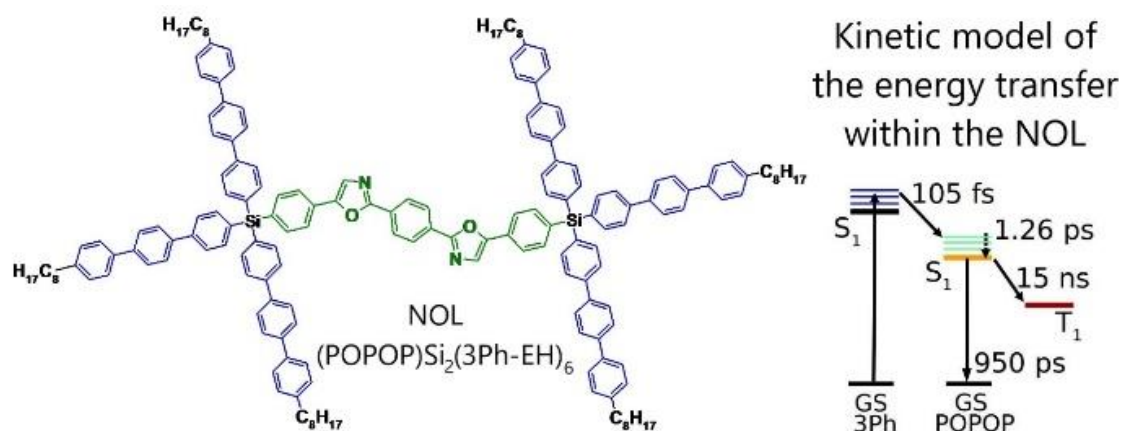
связывающего два металлоцентра в биядерном комплексе никеля(II). Новый тетраза-лиганд, выделенный из комплекса в индивидуальном виде, представляет интерес как перспективный мостиковый лиганд в синтезе координационных полимеров. Руководитель работы – академик Г.А. Абакумов; исп. – чл.-корр. РАН В.К. Черкасов, д.х.н. М.П. Бубнов, к.х.н. И.А. Теплова, к.х.н. Н.О. Дружков, к.х.н. Е.В. Баранов, (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).



Dalton Trans., 48 (2019) 10516.

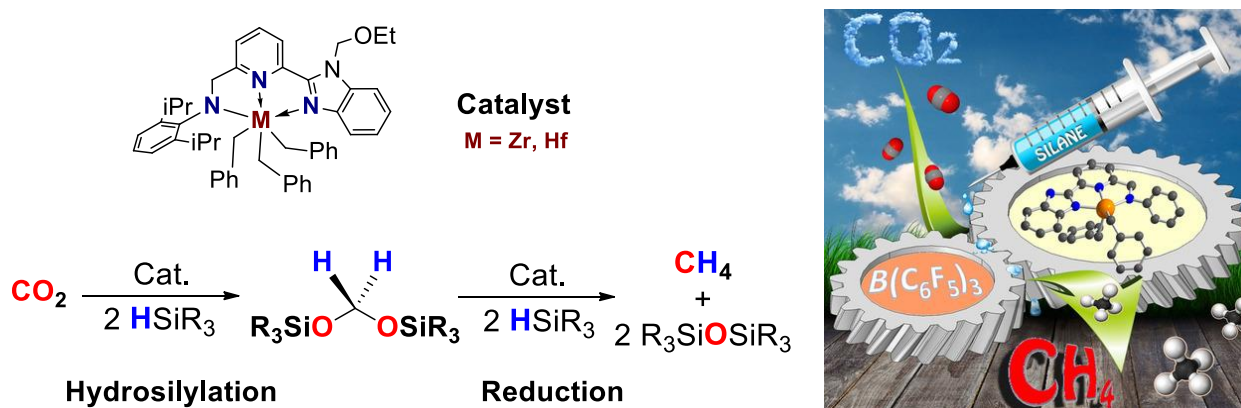
11. Впервые проведены экспериментальные и теоретические исследования сверхбыстрого внутримолекулярного переноса энергии для нового класса люминесцентных материалов — наноструктурированных кремнийорганических люминофоров (NOL). Полученные результаты не только прямо доказали, что механизм переноса энергии внутри NOL основан на резонансной передаче энергии по механизму Фёрстера, но также показали преимущества NOL и материалов на их основе для будущих применений в фотонике в качестве быстрых и высокоэффективных пластмассовых сцинтилляторов, сцинтилляционных волокон и других оптических материалов со смещением спектра оптического излучения. Руководитель работы – чл.-корр. РАН С.А. Пономаренко; исп. - к.х.н. О.В. Борщев, к.х.н. М.С.

Скоротецкий, к.ф.-м.н. Н.М. Сурин (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН) совместно с совместно с ИНЭОС РАН и Университетом Вюрцбурга (Германия).



J. Mater. Chem. C, 7 (2019) 14612-14624; *INEOS OPEN* 2 (2019) 112-123

12. Впервые для каталитического тандемного гидросилилирования/восстановления CO₂ до метана были использованы алкильные комплексы металлов IV группы (Zr, Hf), содержащие тридентатные моно-[N,N,N⁻] и дианионные [N⁻,N,N⁻] амидопиридинатные лиганды. Показано, что введение трех донорных атомов азота в скелет лиганда позволяет в два раза увеличить каталитическую активность предложенных металлокомплексов в тандемном гидросилилировании/восстановлении CO₂ до метана в сравнении с наиболее активными изоэлектронными производными Zr и Hf на основе кислород-содержащих лигандных систем [O⁻,O,O⁻].

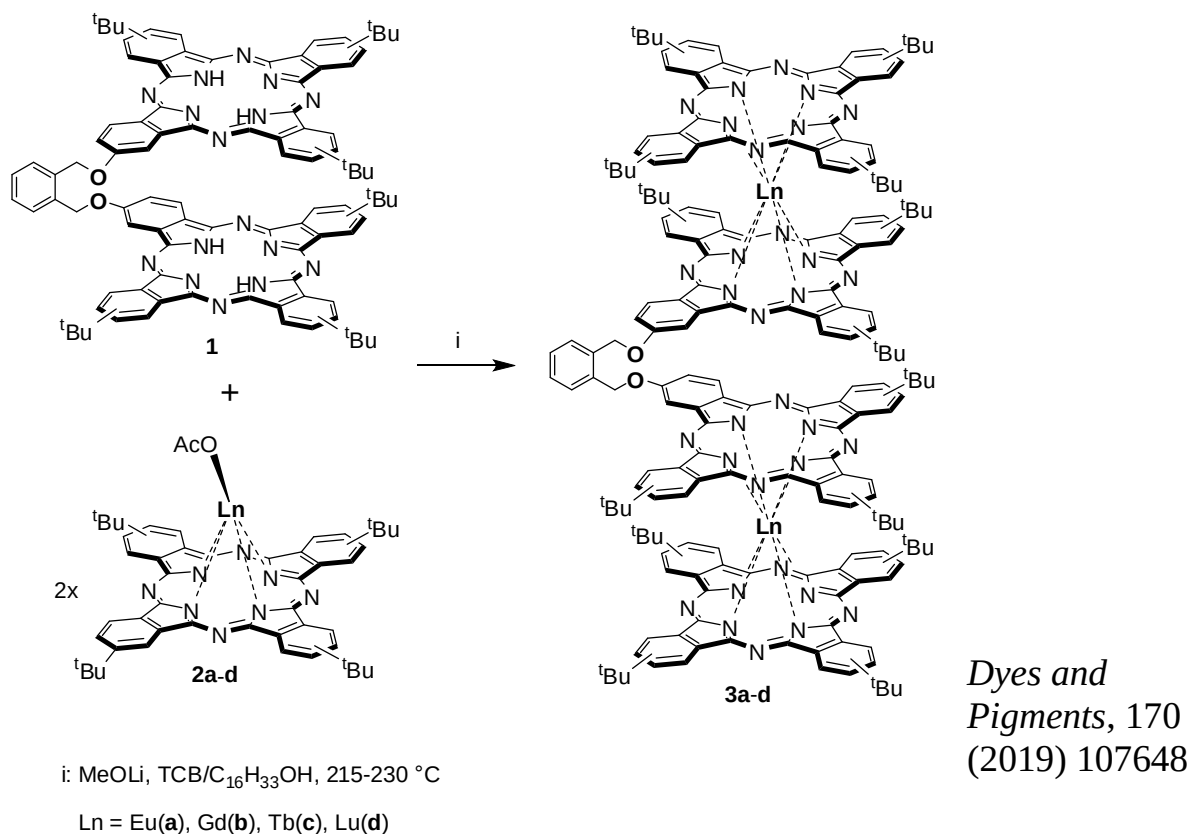


ChemCatChem 11 (2019) 495–510.

Полученные комплексы [N⁻,N,N⁻]M(CH₂Ph)₂ в присутствии трифенилбора B(C₆F₅)₃ позволяют проводить гидросилилирование/восстановление CO₂ до

CH₄ различными силанами с высокими скоростями (TOF до 272 ч⁻¹) и выходами CH₄ (98–99%). Руководитель работы – чл.-корр. РАН А.А. Трифонов; исп. – к.х.н. Д.М. Любов. (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).

13. Синтезирована серия новых четырехпалубных биядерных комплексов лантанидов(III) *sandwich-clamshell* типа (см. соединения 3a-d на рисунке ниже), состоящих из двух ковалентно связанных дифталоцианиновых субъединиц, расширена производными с парамагнитными ионами Eu(III), Gd(III) и Tb(III). Подбор оптимальных условий селективности позволил синтезировать данные гетеролептические комплексы с выходами от 34 до 60%, что примерно в 3 раза выше по сравнению с крайне малочисленными литературными аналогами.

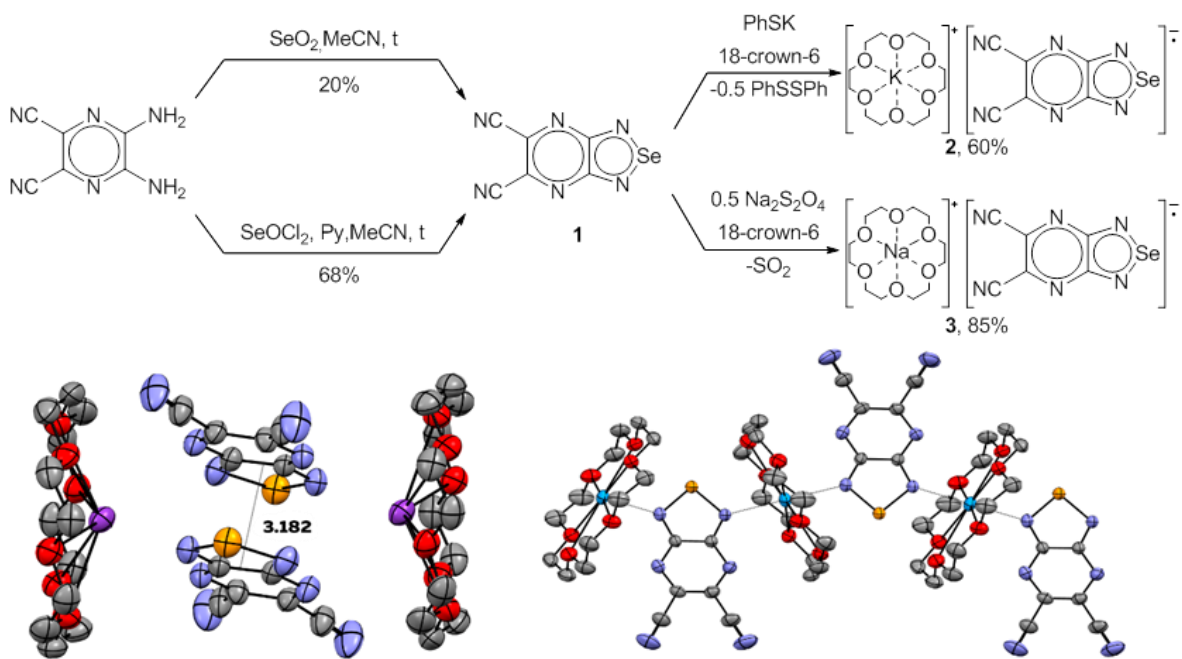


Получение первой серии четырехпалубных *sandwich-clamshell* фталоцианинатов позволило не только провести их достоверную идентификацию, но и впервые исследовать закономерности в изменении физико-химических свойств от природы иона лантанида. Таким образом, формирование четырехпалубных спейсер-связанных димеров приводит к

заметной модификации имеющих прикладное значение свойств двухпалубных фталоцианинов. Руководитель работ – д.х.н. В.Е. Пушкарев; исп. – Ю.С. Коростей и А.Ю. Толбин (Институт физиологически активных веществ РАН), совместно с Институтом проблем химической физики РАН (д.х.н. Н.А. Санина, Т.О. Медведева, А.В. Черняк, А.Д. Таланцев), химическим факультетом Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова (профессор Л.Г. Томилова, А.В. Дзубан) и Российским химико-технологическим университетом им. Д.И. Менделеева (Д.В. Конев).

14. Предложен способ получения симметричных метилфенилдисилоксанов и гексафенилдисилоксана общей формулы $[R^1_n R^2_{(3-n)} Si]_2 O$ ($R^1 = CH_3$; $R^2 = C_6H_5$; $n = 0-2$) дегидроконденсацией индивидуальных триорганосиланов вида $R^1_n R^2_{(3-n)} SiH$, в присутствии низшего спирта и карбоновой кислоты при каталитическом воздействии сильной минеральной кислоты и катализатора Спайера как в ароматическом растворителе, так и в отсутствие растворителя, при этом процесс ведут при ступенчатом нагреве реакционной массы до температуры смеси до 120 °С с одновременным отгоном спирта и его ацетата. Отделяют платиновую чернь фильтрацией, затем поводят нейтрализацию реакционной смеси карбонатом кальция, повторно фильтруют смесь и удаляют летучие продукты из целевого продукта под вакуумом 50 мм рт. ст. при температуре до 120 °С. Выход дисилоксана составляет не менее 97 % масс., чистота не менее 98 %. Данный способ является простым в реализации, не требует сложного оборудования, проводится в одном аппарате, а при использовании моносирья — триорганосилана, обеспечивает высокий выход и чистоту дисилоксанов. Дисилоксаны, полученные данным способом, обладают высокой стабильностью свойств, которая сохраняется при длительном хранении. Получен патент на изобретение № 2687736 от 16.05.2019г. Руководитель работы – академик П.А. Стороженко; отв. исп.: д.х.н. А.В. Лебедев, к.х.н. Т.И. Федотова (АО «ГНИИХТЭОС»).

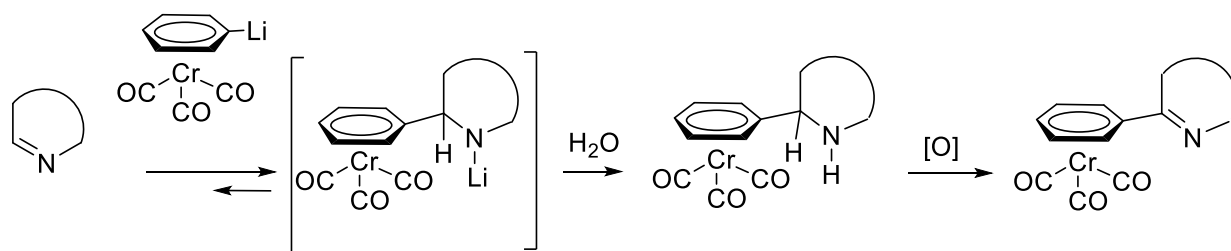
15. В продолжение систематических исследований открытого ранее нового класса органических парамагнетиков – солей халькоген-азотных π -гетероциклических анион-радикалов, сконструирован, синтезирован и выделен в виде термически стабильных солей первый представитель нового структурного типа таких анион-радикалов – 5,6-дициано[1,2,5]селенадиазоло[3,4-*b*]пиразинолидил: Руководители работы - д.х.н. А.В. Зибарев (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН) и Дж.Д. Вуллинз (Университет Сент-Эндрюс); отв. исп. – к.х.н. Н.А. Семенов; исп. – асп. Е.А. Радюш, И.Г. Иртегова, И.Ю. Багрянская (НИОХ СО РАН), Н.П. Грицан (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН).



New J. Chem., 43 (2019) 16331.

16. Предложен новый нуклеофил (литийбензолхромтрикарбонил) в реакциях с π -дефицитными (гетеро)аренами. Были получены новые би(гетеро)арильные лиганды, оптимизированы условия для их синтеза. Впервые выделены и охарактеризованы стабильные интермедиаты этих реакций, что экспериментально подтверждает предложенный механизм $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ кросс-сочетания литийбензолхромтрикарбонила с азинами (см. иллюстрацию ниже). Интерес к производным бензолхромтрикарбонила

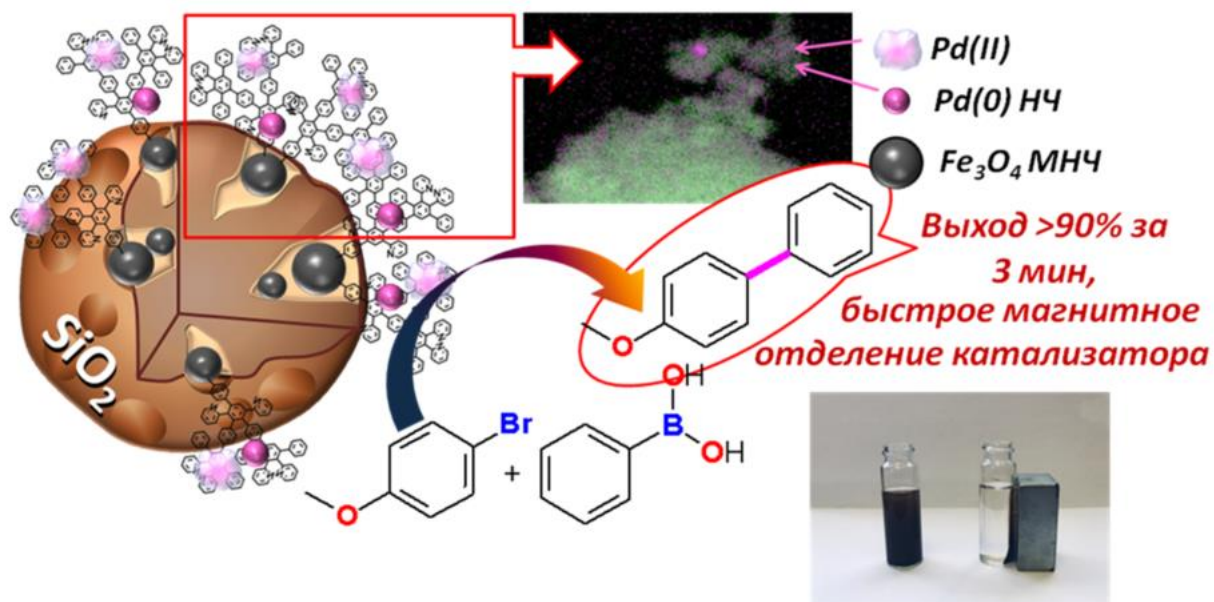
обусловлен тем, что среди них известны металлоорганические биозонды и маркеры, в том числе трейсер для дифенилгидантоина, регуляторы и инициаторы полимеризации акрилатов, а также физиологически активные вещества. На основе бензолхромтрикарбонила могут быть получены хиральные лиганды для разнообразных реакций асимметрического синтеза. Руководители — академик О.Н. Чупахин и академик В.Н. Чарушин; отв. исп. — д.х.н. И.А. Утепова, к.х.н. П.А. Слепухин (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН).



Inorg. Chim. Acta 487 (2019) 339-344

17. Разработаны новые гибридные катализаторы, активные в реакции кросс-сочетания Сузуки-Мияура, на основе функциональных дендритных лигандов — пиридилфениленовых дендронов — с каталитическими комплексами Pd и мезопористой подложки (силикагель), содержащей магнитные наночастицы. В то время как дендритная составляющая отвечает за формирование и стабилизацию каталитических комплексов и наночастиц, мезопористая подложка с магнитными наночастицами обеспечивает эффективное магнитное отделение катализатора из реакционной смеси и его повторное использование. Показано, что модельная реакция Сузуки между броманизолом и фенилбороновой кислотой в присутствии синтезированных катализаторов практически полностью протекает в течение 3 мин с высокой селективностью, а рассчитанная каталитическая активность превосходит опубликованные ранее результаты. Использование катализатора после отделения из реакционной смеси продемонстрировало незначительное снижение его активности после трех последовательных циклов, что свидетельствует об эффективности реализуемого подхода. Реакции кросс-сочетания представляют собой мощную эффективную платформу для

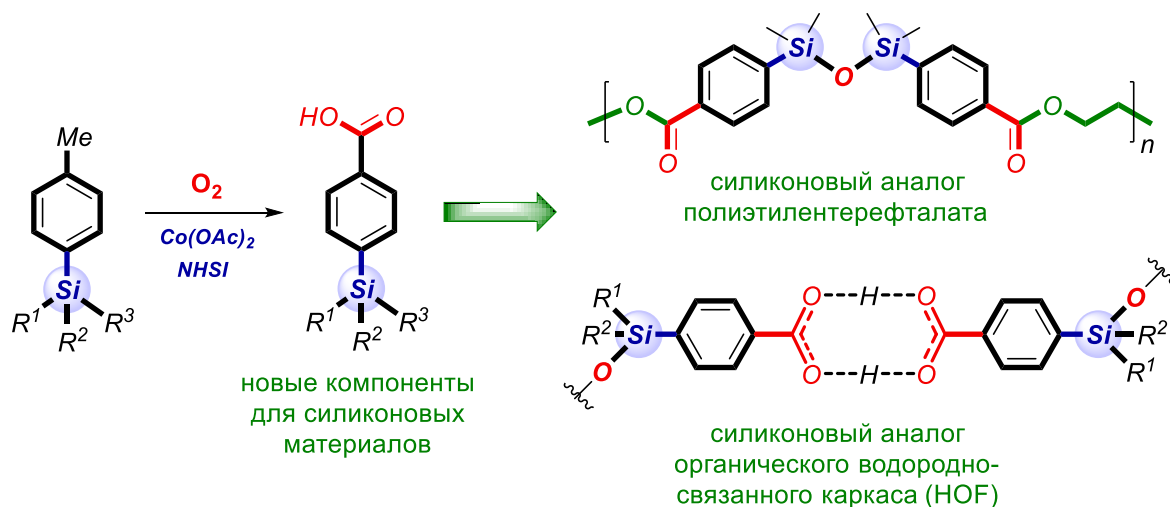
синтеза химических соединений, имеющих ценное практическое применение, прежде всего в фармацевтической промышленности. Руководитель работы - З.Б. Шифрина; исп. - Н.В. Кучкина, С.А. Сорокина, А.С. Торозова, Л.М. Бронштейн (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



Appl. Surf. Sci. 488 (2019) 865-873.

18. Получение кремнийорганических соединений с полярными функциональными группами является одной из наиболее важных проблем современной химии силиконов, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения, поскольку полярные группы позволяют изменять свойства полимерных материалов. Предложено новое и эффективное решение этой проблемы – окисление толил-силоксанов до карбоксифенил-силоксанов под действием кислорода в присутствии катализаторов: ацетата кобальта и N-гидроксисукцинимиды. Следует подчеркнуть, что реакция является общей, базируется на дешевых, экологически безопасных реагентах и проходит в мягких условиях. Все процессы протекают с сохранением органосилоксановой цепи и позволяют получать целевые продукты с высокими выходами — 80-96%. Предложенный метод может быть использован для получения новых силиконовых материалов. Руководители – академик А.М. Музафаров и А.В. Арзуманян; исп. – И.К. Гончарова, К.П. Силаева, А.А. Корлюков, А.Д.

Володин и другие (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН) в сотрудничестве с ИОХ РАН, ИСПМ РАН и ИМБ РАН.



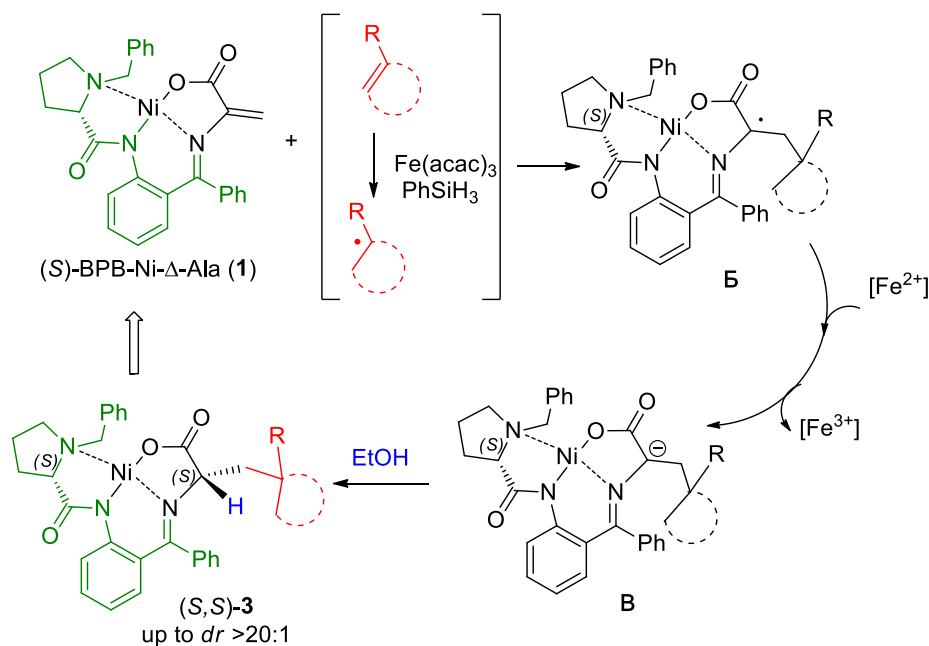
J. Am. Chem. Soc., 141 (2019) 2143–2151.

19. Разработан и применен комбинированный метод установления электронной структуры координационных комплексов переходных металлов, состоящий в одновременном моделировании данных нескольких физических методов: спектроскопии ЯМР, магнетометрии и спектроскопии ЭПР в терагерцовом диапазоне. Основная новизна работы состоит в применении спектроскопии ЯМР к парамагнитным соединениям, что является нетривиальным способом использования ЯМР. Разработанный подход был применен для изучения электронной структуры бис[трис(пиразолил)бората] кобальта(II).

Phys. Chem. Chem. Phys. 21 (2019) 8201-8204

Применение уникальной комбинации методов позволило надежно рассчитать энергетические уровни основного состояния, а также показать, что стандартная модель расщепления в нулевом поле не всегда применима для комплексов со значительным вкладом орбитального момента, таких как 6-координационные комплексы кобальта(II). Полученные результаты позволили переосмыслить адекватность применяемых моделей для описания электронной структуры целого ряда металлокомплексов. Руководитель работы – А.А. Павлов; исп. – Я.А. Панкратова, В.В. Новиков (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).

20. Разработан эффективный и практический метод асимметрического синтеза энантиомерно обогащенных неприродных α -аминокислот с γ -третичным и четвертичным углеродными центрами. Процесс радикального сочетания хирального комплекса Ni(II) основания Шиффа дегидроаланина (**1**) олефинами (**2**) катализируется $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Образующиеся из олефинов (**2**) радикалы (**A**) присоединятся к двойной связи **1** и последующее восстановление вторичных радикалов (**B**) до карбаниона (**B**) и протонирование дают желаемые продукты (**3**) (см. рисунок ниже).

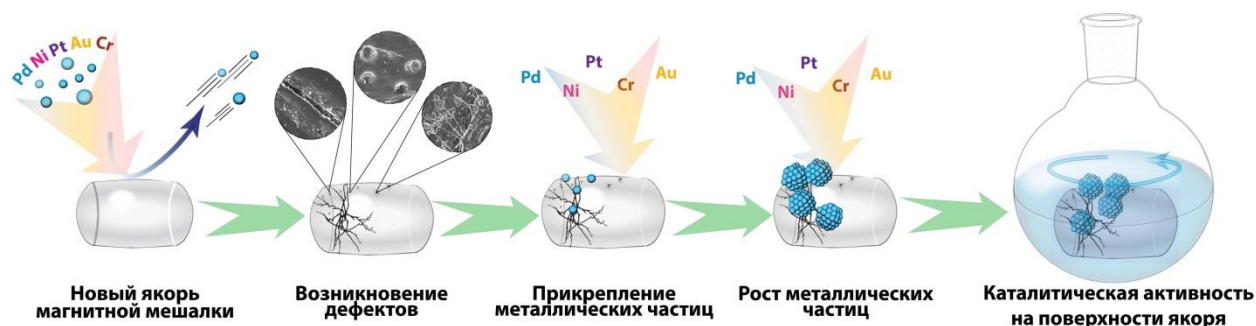


Org. Chem. Front.
6 (2019) 1094-
1099

Целевые энантиомерно обогащенные (до 98% *ee*) неприродные α -аминокислоты были выделены после разложения полученных никелевых комплексов, а вспомогательный реагент ((S)-BPB) возвращался практически с количественным выходом и использовался для повторного синтеза исходного хирального никелевого комплекса (**1**). Руководитель работы – А.В. Ларионов, исп. – Н.В. Столетова, А.Ф. Смольяков, Т.Ф. Савельева, В.И. Ковалев, В.И. Малеев (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).

21. Обнаружено явление фантомной активности в органических и каталитических реакциях как следствие эффекта захвата примесей дефектами поверхности якорей магнитных мешалок. Якоря мешалок с фторопластовым

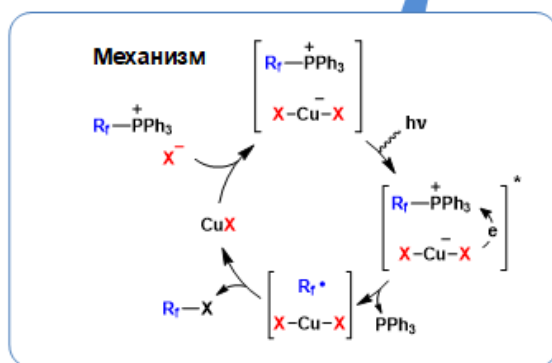
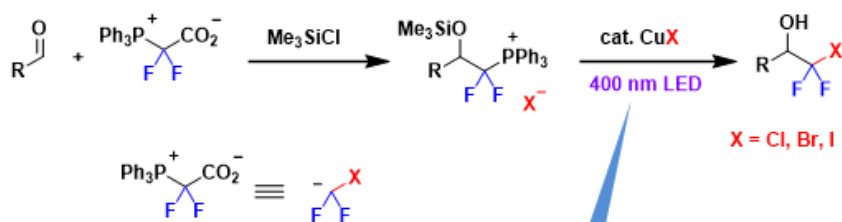
покрытием используются почти каждым химиком-органиком, проводящим синтетические или каталитические превращения в растворе. С помощью электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и квантово-химических расчетов удалось показать, что фторопластовая поверхность якорей мешалок может создавать активные центры, сорбирующие атомы металлов из раствора, с последующим ростом металлических наночастиц. Данное явление может приводить к переносу высокоактивных металлических частиц из прошлых экспериментов в новые. Чистота эксперимента в органической химии всегда являлась важным критерием качества проводимого исследования. Особенно это актуально для каталитических реакций. Настоящее исследование предполагает, что соответствующие контрольные эксперименты (чтобы избежать неправильной интерпретации из-за влияния загрязнения магнитных якорей) являются обязательными при изучении высокоэффективных каталитических реакций, реакций с низкими нагрузками катализатора и механизмов органических реакций. Помимо негативных эффектов загрязнения и фантомной активности целенаправленная модификация поверхности якорей магнитных мешалок дает новые возможности. Путем нанесения покрытия на поверхность якорей магнитных мешалок можно легко создавать экономичные и удобные катализаторы для органического синтеза. Руководитель работы – академик В.П. Анаников; исп. - к.х.н. Е.О. Пенцак, к.х.н. Д.Б. Еремин, к.х.н. Е.Г. Гордеев (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



ACS Catal., 9 (2019) 3070-3081.

22. Предложен метод замещения фосфинильной группы на атом галогена в дифторированных фосфониевых солях. Реакция проводится в присутствии

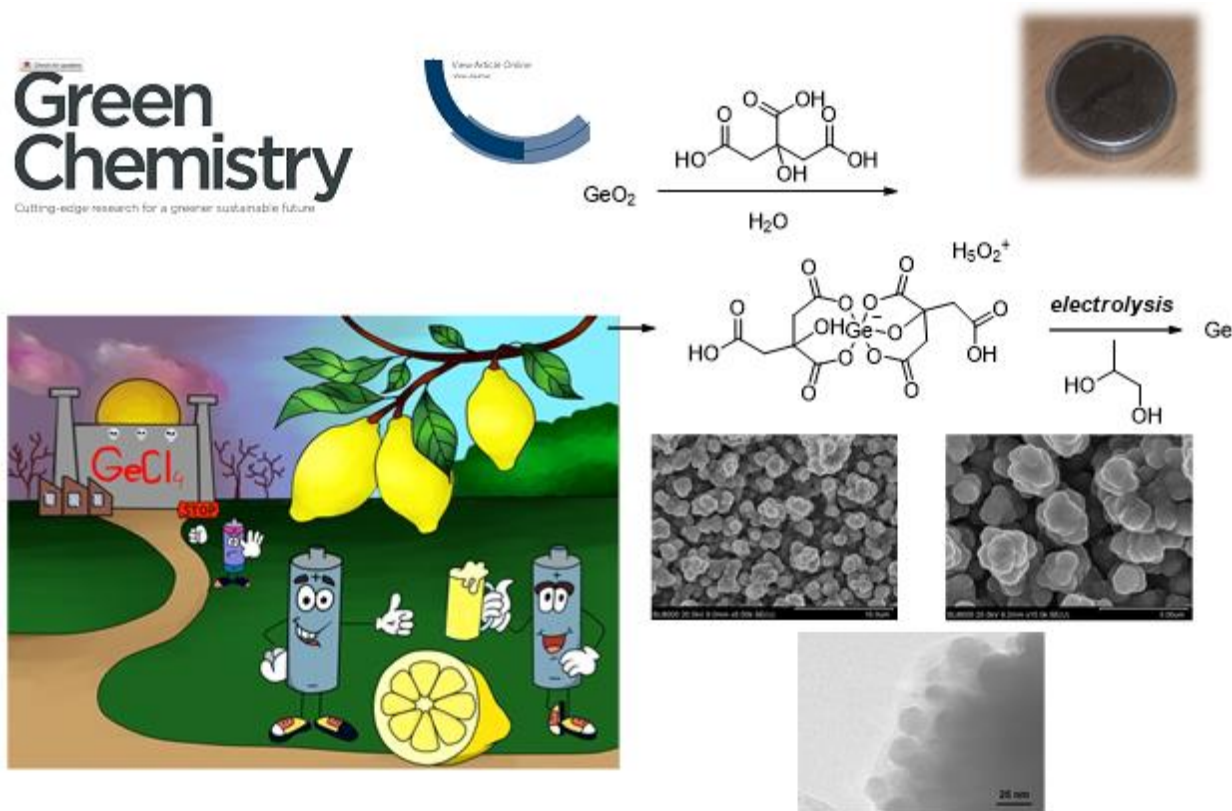
каталитических количеств солей меди (I) при облучении светом 400 нм. Процесс носит общий характер, и позволяет получать широкий спектр соединений, содержащих хлор-, бром- и иоддифторметильную группу. Руководитель работы - профессор РАН А.Д. Дильман; отв. исп. - к.х.н. Л.И. Панферова, к.х.н. В.В. Левин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Chem. Commun.
55 (2019) 1314

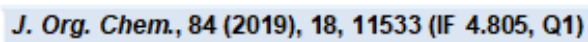
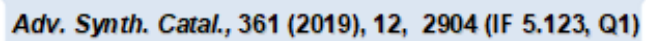
23. Предложен новый экологически безопасный подход к электроосаждению германиевых наночастиц для применения в литий-ионных батареях высокой емкости. Метод позволяет избежать использования агрессивных, токсичных и химически нестабильных галогенидов германия, заменив их цитратом германия. Используемые при этом лимонная и уксусная кислоты, пропиленгликоль (а также вода) относятся к категории пищевых продуктов, а токсическое воздействие цитрата германия сопоставимо с токсичностью хлорида натрия. На основе полученных материалов сконструированы литий-ионные батареи по своим характеристикам не уступающие образцам, изготовленным по традиционной экологически небезопасной технологии. Руководитель работы - академик М.П. Егоров; отв. исп. - к.х.н. М.А. Сыроешкин, инж.-иссл. Е.А. Саверина (Институт

органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно со Сколтех, Университетом Ренна (Франция) и ИПХФ РАН.



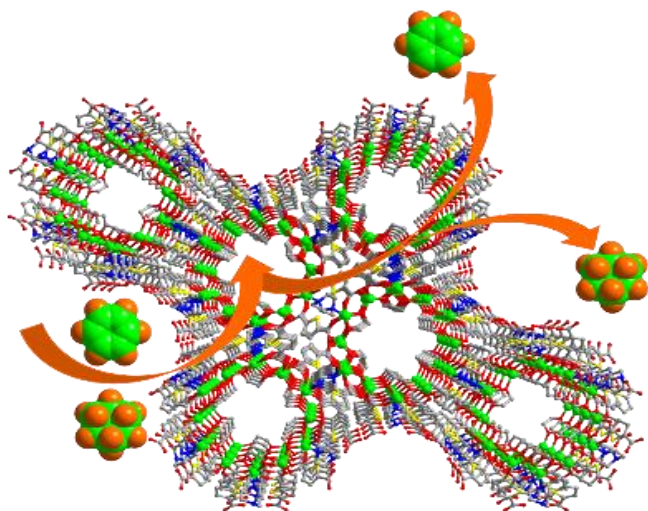
Green Chemistry, (2020) DOI: 10.1039/C9GC02348H

24. Разработана концепция создания гетероциклических веществ - производных фосфоновой кислоты. Впервые было проведено систематическое исследование реакционной способности производных хлорметанфосфоновой кислоты (R_2POCH_2Cl) в условиях реакции Вильгеродта-Киндлера. Показано, что в зависимости от заместителей в аминной компоненте и условий реакции трехкомпонентная конденсация производных хлорметанфосфоновой кислоты с аминами и молекулярной серой может приводить к фосфорилзамещенным тиамидам, бис(тиоамидам), 4,5-дигидро-1Н-имидазолам и 1,4,5,6-тетрагидропиримидинам. Разработан эффективный метод синтеза тиамидов фосфорилмуравьиной кислоты, соответствующий современным требованиям органического синтеза и концепции «зеленой химии». Руководитель работы - д.х.н. И.В. Заварзин; отв. исп. - к.х.н. Ю.А. Волкова (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



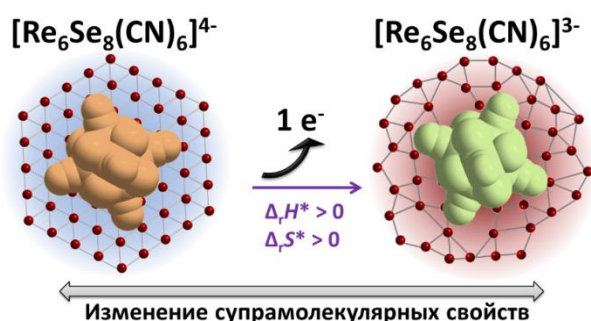
Достижения в области химии супрамолекулярных систем

1. Синтезированы новые трехмерные четырехкомпонентные металлоорганические координационные полимеры на основе двенадцатичленных кольцеобразных строительных блоков с участием гликолят-ионов многоатомных спиртов. Соединения имеют одномерные каналы, размер и функциональные свойства которых определяются природой гликоля и могут варьироваться в широком спектре. Соединения оказываются перманентно пористыми и демонстрируют высокие значения селективности по отношению к различным газам (CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6). Соединение с глицерином проявляет размер-селективную сорбцию катионов щелочных металлов из растворов и специфичный люминесцентный отклик на катион Cs(I) и мочевины. Достигнуты рекордные значения селективности для разделения эквимольных смесей бензола и циклогексана. На рисунке ниже показан трехмерный металл-органический координационный полимер $[\text{Zn}_{12}(\text{tdc})_6(\text{EgO}_2)_6(\text{dabco})_3]$ (tdc = тиофен-2,5-дикарбоксилат, EgO_2H_2 = этиленгликоль, dabco = 1,4-диазо[2.2.2.]бициклооктан), демонстрирующий высокую селективность по бензолу в разделении бензола и циклогексана. Руководитель работы - чл.-корр. РАН В.П. Федин; отв. исп. - А.А. Лысова, Д.Н. Дыбцев (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН); совместно с Национальным исследовательским центром «Курчатовский институт» (П.В. Дороватовский, В.А. Лазаренко).



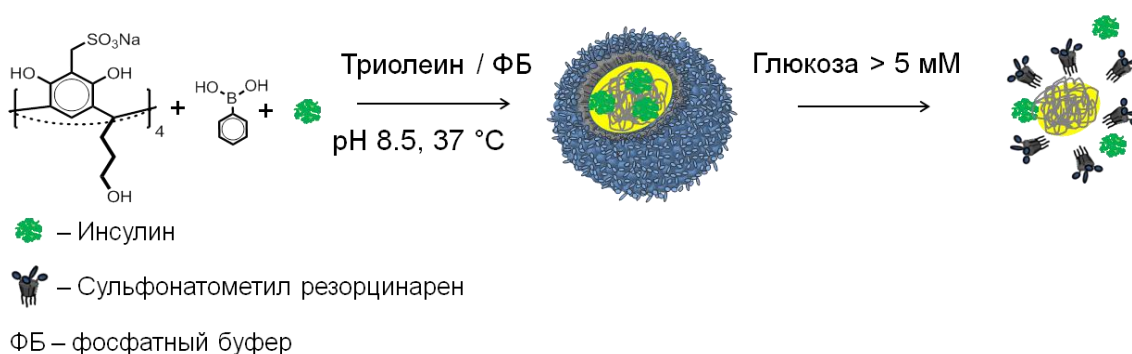
J. Am. Chem. Soc. 141 (2019) 17260–17269.

2. Обнаружена регулировка хаотропного эффекта кластерных комплексов рения при одноэлектронном окислении. Удаление лишь одного электрона с гидрофильного кластера $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ вызывает резкое увеличение сродства к γ -циклодекстрину и радикальные изменение супрамолекулярной динамики. Такое поведение указывает на то, что процесс самосборки движим хаотропным эффектом кластерного аниона. Руководитель работы - к.х.н. М.А. Шестопапов; исп. - А.А. Иванов, Ю.В. Миронов (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН); совместно с Институтом Лавуазье, Версаль, Франция (профессор Э. Кадо).



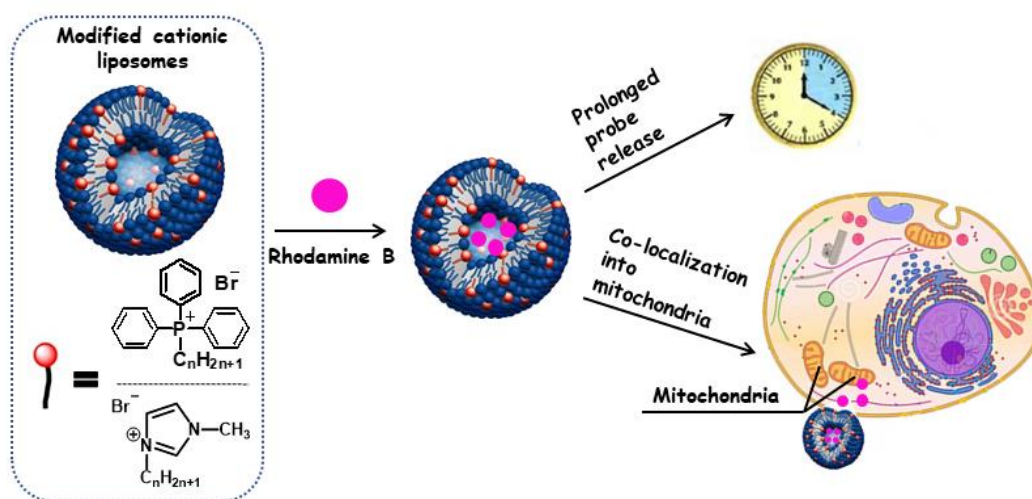
Chem. Commun. 55 (2019) 9951-9954.

3. Создан глюкозауправляемый наноноситель для доставки инсулина, состоящий из сульфонатных резорцинаренов, соединенных фенилбороновой кислотой. Установлено, что при физиологической концентрации глюкозы 5 мМ высвобождается менее 10% инсулина, а при концентрации 10 мМ глюкозы наноноситель распадается и выход инсулина достигает 100%.. Руководитель работ - член-корр. РАН И.С. Антипин; отв. исп. - к.х.н. А.Ю. Зиганшина (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



ChemPlusChem. 84 (2019) 1560-6;
Beilstein J. Nanotech. 9 (2018) 1594–1601.

4. С целью адресной доставки лекарственных веществ в митохондрии получены новые стабильные катионные липосомы путем нековалентного включения имидазолиевых и трифенилфосфониевых ПАВ в липидный бислой. Более высокая степень колокализации катионных липосом с митохондриями по сравнению с немодифицированными аналогами доказана методом конфокальной микроскопии. Модифицированные липосомы проявляют стабильность в течение нескольких месяцев, улучшенную эффективность инкапсулирования и пролонгированное высвобождение лекарственных соединений, а также высокую цитотоксичность в отношении клеток карциномы поджелудочной железы PANC-1. Руководитель работы - профессор Л.Я. Захарова; отв. исп. - к.х.н. Г.А. Гайнанова (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



PhysChemChemPhys. 21(2019) 16706-16717; *J. Mater. Chem. B.* 46 (2019) 7351-7362; *J. Mol. Liq.* 289 (2019) 111058; *Chem. Phys. Lipids.* 223 (2019) 104791.

5. При исследовании многоспиновых кристаллов обнаружено, что индуцируемые вариацией температуры перемещения молекул относительно друг друга (single-crystal-to-single-crystal transformation), меняют свое направление при сравнительно небольшом повышении гидростатического давления (до ~ 0.07 GPa). Это существенным образом отражается на энергии взаимодействия неспаренных электронов парамагнитных центров и, как следствие, на виде зависимости эффективного магнитного момента

соединения от температуры. Охлаждение кристаллов в обычных условиях вызывает реорганизацию внутрицепочечных обменных кластеров $\{>\text{N}-\bullet\text{O}-\text{Cu}(\text{II})-\text{O}-\bullet\text{N}<\}$, сопровождающуюся сокращением расстояний между парамагнитными центрами, что генерирует многоступенчатые спиновые переходы. Повышение же гидростатического давления приводит к резкому сокращению внутрикристаллических “пустот”, сокращению расстояний $\text{O}\dots\text{O}$ между нитроксильными фрагментами соседних цепочек, увеличению антиферромагнитного обмена между ними и полному подавлению спиновых переходов.

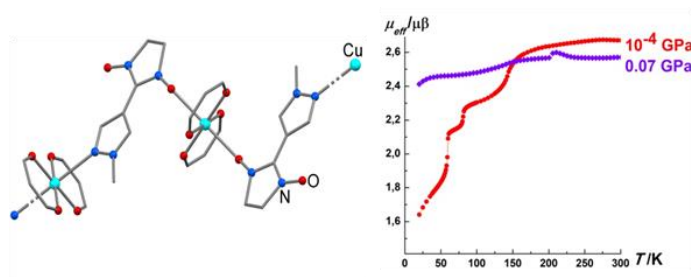
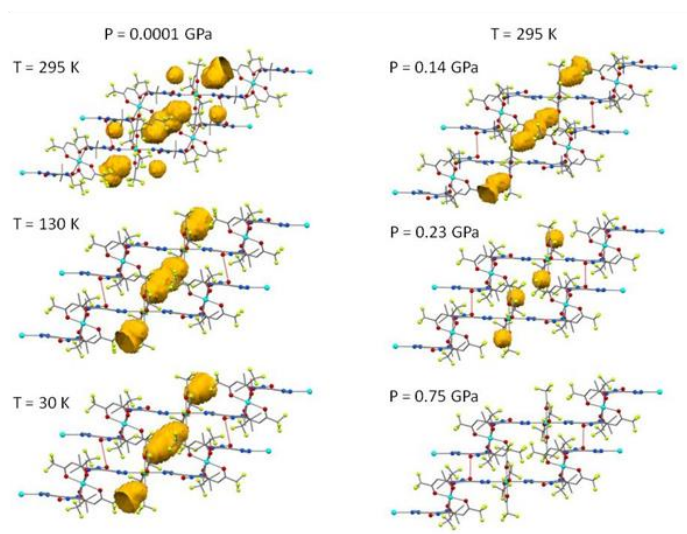


Схема гетероспиновой цепочки в структуре соединения и зависимости $\mu_{\text{eff}}(T)$ при $P = 1$ атм (линия красного цвета) и 0.07 GPa (линия фиолетового цвета).



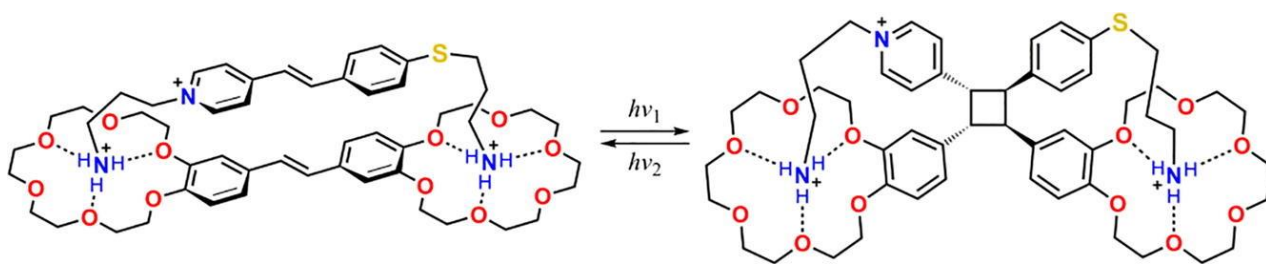
Характер изменения “пустот” в гетероспиновом кристалле при понижении температуры и повышении внешнего давления.

Inorg. Chem. 58 (2019) 9187–9194

Подобная смена внутрикристаллической динамики при повышении внешнего давления впервые зарегистрирована для гетероспинового комплекса, выполняющего, фактически, функцию высокочувствительного сенсора на изменение внешнего давления. Руководитель работы – академик В.И. Овчаренко; отв. исп. - д.х.н. Г.В. Романенко; исп. - А.В. Полушкин, М.С. Летягин, А.С. Богомяков, М.В. Федин, К.Ю. Марюнина, S. Nishihara, K. Inoue, М.В. Петрова, В.А. Морозов, Е.М. Зуева (Институт “Международный

томографический центр” СО РАН) в содружестве с Институтом передовых исследований материалов г. Хиросимы и Институтом органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).

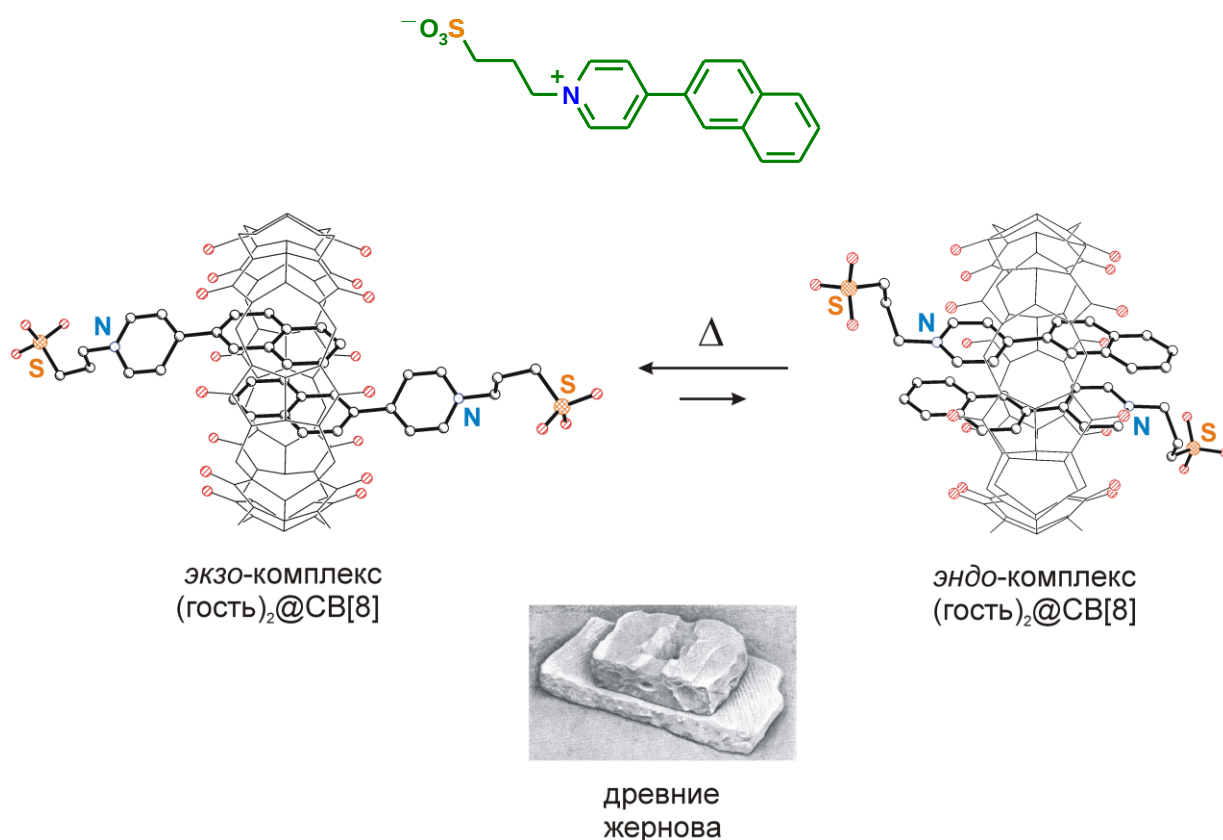
6. Синтезировано производное стирилпиридина, которое образует высокоустойчивый комплекс с бискраунстильбеном вследствие дитопного связывания с участием водородных связей. Образование комплекса приводит к быстрой дезактивации возбужденных состояний обоих соединений, что связано с фотоиндуцированным обратимым переносом электрона от производного стильбена к стириловому красителю. При селективном возбуждении красителя непердельные соединения в комплексе вступают также в реакцию кросс-[2+2]-фотоциклоприсоединения (кросс-[2+2]-ФЦП) с образованием *rcitt*-циклоаддукта. Ретро- кросс-[2+2]-ФЦП легко происходит при УФ-облучении циклоаддукта и приводит к исходному бимолекулярному комплексу. Результаты исследования могут быть использованы для целенаправленного конструирования фотоактивных супрамолекулярных систем и для разработки новых методов синтеза производных циклобутана с использованием реакций кросс-[2+2]-ФЦП. Руководитель работы - чл.-корр. РАН С.П. Громов; отв. исп. — д.х.н. Е.Н. Ушаков.; исп. к.х.н. Т.П. Мартыанов., к.х.н. А.И. Ведерников (Центр фотохимии РАН ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН).



Tetrahedron Lett. 60 (2019) 150-153.

7. Обнаружено образование инклюзивных комплексов производных 4-нафтилпиридина с β -, γ -CD и СВ [7,8] различного состава и устойчивости в зависимости от строения *N*-заместителя, природы кавитанда и размера его полости. Обнаружены механические перемещения молекул — “гостей” в полостях этих кавитандов. Методом РСА исследованы две кристаллические

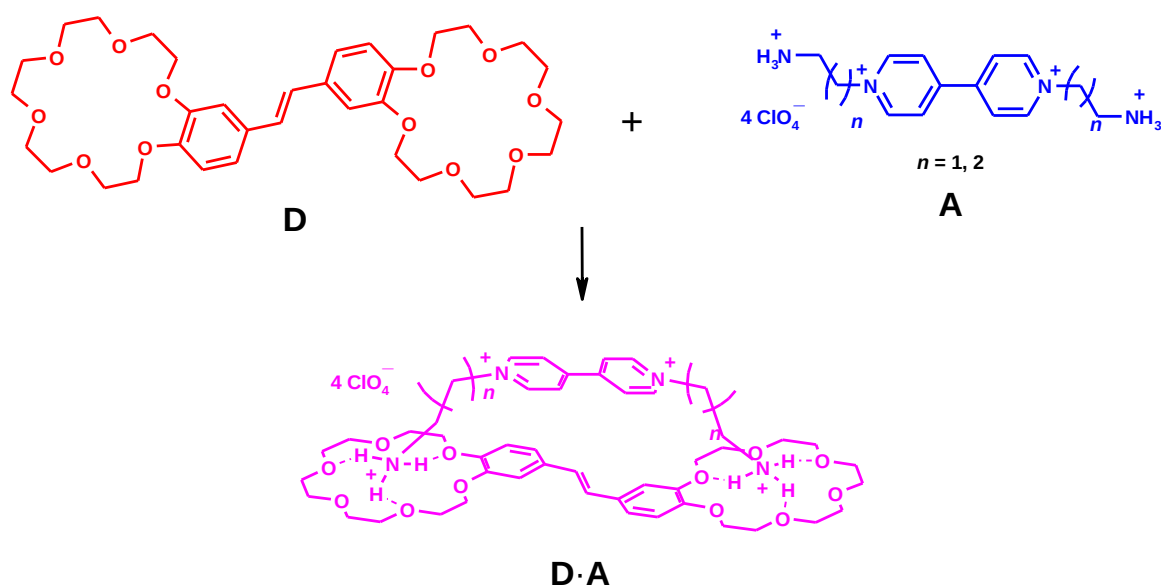
модификации комплекса состава 2:1 между производным нафтилпиридина и СВ [8], в которых кавитанд располагается либо над нафталиновыми остатками димерной пары “гостевых” молекул, либо над серединами их сопряженных фрагментов. Обнаруженные закономерности транслокаций в комплексах включения соединений с кавитандами (супрамолекулярные “жернова”) могут быть использованы при конструировании супрамолекулярных устройств и машин, в том числе супрамолекулярных ассемблеров, а также при создании устройств записи и хранения информации на молекулярном уровне. Руководитель работы - чл.-корр. РАН С.П. Громов; отв. исп. - к.х.н. А.И. Ведерников (Центр фотохимии РАН ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН).



New. J. Chem. 43 (2019) 3673-3689.

8. Изучена с помощью фемтосекундной спектроскопии динамика возбужденных состояний псевдоциклических бимолекулярных комплексов с переносом заряда бискраунстильбена (**D**) с тетраперхлоратами бисаммонийного и аммонипропильного производных виологена (**A**). Из-за

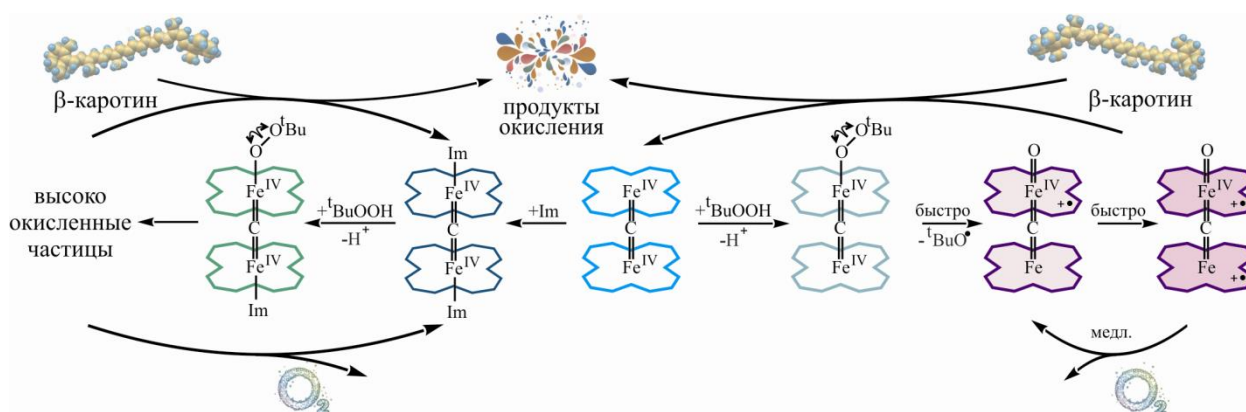
взаимодействий гость-хозяин с участием водородных связей, комплексы **D·A** обладают высокой термодинамической устойчивостью. В результате сверхбыстрых фотоиндуцированных процессов прямого и обратного переноса электрона комплексы не флуоресцируют. При взаимодействии комплексов с катионами щелочноземельных 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 профессор М.Я. Мельников (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова); отв. исп. - к.х.н. М.В. Русалов, к.х.н. В.В. Волчков и к.х.н. А.И. Ведерников.



J. Photochem. Photobiol. A. 372 (2019) 89-98;
Photochem. Photobiol. Sci. 18 (2019) 232-241.

9. Спектральными методами исследовано взаимодействие карбидодимерного комплекса октапропилтетраазапорфирината железа и его аксиально-координированных производных с третбутилпероксидом. Получены количественные характеристики реакционной способности исследуемых систем и предложен механизм редокс-процесса. Показано, что в

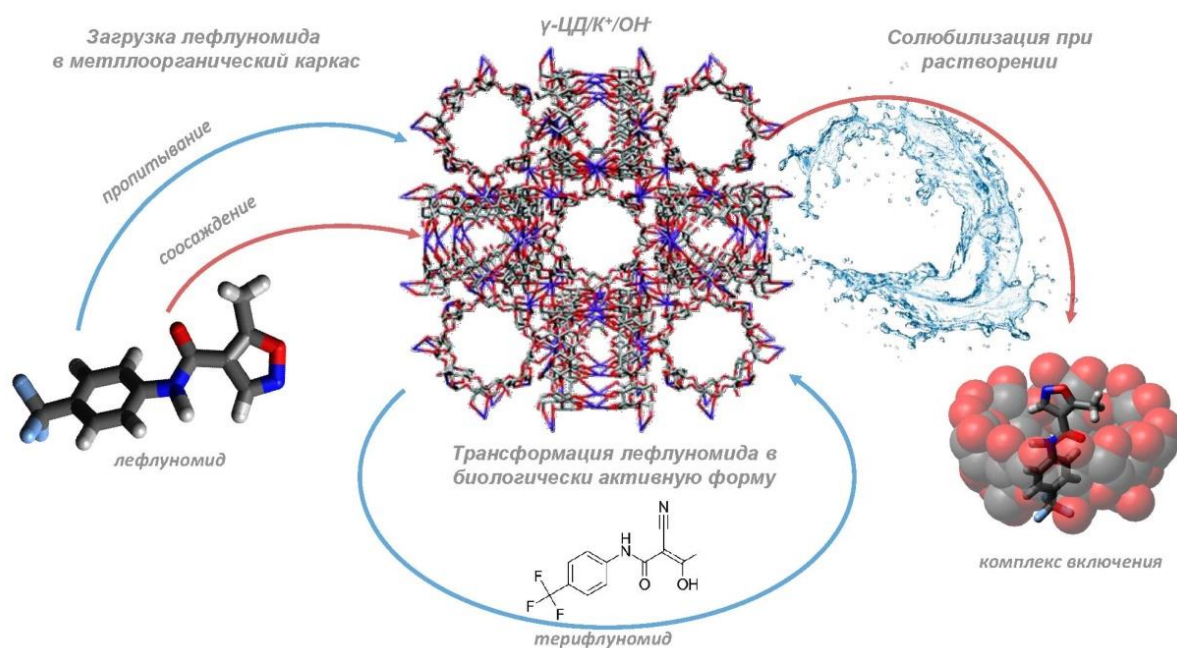
ходе реакции образуются высокоактивные оксо-формы, которые способны быстро окислять биологически активные субстраты при мягких условиях. Электронно-донорные аксиальные лиганды способствуют образованию и стабилизации высокоокисленных и высокоактивных частиц, отличных от π -катион радикальных форм. Обнаруженные высокоактивные интермедиаты, с высокой скоростью одновременно окисляют β -каротин и трет-бутилпероксид. Каталитическое поведение всех наблюдаемых оксо-форм подтверждается рециркуляцией реакции при добавлении каротина. Полученные данные полезны для разработки новых высокоэффективных катализаторов окисления как имитаторов природных ферментов. Руководитель - чл.-корр. РАН О.И. Койфман; отв. исп. - к.х.н. С.В. Зайцева, к.х.н. С.А. Зданович, к.х.н. Е.Ю. Тюляева (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН).



J. Mol. Liq. 287 (2019) 111023.

10. Металлоорганические каркасы на основе γ -циклодекстрина и катионов калия, полученные из водного раствора методом диффузии паров органического растворителя, были предложены в качестве носителей для лефлуномида - плохорастворимого противоревматического лекарственного соединения. Обнаружено, что при включении лефлуномида в металлоорганический пористый каркас происходит его полная трансформация в фармакологически активный метаболит терифлуномид. Согласно данным РФА, ЯМР и ДСК, лекарственное соединение не образует в полимерной матрице кристаллической фазы и удерживается за счет ван-дер-ваальсовых

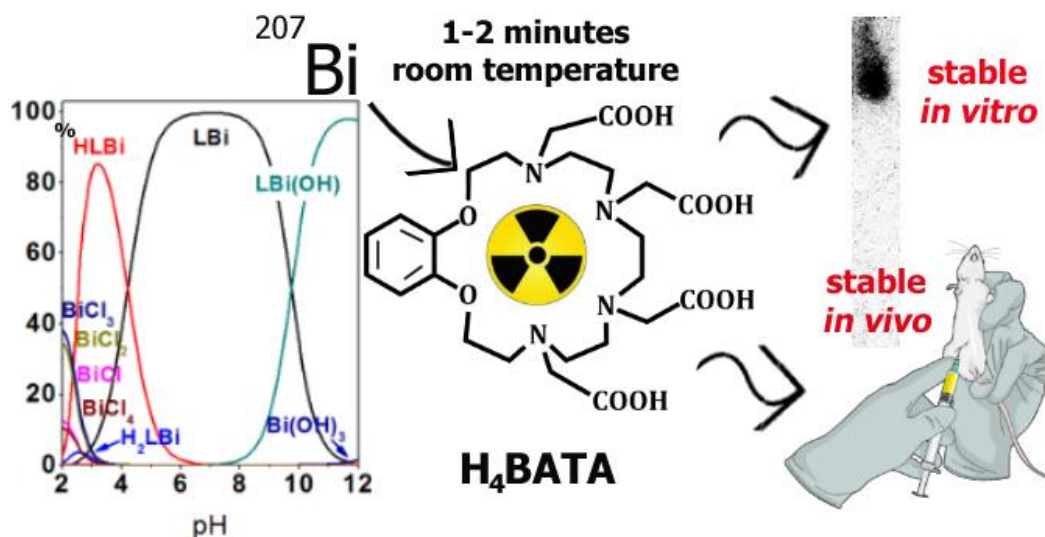
взаимодействий. Растворимость и скорость растворения АФИ, включенного в металлоорганический каркас на основе γ -циклодекстрина, существенно возрастают за счет образования 1:1 комплексов включения, что имеет важное значение для разработки водорастворимых лекарственных форм с более высоким показателем биодоступности. Руководитель работы - д.х.н. И.В. Терехова; исполнители - к.х.н. Т.В. Волкова., к.х.н. А.О. Суров, асп. А. Критский (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН).



Carbohydr. Polym. 216 (2019) 224-230.

11. Получен новый лиганд H_4BATA для радионуклида ^{207}Bi . Радионуклид висмута характеризуются комбинированным α, β -испусканием, что позволяет его использовать как в терапевтических, так и диагностических целях. Отсутствие фармацевтических препаратов на его основе объясняется тем, что обычно комплексообразование катионов висмута с подходящими лигандами-хелаторами происходит при высоких температурах, что недопустимо для биологических компонент радиофармпрепаратов. Разработанный новый лиганд H_4BATA связывает катионы висмута при комнатной температуре в течении 2-х минут, при этом демонстрирует высокую константу устойчивости комплекса и высокую инертность к разложению в условиях *in vitro* и *in vivo*. Руководитель - профессор О.А. Федорова, исполнители - А.Д.

Зубенко, Ю.В. Федоров (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН), совместно с химическим факультетом МГУ им. М.В. Ломоносова (Б.В. Егорова, Е.В. Матазова, Е.Н. Конопкина, Г.Ю. Алешин, А. А. Митрофанов, К. В. Карпов, чл.-корр. РАН С. Н. Калмыков).

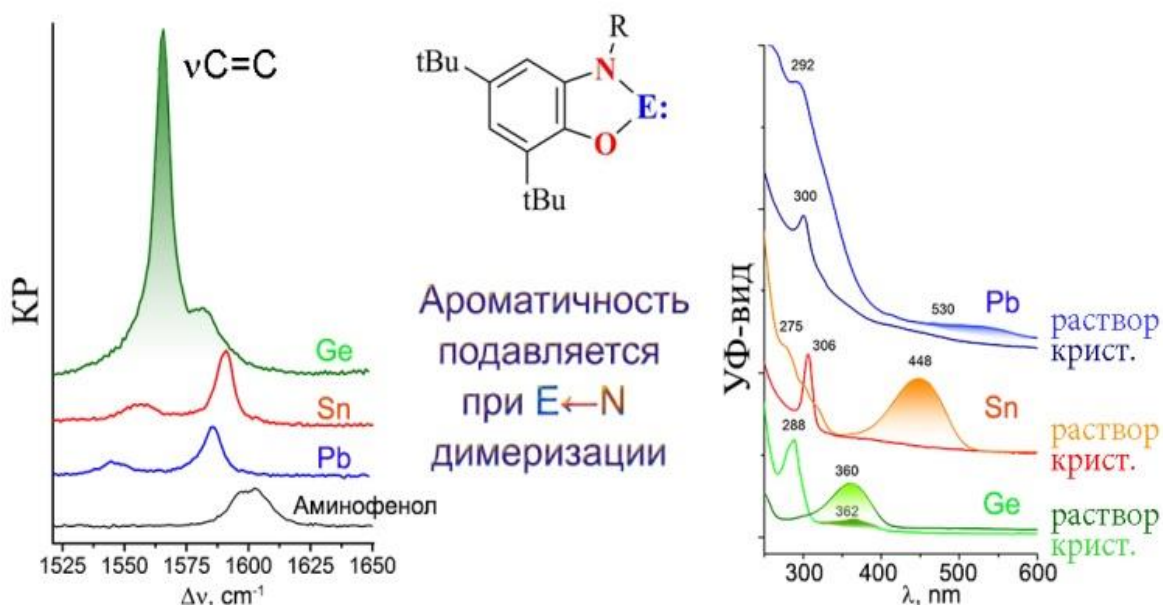


Med. Chem.

Commun., 10 (2019) 1641

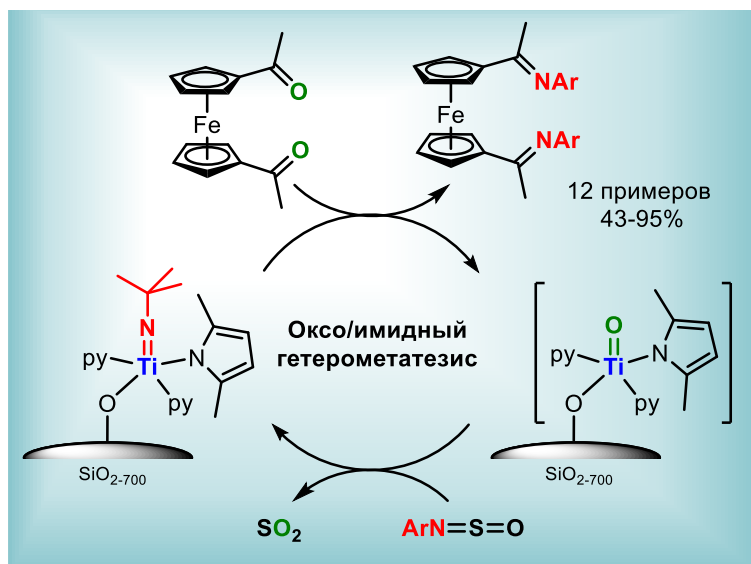
12. Обнаружено необычное поведение комплексов арилимидазо-1,10-фенантролинов с катионами Cu(II). Наличие донорных диметиламино-группы и азадитиакраун-эфира в качестве заместителей в фенильном ядре лиганда приводит к самопроизвольному восстановлению Cu(II) в Cu(I) в составе комплекса. Восстановление меди сопровождается окислением донорного аминоксодержащего заместителя. Причиной наблюдаемого явления может быть близкое расположение потенциалов восстановления меди и окисления лиганда. Явление важно для понимания процессов, протекающих в медь-содержащих ферментах, которые, как правило, сопровождаются электронным обменом между медью и лигандом. Руководитель – О.А. Федорова, исп. - С.Д. Токарев, Ю.В. Федоров, Н.Э. Шепель (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН), Н.Э. Сотникова, А.А. Моисеева (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова), F. Maurel (Universiter Paris Diderot, France), A. D'Alero, F. Fages (Aix Marseille University, France).

Руководитель — Л.А. Лейтес; отв. исп. — С.С. Букалов, Р.Р. Айсин (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



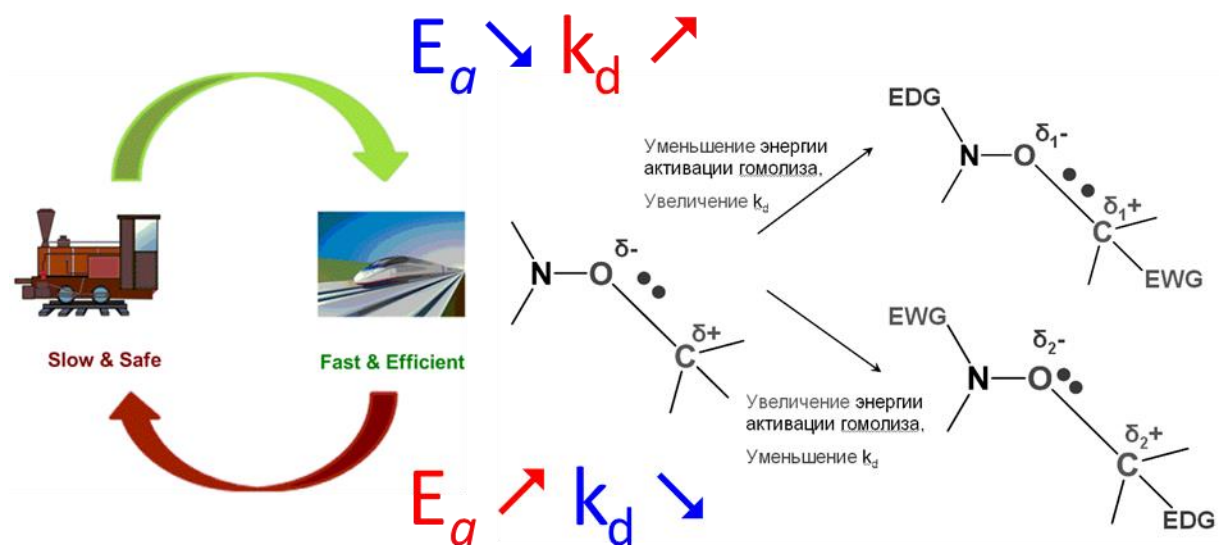
Organometallics, 2019, 38(16), 3174-3180

14. На основе реакции каталитического оксо-имидного гетерометатезиса разработан новый синтетический подход к широкому кругу иминовых производных 1,1'-диацетил-ферроцена, труднодоступных или недоступных через классические методы синтеза. В качестве катализатора реакции предложен “монопровитый” к поверхности термически обработанного в вакууме Аэросила® (пирогенный SiO_2 -700) имидопирролидный комплекс титана $(\equiv\text{SiO})\text{Ti}(=\text{NBu}^t)(\text{Me}_2\text{Pyr})(\text{py})_2$, полученный ранее с использованием методологии *SOMC* (*Surface Organometallic Chemistry*). Синтезированные ферроцен-содержащие диимины составляют важный класс редокс-активных структурно гибких бидентатных металлоорганических лигандов в координационной химии, а также являются перспективными прекурсорами для создания новых полимерных металлоорганических материалов разного целевого назначения. Руководители - П.А. Жижко, Д.Н. Зарубин; исп. - А.В. Пичугов, Н.С. Бушков, А.В. Румянцев, А.А. Жижин (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



J. Organomet. Chem., 887 (2019) 1-4

15. Константа скорости гомолиза алкоксиаминов является основным фактором, определяющим процесс радикальной контролируемой полимеризации. Предложено три подхода, позволяющих изменять реакционную способность алкоксиаминов: (1) протонирование/депротонирование функциональных заместителей, (2) образование комплексных соединений функционально-замещенных алкоксиаминов и с катионами Cu^{2+} , Zn^{2+} , Tb^{3+} или (3) реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения олефинов к альдонитрон-замещенным алкоксиаминам (см. рисунок ниже). Предложенные подходы открывают новые перспективы создания управляемых устройств: в неактивированном состоянии алкоксиамины довольно стабильны, а после активации становятся эффективными инициаторами. Возможной сферой применения таких устройств может стать тераностика. Руководители работ - д.ф.-м.н. Е.Г. Багрянская (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН) и профессор Марк С.Р.А. (Университет Экс-Марсель); отв. исп. — к.х.н. М.В. Еделева; исп. - асп. П.М. Калетина, асп. С.А. Черкасов, к.х.н. С.И. Живетьева, д.х.н. Е.В. Третьяков (НИОХ СО РАН), Дж. Одран, Ж.-П. Джоли, Ж.Т. Хай (Университет Экс-Марсель), А. Юрченкова (Новосибирский государственный университет).

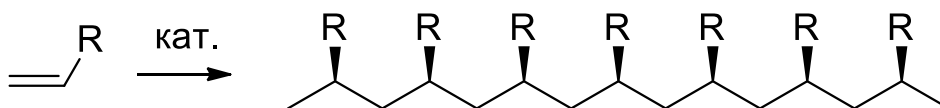


Materials, 2019, 12, 5, 688;
RSC Adv., 2019, 9, 25776

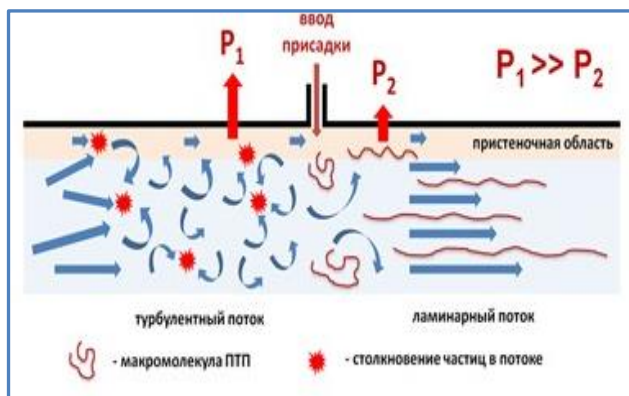
Достижения в области прикладных исследований

1. В результате сотрудничества специалистов Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, а также компаний «ТРАНС-НЕФТЬ» и «Nika-PetroTech», в короткие сроки разработана и реализована в промышленном масштабе оригинальная отечественная одностадийная технология получения противотурбулентных присадок на основе дисперсий, образующихся в результате стереорегулярной координационной полимеризации альфа-олефинов в перфторсодержащих средах. Полученные присадки демонстрируют высокий противотурбулентный эффект при транспорте нефти и углеводородов (в концентрациях 1-3 ppm) и превосходят лучшие коммерчески доступные аналоги. Преимущества разработанной технологии:

- получение полимера в виде суспензии с необходимым размером частиц;
- существенно упрощается процесс выделения полимера;
- достигаются высокие величины конверсии мономера (60-95%).



—/R = гексен-1, октен-1, децен-1 и т.д.



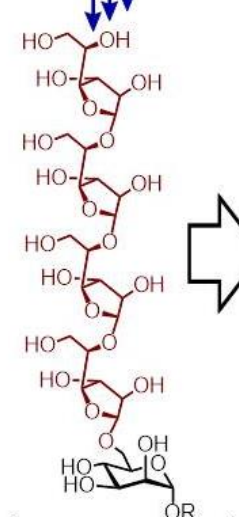
21 сентября 2019 г. состоялось открытие завода «Транснефть-Синтез» по производству противотурбулентных присадок в особой экономической зоне «Алабуга» в Татарстане — первого в России завода по производству

сверхвысокомолекулярного полигексена. В текущем году будет произведено 600 тонн ПТП, в дальнейшем мощность планируется довести до 3000 т/год, а в перспективе – до 10 тысяч тонн. Экономия только от собственного производства «Транснефть» составит от 100 до 250 млн. руб/год. Руководитель работы - академик В.Н. Чарушин; отв. исп. — к.т.н. Г.А. Артемьев, к.х.н. Г.Л. Русинов (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН), совместно с химическим факультетом Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и Институтом нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН (руководитель работ - профессор И.Э. Нифантьев).

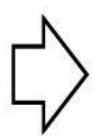
2. №. Успешно проведены испытания сэндвичевого диагностикума «GalMAg-ИФА» для обнаружения галактоманнанового маркера опаснейшего грибкового заболевания инвазивного аспергиллёза, вызываемого грибковым патогеном *Aspergillus fumigatus* («чёрная гниль»). Диагностикум зарегистрирован в Росздравнадзоре РФ (РЗН 2019/8791, срок действия РУ: бессрочно) и позволяет достоверное обнаружение галактоманнана при концентрации <1 нг/мл. Разработка данного высокотехнологичного продукта стала возможной благодаря открытию в ИОХ РАН нового процесса в органической химии, пиранозид-фуранозидной перегруппировки, с помощью которой успешно проведён синтез функционализированных олигосахаридов, структурно родственных фрагментам галактоманнана. С использованием этих соединений в ИБХФМ СО РАН получено гомологичное моноклональное антитело, используемое в диагностикуме вместе с синтетическим углеводным компонентом. На производственной базе ООО ХЕМА организовано производство диагностикума, который уже используется в специализированных лечебных организациях. С использованием синтетических олигосахаридов, структурно родственных фрагментам галактоманнана, показано, что наиболее широко используемый сегодня в мире диагностикум для обнаружения галактоманнана, ошибочно определяет этот маркер. Руководитель работы — чл.-корр. РАН Н.Э. Нифантьев,

(Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского); отв. исп. - к.х.н. В.Б. Крылов; совместно с Институтом химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН (д.б.н. Н.В.Тикунова, А.Л. Матвеев), ООО «ХЕМА» и Institut Pasteur (Париж, Франция).

ОРГАНИЧЕСКИЙ
СИНТЕЗ



ДИАГНОСТИЧЕСКИЙ
МАРКЕР





Регистрационный номер МИ: РЗН 2019/8791
 Дата госрегистрации МИ: **20.08.2019**
 Срок действия РУ: **Бессрочно**

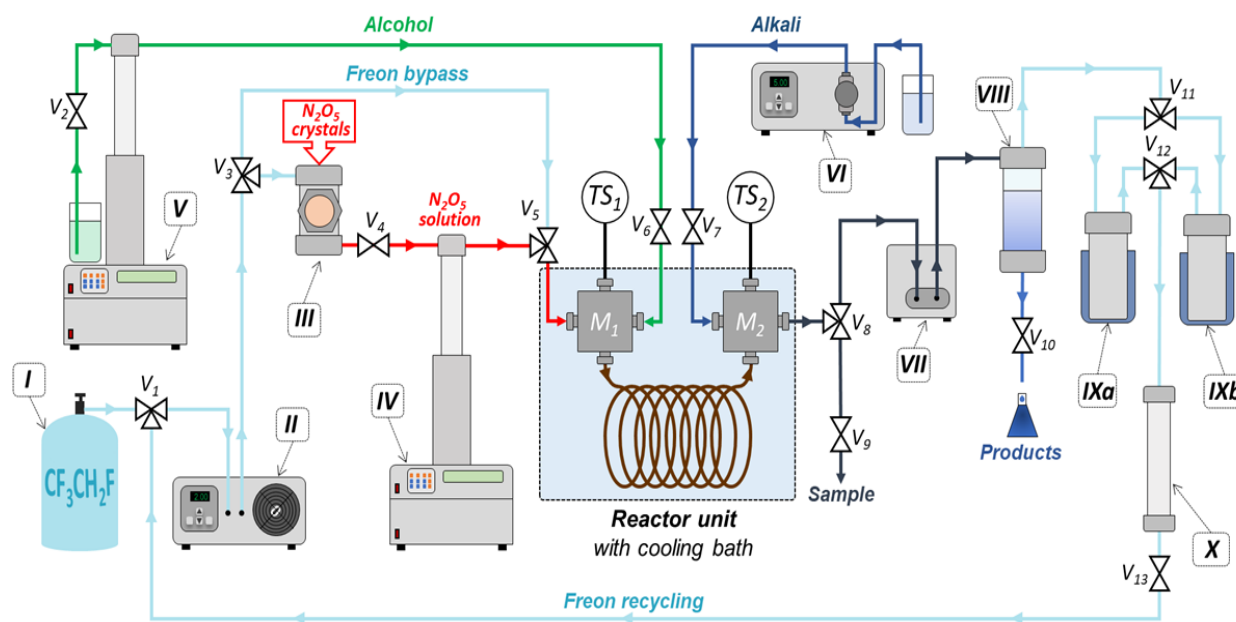




Heliyon, 5 (2019) e01173; *mSphere* (2020) e5:e00688-19

3. Разработан эффективный и безопасный метод получения нитроглицерина, этиленгликоль динитрата и других базовых компонентов высоко-энергетических материалов путем нитрования соответствующих спиртов пятиокисью азота в потоке сжиженного газа (тетрафторэтана). Процессы флюидного нитрования никогда раньше не проводили в проточном режиме. Созданная для этого уникальная установка на два порядка превосходит по производительности соответствующие периодические процессы. Время пребывания реагентов в активной зоне установки не превышает одной минуты, а их концентрация минимальна, что значительно уменьшает взрывоопасность процесса по сравнению с соответствующими реакциями в аппаратах периодического действия. Система конденсаторов на выходе из реакторного узла позволяет полностью улавливать флюид и вновь возвращать его в процесс нитрования, исключая попадание в атмосферу, что делает проточный метод экологичным и экономичным. Руководитель работы

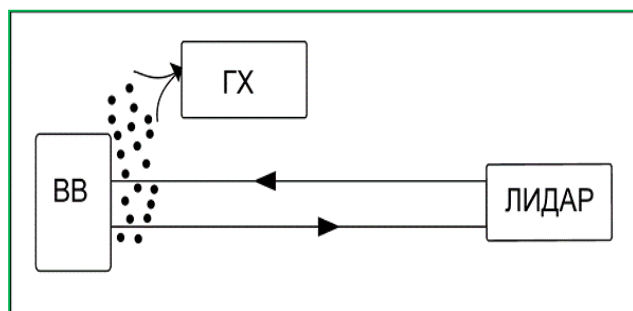
- профессор С.Г. Злотин; отв. исп. - к.х.н. И.В. Кучуров, к.х.н. М.Н. Жарков (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



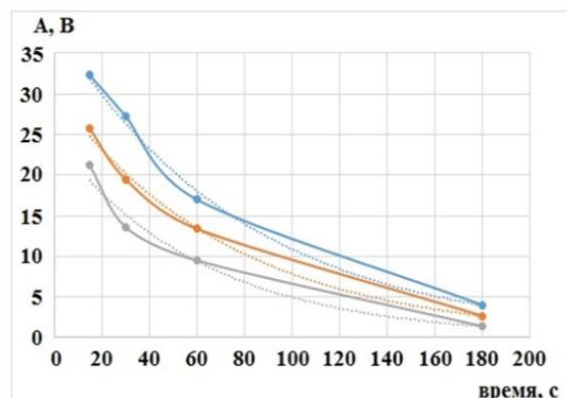
React. Chem. Eng. 4 (2019) 1303–1308

4. Выявлен эффект высокой роли конденсированных (твёрдых) следов ВВ на поверхности контролируемых объектов с ВВ для дистанционного обнаружения конденсированных следов лидаром (ниже показана схема экспериментов и зависимость концентрации паров ТНТ (отн. ед.) от времени. Уверенно обнаруживаются лидаром суммарные (парообразные и конденсированные) следы на поверхности имитаторов ТНТ, гексогена, ТЭНа с расстояния 5 м (уровень сигнала значительно превышает шум), тогда как пробоотборные газоаналитические методы не обнаруживают пары над гексогеном и ТЭНом. Определен порог обнаружения поверхностной плотности ТНТ методом газохроматографической регистрации паров над поверхностью стекла и алюминия — 20 нг/см^2 . Пороговая чувствительность лидара по поверхностной концентрации: по ТНТ $1,0 \text{ мкг/см}^2$, по гексогену 500 нг/см^2 (газовой хроматографией пары не обнаруживаются). Выявлен эффект экспоненциального спада концентрации пара ТНТ над поверхностями из стекла и алюминия при исходной начальной концентрации на поверхностях 100 нг/см^2 . Полученные результаты могут быть основой для создания портативных лидарных обнаружителей с порогом $\sim \text{нг/см}^2$.

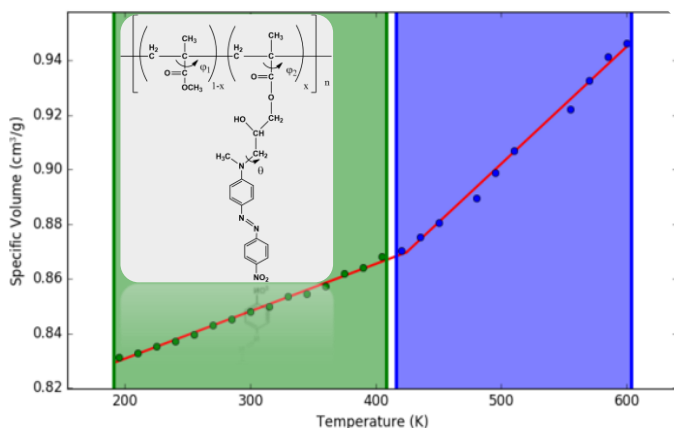
Руководитель работы - В.М. Грузнов; исп. - А.Б. Ворожцов, М.Н. Балдин
(Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН).



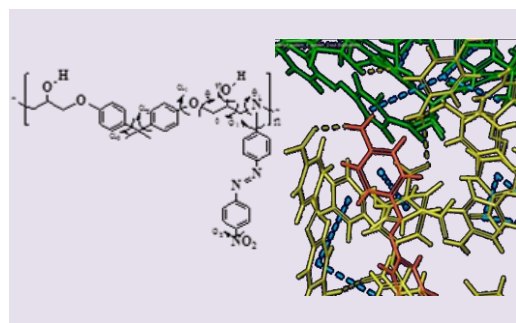
Molecules, 24 (2019) 4409



5. Предложено использовать методы молекулярного моделирования для предсказания различных характеристик хромофор-содержащих полимерных материалов (температуры стеклования, локальной подвижности фрагментов цепи, наличия невалентных связей) с использованием специально отработанных режимов и условий моделирования: выбора размеров и структуры полимерной системы, адекватных стартовых условий, температурного интервала, скорости охлаждения и др. Полученные оценки способствуют оптимизации квадратичных нелинейно-оптических (НЛО) свойств, что продемонстрировано на примере материалов на основе метакриловых сополимеров с азокхромофорами в боковой цепи и эпокси-аминных олигомеров с НЛО-активными единицами в основной/боковой цепи, а также ряд композиционных материалов. На рисунке ниже показана



а



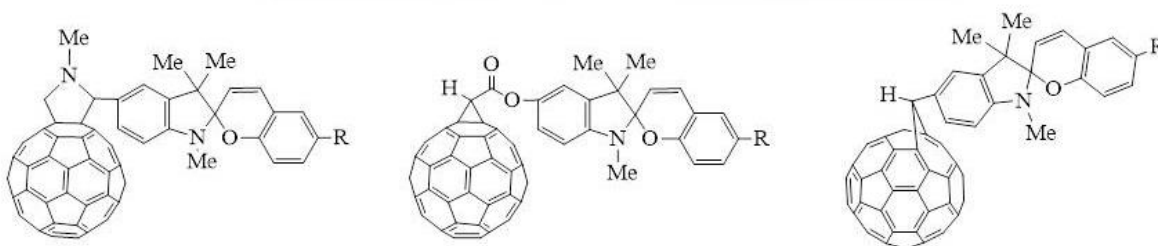
б

Comp. Mat. Sci. 168 (2019) 32–39; *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation.* 25 (2018) 778-782; *Polymer.* 149 (2018) 253-265

зависимость удельного объема материала ММА-МАЗ от температуры (а) и невалентные взаимодействия в композиционном материале ОАХФ/ДОЗ (б).
Руководитель работ — академик О.Г. Синяшин; отв. исп. - д.х.н. М.Ю. Балакина, к.х.н. О.Д. Фоминых (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).

6. С целью создания фото- и хеморегулируемых органических полевых транзисторов и сенсоров, перспективных в качестве элементов оптической трехмерной памяти и суперкомпьютеров, впервые с использованием реакций Бингеля-Хирша и диазометода синтезированы гибридные молекулы на основе фуллерена C_{60} и спиропиранов. Установлено, что положение полос поглощения мероцианиновой формы спиропирановых фрагментов, входящих в состав фуллереновых аддуктов, и эффективность их фотохромных превращений зависят от природы заместителей в пирановом кольце.

Новые фотохромные гибридные молекулы



Разработанные светорегулируемые транзисторы

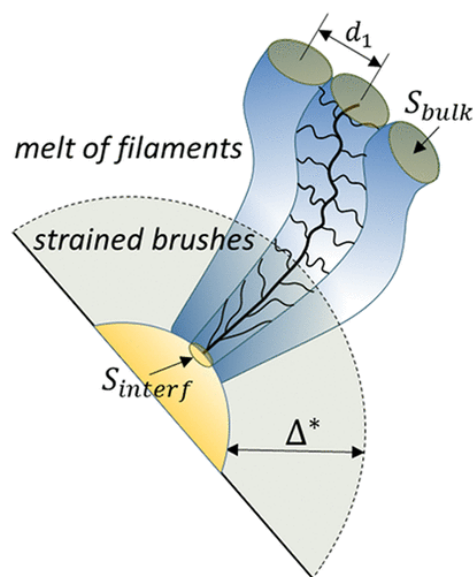
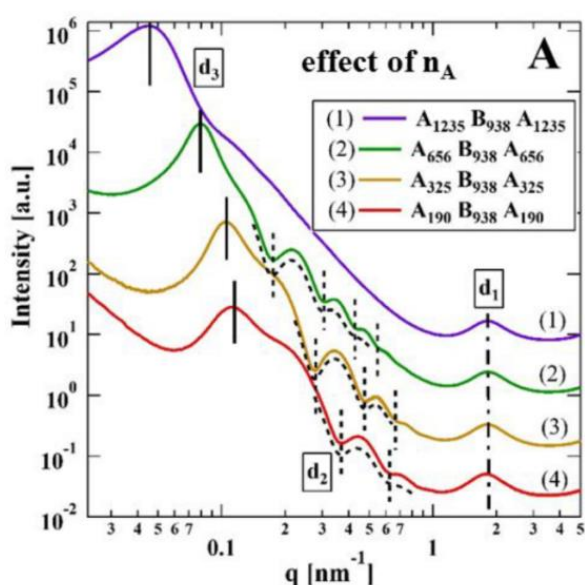


RSC Advances, 9(13) (2019) 7505-7508.

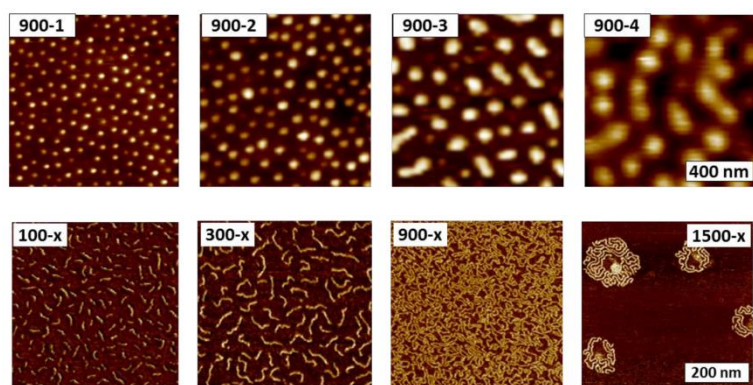
Полученные гибридные молекулы обладают фото- и хемохромизмом, отличаются высокой устойчивостью к необратимым фотопревращениям и

термической стабильностью изомерных форм в отличие от исходных субстратов, а также более яркой фотолюминесценцией, что открывает перспективы применения таких гибридных молекул в качестве активного слоя органических полевых транзисторов и сенсоров, а также элементов оптической памяти. Руководитель работы - чл.-корр. РАН У.М. Джемилев; отв. исп. – к.х.н. А.А. Хузин, профессор РАН А.Р. Туктаров. (Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, г. Уфа).

7. Синтезирован и структурно охарактеризован материал на основе триблок-сополимера АВА, где А = поли(метилметакрилат) (РММА) и В = графт-поли(диметилсилоксан) (PDMS), имеющий уникальные механические свойства. Свойства разработанного материала повторяют механику биологических тканей. Данный материал имеет микрофазно-разделенную структуру с твердыми доменами РММА, находящимися в мягкой сетке. Проанализирован размер доменов и поведение материала при одноосных механических напряжениях. Результат открывает путь к использованию синтетических материалов для медицинских применений и персонализированной медицине. Руководитель работы - к.ф.-м.н. Д.А. Иванов; исп. - м.н.с. А.А. Пирязев, м.н.с. Е.А. Берсенов (Институт проблем химической физики РАН).



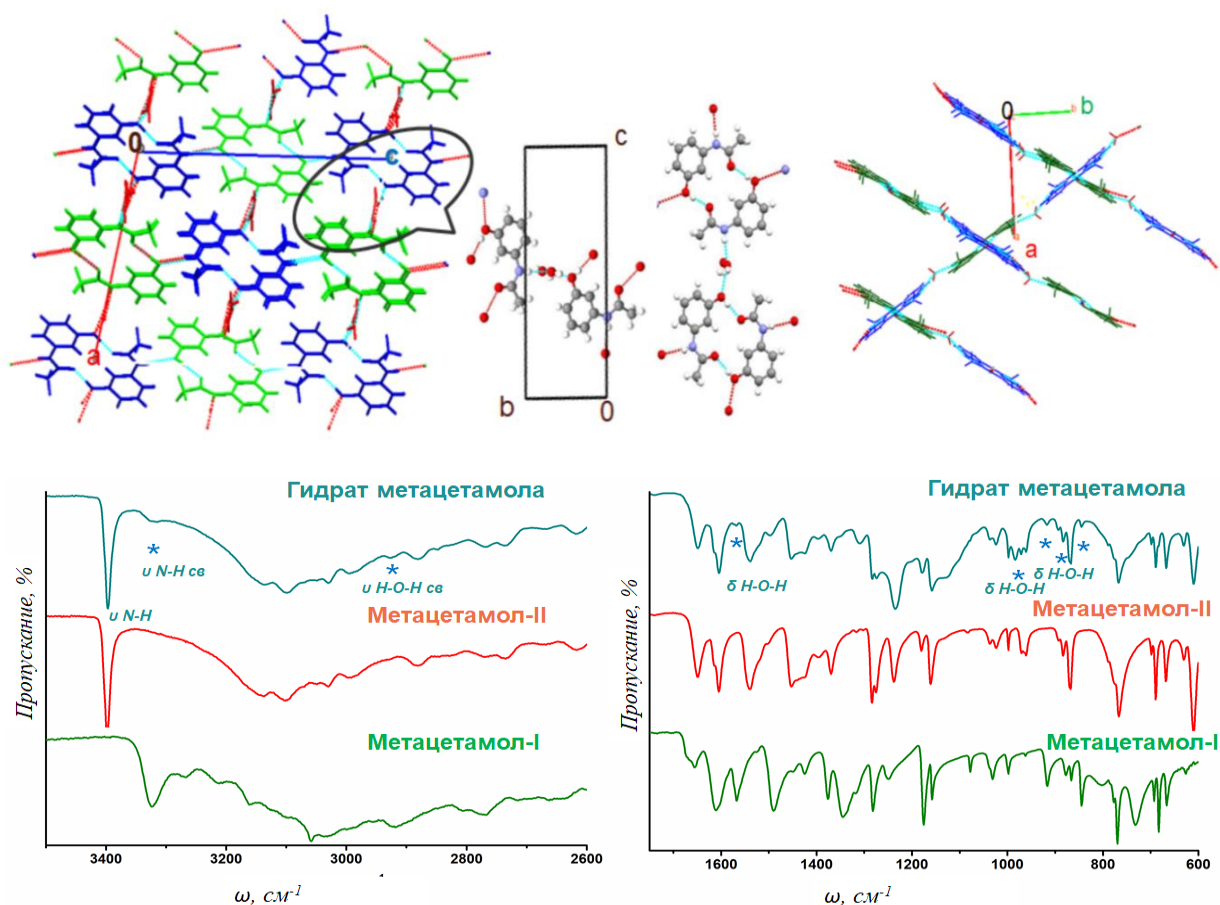
Одномерные дифракционные кривые Модель интерфейса РММА-PDMS



Атомно-силовая
микроскопия -
микрограммы образцов

ACS Macro Letters 8 (2019)
530-534

8. Впервые получены две новые формы метацетамола - полугидрат и сольват с 1,4-диоксаном. Обе формы представляют интерес с точки зрения модельных систем для углубления фундаментальных знаний об образовании новых сольватов фармацевтических веществ. Каждая из форм охарактеризована физико-химическими методами, включая рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопию. Результаты проанализированы и сделаны выводы о структурных сходствах и различиях

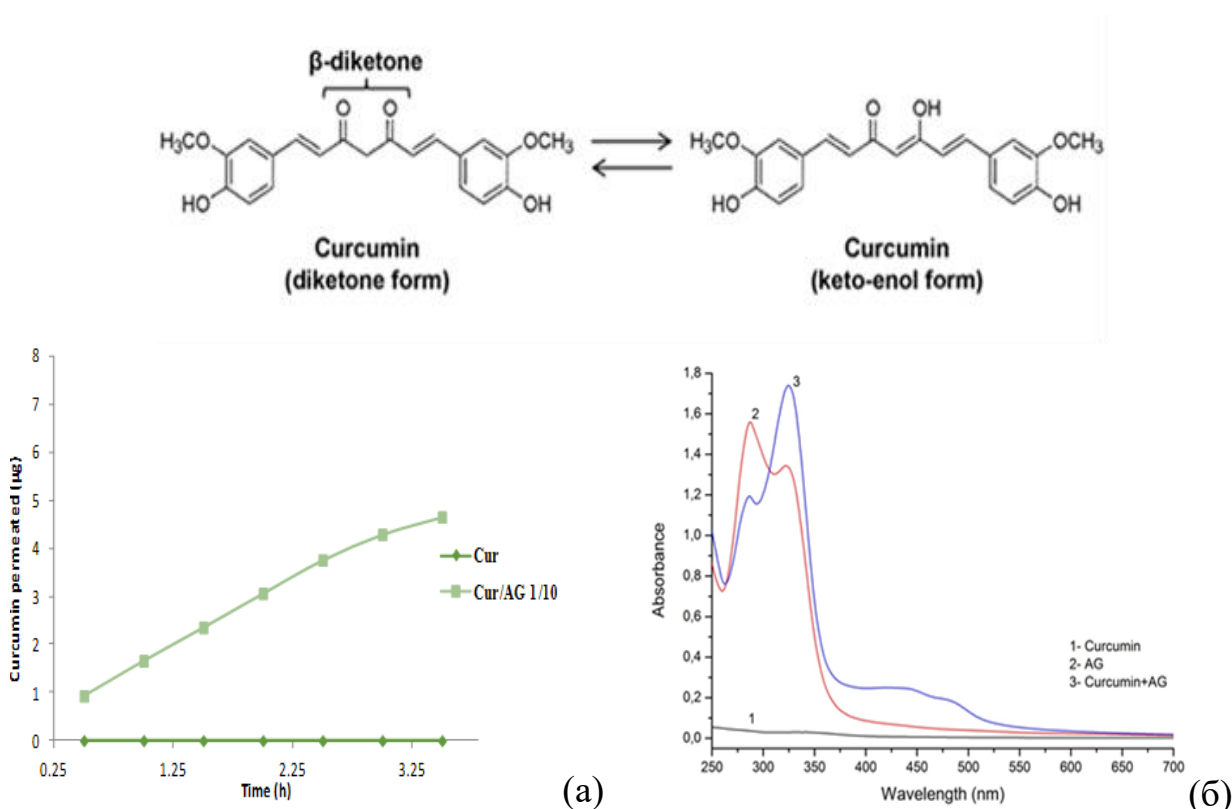


Acta Crystallogr., Sect. C - Struct. Chem., 75 (2019) 1465–1470

новых форм с двумя полиморфными модификациями метацетамола. Выше показаны структурные фрагменты полугидрата метацетамола и ИК-спектры полугидрата метацетамола в сравнении с двумя полиморфными модификациями метацетамола. Руководители работы - профессор Е.В. Болдырева (Новосибирский государственный университет), к.х.н. Д.А. Рычков (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН) и профессор К.Р. Пулхэм (университет Эдинбурга, Великобритания); исп. - студент В.М. Земцова (ИХТТМ СО РАН, НГУ), студент А.Ю. Федоров (ИХТТМ СО РАН, НГУ), аспирант Е.А. Федорова (ИК СО РАН), к.х.н. С.Г. Архипов (ИХТТМ СО РАН, НГУ), К. Боа (университет Эдинбурга, Великобритания), к.х.н. В.С. Миньков (университет Макса-Планка, Германия).

9. С помощью механохимических методов приготовлены комплексы куркумина с полисахаридом арабиногалактаном, выделяемым из древесины *Larix sibirica* и *Larix gmelinii*, которые продемонстрировали повышение растворимости куркумина до ~10,5 раз по сравнению с чистым веществом. В растворах полученных твердых дисперсий куркумин проявил также ускоренную мембранную проницаемость через искусственные мембраны (РАМРА assay). Анализ УФ-ВИЗ спектров растворов комплексов куркумина указывает, что большинство его молекул находится в менее полярной среде — комплексе с арабиногалактаном, тем самым дополнительно подтверждая его включение в супрамолекулярный носитель — полисахарид. Ниже показаны (а) скорость мембранной проницаемости и (б) УФ-спектр растворов куркумина в различных средах. Измерения ^1H ЯМР-спектров подтверждают «быстрый» обмен «свободных» молекул куркумина с их комплексами. Фармакокинетическое исследование полученных композиций на лабораторных животных — крысах продемонстрировало значительное ~8-кратное повышение биодоступности по сравнению с чистым куркумином. Тестирование на клеточных культурах глиобластомы человека также указывает на повышенную цитотоксичность полученных образцов.

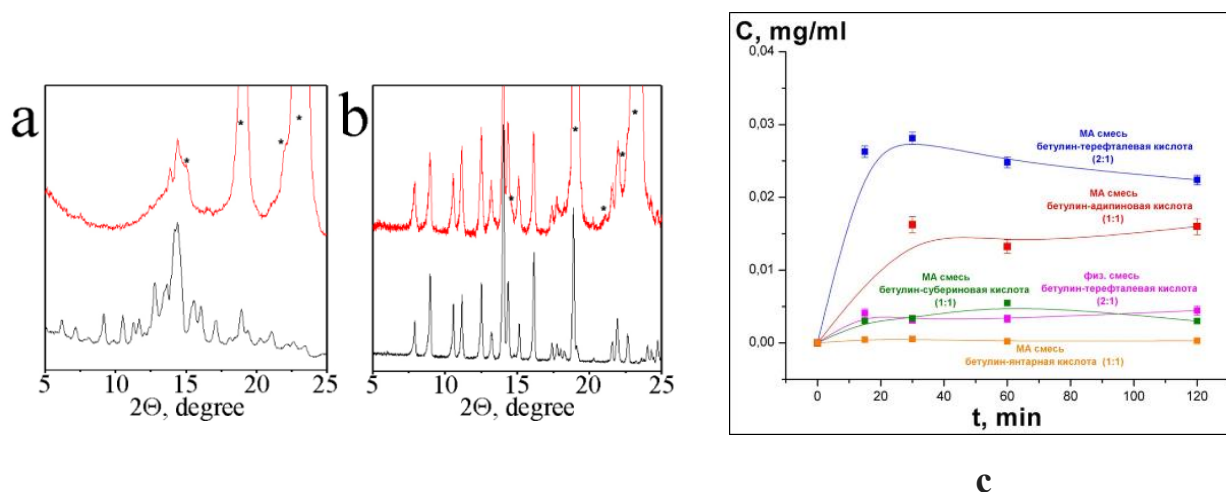
Руководитель работы - д.х.н. А.В. Душкин; исп. - к.х.н. В.И. Евсеенко, к.х.н. Ю.С. Чистяченко, м.н.с. Л.П. Сунцова (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН), к.б.н. М.В. Хвостов, профессор Т.Г. Толстикова (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН), д.х.н. Н.Е. Поляков (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН); совместно с Чжедзянским технологическим университетом (Китай).



Intern. J. Biol. Macromol., 128 (2019) 158-166.

10. Разработан способ улучшения растворимости бетулина и диацетата бетулина (ДАБ) в воде, основанный на получении механокомпозиатов с полиэтиленгликолем (ПЭГ) и смешанных кристаллов бетулина с дикарбоновыми кислотами. Механохимической обработкой в шаровой мельнице получены механокомпозиаты бетулина и ДАБ с ПЭГ. В отличие от ДАБ наблюдалась практически полная аморфизация бетулина в его смесях с ПЭГ после механической обработки. Ниже показаны дифрактограммы (а) исходного бетулина (внизу) и смеси бетулин-ПЭГ 1:3 после обработки в шаровой мельнице (вверху); (б) исходного ДАБ (внизу) и смеси ДАБ-ПЭГ

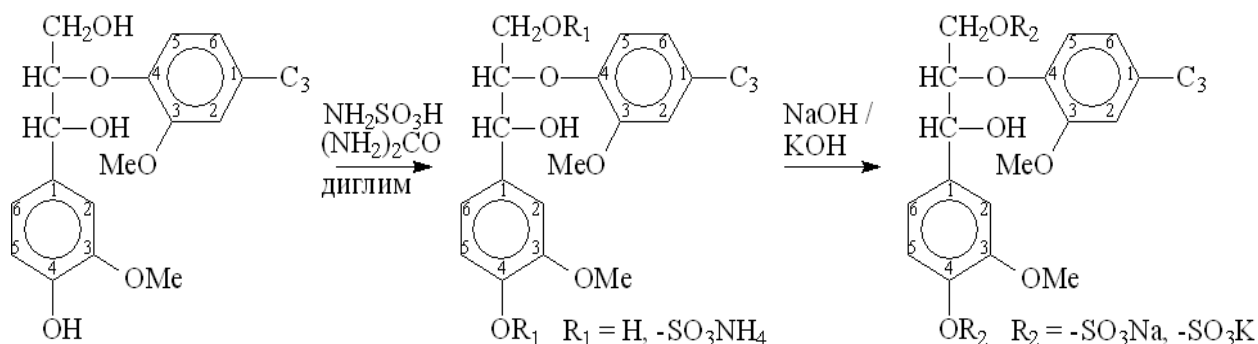
1:3 после обработки в шаровой мельнице (вверху) (пики ПЭГ помечены звездочками). Также показано (в) выделение бетулина из смешанных кристаллов с дикарбоновыми кислотами в водный раствор. Полученные механокомпози́ты проявили повышенную скорость растворения бетулина в воде с образованием растворов с повышенной концентрацией бетулина. Смешанные кристаллы бетулина с дикарбоновыми кислотами были получены механической обработкой смесей в присутствии небольшого количества растворителя. Янтарная, адипиновая, субериновая и терефталевая кислоты были выбраны для изучения возможности бетулина формировать смешанные сокристаллы. Установлено, что полученные сокристаллы бетулина с адипиновой и терефталевой кислотами демонстрируют повышенную скорость растворения бетулина и образуют водные растворы с повышенной концентрацией бетулина по сравнению с исходным бетулином и механокомпози́том бетулин — ПЭГ (рис. 2). Руководитель работы - д.х.н. С.А. Кузнецова; исп. - к.х.н. Ю.Н. Маляр (ИХХТ СО РАН), совместно с Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (д.х.н. Т.П. Шахтшнейдер, С.А. Мызь).



Materials Today: Proceedings 12 (2019) 78–81; 82-85.

11. Разработан новый экологически безопасный способ сульфатирования этаноллигнина древесины пихты (см. схему ниже). Метод основан на сульфатировании этаноллигнина сульфаминовой кислотой в присутствии основного катализатора мочевины в диглиме (диметиловом эфире диэтилен-

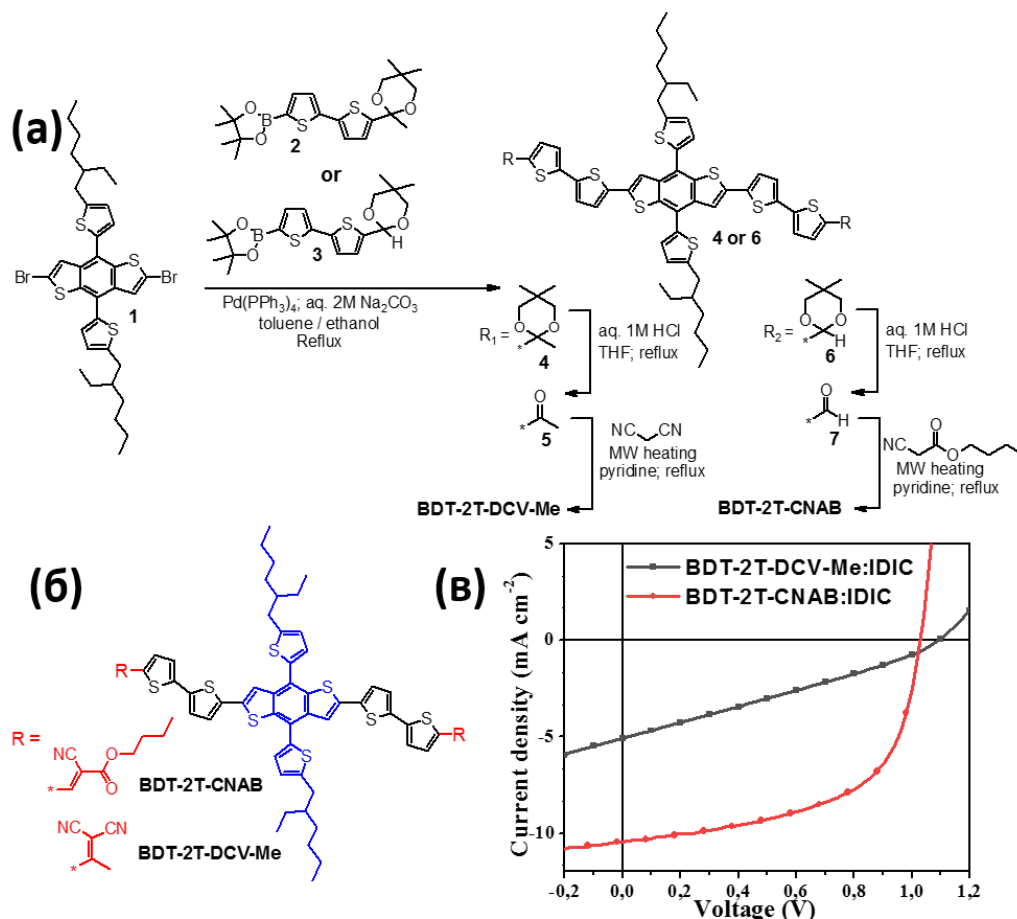
гликоля). Сульфатированный лигнин выделяют в виде аммонийной, натриевой или калиевой соли, растворимой в воде и физиологических растворах. Преимущества разработанного способа, по сравнению с известными, заключаются в замене агрессивных и токсичных веществ - серного ангидрида, серной и хлорсульфоновой кислот, пиридина и третичных алифатических аминов, соответственно на нетоксичные сульфаминовую кислоту, диглим и мочевины. Водорастворимые сульфатированные производные лигнина имеют перспективы использования в медицине в качестве противовирусных и антикоагулянтных субстанций, а также в синтезе новых функциональных полимеров и композитов. Руководитель работы – д.х.н. Б.Н. Кузнецов; исп. - д.х.н. В.А. Левданский, к.х.н. А.В. Левданский (ИХХТ СО РАН).



Патент 2702582 РФ, опубл. 08.10.2019. Бюл. № 28.

12. Получены новые сопряженные донорно-акцепторные органические молекулы, отличающиеся простым молекулярным дизайном и способом получения по сравнению с известными аналогами, применяемыми в качестве донорного материала в нефуллереновых солнечных батареях. В работе показана важность настройки физико-химических свойств таких соединений и повышения эффективности работы устройств на их основе. Замена концевых электроноакцепторных дициановинильных групп на цианоэфирные в донорном материале позволила повысить КПД прототипов органических солнечных батарей в 4 раза (от 1.56 % до 6.17 %). Руководитель работы - чл.-корр. РАН С.А. Пономаренко; отв. исп. - к.х.н. Ю.Н. Лупоносов, исп. - Д.О. Балакирев (Институт синтетических полимерных материалов им.

Н.С. Ениколопова РАН), к.х.н. С.М. Пергудова (ИНЭОС РАН), в сотрудничестве с Университетом Уханя и Научно-исследовательским центром по технологиям оптоэлектроники и новой энергии, Китай (профессора Jie Min и Aiwon Lei).



Dyes & Pigments (2019) DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.108078

13. Предложен способ получения симметричных метилфенилдисилоксанов и гексафенилдисилоксана общей формулы $[R^1_n R^2_{(3-n)} Si]_2 O$ ($R^1 = CH_3$; $R^2 = C_6H_5$; $n = 0-2$) дегидроконденсацией индивидуальных триорганосиланов вида $R^1_n R^2_{(3-n)} SiH$, в присутствии низшего спирта и карбоновой кислоты при каталитическом воздействии сильной минеральной кислоты и катализатора Спайера как в ароматическом растворителе, так и в отсутствие растворителя, при этом процесс ведут при ступенчатом нагреве реакционной массы: при температуре 40-50 °C в течение 1-3 ч, при температуре 97 °C в течение 1,5-2 ч с последующим постепенным в течение 1 часа повышением температуры смеси до 120 °C с одновременным отгоном спирта и его ацетата, при этом отогнанный спирт и ацетат возвращают в охлажденную до комнатной

температуры реакционную массу, отделяют платиновую чернь фильтрацией, затем поводят нейтрализацию реакционной смеси карбонатом кальция, повторно фильтруют смесь и удаляют летучие продукты из целевого продукта под вакуумом 50 мм рт. ст. при температуре до 120 °С. Выход дисилоксана составляет не менее 97% масс., чистота не менее 98% масс. Данный способ является простым в реализации, не требует сложного оборудования, проводится в одном аппарате, а при использовании моносырья — триорганосилана, обеспечивает высокий выход и чистоту дисилоксанов. Дисилоксаны, полученные данным способом, обладают высокой стабильностью свойств, которая сохраняется при длительном хранении. Применяются как полупродукты при синтезе кремнийорганических соединений при производстве широкого спектра лакокрасочной продукции, каучуков и т.п. Получен патент на изобретение № 2687736 от 16.05.2019г. Руководитель работы - академик П.А. Стороженко; исп. - Н.В. Климова, к.х.н. А.Г. Иванов, М.Г. Кузнецова, Д.В. Иванов, А.В. Апальков, к.х.н. Т.И. Федотова, д.х.н. А.В. Лебедев, А.В. Левчук, к.х.н. Т.И. Шулятьева (АО «ГНИИХТЭОС»).

14. Предложен способ получения кристаллического литий-алюминийгидрида взаимодействием гидрида лития с раствором хлорида алюминия в *n*-дибутиловом эфире в отсутствие затравки при температуре от –18°С до –12°С. Полученный раствор перемешивают и отстаивают. Осветленный раствор литийалюминийгидрида декантируют, затем кристаллизуют постепенным нагреванием до 80 °С. Выпавший осадок литий-алюминийгидрида трижды промывают гексаном, а затем сушат при температуре 60 °С под вакуумом в течение 2 часов. Данный способ позволяет получить высокочистый кристаллический литийалюминийгидрид с содержанием основного вещества 98-96%. Применяется как один из наиболее высокоэффективных восстановителей в тонком органическом синтезе в химической промышленности, в частности в подотрасли малотоннажной химии, в фармацевтической промышленности (производство витаминов и лекарств), для получения энергонасыщенных материалов спецтехники, для

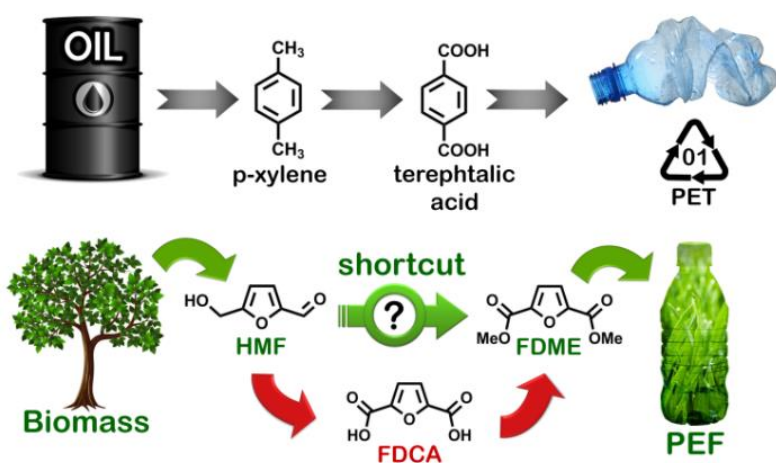
получения продуктов спецназначения. Получен патент на изобретение №2680491 от 21.02.2019 г. Руководитель работы — академик П.А. Стороженко; отв. исп. - Э.Л. Гуркова (АО «ГНИИХТЭОС»).

15. Предложен способ производства антимикробной шовной хирургической нити. Способ позволяет получать модифицированную нить, обладающую пролонгированной антимикробной активностью, по простой и дешевой технологии с высокой производительностью. Положительный эффект обеспечивается за счет обработки полиамидной полифиламентной нити плазмой коронного разряда одновременно до и после пропитки антимикробной композицией на водной основе, включающей хитозан, антибиотик и моногидрат-1-гидроксигерматран. Получено решение о выдаче патента на изобретение №2680491 от 21.02.2019 г. Руководитель работы - академик П.А. Стороженко, отв. исп. - д.х.н. В.Г. Лахтин, к.х.н. В.А. Шарапов (АО «ГНИИХТЭОС»).

16. Предложена кремнийорганическая смазка для глубокого вакуума на основе полидиметилсилоксановой жидкости линейного и разветвленного строения в качестве дисперсионной среды и модифицированного диоксида кремния в качестве дисперсной фазы. Смазка работает в интервале температур от -40°C до $+200^{\circ}\text{C}$, и обеспечивает герметичность разъемных соединений для получения вакуума до 10^{-7} мм рт. ст. Смазка предназначена для соединения, уплотнения и герметизации стеклянных и металлических элементов различного технологического и лабораторного оборудования, работающего в условиях глубокого вакуума и в контакте с агрессивными средами. Получен патент на изобретение №2702663 от 09.10.2019 г. Руководитель работы — академик П.А. Стороженко; отв. исп. - к.х.н. И.Ю. Левенто (АО «ГНИИХТЭОС»).

17. С целью развития методологии конверсии биомассы разработан новый подход для селективного окисления соединения-платформы 5-(гидроксиметил)фурфурола (5-ГМФ) на основе каталитической системы цианид натрия/ MnO_2 . В безводных условиях протекает окислительная этерификация

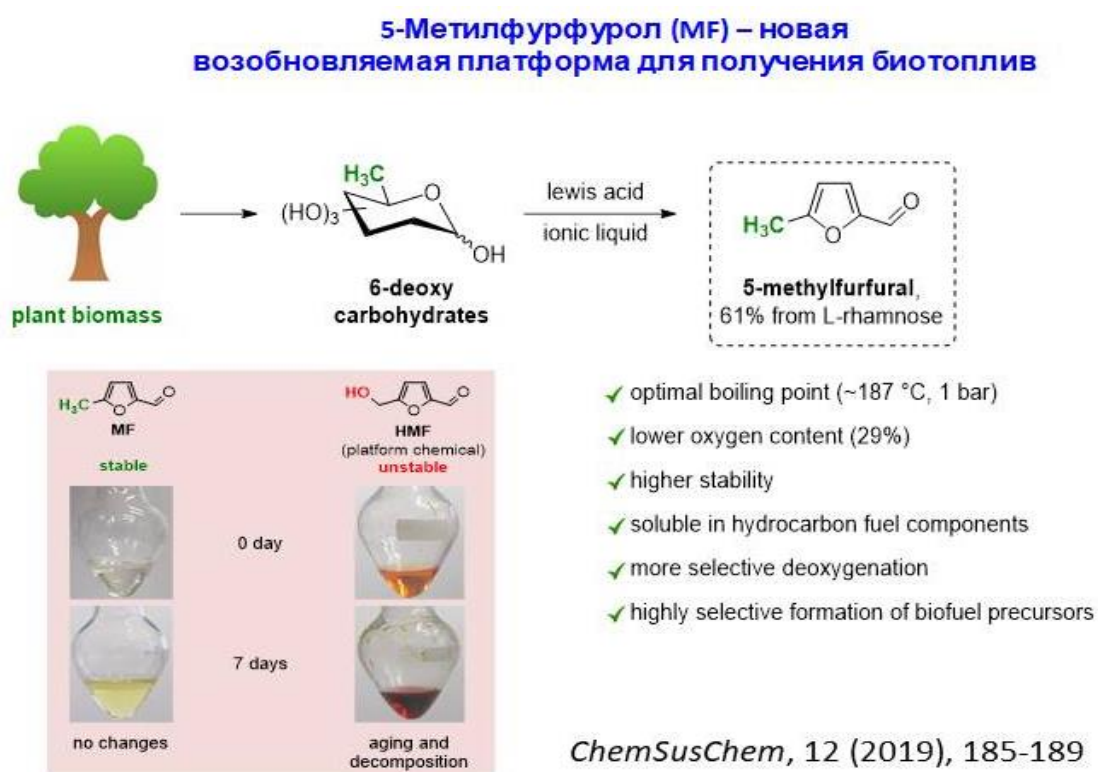
5-ГМФ с образованием диметилфурандикарбоксилата - основного предшественника полимеров на основе фурандикарбоновой кислоты. Данный метод позволяет в одну техническую стадию превращать 5-ГМФ сразу в диэфир необходимый для полимеризации, минуя стадию получения свободной кислоты. Добавление небольшого количества воды (5% об.) снижает окислительную активность каталитической системы и позволяет провести окислительную этерификацию селективно по альдегидной группе. Такой подход позволяет в одну стадию получать эфиры ранее труднодоступной гидроксиметилфуранкарбоновой кислоты без хроматографического выделения. Разработанный метод был протестирован на широком круге спиртов и производных 5-ГМФ. Важно отметить, что диоксид марганца, используемый в качестве окислителя, может быть легко регенерирован путем нагревания на воздухе. Полученные результаты существенно расширяют применимость продуктов конверсии биомассы в органическом синтезе, за счет увеличения доступности различных производных. Руководитель работы — академик В.П. Анаников; отв. исп. - к.х.н. Л.В. Ромашов, студ. К.С. Козлов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Green Chem., 21 (2019)
3464-3468

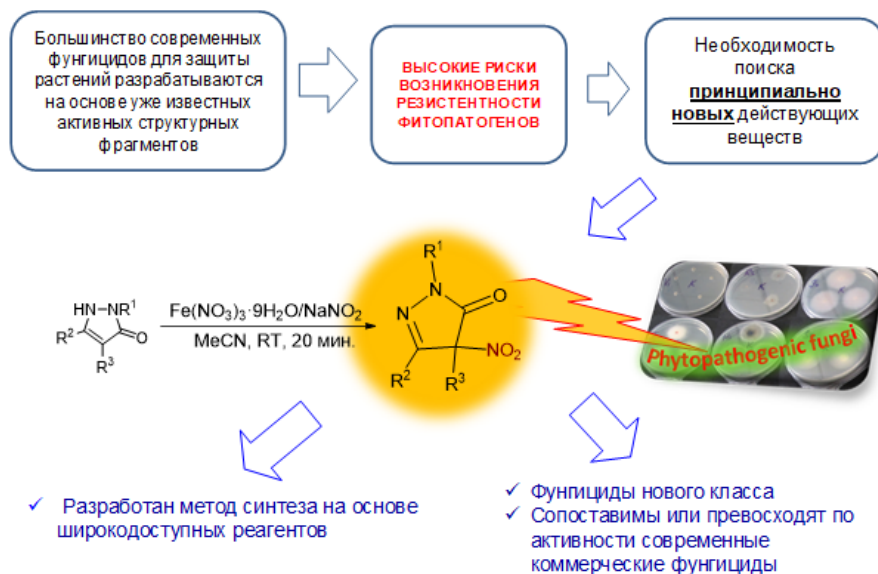
18. Проведен селективный синтез перспективного модельного биотоплива - 5-метилфурфурола (MF) из возобновляемого сырья с помощью катализируемой кислотой Льюиса дегидратации 6-дезоксигуглеводов. В оптимизированных условиях исследованное биотопливо было получено с хорошим выходом при использовании легко доступной каталитической

системы. Преимущественно более высокая стабильность 5-метилфурфурола по сравнению с 5-(гидроксиметил)фурфуролом (HMF) позволяет интегрировать его в цикл производства биотоплива непосредственно после переработки биомассы без дорогостоящей и трудоемкой стадии очистки фуранового сырья. Уменьшенное содержание кислорода, лучшая стабильность и отличная синтетическая применимость отражают весьма многообещающий потенциал MF как платформы, основанной на биологическом происхождении, для разработки биотоплива. Руководитель работы — академик В.П. Анаников; отв. исп. - к.х.н. К.И. Галкин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского).



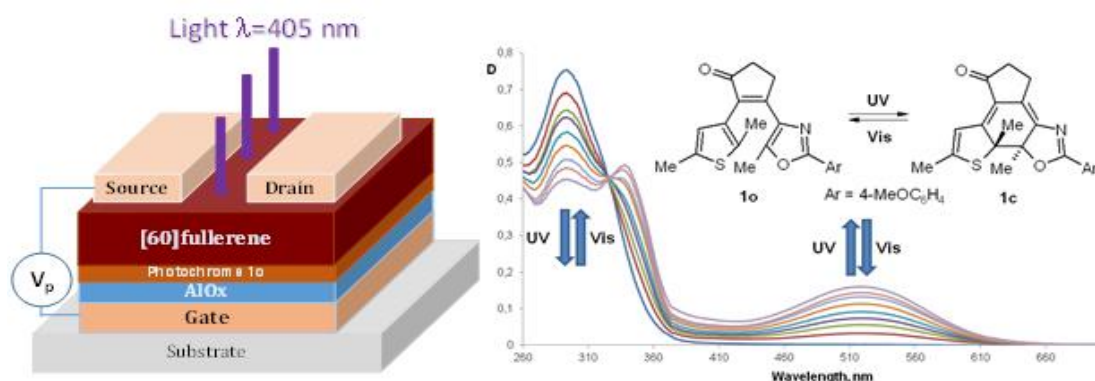
19. Открыт новый класс фунгицидов, активных по отношению к широкому спектру фитопатогенных грибов и не имеющих структурных аналогов среди известных веществ с фунгицидной активностью: 4-нитропиразолин-5-оны. Установлено, что за фунгицидную активность отвечает неароматический нитропиразолоновый гетероцикл. Синтезированные соединения находятся на уровне или превосходят по активности современные коммерческие действующие вещества для защиты растений. Руководитель работы - чл.-корр. РАН А.О. Терентьев; отв. исп. - к.х.н. И.Б.

Крылов, асп. А.С. Будников (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского).



Chem. Eur. J., 25 (2019), 23, 5922-5933

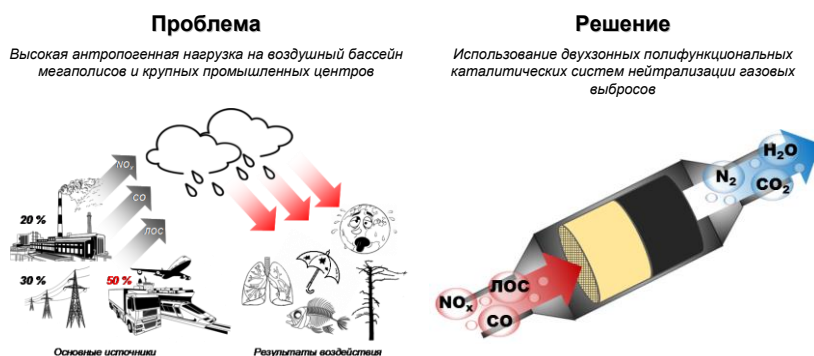
20. Установлена корреляция между строением фотохромных дигетарил-этинов в качестве светочувствительных элементов фотоперключаемых органических полевых транзисторов и параметрами приборов, что обеспечивает возможность рационального проектирования перспективных устройств оптической памяти с высокими эксплуатационными свойствами — превосходными электрическими характеристиками и высокой цикличностью записи-чтения-стирания. Работы опубликована в топовом международном журнале и вынесена на обложку журнала. Руководитель работы – профессор М.М. Краюшкин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского) совместно с ИПХФ РАН.



J. Mater. Chem. C, 7 (2019) 6889-6894.

21. С использованием методов рационального дизайна (принципов микро- и макроструктурирования) разработаны экологически безопасные, не содержащие благородных металлов мультizonные каталитические системы, позволяющие одновременно удалять NO_x, CO, летучие органические соединения и сажу в широком интервале температур. Благодаря высокой эффективности, низкой себестоимости и компактным размерам эти системы могут быть использованы для комплексной очистки выхлопных газов автотранспорта и отходящих газов промышленных предприятий. Руководитель работы - профессор А.Ю. Стахеев (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского).

Полифункциональные двухзонные катализаторы для комплексной очистки выхлопных газов автотранспорта и отходящих газов промышленных предприятий



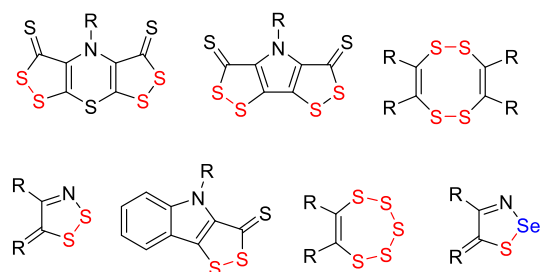
Преимущества:

- + Высокая активность в широком интервале температур 150–500°C;
- + Одновременное удаление NO_x, CO, ЛОС;
- + Не содержит благородных металлов;
- + Не содержит токсичных компонентов;
- + Компактный

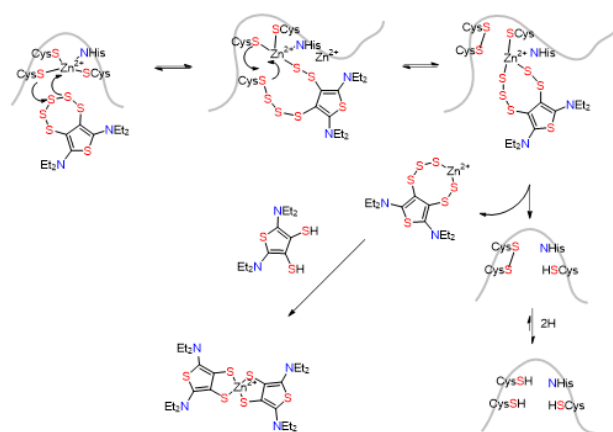
Top. Catal.
62 (2019)
86-92; 192–197

22. Установлено, что синтезированные в ИОХ РАН полисерасодержащие гетероциклы обладают общим механизмом действия и высокой селективностью против вируса иммунодефицита кошек, который является ближайшим аналогом вируса иммунодефицита человека. Механизм (см. иллюстрацию ниже) заключается в том, что эти гетероциклы, обладающие высокореакционной связью сера-сера, раскрываются в организме с образованием дитиолов, которые взаимодействуя с атомом цинка вируса иммунодефицита как бы «вынимают» его из молекулы вируса в виде белково-цинк-тиольных комплексов и тем самым дезактивируют его. В ходе

работы среди исследованных соединений были найдены препараты, которые наряду с высокой наномолярной антивирусной активностью обладают низкой токсичностью к обычным клеткам и высоким значением терапевтического индекса. Руководитель работы - профессор О.А. Ракитин; отв. исп. - д.х.н. Л.С. Константинова (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского); совместно с Университетским Колледжем Лондона (Великобритания), Южно-Уральским Государственным Университетом (Челябинск), Университетами г. Цюриха (Швейцария), г. Куопио (Финляндия), Северная Каролина (США) и г. Саусхэмптона (Великобритания).

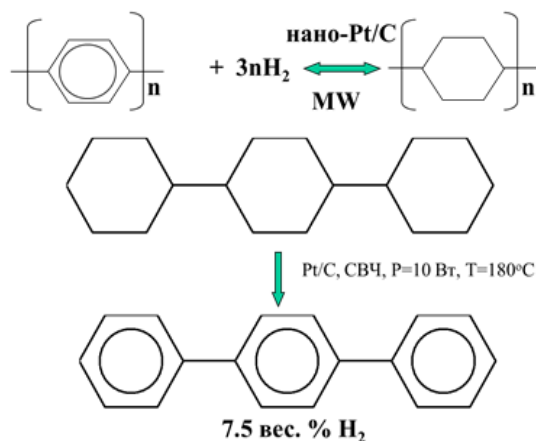


ChemMedChem 14 (2019) 454-461
Bioorg. Med. Chem. Lett. 29 (2019)
 1765-1768



23. Разработаны принципиально новые системы для хранения водорода, основанные на обратимых каталитических реакциях гидрирования-дегидрирования ароматических, гетероциклических и ацетиленовых субстратов и значительно превосходящие по емкости по водороду (7,5% H₂) системы на основе углеродных нанотрубок или интерметаллидов (3- вес. %). Новые системы недороги, долговечны, могут быть повторно использованы по крайней мере до 1000 раз без потери емкости. Эти материалы значительно более эффективны и существенно дешевле, чем лучшие из разработанных ныне систем на основе интерметаллидов и углеродных нанотрубок. Они не требуют применения криогенных условий в эксплуатации, их рабочий диапазон составляет 20-350 °С. Время, требуемое для зарядки устройств на основе новых материалов, невелико — около 15 мин. Рабочие давления также приемлемы для широкого использования, в том числе на транспорте и

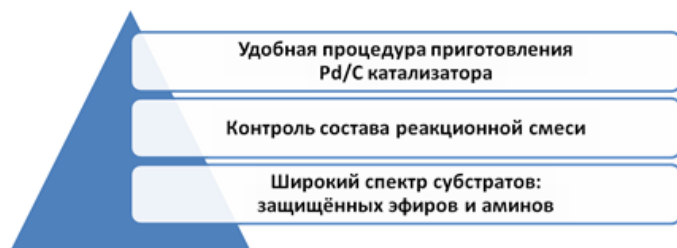
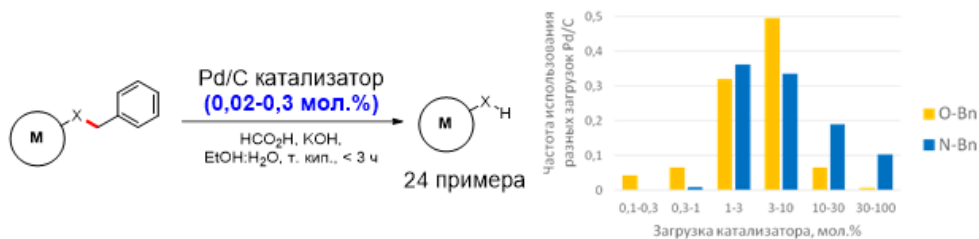
в бытовых устройствах и составляют 1-30 атм. В настоящее время создана демонстрационная установка и ведутся работы по проектированию портативного компактного и облегченного (до 2-3 кг) устройства. Руководитель работы — профессор Л.М. Кустов и д.х.н. В.И. Богдан; отв. исп. - к.ф.-м.н. А.Н. Каленчук, к.х.н. А.Л. Тарасов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского).



- Емкость по H_2 превосходит емкость интерметаллидов и углеродных нанотрубок и достигает 7,3 вес. %
- Система безопасна и может быть использована на автотранспорте, а также для транспортировки водорода в виде жидкого гидрированного субстрата.

Mend. Comm.,
29 (2019), 25-28;
ЖФХ, 93 (2019)
529-535.

24. Разработана высокоэффективная каталитическая система для осуществления промышленно важной реакции гидродебензилирования. Расщепление О-бензильной и N-бензильной защитных групп проведено с использованием необычно низкой загрузки палладия (0,02-0,3 мол.%; TON до 5000) за относительно короткое время реакции. Разработанный подход был использован для различных субстратов, включая фармацевтически важные

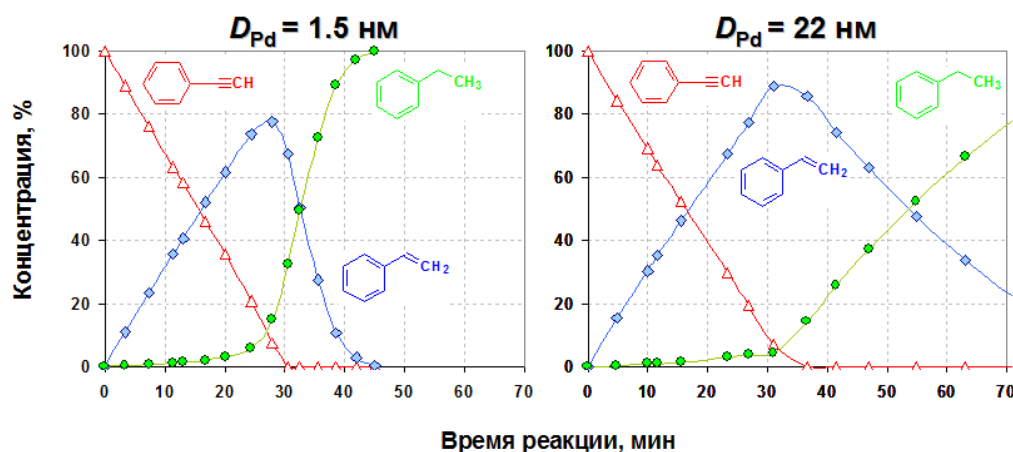


Adv. Synth. Cat. 361 (2019)
4781-4789

предшественники, и была успешно продемонстрирована реакция снятия защиты в граммовом масштабе. Полученные результаты существенно превосходят все известные мировые Pd/C каталитические системы данного типа. Руководитель работы - академик В.П. Анаников; отв. исп. - асп. С.А. Якухнов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского).

25. Разработана развернутая кинетическая модель, с высокой степенью точности описывающая взаимосвязь между размером наночастиц Pd нанесенного катализатора Pd/Al₂O₃ и его каталитическими свойствами в реакции жидкофазного гидрирования замещенных алкинов. Высокая предсказательная сила данной модели позволяет управлять реакцией гидрирования на любой стадии при ее протекании как в проточном реакторе, так и в реакторе идеального смешения автоклавного типа. (Работа поддержана грантом РФФИ № 16-13-10530) Руководитель работы - профессор А.Ю. Стахеев; отв. 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 и Åbo Akademi University (Турку, Финляндия).

Pd/Al₂O₃ ($D_{Pd} = 1.5-22$ нм; $P_{H_2}=5$ бар, $T=25^\circ\text{C}$)



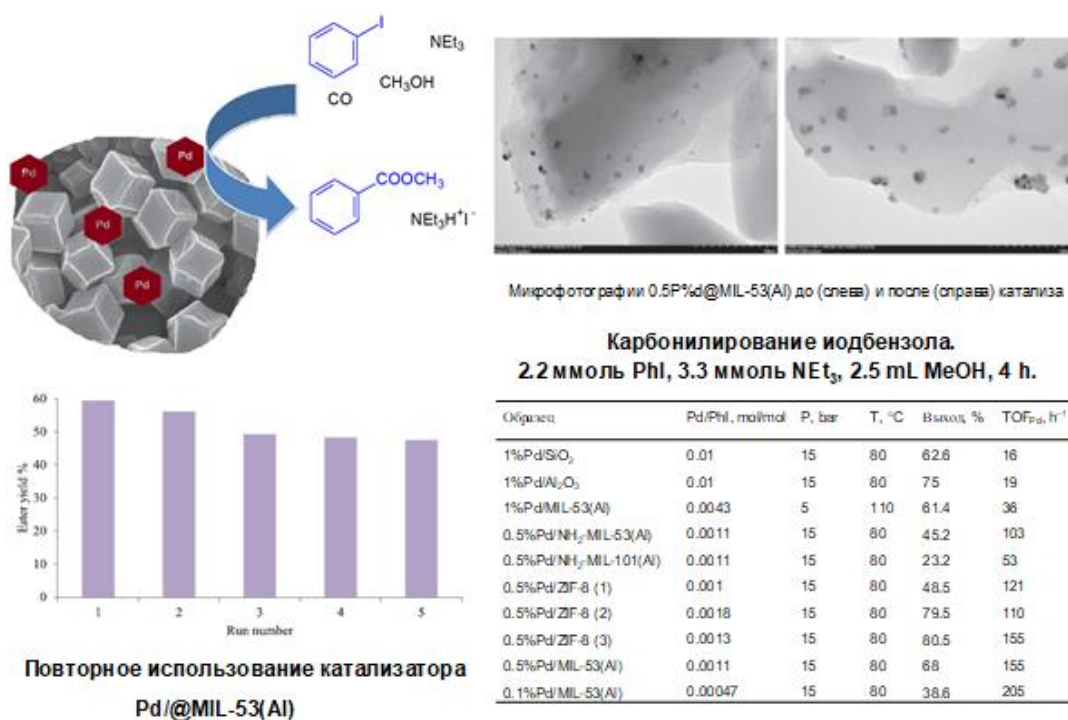
$$r^{(I)} = \frac{(k'_2 e^{-\alpha_2(\chi_B - \chi_A)/d_{cl}} K_1^t e^{-\chi_A/d_{cl}}) N_A}{1 + (K_1 + K_6) e^{-\chi_A/d_{cl}} N_A + (K_3^t e^{-\chi_B/d_{cl}})^{-1} N_B}$$

$$r^{(II)} = \frac{k'_4 e^{-\alpha_4(\chi_C - \chi_B)/d_{cl}} (K_3^t e^{-\chi_B/d_{cl}})^{-1} N_B}{1 + (K_1 + K_6) e^{-\chi_A/d_{cl}} N_A + (K_3^t e^{-\chi_B/d_{cl}})^{-1} N_B}$$

Chem. Eng. J. 358 (2019) 520–530

26. Установлена высокая эффективность наноразмерных металланесенных каталитических систем на основе металлоорганических каркасов

MIL-53(Al) и ZIF-8 в реакции карбонилирования галогенаренов и в синтезе Фишера-Тропша. Использование MOF в качестве носителя позволяет увеличить активность катализаторов и снизить содержание металлов. Показано, что каталитические системы на основе MIL-53(Al), полученного под действием микроволнового облучения, демонстрируют более высокую селективность по целевым высшим углеводородам в синтезе Фишера-Тропша. Руководители работы - профессор Л.М. Кустов, д.х.н. О.Л. Елисеев; отв. исп. - д.х.н. В.В. Веселовский, д.х.н. В.И. Исаева (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с МИСИС, ИК СО РАН, НГТУ, МГУ, ИФХЭ РАН.



Polyhedron, 157 (2019) 389–395; 158 (2019) 55–64

ДЛЯ ЗАМЕТОК