

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ

Отчётные материалы
Научного совета РАН по органической химии
за 2021 год

Москва 2022

<u>Оглавление:</u>	Стр.
1. Положение о Научном совете РАН по органической химии	3
2. Состав Научного совета РАН по органической химии (утверждён Бюро ОХНМ РАН 20.01.2021 г.)	8
3. Научные достижения по тематике Совета	11
- Достижения в области органической химии	11
- Достижения в области химии элементоорганических соединений	44
- Достижения в области химии супрамолекулярных систем	65
- Достижения в области прикладных исследований	85

Контактная информация Совета:

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

Ученый секретарь Научного совета РАН по органической химии

Email: orgchem@ioc.ac.ru

Факс: +7 499 135 8784

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

ПОЛОЖЕНИЕ

о Научном совете РАН по органической химии

1. Научный совет по органической химии РАН (далее – Совет) является научно-консультативным органом РАН, работающим на общественных началах при Отделении химии и наук о материалах РАН (далее – Отделение) и руководствующимся в своей деятельности законами Российской Федерации, Уставом РАН, постановлениями и распоряжениями Президиума и Отделения РАН и настоящим Положением, разработанным на основе Типового Положения о Научном совете РАН.
2. Общее руководство деятельностью Совета осуществляет Бюро Отделения, которое утверждает Положение о Совете, структуру и состав Совета по представлению председателя Совета. Председатель Совета рекомендуется из числа членов РАН Бюро Отделения и утверждается Президиумом РАН не более чем на два пятилетних срока.
3. Структура Совета включает Бюро Совета и три секции: Секцию органической химии, Секцию элементоорганических соединений и Секцию супрамолекулярных систем. Другие Секции Совета, включая региональные, могут быть созданы по мере необходимости с утверждением Бюро Отделения по представлению председателя Совета.
4. Бюро Совета состоит из председателя, заместителей председателя, ученого секретаря и членов Бюро Совета. На время отсутствия председателя Совета его обязанности и полномочия возлагаются на заместителя председателя Совета.
5. Состав Совета формируется из ведущих ученых и специалистов РАН, других академий, имеющих государственный статус, университетов, вузов и отраслевых научно-исследовательских учреждений, представителей научных и научно-технических обществ, министерств и ведомств, а также

ведущих ученых стран СНГ, активно работающих в области органической химии.

6. Обновление состава Совета осуществляется не реже одного раза в пять лет.
7. Для решения кратко- и среднесрочных задач, решением Бюро Совета могут образовываться экспертные группы и комиссии по направлениям работы Совета. Их состав утверждается решением Бюро Совета.
8. Совет может быть расформирован или реорганизован по решению Бюро Отделения.
9. Совет проводит свои сессии по мере необходимости, но не реже одного раза в год. Между сессиями Совета проводятся расширенные заседания Бюро Совета, посвященные актуальным проблемам органической химии.
10. Сессии созываются по решению Бюро Совета или председателя Совета, которые определяют и место проведения сессий Совета, а также заседаний Бюро и расширенного Бюро Совета.
11. Совет правомочен принимать решения по рассматриваемым вопросам, если на заседании присутствует не менее половины его списочного состава. Решения принимаются открытым голосованием за исключением вопросов, связанных с рейтинговыми и профессиональными оценками деятельности организаций науки, ученых и специалистов, участвующих в развитии направления, подведением итогов научных конкурсов. Решение Совета считается принятым, если за него проголосовало более половины членов Совета, участвующих в заседании. Совет может простым большинством голосов принимать решение о проведении тайного голосования по любому вопросу, входящему в компетенцию Совета. Решения Совета носят рекомендательный характер и оформляются в виде постановлений и протоколов. Рекомендации и предложения Совета могут также реализовываться в форме постановлений Бюро Отделения или Президиума РАН.

12. Организационно-техническое обеспечение деятельности Совета и предоставление ему необходимого служебного помещения возлагается на Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН). На основании постановления Бюро Отделения Совету выделяется штатная единица учёного секретаря, финансируемая за счёт средств Отделения. На основании постановления Бюро Отделения или Президиума РАН Совету могут быть выделены необходимые средства для обеспечения его деятельности (сессии, пленарные заседания, конференции и семинары, в том числе с участием зарубежных учёных, издание информационных бюллетеней, участие в выставках и т.д.).

13. Совет выполняет следующие основные функции:

- Проводит анализ состояния и тенденций развития отечественной и мировой науки в области органической химии; по результатам анализа готовит рекомендации для Отделения или Президиума РАН, а также для заинтересованных органов государственной власти.
- Разрабатывает задачи и прогнозы основных направлений фундаментальных исследований в области органической химии; составляет координационные планы и научные программы; осуществляет координацию работ по этим направлениям, выполняемым в государственных научных организациях; рассматривает по поручению Бюро Отделения и Президиума РАН состояние материального обеспечения исследований и готовит рекомендации по этим вопросам.
- Подготавливает предложения по формированию новых академических и федеральных целевых программ научных исследований, включению новых проектов в существующие программы.
- Подготавливает предложения и рекомендации по использованию результатов научных исследований в различных областях государственной и хозяйственной деятельности.

- Вносит рекомендации по наиболее рациональному использованию финансовых и материальных средств, выделяемых для работ по проблемам, относящихся к областям компетенции Совета, а также по эффективному использованию имеющегося уникального экспериментального оборудования и приборов.
- Подготавливает предложения о необходимости создания и закупки уникального экспериментального оборудования и приборов, а также созданию соответствующих центров коллективного пользования указанного оборудования и приборов.
- Принимает участие в подготовке предложений по экспертизе проектов и аттестации научных организаций по запросу Бюро Отделения, Президиума РАН, Минобрнауки РФ, Минпромторговли РФ и других заинтересованных министерств и ведомств.
- Выдвигает работы на соискание Государственных премий РФ, премий Правительства РФ, золотых медалей и премий РАН.
- Участвует в организации и проведении национальных и международных научных конгрессов, семинаров, школ, а также в подготовке и публикации их материалов.
- Способствует подготовке и изданию современных учебников и учебных пособий по органической химии для средних школ и вузов; активно участвует в совершенствовании послевузовского образования (аспирантура, докторантура, переподготовка и повышение квалификации кадров).
- Способствует изданию научной литературы, улучшению информационного обеспечения по органической химии.
- Содействует расширению международного сотрудничества по направлению, пропаганде результатов исследований российских ученых, изучению наследия выдающихся ученых России и популяризации научных достижений.

- Рекомендует кандидатов для направления в научные командировки за границу с целью изучения состояния науки и техники в области органической химии; рассматривает отчеты о командировках, осуществляемых по рекомендации Совета; участвует в разработке планов международных научных связей.
- Вносит предложения в Бюро Отделения и Президиум РАН по кандидатурам главных редакторов журналов.
- Формирует рекомендации об организации диссертационных советов и созданию новых специальностей ВАК по профилю Совета.
- Готовит предложения по поддержке научных школ и молодых талантливых ученых.

14. Для выполнения своих основных функций Совет имеет право:

- Знакомиться с состоянием исследований в научных учреждениях, министерствах и ведомствах, участвующих в разработке проблем, относящихся к областям компетенции Совета.
- Вносить рекомендации по корректировке приоритетных направлений тематических планов учреждений РАН, выполняющих исследования в областях, относящихся к областям компетенции Совета.
- Осуществлять необходимые контакты с неакадемическими научными учреждениями с целью координации научных исследований в наиболее актуальных областях органической химии.

15. Совет представляет Бюро Отделения и Президиуму РАН ежегодный отчет о своей деятельности, а также краткий отчет о наиболее важных достижениях российских ученых в области органической химии.

16. Совет имеет свой фирменный бланк и печать.

17. Совет имеет свою интернетную страницу на портале ИОХ РАН для информирования научной общественности о своей деятельности.

Утверждено на заседании
Бюро ОХНМ РАН 20.01.2021,
протокол №5

Состав
Научного совета РАН по органической химии

Бюро Совета

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

Секция органической химии

1. Академик РАН Егоров М.П. – руководитель Секции
2. Академик РАН Анаников В.П.
3. Профессор Багрянская Е.Г.

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

Секция химии элементоорганических соединений

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

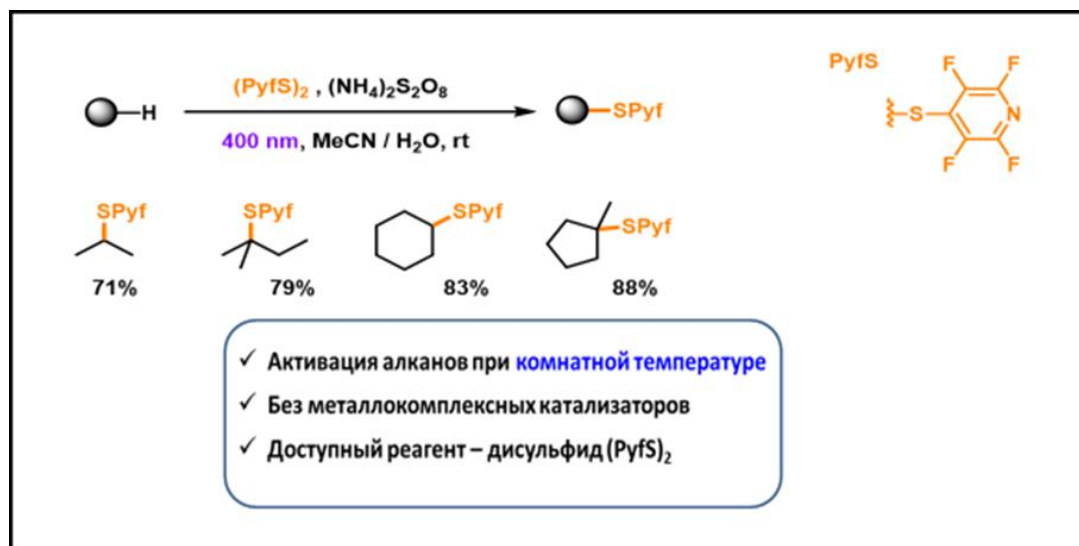
10. Чл.-корр. РАН Салоутин В.А.
11. Академик РАН Стороженко П.А.
12. Чл.-корр. РАН Трифонов А.А.
13. Академик РАН Трофимов Б.А.
14. Чл.-корр. РАН Федюшкин И.Л.
15. Чл.-корр. РАН Черкасов В.К.

Секция химии супрамолекулярных систем

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

Достижения в области органической химии

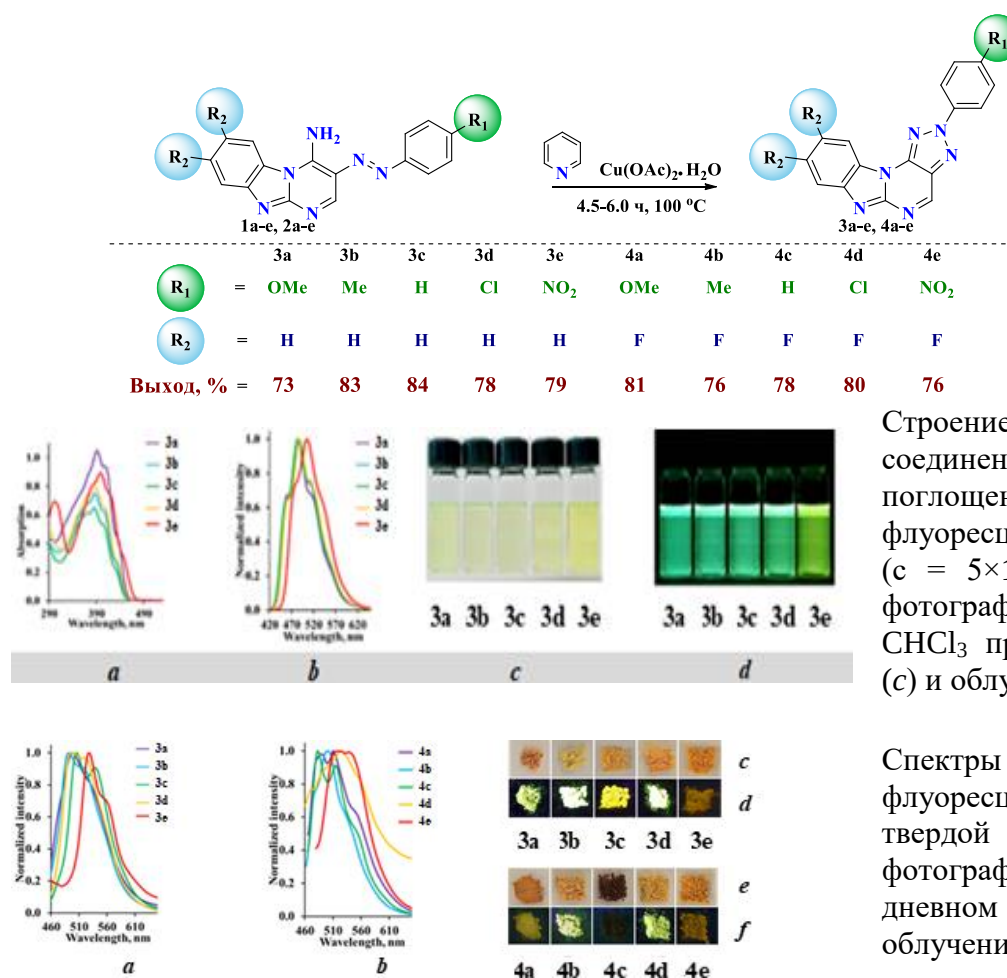
1. Предложен оригинальный метод активации насыщенных углеводородов при комнатной температуре. Реакция проводится при воздействии видимого света без использования комплексов металлов. Особенностью обнаруженного процесса является повышенная реакционная способность свободнорадикальных частиц-активаторов за счет влияния атомов фтора. Уникальный характер процесса основывается на способности гетероатомных систем с открытой валентной оболочкой разрывать прочные химические связи. Обнаруженная реакция создает новые возможности по использованию углеводородного сырья. В предлагаемой системе реализуется эффективный метод конверсии доступных линейных и разветвленных углеводородов в сложные органические молекулы. Первичные продукты, возникающие в результате активации алканов, были использованы в фотокаталитических трансформациях, сопровождающихся образованием новых углерод-углеродных связей. Руководитель работы – профессор РАН А.Д. Дильман, отв. исп. – к.х.н. Л.И. Панферова, аспирант М.О. Зубков (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Angew. Chem. Int. Ed., 60 (2021) 2849

2. Предложена схема получения полициклических производных азапуринов (бенз[4,5]имидазо[1,2-*a*][1,2,3]триазоло[4,5-*e*]пиримидинов) **3a-e**, **4a-e** по реакции внутримолекулярной окислительной циклизации азоаминов

1a-e, 2a-e. Объединение в одной молекуле бензимидазольного и азапуринового частей приводит к новым молекулам с ценными фотофизическими и биологическими свойствами, включая флуоресценцию в растворах и в твердом состоянии с хорошими (до 60 %) квантовыми выходами. Заместители в гетероциклическом ядре бензимидазоазапуринов не оказывают существенного влияния на фотофизические свойства. Эта особенность дает широкие возможности для функционализации целевых структур без потери фотофизических и биологических свойств. Руководитель работы – член-корр. РАН В.Л. Русинов, исполнители – д.х.н. Е.Н. Уломский, д.х.н. Н.П. Бельская, В.В. Федотов Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина).



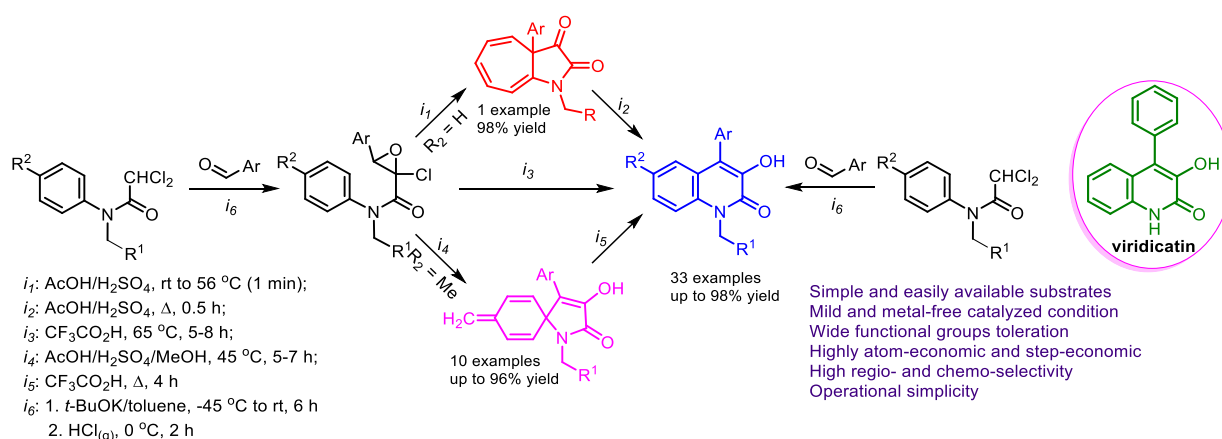
Строение синтезированных соединений, их спектры поглощения (a) и флуоресценции (b) в CHCl₃ (с = 5×10⁻⁵ М), а также фотографии растворов в CHCl₃ при дневном свете (c) и облучении (d) 365 нм.

Спектры поглощения (a) и флуоресценции (b) в твердой фазе, а также фотографии порошков при дневном свете (c,e) и при облучении (d,f) 365 нм.

J. Org. Chem. 86 (2021) 8319-8332

3. Разработан принципиально новый эффективный метод синтеза биологически важного класса соединений, а именно 3-гидрокси-4-арилхинолин-2-онов, из дихлорацетанилидов и ароматических альдегидов

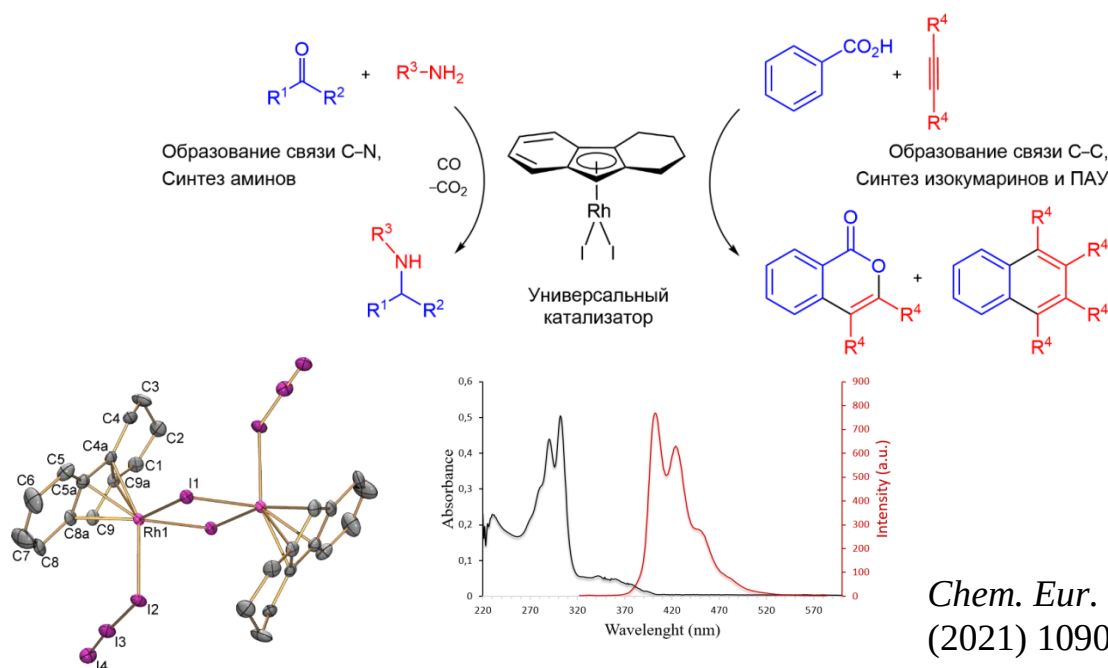
через конденсацию Дарзана, ведущую к образованию соответствующих хлороксиран-2-карбоксамидов, и внутримолекулярное алкилирование по Фриделю-Крафтсу с выделением необычных промежуточных соединений – циклогепто[b]пиррол-2,3-дионов или 1-азаспиро[4,5]декатриенонов – или без выделения в одну стадию. Этот метод лёг в основу синтеза природного алкалоида виридикатина, полученного в граммовых количествах с выходом 86%, что является лучшим результатом на сегодняшний день. Руководитель работы – академик РАН О.Г. Синяшин, отв. исп. – д.х.н., профессор В.А. Мамедов, к.х.н. В.А. Мамедова, В.Р. Галимуллина, к.х.н. Д.Э. Коршин, Г.З. Хикматова, д.х.н., профессор И.А. Литвинов, д.х.н. Ш.К. Латыпов. (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



J. Org. Chem., 86 (2021) 13514–13534; 83 (2018) 13132-13145

4. Разработан универсальный родиевый катализатор для построения связей C–N и C–C в синтезе аминов и полиароматических углеводородов (ПАУ) на основе 1,2,3,4-тетрагидрофлуорена. Последний может быть легко синтезирован в одну стадию из коммерчески доступного флуорена. Впервые была установлена способность тетрагидрофлуорена подстраиваться под требования каталитического процесса. В частности, было установлено, что в случае реакции восстановительного аминирования альдегидов и кетонов в присутствии монооксида углерода, этот лиганд отщепляется, обеспечивая свободные координационные места у атома металла. Данная реакция позволяет синтезировать большой набор разнообразных аминов с широким спектром биологической активности. Напротив, реакции аннелирования

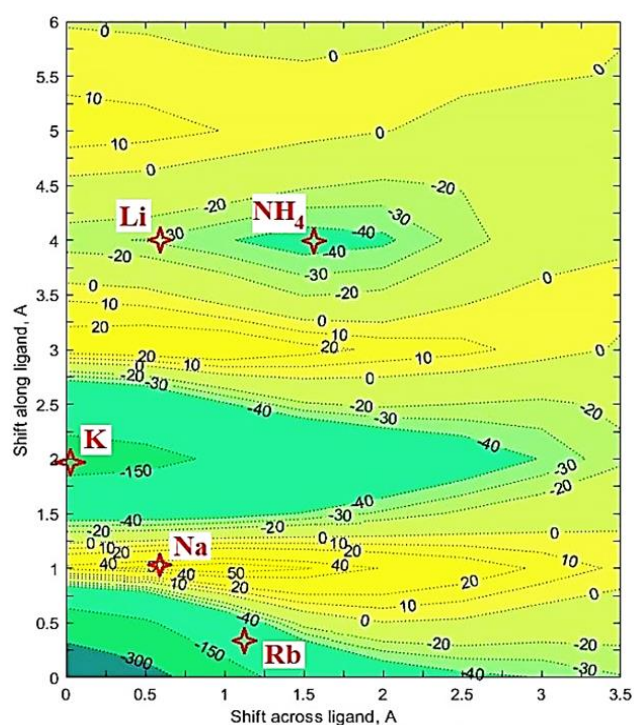
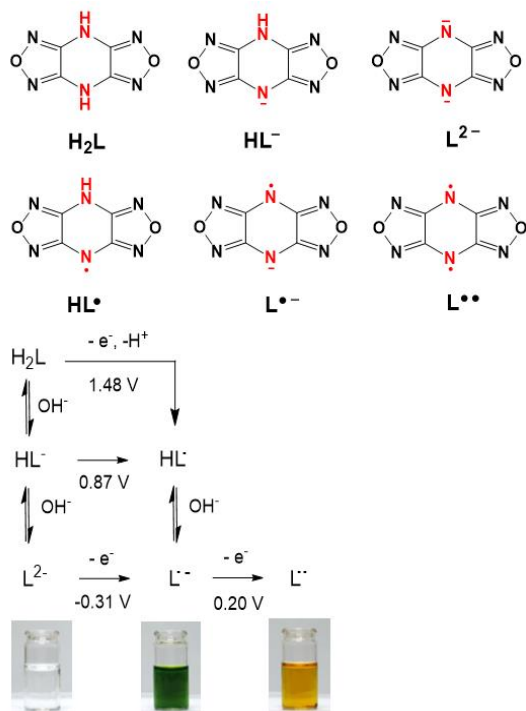
бензойных кислот с алкинами протекают с сохранением тетрагидрофлуорена и позволяют синтезировать изокумарины и ПАУ с высокой степенью атом-экономичности. Последние представляют значительный интерес для последующего применения в фотоэлектронике, например, для создания OLED-устройств. Руководители работы – Д.А. Логинов, Д.А. Чусов, исполнители – В.Б. Харитонов, С.А. Рунихина, Д.В. Муратов, Ю.В. Нелюбина (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



Chem. Eur. J. 27
(2021) 10903–10912.

5. Открыт новый тип органического магнита, представляющего собой натриевую соль анион-радикала дифуразанопиразина $Na(L^{\bullet})(H_2O)_3$. Это первый кинетически устойчивый органический радикал, созданный на базе соединения, принадлежащего классу энергоемких веществ. Установлено, что в ряду сходных по строению твердых фаз $M(L^{\bullet})(H_2O)_n$, где $M = Li, Na, K, Rb, NH_4$, образованных колонками плоских анион-радикалов $L^{\bullet}$, которые разделяют катионы щелочных металлов и молекулы воды, ферромагнитный обмен и объёмное магнитное упорядочение присущи только натриевой соли. Теоретический анализ экспериментальных данных позволил создать специальную ориентационно-энергетическую карту обменных взаимодействий для обсуждаемых солей и объяснить принципиальное

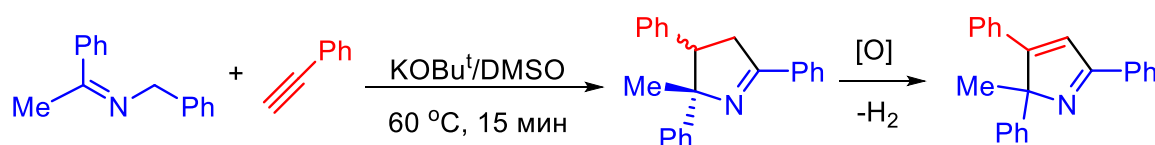
отличие магнитных свойств $\text{Na}(\text{L}^{\bullet-})(\text{H}_2\text{O})_3$ от таковых для других $\text{M}(\text{L}^{\bullet-})(\text{H}_2\text{O})_n$. Руководители работы – академики РАН В.И. Овчаренко и М.П. Егоров; отв. исп. – д.х.н. А.Б. Шереметьев, д.х.н. Г.В. Романенко; д.ф.-м.н. В.А. Морозов, к.х.н. М.А. Сыроешкин, к.х.н. А.Я. Козменкова, к.х.н. С.В. Фокин, к.х.н. А.С. Богомяков, А.В. Лалов, К.В. Стриженко (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН в содружестве с Международным томографическим центром СО РАН).



Mendeleev Commun., 2021, 31, 784–788.

6. Разработана одnoreакторная, атом-экономная, энергосберегающая и экологически безопасная методология получения 2*H*-пирролов – труднодоступных несопряженных изомеров пиррола, который является одним из фундаментальных жизненно важных гетероциклов. В основу методологии положена новая реакция [3+2]-циклоприсоединения ацетиленов к широкодоступным имидам, приводящая к промежуточным пирролинам, которые далее мягко окисляются (в том числе, кислородом воздуха) в целевые продукты. Процесс катализируется простым комплексным супероснованием $\text{KOBu}^t/\text{ДМСО}$ и не требует использования катализаторов на основе переходных металлов, протекает при температуре 60 °С за короткое

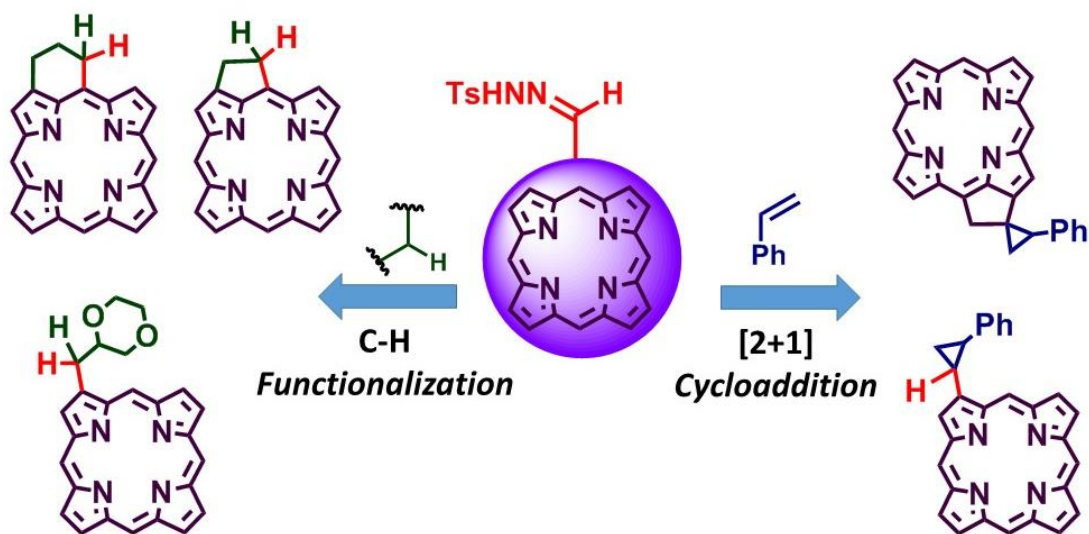
время (15 мин). Выход 2*H*-пирролов близок к количественному (Схема, приводится типичный пример). Синтезируемые 2*H*-пирролы – высоко реакционноспособные соединения с большим и разнообразным синтетическим потенциалом, перспективные молекулярные заготовки (строительные блоки) для гетероциклического синтеза, фармацевтики и современного материаловедения. Руководитель работы – академик РАН Б.А. Трофимов, отв. исп.: д.х.н. Е.Ю. Шмидт, исп.: И.А. Бидусенко (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН).



Org. Lett. 23 (2021) 4121-4126.

7. Разработана новая методология функционализации порфиринов посредством термического разложения их тозилгидразонов, ключевым процессом которой является образование тетрапирролилзамещенных карбенов. Карбены такого типа были получены нами впервые. Последующие реакции карбенов зависят от местоположения карбенового атома: β -пирролилкарбены реагируют межмолекулярно, а *мезо*-карбены – внутримолекулярно. В реакциях β -карбенов с алкенами получены порфириновые циклопропаны. Внедрение β -карбенов по активированной C–H связи других молекул приводит к образованию конъюгатов порфиринов с соответствующими фрагментами. *Мезо*-карбены внутримолекулярно внедряются по C–H связям соседних заместителей, что приводит к образованию аннелированных циклов. Тем самым открыт простой и эффективный способ получения соединений с углеродным скелетом фитопорфирина, которые обычно выделяют из природных порфиринов вследствие трудоемкости их синтеза. Разработанная методология карбеновой функционализации позволяет получать периферийно модифицированные порфирины с контролируемыми электронно-оптическими свойствами, являющиеся перспективными фотосенсибилизаторами и сенсорными

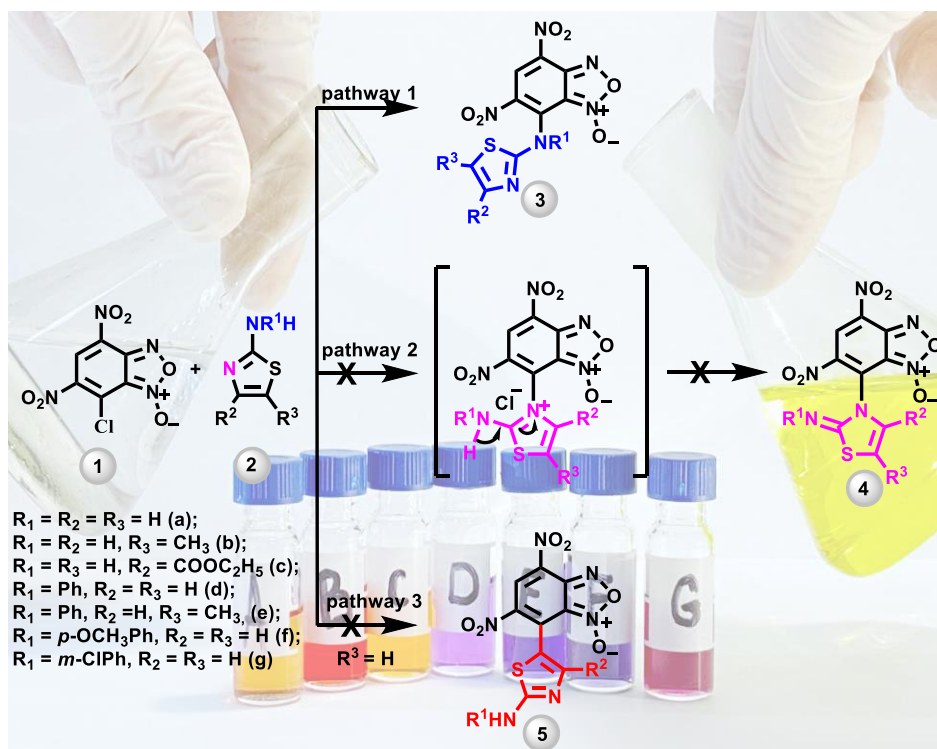
красителями. Руководитель работы – к.х.н. И.А. Замилацков; отв. исп. – к.х.н. В.С. Тюрин; исп. – Г.Л. Кожемякин, А.О. Шкирдова, к.х.н. Е.С. Беляев (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН) в сотрудничестве с НИИ биомедицинской химии имени В.Н. Ореховича (д.х.н. Г.В. Пономарев), Институтом биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова (А.В. Аралов, А.А. Чистов), МГУ им. М.В. Ломоносова (В.А. Тафеенко).



Org. Biomol. Chem., 19 (2021) 9199-9210.

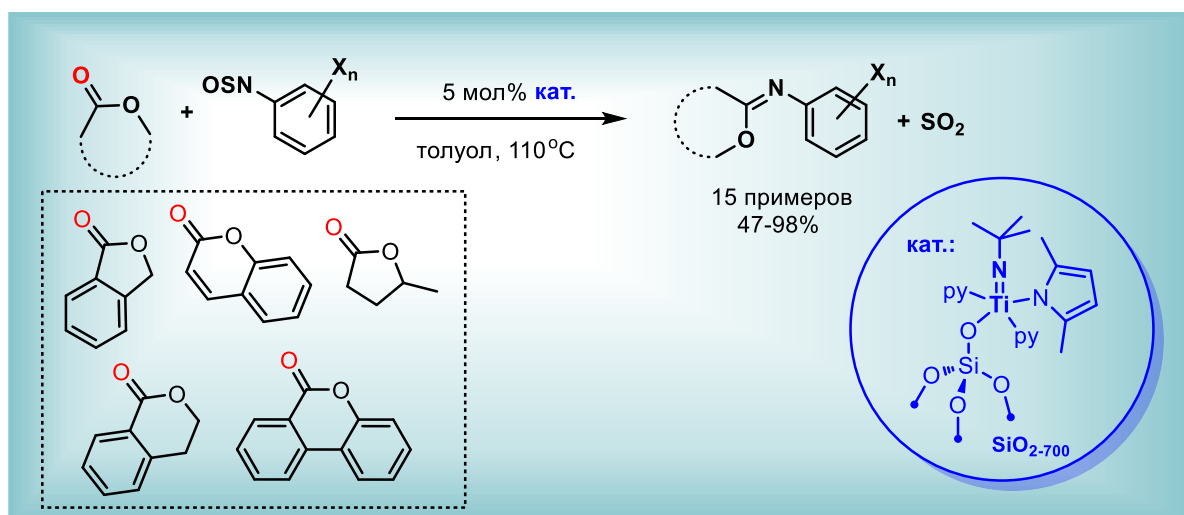
8. Впервые осуществлен синтез новых «гибридных» соединений, содержащих две фармакофорные (фуроксановую и 2-аминотиазольную) группы, в результате реакции 7-хлор-4,6-динитробензофуроксана с производными 2-аминотиазола, протекающей по экзоциклическому атому азота. Это направление реакции, реализуемое из трех возможных, было предсказано с помощью квантово-химических расчетов. Полученные «гибридные» соединения показали селективность по отношению к линиям опухолевых клеток М-HeLa и оказались более активными, чем исходные бензофуроксан и аминотиазолы, и менее токсичны для нормальных клеток печени по сравнению с Тамоксифеном. Руководитель работы – профессор А.Р. Бурилов, отв. исп. – д.х.н. Е.А. Чугунова, к.х.н. Д.Р. Исламов, к.б.н. А.Д. Волошина, А.П. Любина, С.К. Амерханова, Т.П. Герасимова, А.Р.

Гильфанова, В.В. Сякаев (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



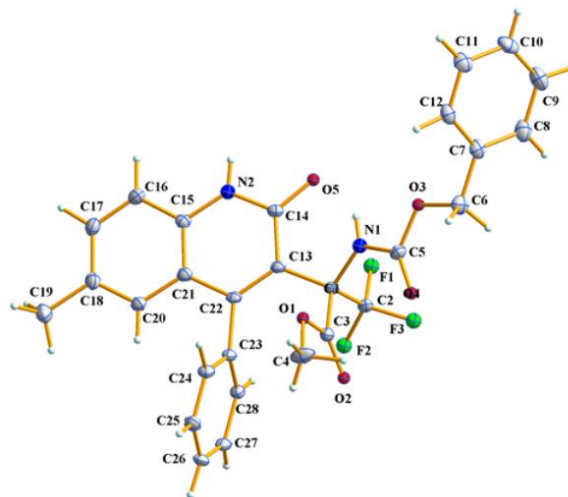
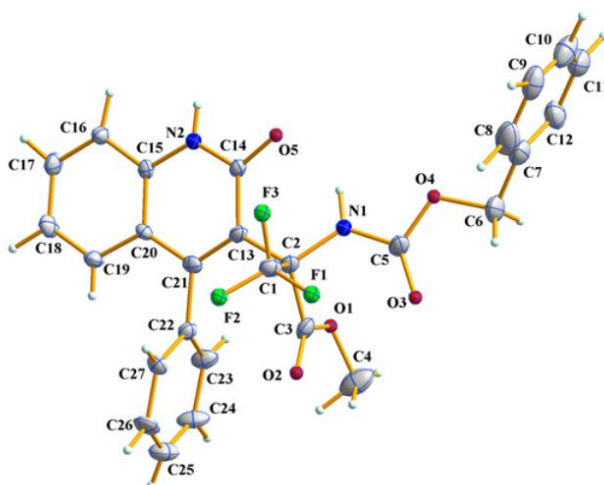
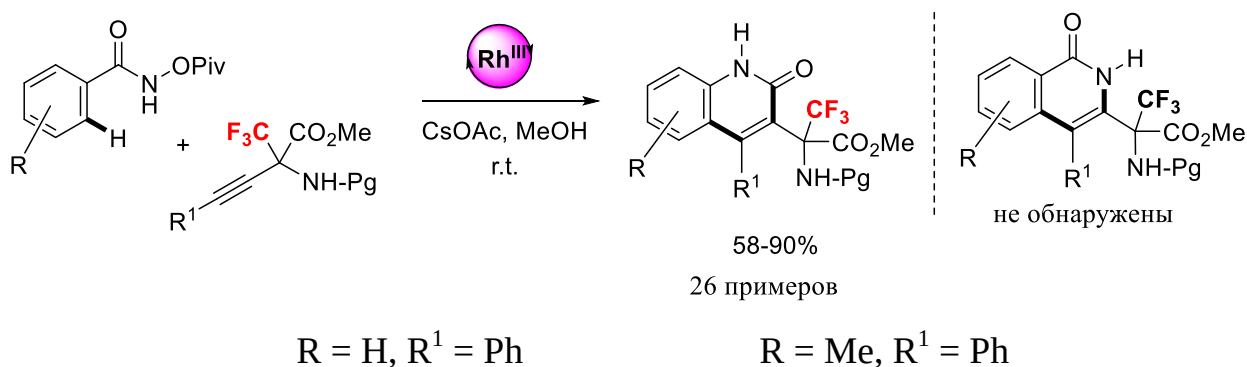
Int. J. Mol. Sci.,
22 (2021) 7497

9. Впервые показана возможность прямого имидо-дезоксигенирования лактонов под действием *N*-сульфиниланилинов с селективным замещением экзоциклического атома кислорода в исходных субстратах. Реакция осуществлена методом оксо-имидного гетерометатезиса в условиях гетерогенного металлокомплексного катализа. В ряду катализаторов наибольшую эффективность показал *трет*-бутилимидопирролидный комплекс титана ($(\equiv SiO)Ti(=NBu^t)X(py)_2$ ($X = 2,5-Me_2Pyr$), иммобилизованный на аэросиле, предварительно дегидроксилированном при 700 °С. Разработанный метод может быть использован для синтеза широкого круга 5- и 6-членных циклических имидатов и особенно полезен для получения труднодоступных другими методами соединений, содержащих *N*-арильные фрагменты с электроноакцепторными заместителями. Руководители работы – Д.Н. Зарубин и П.А. Жижко; исполнители – А.В. Пичугов, Н.С. Бушков, А.В. Румянцев (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



Chem. Commun. **2021**, 57, 2625-2628.

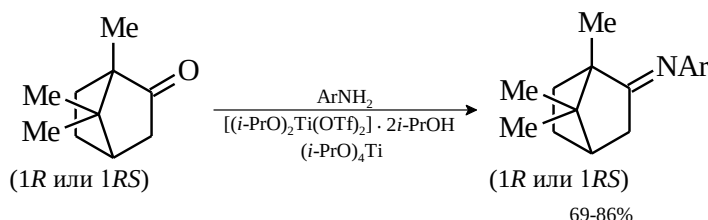
10. Разработан новый эффективный метод синтеза недоступных ранее CF_3 -содержащих 2-хинолонов с помощью Rh(III)-катализируемой каскадной реакции C-H активации/перегруппировки Лоссена/[4+2]-аннелирования *N*-пивалоилоксиариламидов с интернальными ацетиленами, содержащими α - CF_3 - α -аминокислотный фрагмент у тройной связи. Обнаружено, что в реакции образуются не ожидаемые изохинолоны, а 2-хинолоны, как результат необычной перегруппировки Лоссена, которая реализуется в ходе каталитической трансформации. Исследована кинетика процесса и предложен механизм реакции. Полученные в работе результаты существенно расширяют круг ценных продуктов, которые могут быть получены из легко доступных ариламидов с помощью металлокатализируемой C-H активации. Разработанная стратегия представляет собой новый синтетический подход к ценным функционально замещенным CF_3 -содержащим производным α -аминокислот, обладающим большим потенциалом использования в биоорганической и медицинской химии. Руководитель работы – С.Н. Осипов; исп.: Д.А. Петропавловских, Д.В. Воробьева, И.А. Годовиков, О.А. Филиппов (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН), в сотрудничестве с Институтом общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (д.х.н. С.Е. Нефедов).



Org. Biomol. Chem., 19 (2021) 9421-9426.

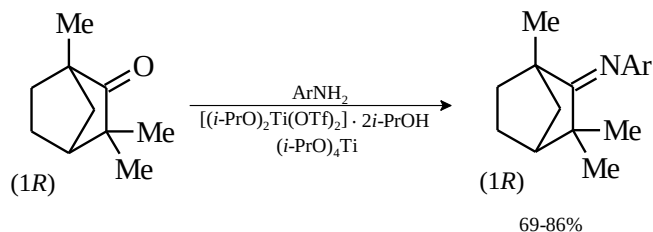
11. С использованием каталитической системы на основе полученного *in situ* комплекса изопропоксида и трифлата титана были получены с хорошим выходом анилы терпеноидных кетонов – камфоры и фенхона, в том числе – не описанные ранее в литературе и недоступные с использованием других известных методов. Восстановление соединений этого ряда полученным *in situ* ВН₃ протекает с образованием стабильных продуктов гидроборирования, содержащих заместитель как в *экзо*-, так и в *эндо*-положениях каркасного фрагмента. Полученные вещества лишь с небольшим выходом подвергались кислотному гидролизу до соответствующих аминов. Аналогичная реакция с использованием NaBH₄ и NiCl₂·6H₂O в растворителях спиртовой природы приводит к преимущественному образованию продуктов с *экзо*-конфигурацией. При этом, наблюдается полный гидролиз связи C-NaI в ароматическом ядре, в то время как в случае *син*- и *анти*-форм пространственно затрудненных анилов восстановлению подвергаются лишь те, где связь C=N менее экранирована. Полученные анилы и продукты их

восстановления представляют интерес, как противостарители для резин, а также – активные начала для фармацевтических препаратов. Руководитель работы – академик РАН И.А. Новаков; отв. исп. – д.х.н. Навроцкий М.Б., асп. Вернигора А.А., Давиденко А.В., к.х.н. Брунилин Р.В. (ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»).



Патент РФ № 2750161,
опубл. 22.06.2021.

где: Ar = Ph; 2-MeC₆H₄; 2-EtC₆H₄; 3-MeOC₆H₄; 4-BrC₆H₄

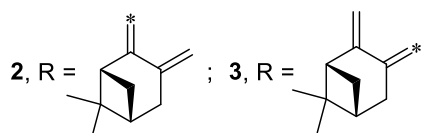
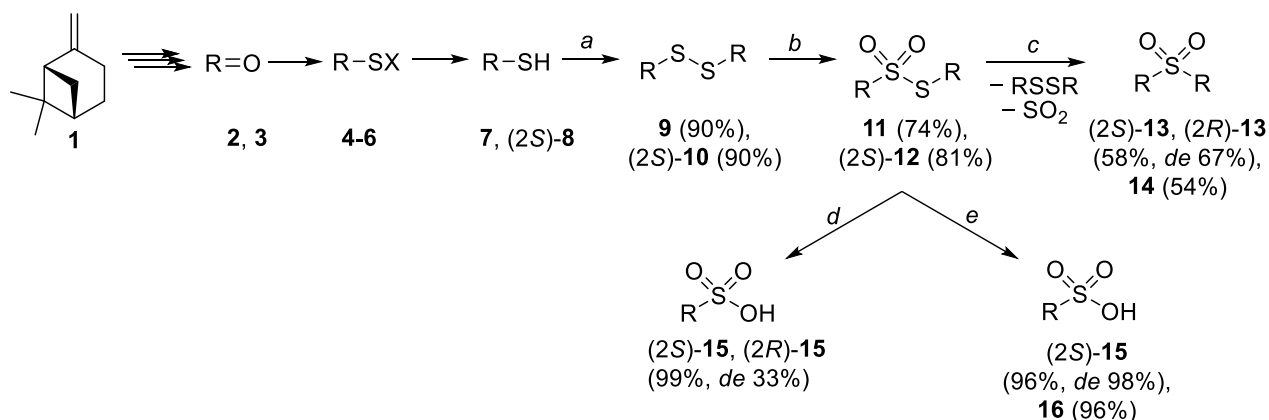


Патент РФ № 2751773,
опубл. 16.07.2021.

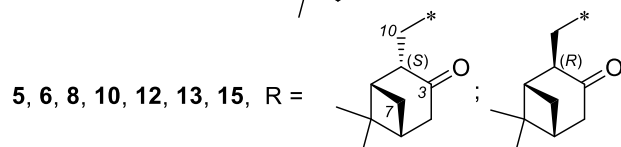
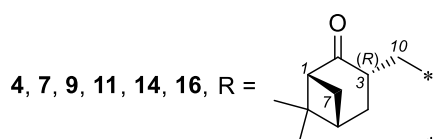
где: Ar = Ph; 3-MeOC₆H₄; 4-MeOC₆H₄; 4-EtOC₆H₄; 3,5-MeC₆H₃

12. Синтезированы новые пинановые γ -кетотиолы из α,β -ненасыщенных кетонов на основе β -пинена. Изучены их реакционная способность и стереохимические особенности превращений в реакциях окисления. Выявлено новое направление трансформации тиолсульфонатов с образованием сульфонов. Показано, что синтезы 10-сульфанил- и 10-сульфонилпроизводных продуктов отличаются высокой стереоселективностью (de 98%) в отношении (R)-производных по атому C3 по сравнению с реакциями пинокарвона (3). Это связано, вероятно, с влиянием стерических факторов, обуславливающих координацию реагентов преимущественно с одной стороны молекулы. Подобраны условия для получения диастереомерно обогащенных тиацетил- (5) и тиобензоилпроизводных (6) (de 93%) на основе пинокарвона (3) с выходами до 84%. Исследованы хемо- и стереоселективность реакций терпеновых кетотиолов (7, 8) с диоксидом хлора в зависимости от условий реакции и структуры субстрата. Установлено, что каталитическое окисление

дисульфидов (**9**, **10**) в присутствии $\text{VO}(\text{acac})_2$ повышает выходы тиолсульфонатов (**11**, **12**) с 20 до 74–81%. Показано влияние пиридина на стереоселективность в отношении (2*S*)-3-кетосульфоновой кислоты (**15**), а также на хемоселективность образования 2- и 3-кетосульфокислот (**15**, **16**). Выявлено новое направление трансформации тиолсульфонатов (**11**, **12**) с образованием сульфонов (**13**, **14**), при этом для 3-кетосульфона (**13**) – с обращением конфигурации по атому C2. Руководители работы – член-корр. РАН А.В. Кучин и д.х.н. С.А. Рубцова, исп. - к.х.н. О.М. Лезина, С.Н. Субботина, к.х.н. Д.В. Судариков, к.х.н. Л.Л. Фролова (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).



X = Ac (**4,5**, 84%); Bz (**6**, 68%)

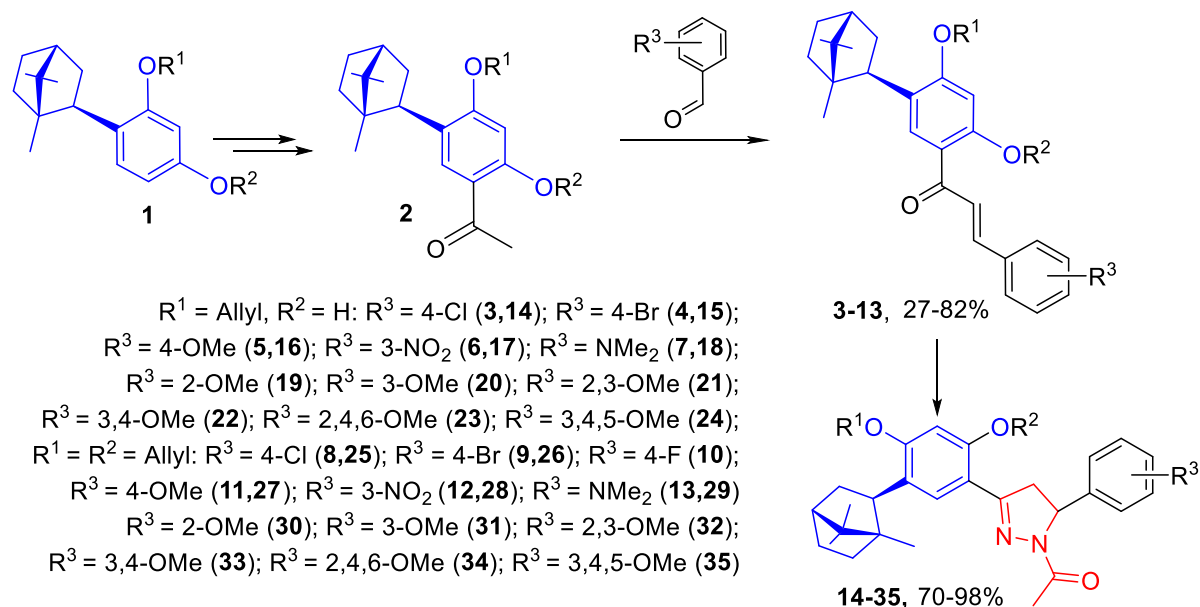


a. ClO_2 , CHCl_3 , H_2O ; b. ClO_2 , $\text{VO}(\text{acac})_2$, MeCN , H_2O ; c. neat/ MeCN , $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$, H_2O ;
d. ClO_2 , MeCN/THF , H_2O ; e. ClO_2 , Py , H_2O .

Molecules, 26 (2021) 5245.

13. Синтезирована серия полифункциональных производных халконов, содержащих изоборнильный фрагмент. Выполнены исследования антиоксидантного действия новых молекул в неклеточной модельной системе (субстрат на основе липидов головного мозга): выявлены

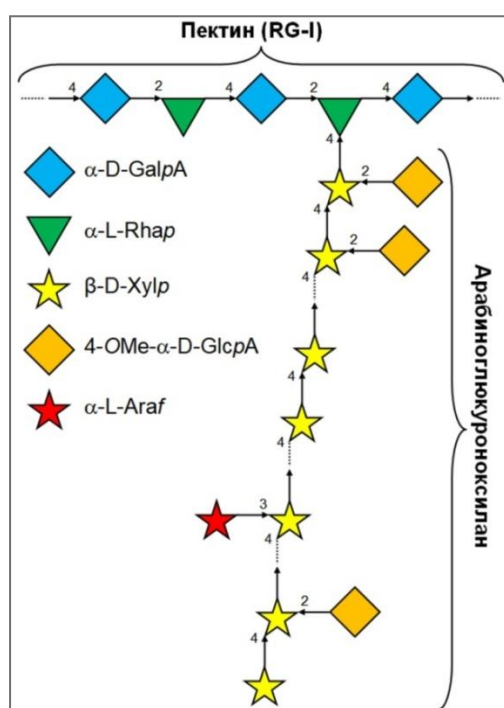
закономерности «структура-свойство», определены соединения-лидеры. Установлено, что сочетание электронодонорной группы в *пара*-положении кольца В и ОН-группы в кольце А в структуре халконового фрагмента обеспечивает значительную антиоксидантную активность синтезированных диарилпиразолиновых производных. Соединение **22**, содержащее гидроксильную группу в кольце А и катехоловый фрагмент в кольце В, является наиболее эффективным антиоксидантом. Руководитель работы – член-корр. РАН А.В. Кучин, исп. – к.х.н. С.А. Попова, д.х.н., профессор РАН И.Ю. Чукичева, Е.В. Павлова (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), к.б.н. О.Г. Шевченко (Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).



ARKIVOC, part viii (2021) 179-189; *Molecules*, 26 (2021) 3579.

14. Впервые установлено (на примере полисахаридов из древесной зелени пихты сибирской *Abies sibirica*), что арабиноглюкуроноксиан (AGX) присоединяется по 4-му положению к моносахаридным остаткам 1,2,4- α -L-Rha основной углеводной цепи рамногалактуронана I (RG-I), что свидетельствует о присутствии следующего фрагмента: ... $\rightarrow$ 2)-[(2,4- β -D-Xylp)-(1 $\rightarrow$ 4)]-[(α -D-GalpA-(1 $\rightarrow$ 2)]- α -L-Rhap-(1 $\rightarrow$ 4)- α -D-GalpA-(1 $\rightarrow$ С помощью детального 2D ЯМР-анализа доказана ковалентная связь между C1 1,2,4- β -D-Xylp из арабиноглюкуроноксиана и C4 1,2,4- α -L-Rhap из RG-I пектина. Таким образом, остатки 1,2,4- α -L-Rhap (RG-I) замещены по 4-му

положению 1,5- α -L-арабином и/или 1,4- β -D-галактаном и/или арабиноглюкуроноксианом. Выявленная межгликозидная связь между ксиланом и пектином находится в противоречии с преобладающей моделью клеточной стенки, которая описывает сети связующих гликанов и пектиновых полисахаридов как отдельные и независимые друг от друга. Это свидетельствует о том, что пектин играет более важную поддерживающую и сшивающую роль в клеточной стенке, чем принято считать. Руководитель работы – к.х.н. Удоратина Е.В.; исп. - к.х.н. Макарова Е.Н., к.х.н. Шахматов Е.Г. (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

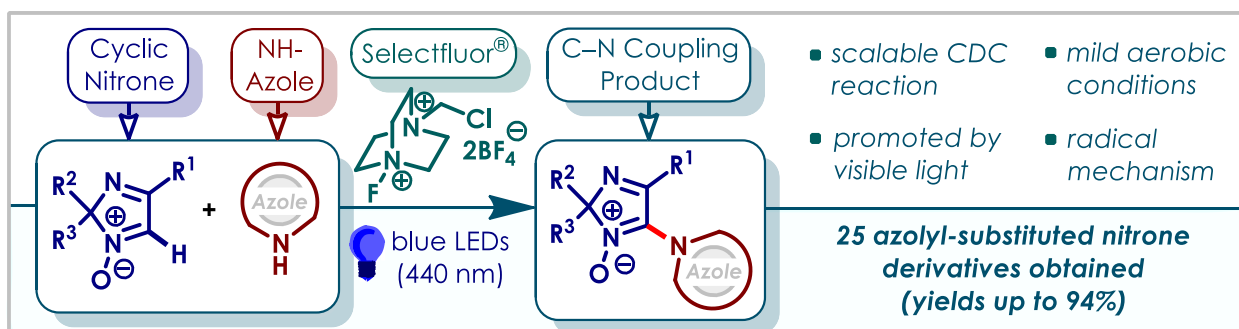


Carbohydr. Polym., (2021) 118832

15. Впервые с помощью различных методов структурной химии углеводов установлены главные элементы строения фракции (AS_K), выделенной из древесной зелени пихты сибирской *Abies sibirica* экстракцией 7.0%-ным раствором КОН, которая состоит из арабиноглюкуроноксианов, ксилоглюканов, пектиновых полисахаридов и арабиногалактановых белков [*Carbohydr. Polym.*, 260 (2021) 117825]. Методами ионно-обменной и гельпроникающей хроматографии, распада по Смиту, ферментативным и частичным кислотным гидролизами неоднократно подтверждено наличие в AS_K комплекса полимеров [рамногалактуронан-I (RG-I): арабиноглюкуроноксиан (AGX) : арабиногалактановые белки (AGP)].

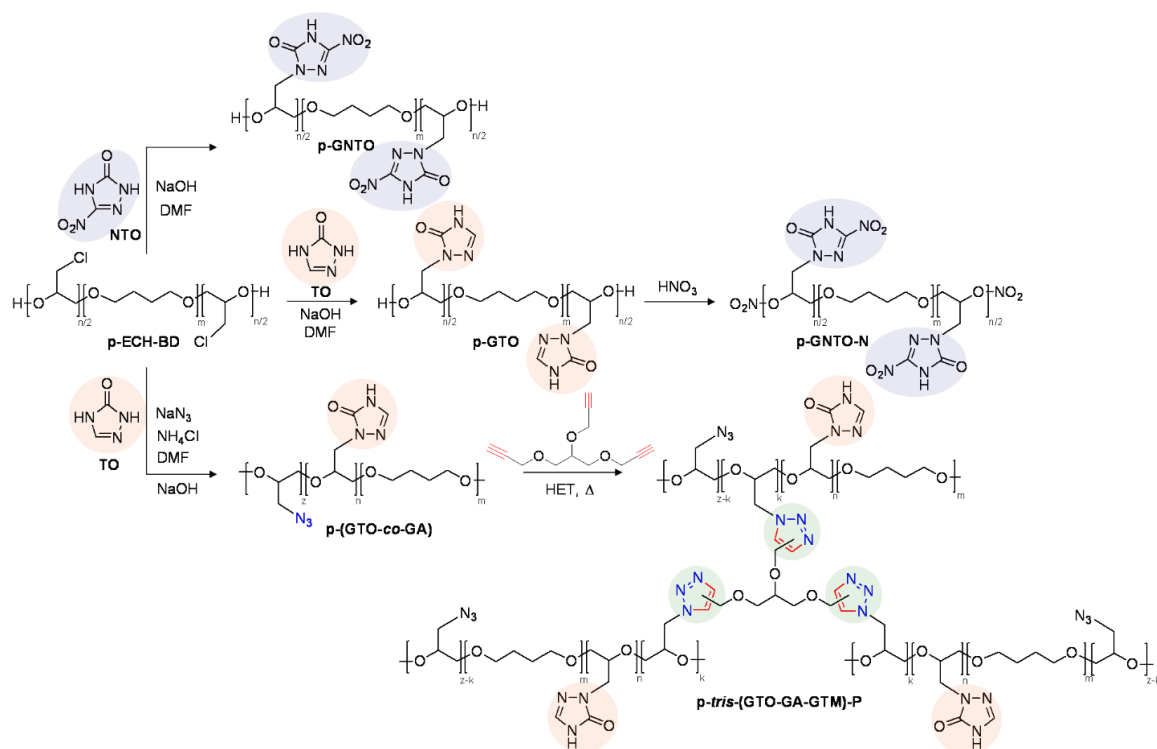
Установлено, что ферментативная обработка комплекса α -1,4-D-полигалактуроназой привела к полному удалению гомогалактуронана (HG), но при этом не повлияла на совместное софракционирование связующих гликанов, RG-I и AGP при последующей гельхроматографии. На основании этого высказано предположение о присутствии ковалентной связи между RG-I (пектином), AGP и AGX. Руководитель работы – к.х.н. Е.Н. Макарова, к.х.н. Е.Г. Шахматов (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

16. Разработан оригинальный подход к C–N азотированию циклических нитронов с использованием реагента Selectfluor[®] в качестве медиатора процесса. С использованием данного метода, реализуемого в отсутствие переходных металлов и в присутствии синего света в качестве альтернативного источника энергии, был осуществлен ряд кросс-дегидрогенативных C–N сочетаний модельных циклических альдонитронов, 2*H*-имидазол-1-оксидов, с различными NH-содержащими азолами. В результате была получена серия из 25 новых веществ с выходами до 94 %. Разработанный синтетический протокол оказался применимым для процессов, проводимых в граммовых масштабах. Кроме того, углубленные исследования механизма изученных сочетаний позволили постулировать, что данные реакции имеют радикальную природу и протекают через образование нитроксидных радикалов в качестве промежуточных соединений. Руководители работы – академик РАН О.Н. Чупахин и академик РАН В.Н. Чарушин; исп. – А.А. Акулов, к.х.н. М.В. Вараксин, А.Н. Цмокалюк (Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина и Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского).



Green Chem., 23 (2021), 2049-2057

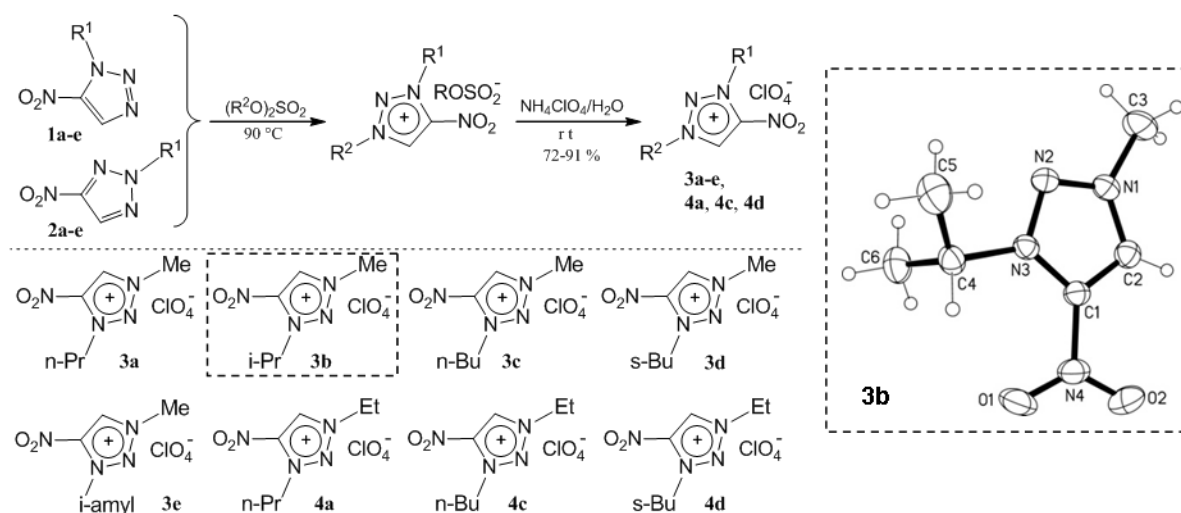
18. Впервые разработан метод направленного синтеза полимерносвязанного 3-нитро-1,2,4-триазол-5-она (NTO) – представителя широко исследуемого класса малочувствительных взрывчатых веществ. Исследован комплекс основных характеристик и найдена эффективная система вулканизации для нитро- и триазолоновых полимерных связующих. Полученные объекты сочетают высокую энергетическую эффективность, низкую восприимчивость к тепловым и механическим воздействиям, высокую химическую стабильность и перспективность в качестве энергетически обогащенных полимерных связующих для создания высокоэффективных наполненных композиций пониженного риска. Руководитель работы – д.х.н. Г.Т. Суханов; исп. – к.х.н. Ю.В. Филиппова, к.х.н. А.Г. Суханова, к.т.н. К.К. Босов, И.А. Крупнова, Е.В. Пивоварова (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН)



Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 46 (2021) 1526-1536.

19. Разработан метод региоселективного синтеза 1,3-дизамещенных солей 4-нитро-1,2,3-триазолия, основанного на кватернизации трудноразделимых препаративными методами смесей N2- и N3-замещенных 4-нитро-1,2,3-триазолов диалкилсульфатами, из которых в реакции принимают участие

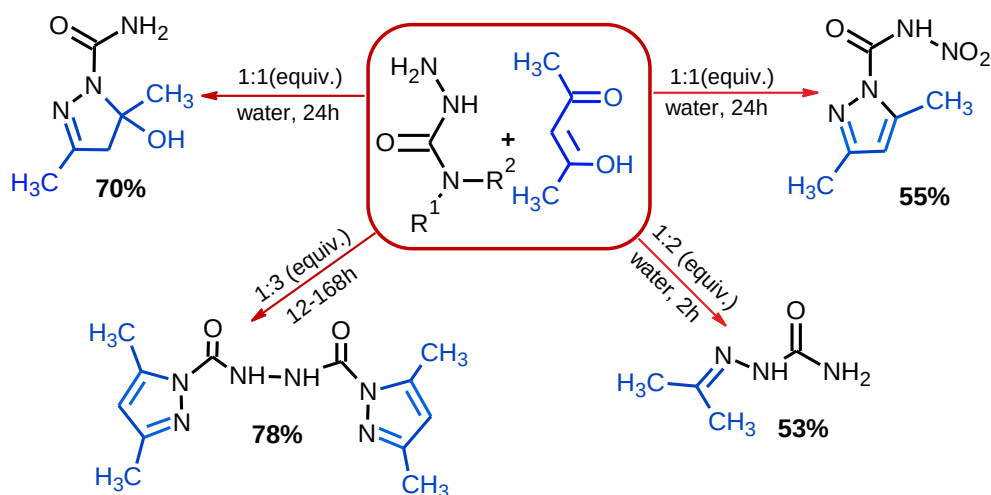
только продукты N3-замещения. Расширен ассортимент неизвестных ранее 1,3-диалкил-4-нитро-1,2,3-триазиловых солей, содержащих в структуре заместители различного типа (в ряду – Me, Et, *n*-Pr, *i*-Pr, *n*-Bu, *s*-Bu, *i*-Amyl). Руководитель работы – д.х.н. Г.Т. Суханов; исп. – к.х.н. Ю.В. Филиппова, к.х.н. А.Г. Суханова, к.т.н. К.К. Босов, И.А. Крупнова, Е.В. Пивоварова (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН), совместно с Новосибирским институтом органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН (д.х.н. И.Ю. Багрянская).



Химия в интересах устойчивого развития, 29 (2021) 702–707.

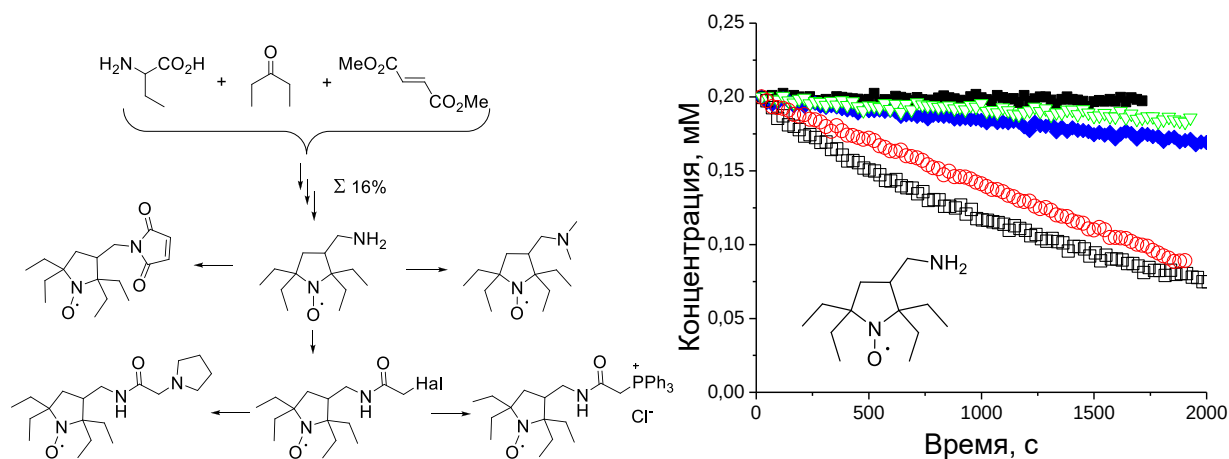
20. Предложен новый подход к получению производных пиразолов взаимодействием 4-нитросемикарбазида с ацетилацетоном. Проведены новые исследования по взаимодействию ацетилацетона с производными семикарбазида (4-нитросемикарбазидом, 4-аминосемикарбазидом, Alk-семикарбазидами) без кислотных катализаторов. В результате впервые были получены моноциклические 3,5-диметил-N-нитропиразол-1-карбоксамид и 5-гидрокси-3,5-диметил-2-пиразолин, а также бициклический бис(3,5-диметилпиразол-1-карбонил)гидразин. Показано, что более жесткие условия реакции и щелочная среда приводят к разложению ацетилацетона с образованием ацетонсемикарбазона. С помощью компьютерного скрининга по программе «PASS» установлена высокая биологическая активность полученных соединений особенно при лечении инсульта. Руководитель

работы – д.х.н. С.Г. Ильясов; отв. исп. – к.х.н. В.С. Глухачева (Институт проблем химико-энергетических технологий ИПХЭТ СО РАН).



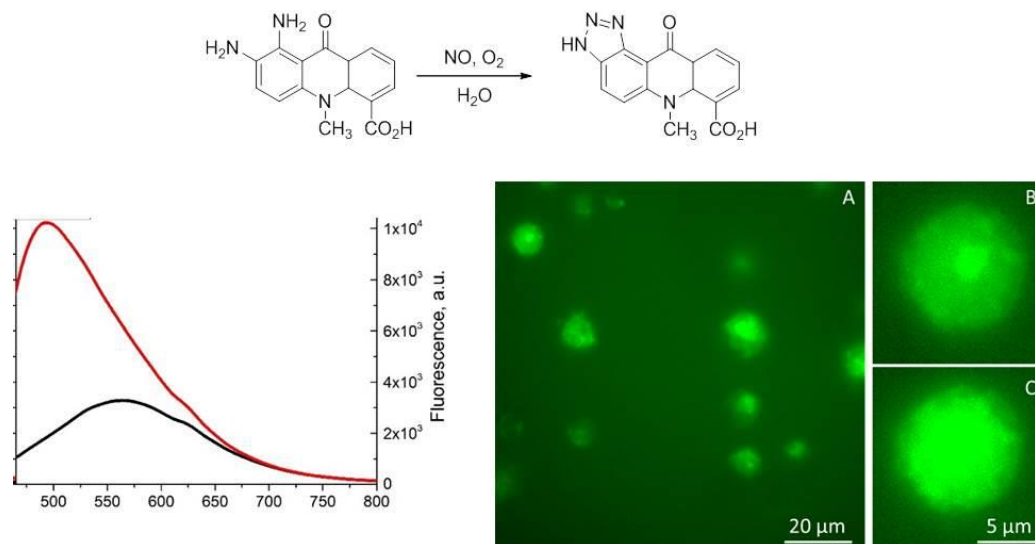
ACS Omega, 6 (2021) 8637-8645.

21. Разработаны удобные способы получения функциональных производных 2,2,5,5-тетраэтилпирролидин-1-оксидов, в том числе спиновых меток, способных присоединяться по амино- и тиольным группам, и спиновых зондов, накапливающихся внутри живых клеток. Установлено, что полученные радикалы отличаются очень высокой устойчивостью к действию аскорбиновой кислоты, но могут гибнуть в гомогенатах органов, богатых ферментативными системами, активно перерабатывающими ксенобиотики. Радикалы предназначены для исследования структуры белковых комплексов внутри живых клеток методами импульсного ЭПР и биофизических исследований *in vivo*. На рисунке показаны: *слева* - новые способы получения спиновых меток для биологических исследований *in vivo*; *справа* - кинетика гибели радикала в крови (■) и гомогенатах сердца (▼), головного мозга (◆), печени (○) и почек (□). Руководитель работы – к.х.н. И.А. Кирилук; исп. - к.х.н. С.А. Добрынин, студ. М.С. Усатов, к.х.н. И.Ф. Журко, к.х.н. Д.А. Морозов, д.х.н. Ю.В. Гатилов, к.х.н. Ю.Ф. Полиенко, к.ф.-м.н. Д.А. Пархоменко, к.х.н. Е.И. Черняк, д.ф.-м.н. Е.Г. Багрянская (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН) совместно с Институтом цитологии и генетики СО РАН (к.б.н. М.А. Тюменцев, Ю.И. Глазачев).



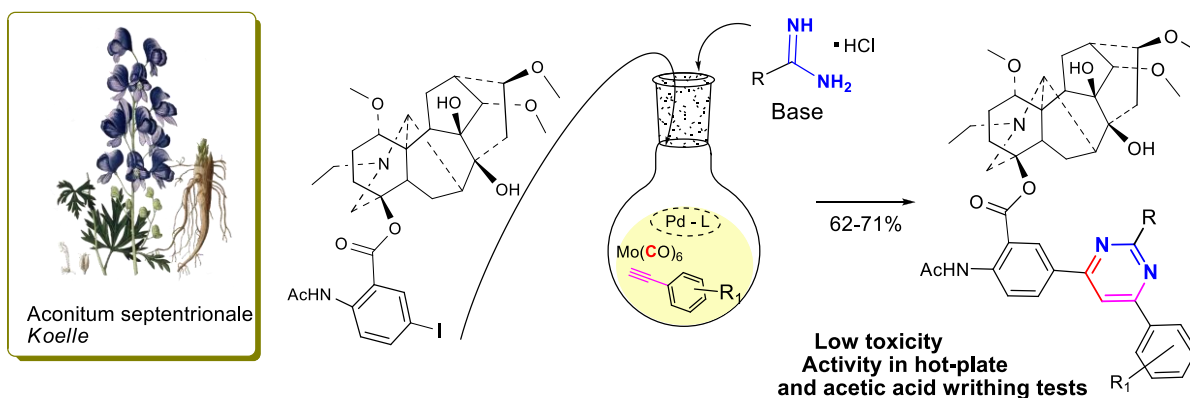
Molecules, 26 (2021) 5761.

22. Получено соединение, сочетающее в себе остов 9-акридона и 1,2-диаминный фрагмент, которое способно к улавливанию оксида азота(II). При реакции с NO происходит существенно увеличение интенсивности флуоресценции ловушки за счет образования триазольного производного. На примере клеточной линии Jurkat показано, что новая ловушка способна проникать в живые клетки и улавливать оксид азота в них. На рисунке ниже показано изменение спектра флуоресценции ловушки при реакции с NO: (А) - флуоресценция ловушки в живых клетках Jurkat; (В) - локализация ловушки в единичной клетке; (С) - увеличение флуоресценции клетки при добавлении NO. Руководитель работы - к.х.н. А.Ю. Воробьев; исп. - М.А. Панфилов (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН), совместно с Новосибирским государственным университетом (к.ф.-м.н. А.Е. Москаленский, Д.Н. Чернова, к.х.н. И.А. Халфина).



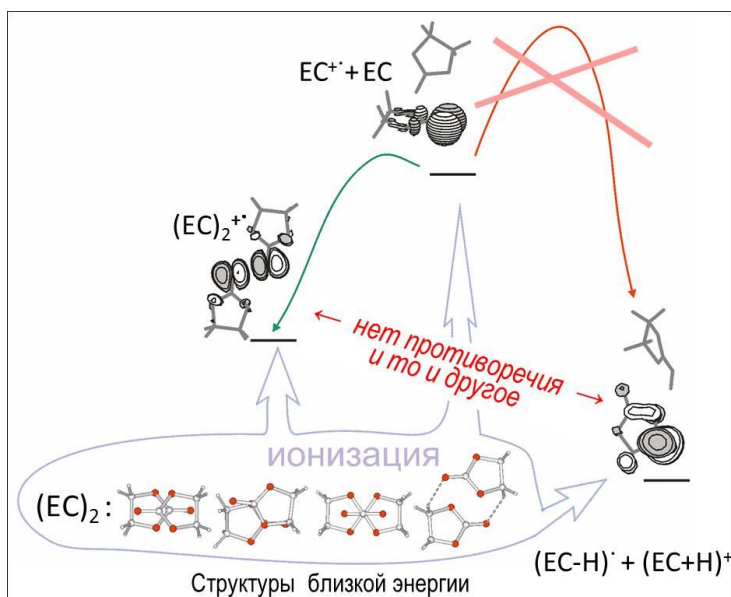
Molecules
26 (2021)
4340.

23. Дитерпеновый алкалоид лаптаконитин, относится к числу метаболитов растений, широко распространенных в РФ. Для лаптаконитина установлена антиаритмическая и анальгетическая активности, а гидробромид лаптаконитина используется в качестве селективного антиаритмического агента. Высокая токсичность лаптаконитина обуславливает интерес к изучению его химических трансформаций. Предложены атомэкономные методы синтеза производных лаптаконитина, содержащих фармакофорные гетероциклические заместители (пиримидиновые, изоксазольные) в ароматическом фрагменте алкалоида, путём одnoreакторной последовательности реакций карбонилирования – кросс-сочетания – циклоконденсации. Гибридные соединения типа лаптаконитин-пиримидин обладали значительной антиноцицептивной активностью в тестах экспериментальной боли *in vivo* в низкой дозе 1 мг/кг, проявляли умеренную пероральную токсичность и цитотоксичность в тестах *in vitro*. В опытах *in silico* выявлен антагонизм к потенциалозависимому натриевому каналу 1.7. Результаты показывают перспективность разработки новых препаратов на основе лаптаконитина для обеспечения высокой избирательности и эффективности лечения. Руководитель работы – профессор Э.Э. Шульц; отв. исп. - к.х.н. К.П. Черемных, к.б.н. С.А. Борисов, д.б.н. Т.Г. Толстикова, к.х.н. В.А. Савельев (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН) совместно с Институтом молекулярной биологии и биофизики ФИЦ фундаментальной и трансляционной медицины.



Asian J. Org. Chem., 10 (2021) 2638-2643; *Molecules*, 25 (2020) 5578.

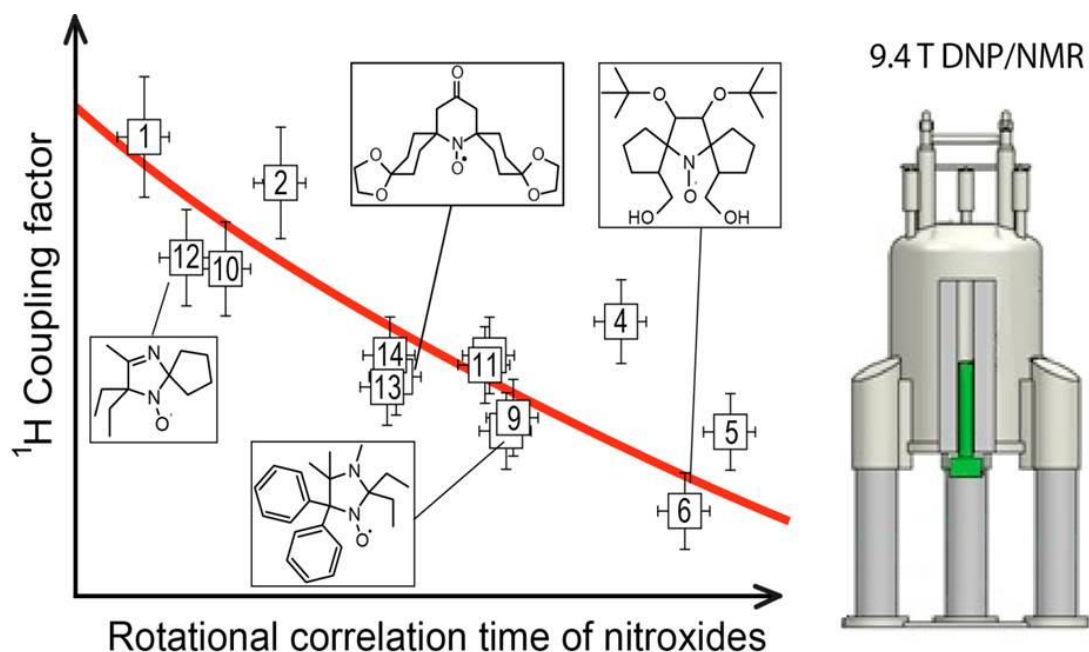
24. По данным пикосекундного радиолиза первичные катион-радикалы в облученных карбонатах очень быстро депротонируются. В то же время анализ радиационно-индуцированной флуоресценции карбонатных растворов указывает на образование связанных с растворителем катион-радикальных частиц с относительно большим временем жизни. Методами квантовой химии мы построили модель ионизации карбонатов, снимающую данное противоречие. На примере этиленкарбоната в предположении, что его молекулы существуют в растворе как совокупность димерных ассоциатов, мы показали, что оба упомянутых процесса являются результатом потери электрона такими димерами. Следовательно, общепринятая концепция первичных ионизационных событий, базирующаяся на идее образования катион-радикала отдельной молекулы облучаемого вещества, требует пересмотра в случае полярных апротонных жидкостей, молекулы которых имеют тенденцию к ассоциации. Отв. исп. - к.х.н. И.В. Береговая (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН) совместно с Институтом химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН и Новосибирским государственным университетом.



J. Phys. Chem. Lett.,
12 (2021) 11573-
11577.

25. Для формирования динамической ядерной поляризации (ДНЯ) в жидкости в качестве поляризующего агента чаще всего используют стабильный нитроксильный радикал ТЕМПОЛ. Для достижения высоких коэффициентов ДНЯ в высоких магнитных полях (9,4 Тл) необходима

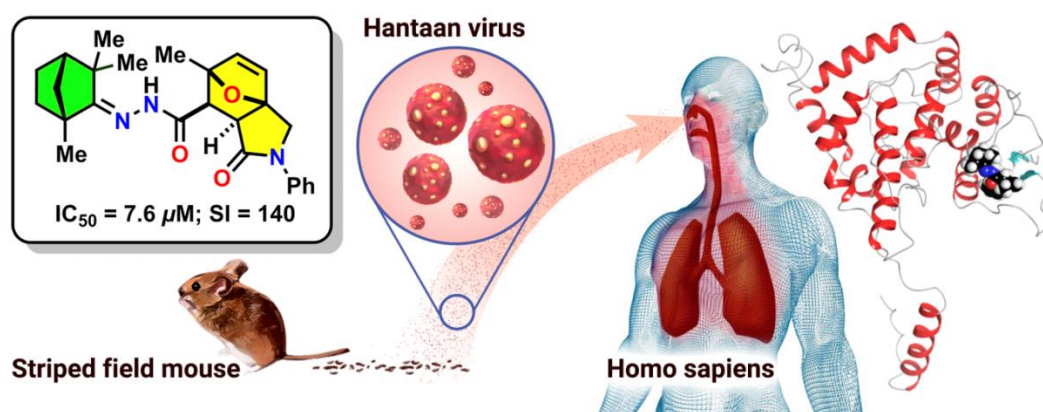
быстрая динамика между нитроксильным радикалом и молекулами растворителя во временном диапазоне от пико- до субпикосекунд. Такие движения были теоретически предсказаны с применением метода молекулярной динамики и объяснены быстрыми внутренними движениями сферы переходного комплекса радикал-растворитель. Нами систематически изучена серия нитроксильных радикалов с различными заместителями вокруг электронного спина, для количественной оценки вклада вращательной динамики радикала в эту внутрисферную динамику. Эксперименты по ДПЯ проводили в магнитном поле 9,4 Тл, ЭПР спектры в котором обладают высокой чувствительностью к вкладу вращательного движения в пикосекундном временном диапазоне. Показано, что основным параметром, влияющим на величину ДПЯ, является время корреляции вращения радикала. Руководитель работы – профессор Е.Г. Багрянская; отв. исп. - к.х.н., доц. И.А. Кирилюк (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН) совместно с Университетом им. Гете (Германия; Professor T. Prisner).



J. Phys. Chem. C, 125 (2021) 25651–25659.

26. Геморрагическая лихорадка с почечным синдромом (ГЛПС) - острое вирусное природно-очаговое заболевание, характеризующееся системным поражением мелких сосудов, геморрагическим диатезом,

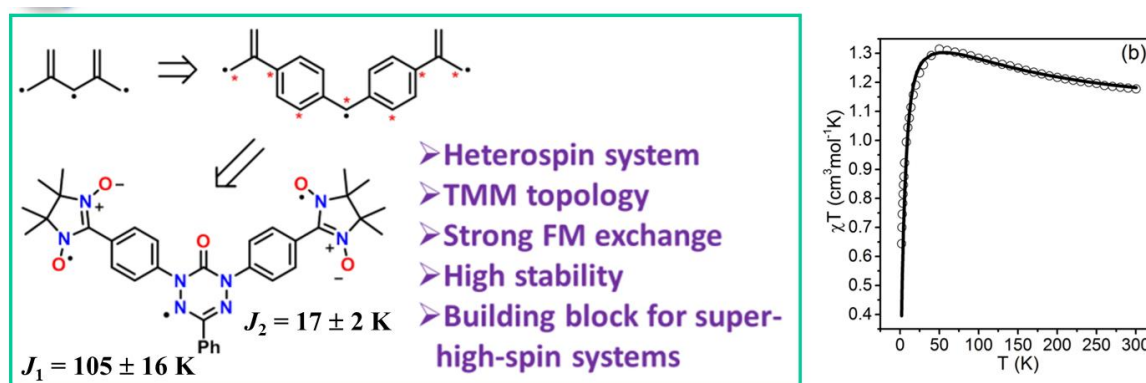
гемодинамическими расстройствами и своеобразным поражением почек с развитием острой почечной недостаточности. За последние десятилетия хантавирусные болезни включены в круг приоритетных проблем во всем мире, так называемых *emerging* (непредсказуемых) инфекций, грозящих сложными эпидемическими ситуациями. Пока нет агентов, обладающих специфической активностью к вирусам, вызывающим ГЛПС, а имеющиеся вещества – потенциальные кандидаты – либо являются уже описанными ранее противовирусными средствами, либо действуют не на ингибирование вируса, а на облегчение протекания болезни. Нами показано, что конъюгаты гидразонов камфоры и фенхона с эпоксиизоиндольными кислотами проявляют специфическую активность в отношении вируса Хантаан с активностью, превышающей таковую у препарата сравнения. На основании проведенных исследований, мы предполагаем, что вещества связываются с вирусным нуклеопротеином, что значительно снижает вирусную репликацию. Руководитель работ – член-корр. РАН Н.Ф. Салахутдинов; отв. исп. - д.х.н. О.А. Яровая, к.х.н. К.С. Ковалева (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН) совместно с Государственным центром вирусологии и биотехнологии «Вектор» и Новосибирским государственным университетом.



Bioorg. Med. Chem. Lett., 40 (2021) 127926.

27. Спиновая электроника (спинтроника), в которой спин электрона используется для обработки информации, является одной из активно развиваемых областей наномagnetизма. Органические парамагнетики

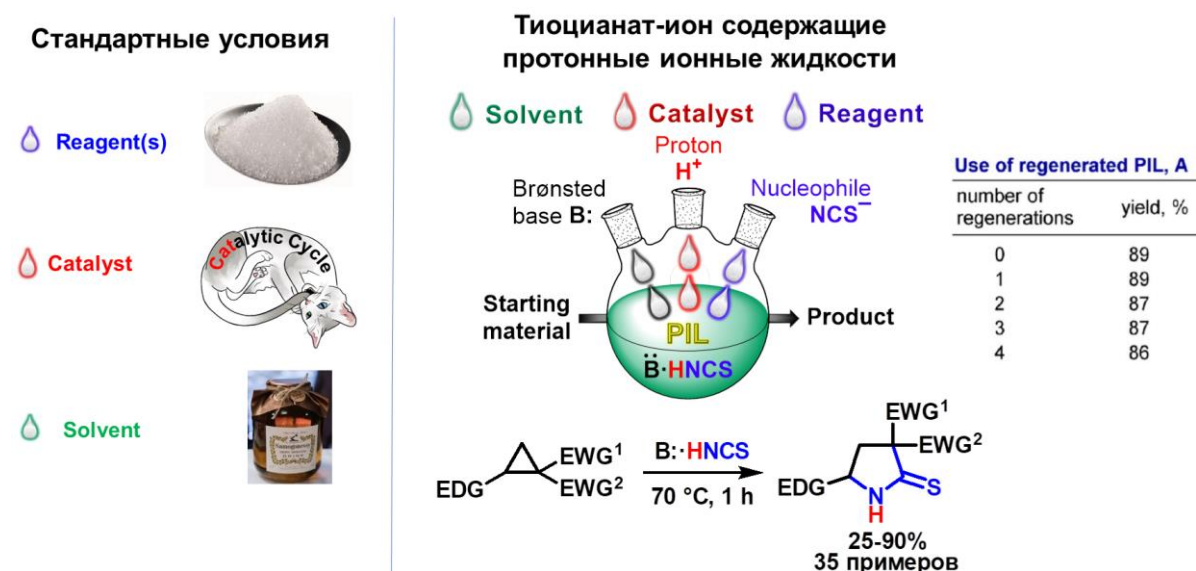
перспективны в плане преодоления технических ограничений, связанных с масштабированием устройств хранения и обработки квантовой информации. В ходе исследований, направленных на разработку высокоспиновых органических систем, получен первый термически стабильный трирадикал с топологией триметиленметана, состоящий из носителей спинов разной природы. Показано, что в трирадикале реализуется глубоколежащее на энергетической шкале высокоспиновое основное состояние, что, в сочетании с присущей парамагнетику анизотропией позволяет его использование в качестве строительного блока для создания высокоспиновых дендримеров, пригодных для реализации квантовых логических операций. Руководители работы – академик РАН В.И. Овчаренко и д.х.н. Е.В. Третьяков (совместная работа Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Международного томографического центра СО РАН, Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Института химической кинетики и горения им В.В. Воеводского СО РАН).



J. Am. Chem. Soc., 143 (2021) 8164–8176.

28. Некоторые соли, образованные органическими основаниями и неорганическими кислотами, имеют температуру плавления ниже 100 °С и даже могут быть жидкими при комнатной температуре. Их называют протонными ионными жидкостями (ПИЖ). Показано, что в одной и той же реакции ПИЖ могут выступать одновременно «в трех ипостасях». Во-первых, как прекрасные растворители соединений с совершенно разной полярностью. При этом после проведения реакции ПИЖ можно легко регенерировать без потери полезных свойств. Во-вторых, они выступают в

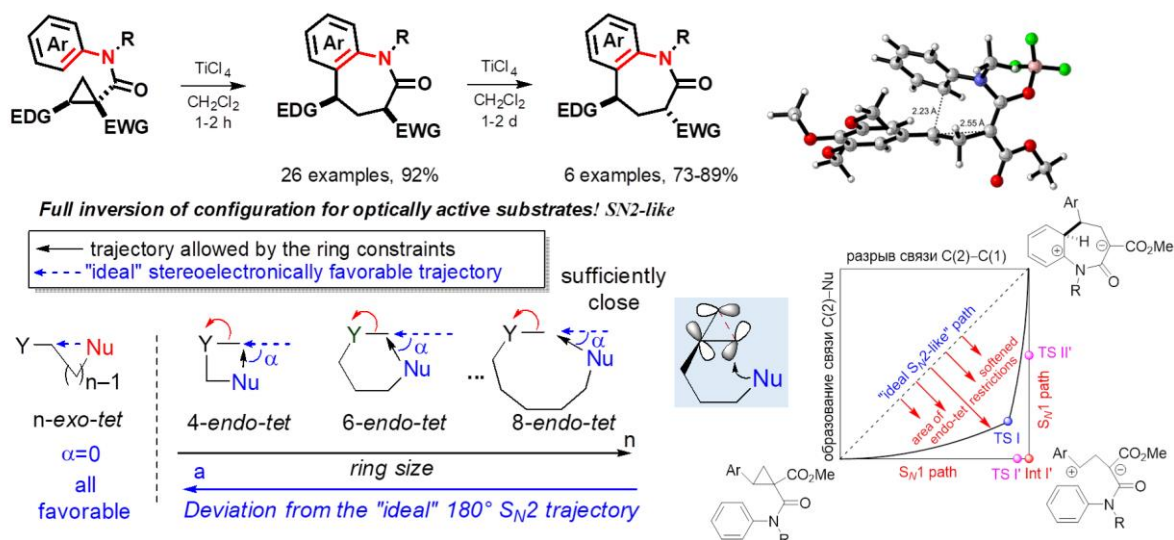
качестве стимулятора многих процессов благодаря протонам из кислотной составляющей такой жидкости, что в химии обычно называют общим кислотным катализом. Наконец, в-третьих, анион, образующий вместе с протоном кислоту, способен выступать в качестве реагента, взаимодействуя с субстратом и давая целевые продукты. Впервые исследована реакционная способность ПИЖ на примере низкоплавких солей аминов и (изо)тиоциановой кислоты (см. иллюстрацию ниже). Формально исследованные процессы представляют собой присоединение к субстратам изотиоциановой кислоты, которая нестабильна и не может быть получена в чистом виде. Важно также, что в таких солях с органическими основаниями тиоцианат-ион реагирует с использованными субстратами по-другому, чем в солях с неорганическими катионами даже в присутствии добавленной кислоты, что открывает новые возможности для получения имеющих большое практическое значение изотиоцианатов. Руководитель работы - д.х.н. И.В. Трушков (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, НМИЦ детской гематологии, онкологии и иммунологии имени Дмитрия Рогачева).



Angew. Chem. Int. Ed., 60 (2021) 7927–7934.

29. Разработан метод синтеза бенз[*b*]азепинов, основанный на рециклизации 2,*N*-диарил-1-карбамоилциклопропанкарбоксилатов (26 примеров, выход до 92%). При использовании амидов на основе индолина и

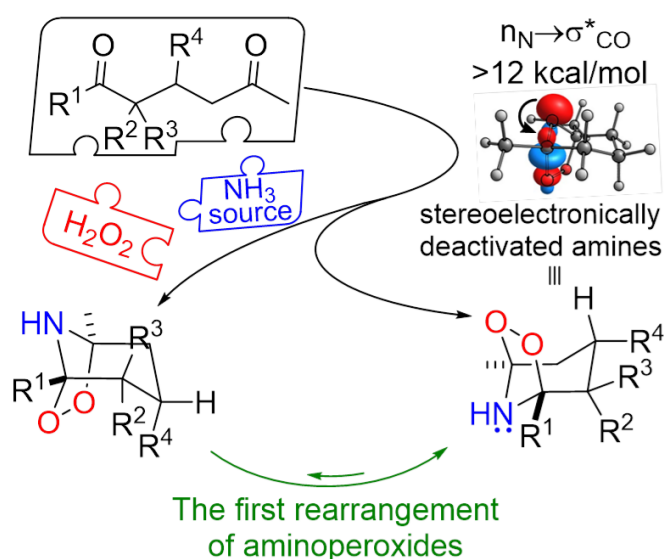
тетрагидрохинолина были получены трициклические аналоги биоактивных алкалоидов. Доказано, что реакция протекает с обращением конфигурации электрофильного атома углерода в трехчленном цикле, т.е. представляет собой первый пример 6-эндо-тет-циклизации и в целом первый пример эндо-тет-процесса, приводящий к образованию цикла. Полученные результаты показывают, что правила Болдуина для циклизаций требуют дополнения для процессов, включающих реакции малых циклов. Найдено, что диастереоселективность процесса зависит от времени реакции: через 1-2 часа заместители при атомах C(3) и C(5) в продукте расположены по одну сторону цикла (*цис*); если перемешивать реакционную смесь 1-2 дня, продукт имеет исключительно *транс*-расположение этих заместителей. Руководитель работы - д.х.н. И.В. Трушков (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, НМИЦ детской гематологии, онкологии и иммунологии имени Дмитрия Рогачева).



J. Am. Chem. Soc. 143 (2021) 13952–13961.

30. Разработан принципиально новый подход для получения из промышленно доступных реагентов стабильных азапероксидов, существование которых не представлялось возможным поскольку они содержат в своем составе несовместимые друг с другом фрагменты, один из которых является окислителем, а другой – восстановителем. Для этого была решена сложная фундаментальная задача по инверсии саморазрушающейся

системы в стабильную самособирающуюся. Этот процесс открывает доступ к новым типам фармакологически важных молекул, которые могут стать основой для создания антипаразитарных, противораковых, противогрибковых лекарственных препаратов и средств защиты растений. Руководитель работы - член-корр. РАН А.О. Терентьев; отв. исп. – к.х.н. И.А. Ярёмченко, к.х.н. П.С. Радулов, к.т.н. М.Г. Медведев (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с Институтом элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН и Университетом Флориды (США).

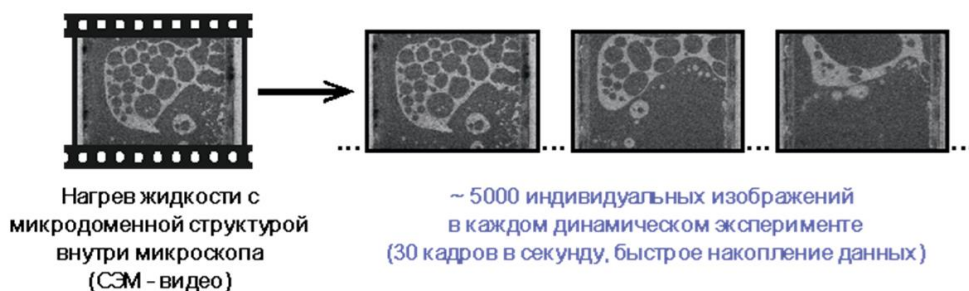


J. Am. Chem. Soc. 143
(2021) 6023–6024;
6634–6648.

31. На основе алгоритмов искусственного интеллекта впервые проведен анализ данных электронной микроскопии для наблюдения температурно-индуцированного поведения микродоменов в жидкой среде и наночастиц металлов на углеродной поверхности. Настоящее исследование описывает концепцию накопления и быстрой обработки больших объемов данных в электронной микроскопии с помощью нейронных сетей. Использование машинного обучения позволило количественно оценить морфологические изменения в реакционной среде и в строении катализатора во время нагрева с высокой точностью и скоростью обработки данных в реальном времени. Руководитель работы – академик В.П. Анаников; отв. исп. - к.х.н. А.С. Кашин, к.х.н. Е.О. Пенцак, к.х.н. Е.Г. Гордеев (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Chem. Sci., 12 (2021) 7428-7441.



Ручная разметка изображений при помощи редактора растровой графики

10 - 15 изображений в час



Автоматизированная разметка изображений с использованием нейронной сети U-Net

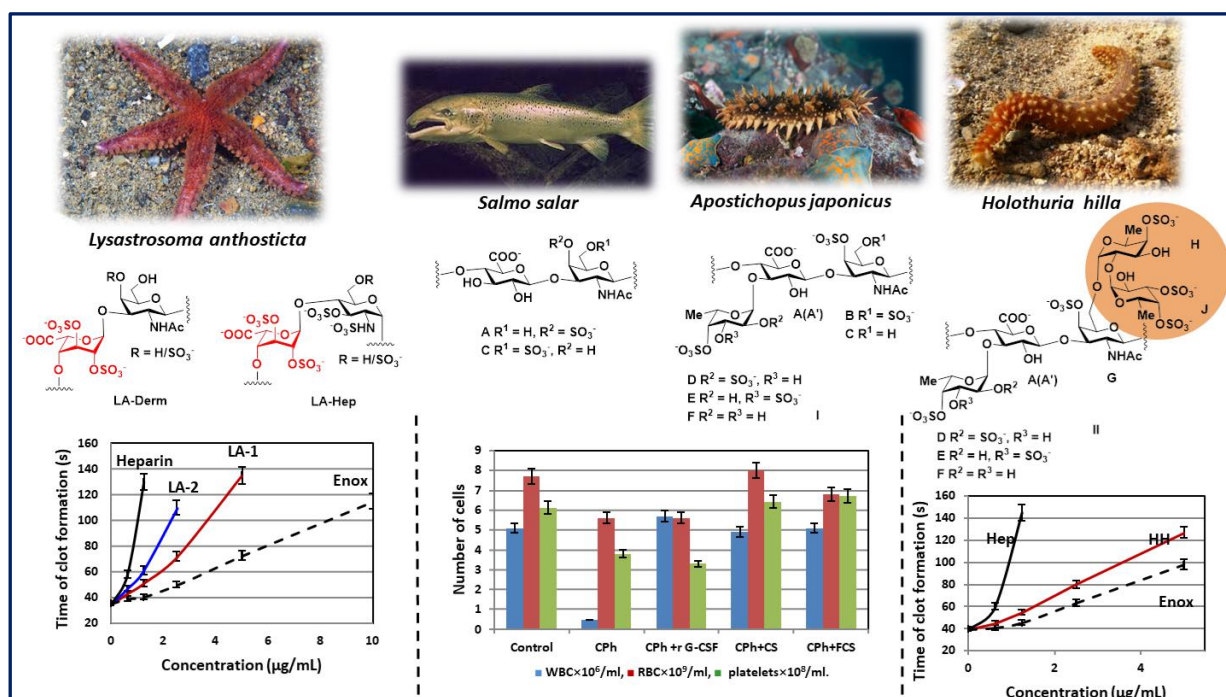
100000 - 150000 изображений в час



Small,
2021,
2007726.

32. Проведено структурное и биохимическое исследование сульфатированных полисахаридов из морских животных. Так, из морской звезды *Lysastrosoma anthosticta* выделены полисахариды дерматансульфат и гепариноид, содержащие необычный моносахаридный фрагмент 2,3-ди-О-сульфатированную α -L-идуроновую кислоту. Оба полисахарида проявляли высокую антикоагулянтную активность. Аналогично, из морского огурца *Holothuria hilla* выделен необычный по структуре высокоразветвленный фукозилированный хондроитинсульфат, являющийся активным антикоагулянтом. Также найдено, что хондроитинсульфат из хряща рыбы *Salmo salar* и фукозилированный хондроитинсульфат из морского огурца

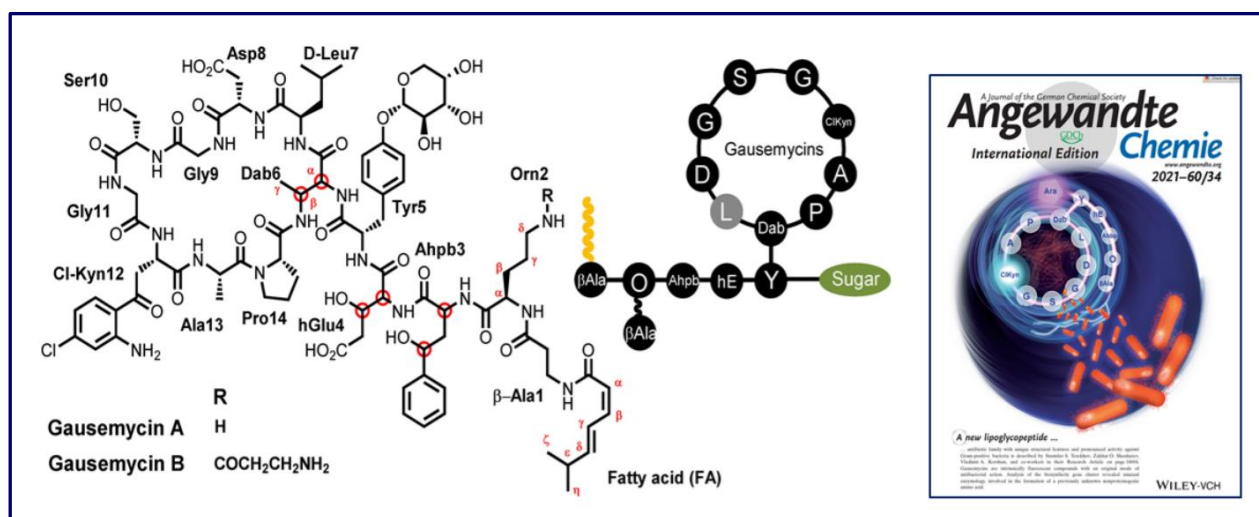
Apostichopus japonicus являются не только антикоагулянтами, но и стимуляторами гемопоэза. Показано, что они эффективно восстанавливают популяции основных типов клеток крови у мышей после иммуносупрессии, вызванной циклофосфаном. Примечательно, что в аналогичных условиях рекомбинантный колониестимулирующий фактор (rG-CSF), являющийся фактически единственным препаратом для стимулирования гемопоэза, восстанавливал только популяцию лейкоцитов. Полученные данные создают основу для разработки востребованных терапевтических стимуляторов гемопоэза нового типа с эффектом в отношении всего спектра клеток крови. Руководитель работы - член-корр. РАН Н.Э. Нифантьев; отв. исп. - профессор А.И. Усов, к.х.н. М.И. Билан и к.х.н. Н.Е. Устюжанина, профессор А.С. Шашков, к.х.н. А.С. Дмитренко (Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН), совместно с НМИЦ Онкологии им. Н.Н. Блохина (профессор М.В. Киселевский, д.м.н. Н.Ю. Анисимова), Тихоокеанским институтом биоорганической химии им. Ю.Б. Елякова ДВО РАН).



Pharmaceuticals, 14 (2021) 1074; *Carbohydr. Polym.*, 261 (2021) 117867.

33. Установлена структура первых представителей семейства нового класса природных антибиотиков, гауземицинов А и В, продуцируемых *Streptomyces* sp. штамма INA-Ac-5812. Антибиотики относятся к

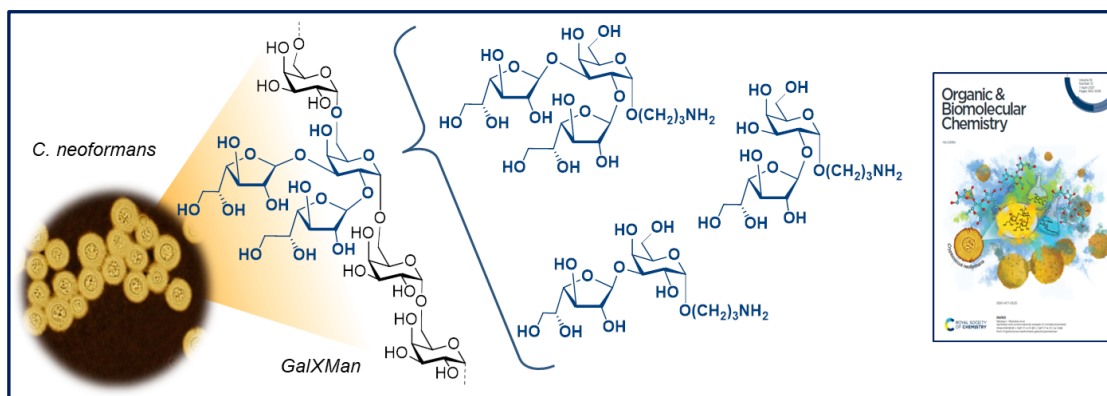
липогликопептидам, имеют циклический скелет и содержат редкие структурные элементы, особенно α -L-арабинопиранозный остаток, пептидный кор и др. Показана выраженная Ca^{2+} -зависимая активность гауземицинов А и В в отношении Грам-положительных бактерий, что создало перспективу для получения эффективных противобактериальных средств на основе полученных соединений после оптимизации их структур и профиля фармакологических характеристик. Руководитель работы – чл.-корр. РАН Н.Э. Нифантьев; отв. исп. - профессор А.С.Шашков и н.с. Д.Е. Цветков (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) в сотрудничестве с НИИНА им. Гаузе РАН, Химическим и Биологическим факультетами МГУ, Институтом биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, ФИЦ Биотехнологии РАН, ЦНИИ Туберкулёза.



Angew. Chem. Int. Ed., 60 (2021) 18694-18703.

34. Поверхность клетки патогенных грибов *Cryptococcus neoformans* покрыта капсулой, состоящей из сложной композиции полисахаридов, Этот патогенный гриб является возбудителем криптококкового менингита (криптококкоза) — тяжёлого инфекционного заболевания, поражающего головной мозг человека, особенно людей с ослабленным иммунитетом - онкобольных, пациентов с ВИЧ и др., но в 5–15% случаев криптококкоз развивается и у условно здоровых пациентов. Взаимодействие полисахаридов *C. neoformans* с рецепторами на клетках человека приводит к активации иммунитета для нейтрализации патогена. Для выяснения

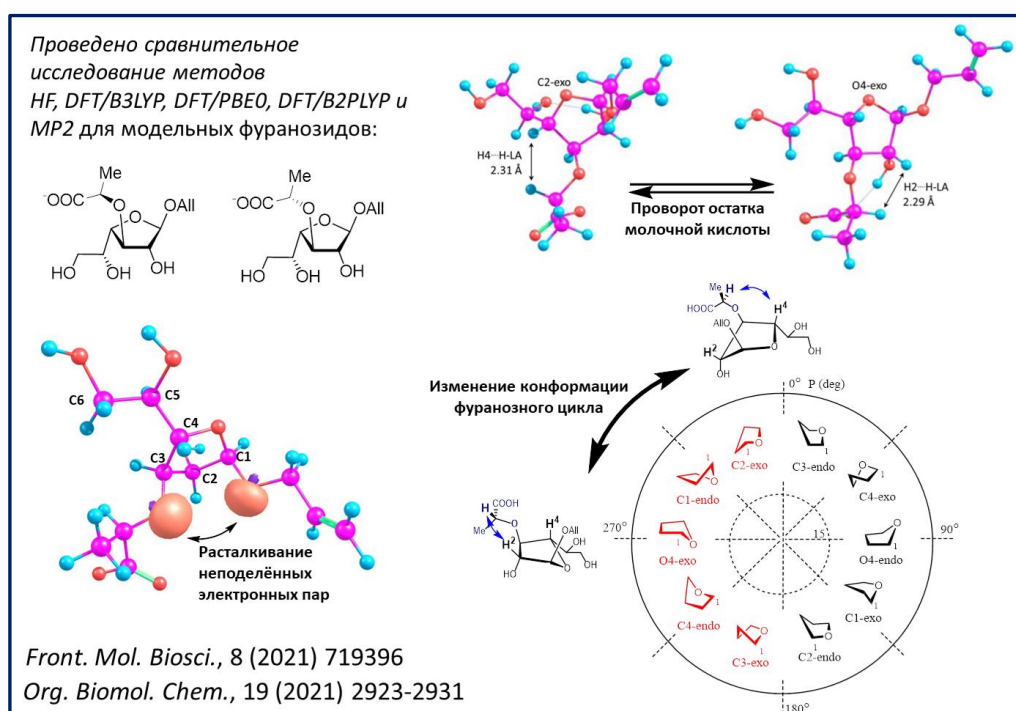
механизма данного процесса и установления фрагментов полисахаридов, распознавание которых может вызвать защитную реакцию иммунной системы, нами проводится систематический синтез соответствующих олигосахаридов и изучение их иммунологических свойств. Так, впервые синтезированы олигосахариды, родственные узлу разветвления галактоксиломаннана (GalXylMan) *C. neoformans*. С использованием полученных соединений был проведен структурный анализ полисахарида GalXylMan, а также исследование конформационной подвижности узла разветвления и галактофуранозных звеньев в GalXylMan. Полученные данные создали основу для моделирования взаимодействия полисахарида с белковыми рецепторами, а также разработки вакцин и новых диагностических тест-систем для обнаружения инфекции *C. neoformans*. Руководитель работы – член-корр. РАН Н.Э. Нифантьев; отв. исп. - к.х.н. В.Б. Крылов и к.х.н. А.Г. Гербст; исп. – к.х.н. Б.С. Комарова, профессор А.С.Шашков, к.х.н. А.С. Дмитренко, асп. В.С. Дорохова (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) в сотрудничестве с Федеральным Университетом Рио-де-Жанейро (профессор Л. Превиато).



Org. Biomol. Chem., 19 (2021) 2923-2931.

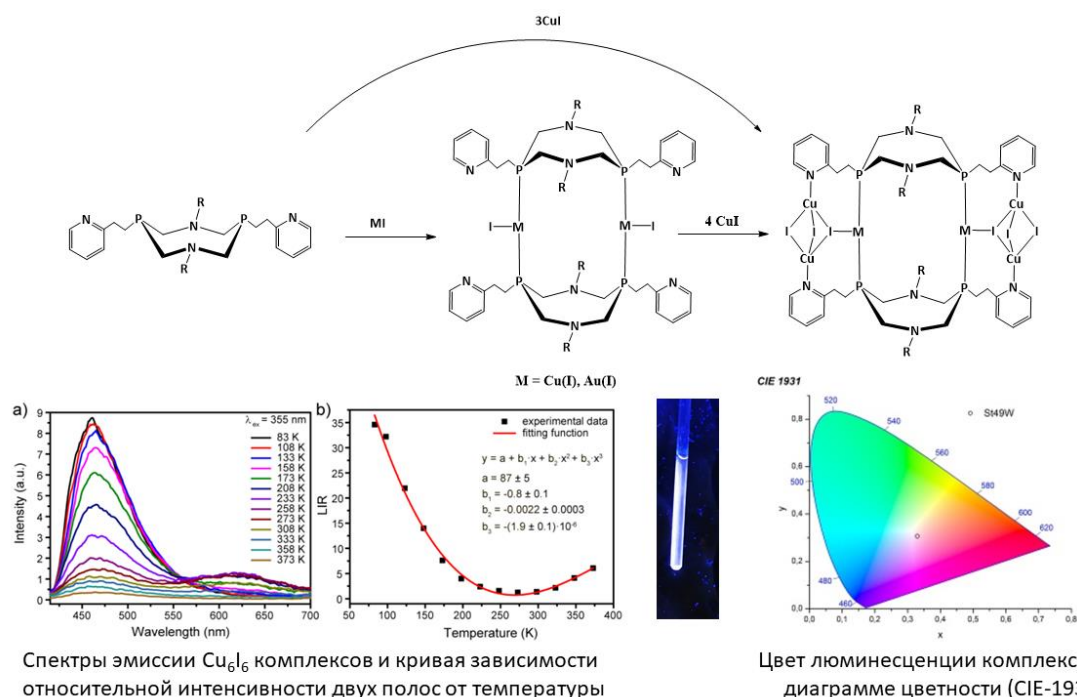
35. Для выяснения особенностей 3D-строения фуранозил-содержащих олигосахаридов, влияющих на их иммунологические свойства, проведены теоретические исследования конформационной подвижности галактофуранозильных остатков в моно- и олигосахаридах, включая производные, имеющие в своем составе остаток молочной кислоты при О-3.

В работе также сопоставлялись квантово-химические методы для анализа конформационного состояния, которые включали классический метод Хартри-Фока, метод функционала плотности (DFT) с различными функционалами (B3LYP, PBE0, а так же двойной гибридный функционал B2PLYP с коррекцией Гримме D3) и приближение RI-MP2. Найдено, что для адекватного описания конформационного равновесия необходимо использование как минимум метода DFT с дисперсионной поправкой. Показано, что в производных с иммунологически важным остатком молочной кислоты, его вращение может вызывать конформационные переходы в фуранозидном кольце, чего обычно не наблюдается в пиранозидных аналогах. Анализ оптимизированных структур методом Natural Bond Orbitals (NBO) показал, что этот эффект связан с 1,3-син-диаксиальным расталкиванием электронных пар на атомах кислорода O-3 и O-1. Так же был проведен квантово-механический расчет ЯМР констант экранирования ^1H фуранозидных колец и показано, что, в отличие от пиранозидов, константы экранирования в фуранозидах слабо меняются в зависимости от конформации цикла. Руководитель работы – член-корр. РАН Н.Э. Нифантьев; отв. исп. - к.х.н. А.Г. Гербст; исп. – к.х.н. В.Б. Крылов и асп. В.С. Дорохова (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Достижения в области химии элементоорганических соединений

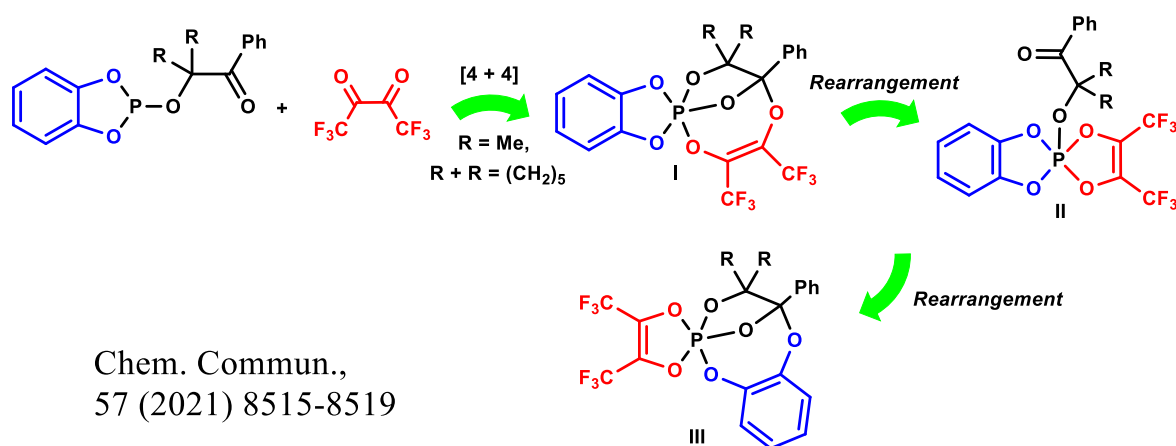
1. Впервые получены гексаядерные комплексы, сформированные двумя уникальными трехъядерными гомо- (Cu_3I_3) и гетерометаллическими (Cu_2AuI_3) фрагментами, объединенными новыми NPPN-мостиковыми лигандами - 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами с пиридилэтильными заместителями при атомах фосфора. Комплексы обладают редкой белой двухполосной люминесценцией с высокими квантовыми выходами, достигающими 40%, и перспективны в качестве эмиттеров для WOLED устройств (white organic light emissive diodes) и термометров для измерения температуры в микро- и наноразмерных объектах. Руководитель работы – академик РАН О.Г. Синяшин, отв. исп. - профессор РАН А.А. Карасик; исп. – И.Р. Даянова, к.х.н. Т.П. Герасимова, к.х.н. И.Д. Стрельник, д.х.н. Э.И. Мусина (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



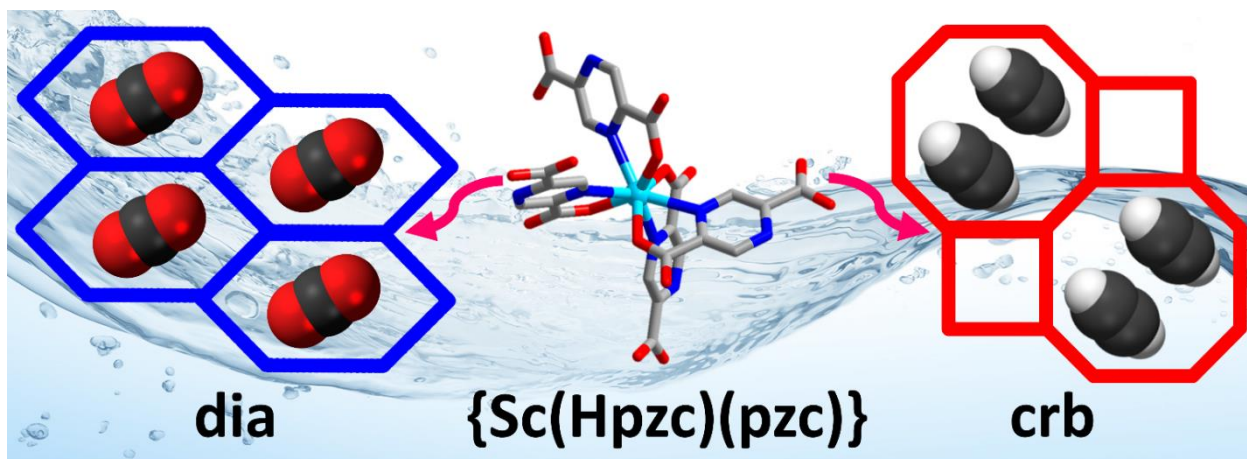
Inorg. Chem. 60 (2021) 5402–5411, 58 (2019) 1048-1057

2. Найдена новая перегруппировка в ряду каркасных производных пентакоординированного фосфора, которая включает превращение бициклического остова в спирофосфорановую структуру и последующее

расширение пятичленного бензо-1,3,2-диоксафосфольного цикла до восьмичленного с образованием каркасного фосфорана с 1,3,2-диоксафосфоловым циклом. Перегруппировка позволяет получать соединения, являющиеся удобными моделями пентакоординированных интермедиатов реакций фосфорилирования и дефосфорилирования, протекающих в живой клетке. Руководитель работы – член-корр. РАН В.Ф. Миронов; отв. исп. – к.х.н. М.Н. Димухаметов, профессор И.А. Литвинов, к.х.н. Д.Р. Исламов (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).

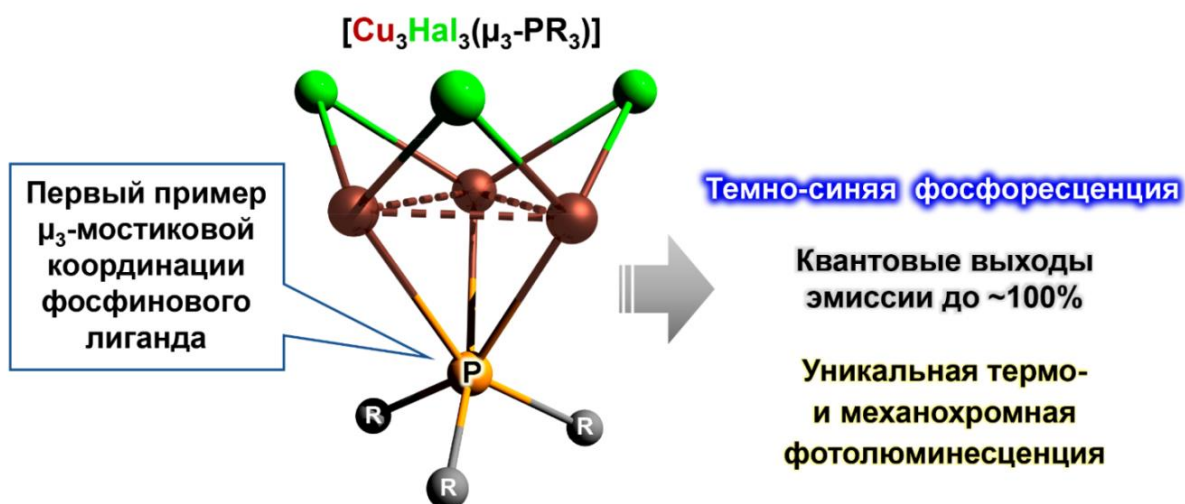


3. В условиях сольвотермального синтеза получены два топологических изомера скандий-органических каркасов $[\text{Sc}(\text{Hpzc})(\text{pzc})] \cdot (\text{H}_2\text{pzc} = 2,5\text{-пиразиндикарбоновая кислота})$. Один изомер образует трехмерный каркас топологии *dia* с узкими каналами и демонстрирует высокую сорбцию углекислого газа и высокие значения факторов селективности для разделения смесей газов CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 . Кроме того, этот микропористый каркас продемонстрировал редкую предпочтительную адсорбцию CO_2 по сравнению с C_2H_2 . Другой изомер образует каркас с топологией *crb* и является бипористым. Он показал высокое значение коэффициента селективности (IAST) для смеси $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$. Оба изомера обладают высокой термической и гидролитической стабильностью в широком диапазоне pH. Руководитель работы - член-корр. РАН В.П. Федин; отв. исп. – д.х.н. Д.Н. Дыбцев, к.х.н. М.О. Барсукова (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН).



Inorg. Chem., 60 (2021) 2996-3005.

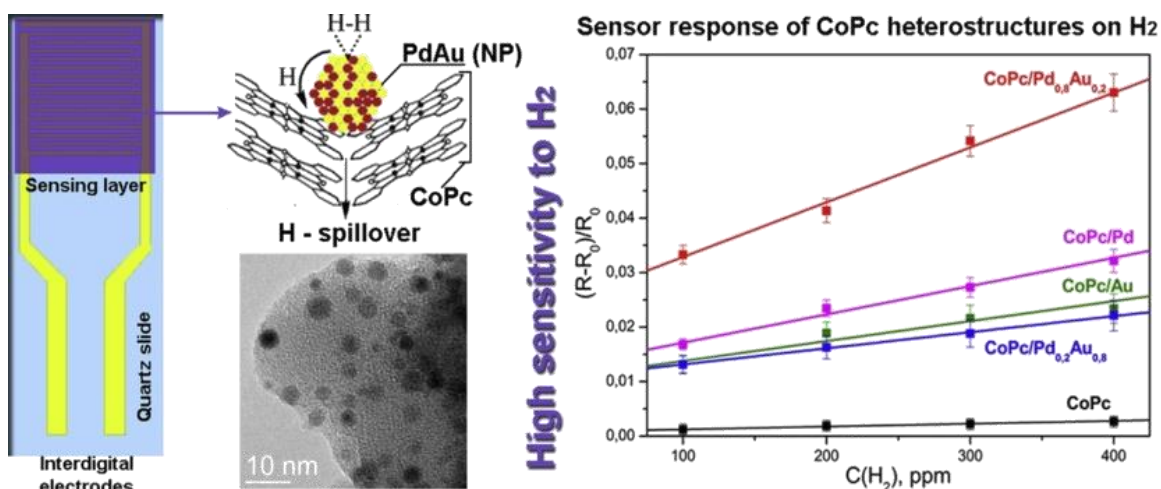
4. В комплексах $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-Hal})_3\text{L}]$ (Hal = Cl, Br, I; L = *трис*[2-(2-пиридил)этил]фосфин) открыт беспрецедентный μ_3 -мостиковый тип координации фосфинового лиганда: атом фосфора одновременно связан с тремя атомами металла. Комплексы демонстрируют уникальную термо- и механохромную фотолюминесценцию с квантовой эффективностью до 100%. Представленные данные существенно дополняют координационную химию пниктиновых лигандов. Руководитель работы – д.х.н. А.В. Артемьев; отв. исп. - А.Ю. Баранов (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН); совместно с Институтом химической кинетики и горения им В. В. Воеводского СО РАН (д.х.н. Н.П. Грицан).



Angew. Chem. Int. Ed. 60 (2021) 12577–12584.

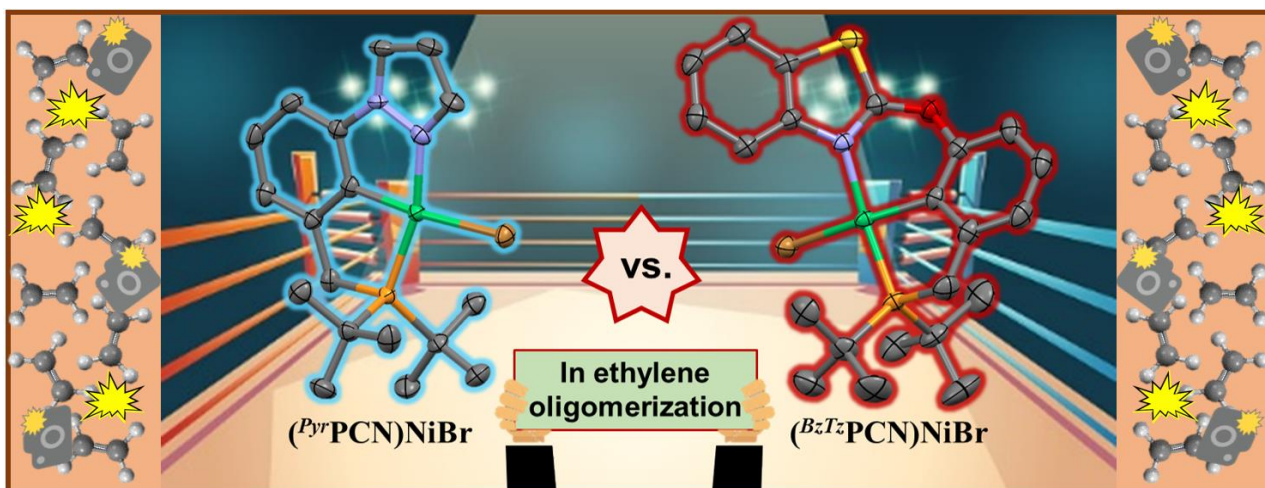
5. Осаждение металлических наночастиц (Pd, Au, PdAu) на поверхность пленок фталоцианинов кобальта приводит к увеличению сенсорного отклика

на водород по сравнению с откликом исходных пленок фталоцианинов. Полученные гетероструктуры обладают чувствительностью к водороду вплоть до концентрации 10 ppm и селективны по отношению к водороду в присутствии таких мешающих газов, как диоксид углерода и пары летучих органических соединений. Руководитель работы – д.х.н. Т.В. Басова; отв. исп. - д.х.н. Н.Б. Морозова (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН); совместно с Институтом физики имени Л. В. Киренского СО РАН (д.ф.-м.н. С.М. Жарков).



Int. J. Hydrog. Energy. 46 (2021) 19682–19692.

6. Разработаны новые высокоэффективные гомогенные каталитические системы для процесса селективной олигомеризации этилена на основе несимметричных пинцерных комплексов никеля (показаны на иллюстрации ниже). Основными продуктами данного каталитического процесса являются практически востребованные современной промышленностью бутен-1 и гексен-1, а число каталитических оборотов катализатора (TOF) достигает 200×10^3 ч⁻¹, что в десятки раз превосходит показатели современных мировых аналогов. Руководитель работы – академик РАН О.Г. Синяшин; отв. исп. – профессор РАН Д.Г. Яхваров; исп. - к.х.н. З.Н. Гафуров, А.А.Кагилев, А.О.Кантюков, к.х.н. В.И.Морозов, к.х.н. Г.Э. Бекмухамедов, д.х.н. Е.М. Зуева, И.К. Михайлов, к.х.н. И.Ф. Сахапов (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).

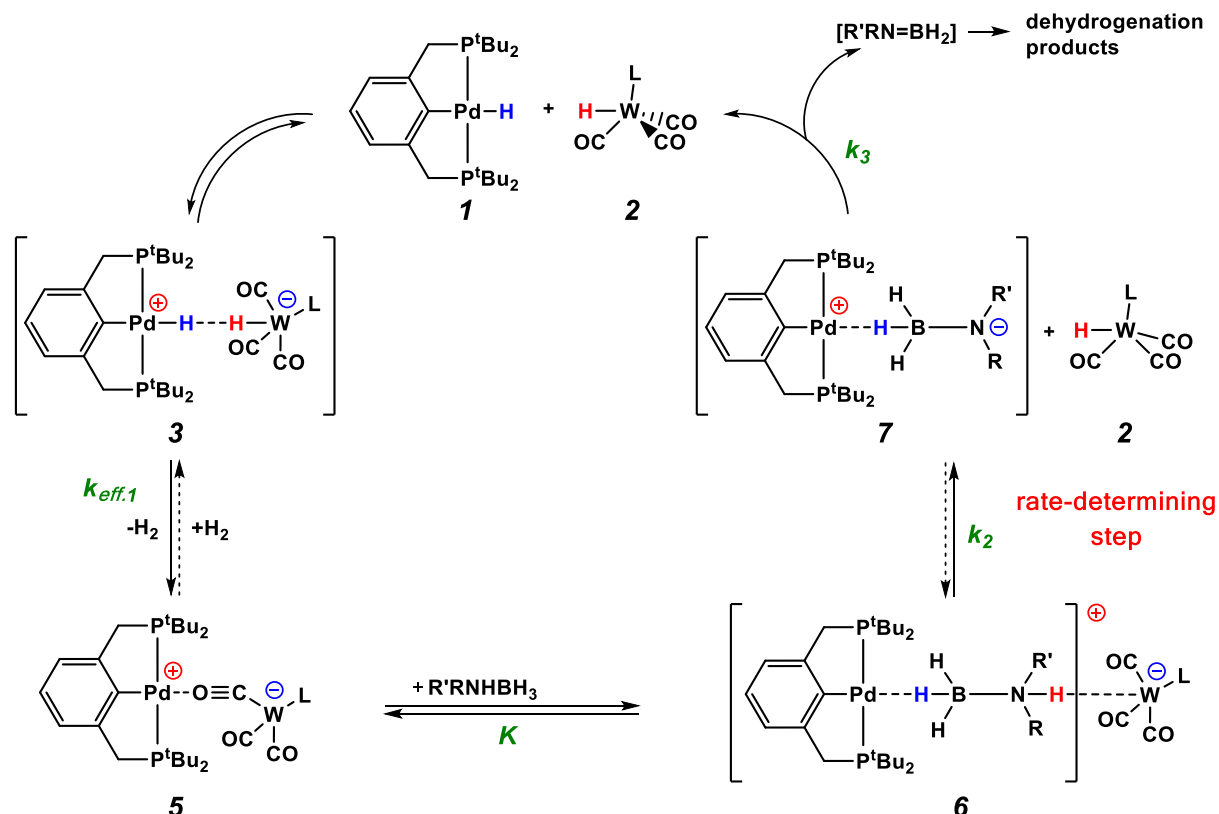


Coordin. Chem. Rev. 442 (2021) 213986; *Molecules.* 26 (2021) 4063;

J. Organomet. Chem. 949 (2021) 121951

7. Исследована бифункциональная активация аминборанов биметаллической ионной парой $[LW(CO)_2(\mu-CO)\cdots Pd(^{tBu}PCP)]$ - аналогом «frustrated Lewis pairs». Водород в настоящее время рассматривается как перспективный источник экологически безопасной энергии, и большое число работ направлено на исследование различных аспектов хранения и получения водорода. Среди химических соединений, которые легко выделяют водород, амин-бораны (AB) вызывают значительный интерес, поскольку они обеспечивают соответствующий баланс объемных и гравиметрических плотностей энергии. Впервые показана активность биметаллической ионной пары $[LW(CO)_2(\mu-CO)\cdots Pd(^{tBu}PCP)]$ в каталитическом дегидрировании амин-боранов. На основании экспериментальных и расчётных данных установлен механизм реакции. В отличие от многочисленных биметаллических систем со связью металл-металл, которые активируют одну связь путем окислительного присоединения, в данной системе два переходных металла не взаимодействуют друг с другом непосредственно, но действуют совместно как кислота ($[Pd]^+$) и основание ($[W]^-$) Льюиса, а расщепление N–H и B–H связей происходит без изменения степени окисления металлов. Такой механизм реакции позволяет рассматривать ионные комплексы $[LW(CO)_2(\mu-CO)\cdots Pd(^{tBu}PCP)]$ как биметаллические аналоги frustrated Lewis pairs.

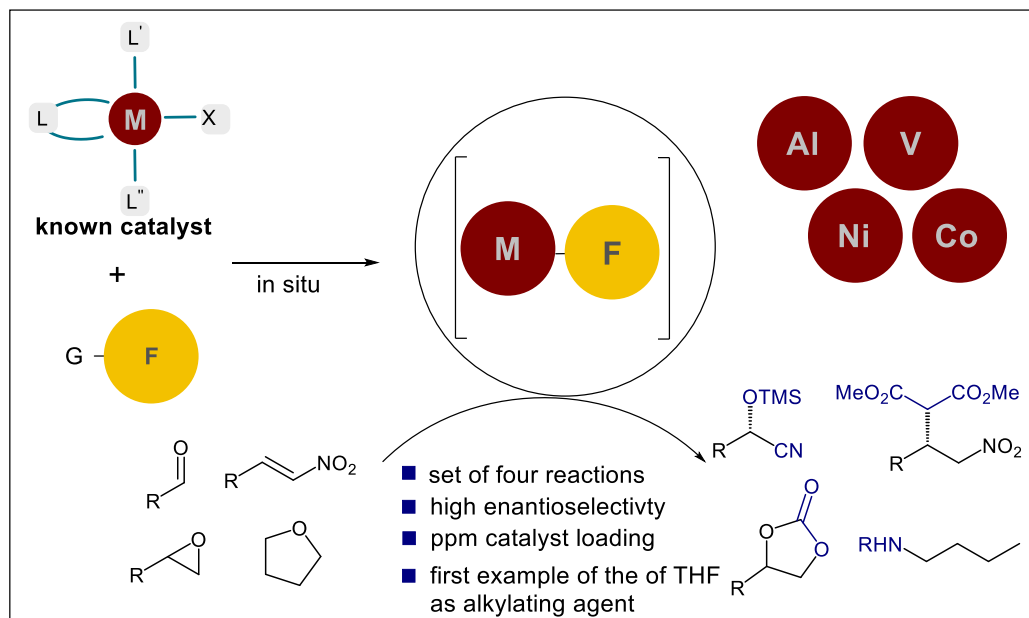
Руководители работы – д.х.н. Н.В. Белкова и д.х.н. Е.С. Шубина (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



Chem. Sci. 12 (2021) 3682-3692

8. Показано, что известные катализаторы на основе переходных металлов можно активировать, добавляя источник фторид-анионов непосредственно в реакционную смесь. В результате этого *in situ* образуется фторидный комплекс металла. За счет повышенной электрофильности фторид увеличивает Льюисовскую кислотность каталитического центра. С другой стороны, фторид способен образовывать водородные связи с некоторыми веществами, увеличивая силу взаимодействия субстрат-катализатор. В результате были достигнуты рекордные значения эффективности каталитических систем для асимметричного цианирования альдегидов, асимметричного присоединения по Михаэлю и синтеза циклических карбонатов. Кроме того, впервые было показано, что активированные фторидом соединения кобальта позволяют использовать ТГФ в качестве алкилирующего реагента и получать *N*-бутиламины. Предложенный подход к активации металлоорганических катализаторов может найти широкое

применение при совершенствовании известных каталитических процессов и разработке новых. Руководитель работы – д.х.н. Д.А. Чусов; исп. работы – А.А. Цыганков (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).

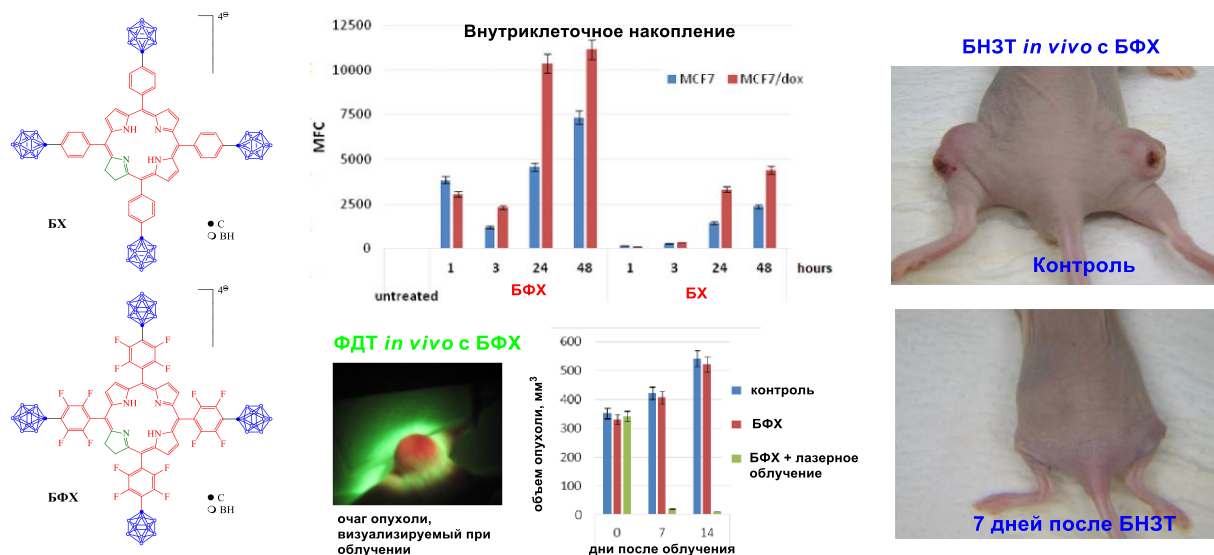


ACS Catal. 11 (2021) 13077–13084.

9. Синтезированы карборансодержащие хлорины – перспективные фоторадиосенсибилизаторы для фотодинамической (ФДТ) и борнейтронозахватной терапии (БНЗТ) онкологических заболеваний. Среди полученных соединений - водорастворимые борсодержащие фторированный хлорин (БФХ) и его нефторированный аналог (БХ), содержащие в своей структуре 4 анионных карборановых полиэдра. В исследованиях на клетках показано, что БФХ и БХ накапливались преимущественно в опухолевых клетках, обладающих множественной лекарственной устойчивостью, и проявляли незначительную темновую цитотоксичность. Напротив, фотоактивация БФХ или БХ в опухолевых клетках вызывала быструю (в течение нескольких минут) генерацию активных форм кислорода с последующей потерей целостности плазматической мембраны (фотонекроз), что особенно важно для уничтожения клеток, устойчивых к химиотерапевтическим препаратам. В исследованиях на животных БФХ или БХ (до 80 мг/кг внутривенно) не вызывали общей токсичности у мышей

с трансплантированной опухолью меланомы B16. Освещение монохроматическим светом мышей с трансплантатом B16, которым вводили 5 мг/кг БФХ или БХ, вызывало значительное уменьшение очагов опухоли без повторного роста у 77,8% животных к 21 дню после ФДТ (см. фото ниже). Использование БФХ и БХ в качестве агентов для БНЗТ *in vivo* на крысах с трансплантированными опухолевыми клетками линии С6 (глиома) при воздействии тепловых нейтронов показало, что БФХ проявляет более высокую радиосенсибилизирующую активность по сравнению с БХ.

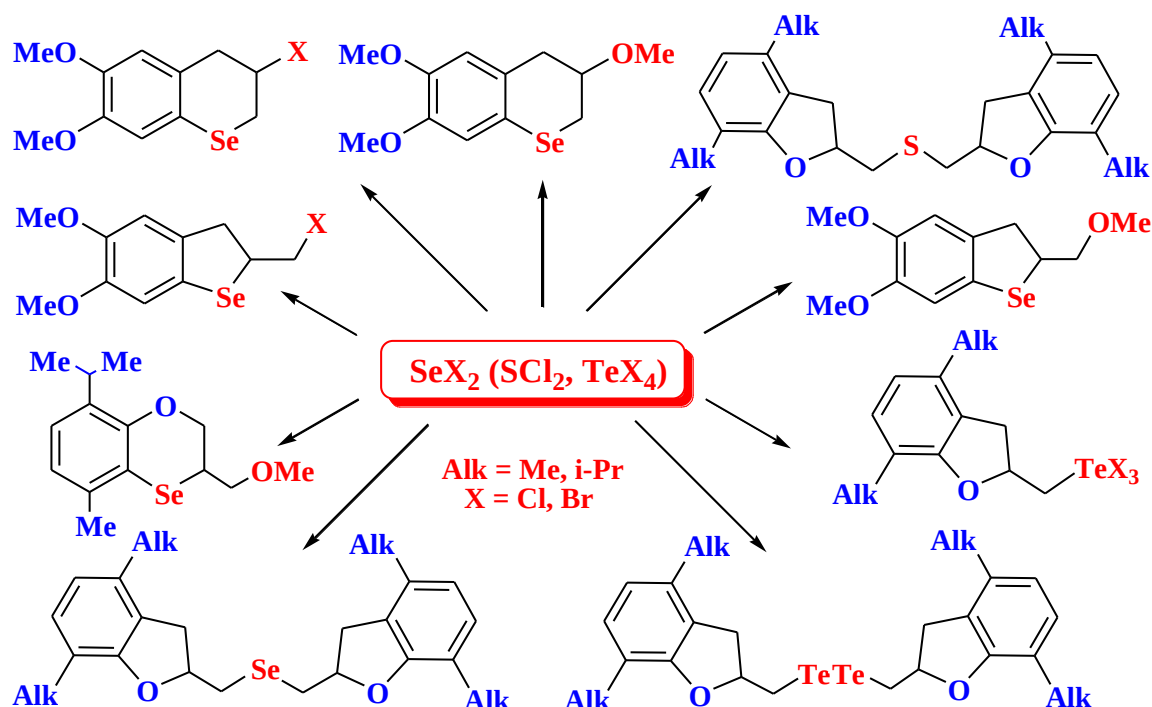
Руководитель работы – В.А. Ольшевская; исп. – А.В. Зайцев (Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН).



Dyes Pigments, 186 (2021) 108993.

10. Разработан подход к синтезу новых селен-, теллур- и серосодержащих гетероциклических соединений на основе реакций циклофункционализации и аннелирования галогенидами халькогенов функциональных алкенов, природных соединений и их производных (эвгенол, изоэвгенол, метилэвгенол, метилизоэвгенол, ацетилэвгенол, аллиловые и пропаргиловые эфиры тимола, карвакрола и других природных соединений). Новая методология синтеза конденсированных селенсодержащих гетероциклических соединений основана на реакциях аннелирования и аннелирования-алкоксилирования дигалогенидами селена ароматических и природных соединений, содержащих ненасыщенные функции (аллильная,

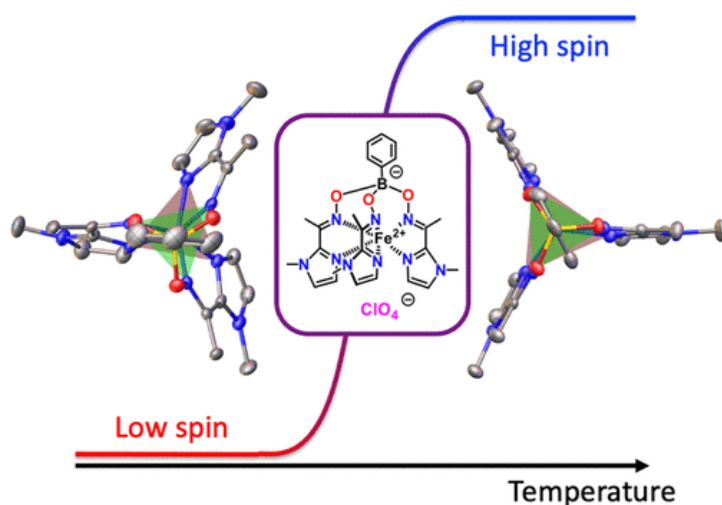
пропенильная, аллилокси-, пропаргилокси- и другие группы). Стадии присоединения, электрофильного ароматического замещения и нуклеофильного замещения реализуются в условиях одной реакции. Важной особенностью методологии является высокая селективность процесса. На основе новой методологии разработан фундаментальный подход к новым ансамблям конденсированных селенсодержащих гетероциклов – функциональным селенохроманам, дигидробензоселенофенам, дигидробензоксаселенинам и другим соединениям. Руководитель работы - профессор В.А. Потапов; отв. исп. - к.х.н. М.В. Мусалов и профессор С.В. Амосова (Иркутский институт химии имени А. Е. Фаворского СО РАН).



Molecules, 26 (2021) 3729.

11. Получен первый представитель клеточных комплексов переходных металлов, способный претерпевать температурно-индуцированный переход в высокоспиновое состояние, обнаруженное в одном из его сольватоморфов в ходе параллельной кристаллизации с помощью разработанной нами установки для автоматического дозирования. Возможность такого спинового перехода у (псевдо)клатрохелата железа(II) обусловлена уникальной структурой клеточного лиганда, которая легко адаптируется к иону металла в двух спиновых состояниях за счет тригонального скручивания. В сочетании с

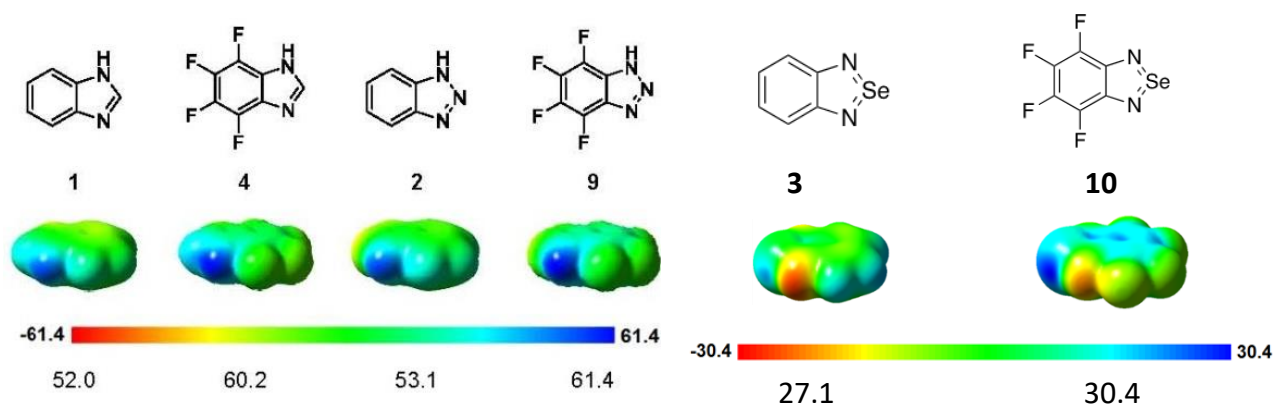
простотой функционализации подобных лигандов это открывает широкие возможности для получения ряда тригонально-призматических комплексов с настраиваемыми параметрами спинового перехода, что лежит в основе применения таких соединений в качестве молекулярных сенсоров и элементов устройств для хранения и обработки информации. Руководители работы – д.х.н. Нелюбина Ю.В. и д.х.н. Я.З. Волошин; исп. – Г.Л. Денисов, Е.К. Мельникова (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



Cryst. Growth Des. 21 (2021) 4594.

12. В продолжение систематических исследований сенсоров анионов на основе вторичных связывающих взаимодействий – водородной и халькогеновой связей – экспериментальными и теоретическими методами количественно изучено влияние фторирования карбоцикла на кислотно-основные свойства родственных 6-5 бициклических соединений: 1,3-бензодиазола **1**, 1,2,3-бензотриазола **2** и 2,1,3-бензоселенадиазола **3**. Показано, что полифторирование увеличивает бренстедовскую кислотность **1** и **2** и льюисовскую кислотность **3**, охарактеризованную, в частности, максимальными положительными значениями молекулярного электростатического потенциала $V_{S,max}$ в их σ -дырах. Повышенная бренстедовская кислотность соединений **4** и **9** обеспечивает связывание физиологически-значимых жестких анионов Cl^- и F^- посредством водородных связей. Повышенная льюисовская кислотность соединения **10**, однако, недостаточна для связывания Cl^- и F^- посредством халькогеновой

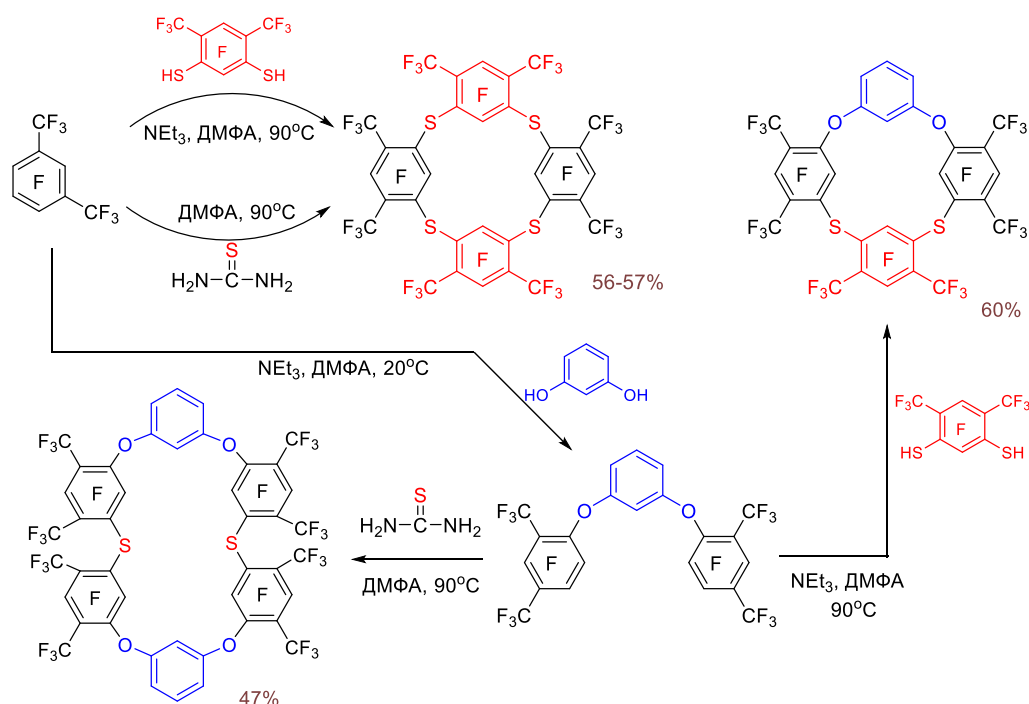
связи, но может работать в случае мягких анионов. В дальнейшем перспективны гибридные сенсоры селенадiazол–diazольного и селенадiazол–триазольного типа. Руководитель работы – д.х.н. А. В. Зибарев; исп. - к.х.н. Н. А. Семенов, к.х.н. Е. А. Чуланова, Г. Е. Сальников, к.х.н. Д. О. Прима (Новосибирский институт органической химии им Н. Н. Ворожцова СО РАН) совместно с Национальным исследовательским университетом Томский государственный университет и Университетом г. Тарту, Эстония:



ChemPhysChem, **2021**, 22, 2329–2335.

13. Тиакаликсарены широко используются в супрамолекулярной химии для разработки молекулярных рецепторов, образующих комплексы типа «гость-хозяин», благодаря их уникальной способности к комплексообразованию с катионами различных металлов. На основе тиакаликсаренов создаются катализаторы, сенсоры, молекулярные магнетики, люминесцентные материалы и т.д. Сотрудниками НИОХ СО РАН синтезирован ряд неизвестных ранее полифторированных тиа- и оксатиакаликсаренов. Показано, что перфтор-*мета*-ксилол и 2,5-дифтор-4,6-бис(трифторметил)бензол-1,3-дитиол являются удобными строительными блоками для синтеза перфторированного тетратиа-каликс[4]арена, а последовательное взаимодействие перфтор-*мета*-ксилола с резорцином, а затем с 2,5-дифтор-4,6-бис(трифторметил)бензол-1,3-дитиолом или тиомочевинной приводит к образованию полифторированных оксатиакаликсаренов, содержащих 4-6 ароматических ядер в макроцикле.

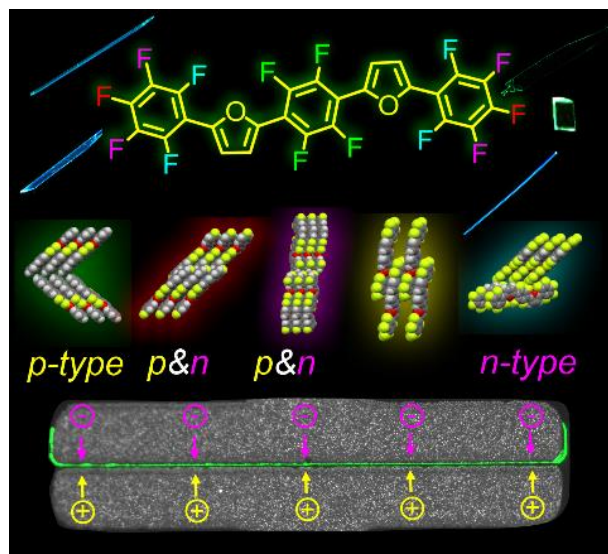
Руководитель работы – к.х.н. В.Н. Ковтонюк; исп. - д.х.н. Ю.В. Гатилов, к.х.н. П.В. Никульшин, к.х.н. Р.А. Бредихин (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН).



Molecules,
26 (2021)
526.

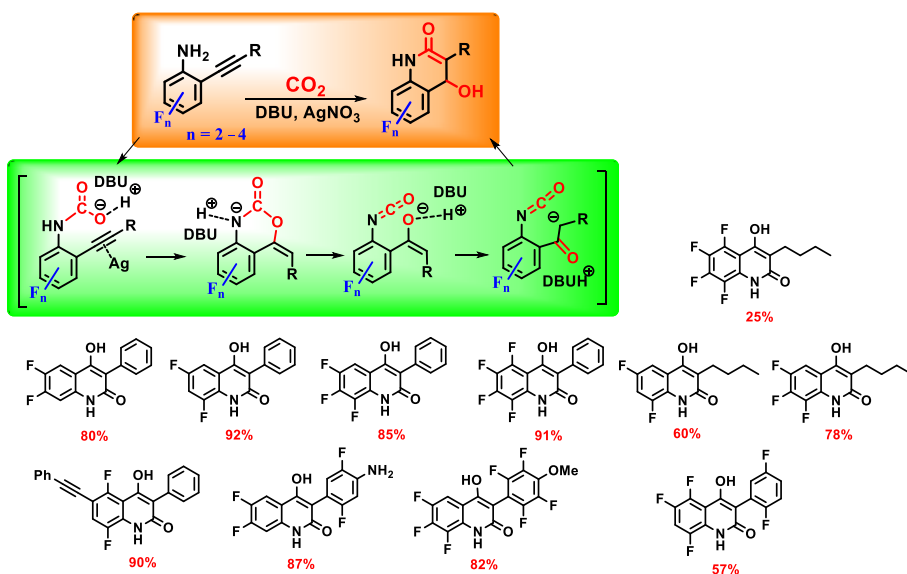
14. Фуран-фениленовые со-олигомеры выделяются своей высокой растворимостью, яркой люминесценцией и хорошей дырочной проводимостью; однако электронная проводимость, как правило, отсутствует, что исключает их использование в эффективных светоизлучающих электронных устройствах, в частности, в амбиполярных светоизлучающих транзисторах. Синтезированы фторированные производные фуран-фениленов линейного строения, содержащие атомы фтора в центральных и концевых фрагментах молекул. Введение фтора привело к изменению кристаллической упаковки, улучшению фотостабильности, эффективному электронному транспорту с сохранением ширины запрещенной зоны, растворимости и яркой люминесценции. Внешняя квантовая эффективность составила до 0,63%, что является одним из лучших показателей для органических светоизлучающих транзисторов (OLET). Руководители работы – к.х.н. М.С. Казанцев (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН), к.ф.-м.н. П.С. Шерин (Международный томографический центр СО РАН) и профессор

Д.Ю. Парашук (Институт синтетических полимерных материалов РАН им. Н.С. Ениколопова).



Advanced Functional Materials, 31 (2021) 2104638.

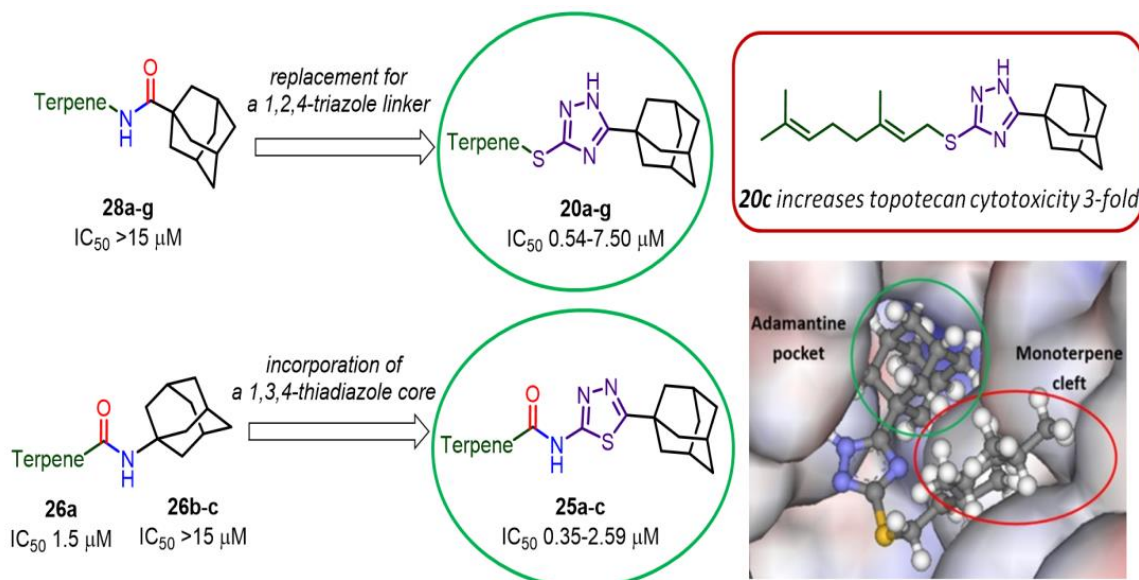
15. Разработан синтез 4-гидроксихинолин-2(1*H*)-онов – продуктов включения молекулы CO₂ в гетероцикл. Впервые была продемонстрирована возможность получения полифторированных хинолоновых производных путем прямого взаимодействия *орто*-алкиниланилинов с диоксидом углерода в присутствии серебряного катализатора и основания. Руководитель работы – к.х.н. Л.В. Политанская; исп. - к.х.н. Н.М. Трошкова (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН) совместно с Tsinghua University (Пекин, Китай).



J. Fluorine Chem. 242 (2021) 109720.

16. Тирозил-ДНК-фосфодиэстераза 1 (Tdp1) является перспективной мишенью для разработки средств противоопухолевой терапии из-за её

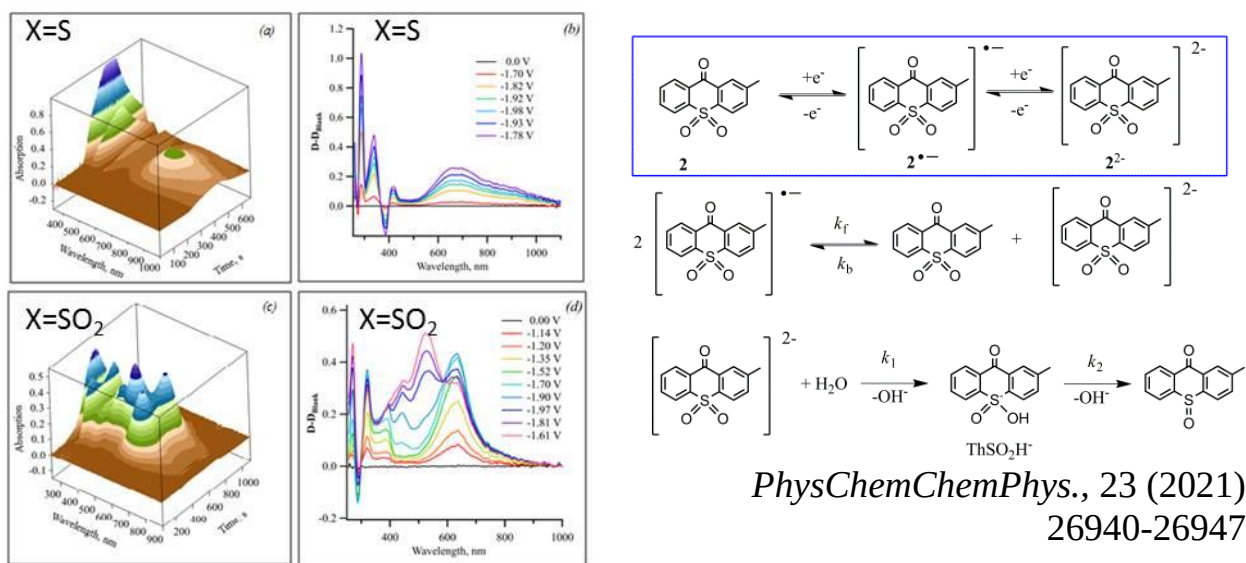
способности противодействовать онкопрепаратам, нацеленным на повреждение ДНК, таких как топотекан, уменьшая их эффективность. Найден новый тип высокоактивных ингибиторов фермента Tdp1, сочетающих адамантановый и монотерпеноидный фрагменты посредством гетероциклического линкера. Удаление гетероциклического фрагмента из линкера приводит к резкому уменьшению активности. Продemonстрировано, что совместное применение новых ингибиторов в нетоксичной концентрации и клинически важного препарата топотекана позволяет значительно усилить противоопухолевый эффект последнего в отношении клеточных линий рака шейки матки и аденокарциномы толстой кишки. Таким образом, найден новый тип сенситизаторов опухолей к действию противоопухолевых препаратов, перспективный для дальнейшей разработки. Руководитель работ – член-корр. РАН Н.Ф. Салахутдинов; отв. исп. – профессор РАН К.П. Волчо и к.х.н. Е.В. Суслов (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН) совместно с Институтом химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН (академик РАН О.И. Лаврик) и Кильским университетом (Ньюкасл-на-Лайме, Великобритания).



Molecules 26 (2021) 3128.

17. 2-Метил-9Н-тиоксантен-9-он (**1**) и его S,S-диоксид (**2**) являются предшественниками пendants групп, которые определяют потенциалы восстановления и ширину запрещенной зоны электроактивных полиимидов,

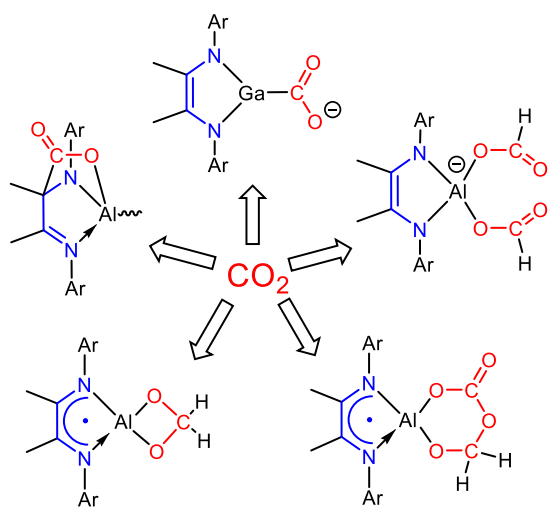
проявляющих электрохромное поведение и использующихся в органической электронике. Электрохимическое восстановление **1** и **2** приводит к образованию устойчивых анион-радикалов и дианиона (для S, S-диоксида). С помощью трехмерной спектроскопии электрохимии было показано, что все анионы демонстрируют сильное оптическое поглощение в UV-VIS-NIR диапазонах длин волн. На иллюстрации показаны: *слева* - 3D UV-VIS-NIR спектроскопические поверхности и соответствующие оптические профили; *справа* - Механизм электрохимического восстановления **2**.



Электронные спектры поглощения **1** и **2** и их отрицательных ионов были интерпретированы с помощью времязависимых DFT-расчетов. Согласно расчетам, наиболее интенсивные электронные переходы дианионов 1^{2-} и 2^{2-} в видимой области проявляют гипсохромный сдвиг по сравнению с переходами соответствующих анион-радикалов и имеют гораздо более высокие силы осцилляторов, что подтверждено экспериментально для **2**. Предложена эмпирическая модель, которая превосходно описывает зависимости оптической плотности от времени, наблюдаемые на трехмерных спектроскопических поверхностях для обоих соединений **1** и **2**. На иллюстрации показаны: *слева* - 3D UV-VIS-NIR спектроскопические поверхности и соответствующие оптические профили; *справа* - Механизм электрохимического восстановления **2**. Руководитель работы – д.х.н. Л.А. Шундрин, отв. исп. - к.х.н. И.К. Шундрин и асп. Д.С. Одинцов

(Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН) совместно с Институтом химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН и Университетом Бремена (Германия).

18. Для решения проблемы активации углекислого газа с целью его дальнейшего превращения в ценные органические продукты исследованы реакции CO_2 с производными металлов 13 группы, содержащими редокс-активные дииминовые лиганды. Показано, что реакции легко протекают при комнатной температуре и атмосферном давлении с образованием различных типов комплексов, в том числе продуктов циклоприсоединения, металлкарбоксилатов, формиатов, *гем*-диолатов и гидросиметилкарбонатов. Продемонстрированы варианты трансформации молекулы CO_2 в реакциях гидрирования и согласованного циклоприсоединения гетерокумуленов. Руководитель работы – член-корр. РАН И.Л. Федюшкин; отв. исп. – к.х.н. Т.С. Копцева, к.х.н. В.А. Додонов, д.х.н. А.А. Скатова (Институт металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева РАН).



Chem. Eur. J. 27 (2021) 5745;

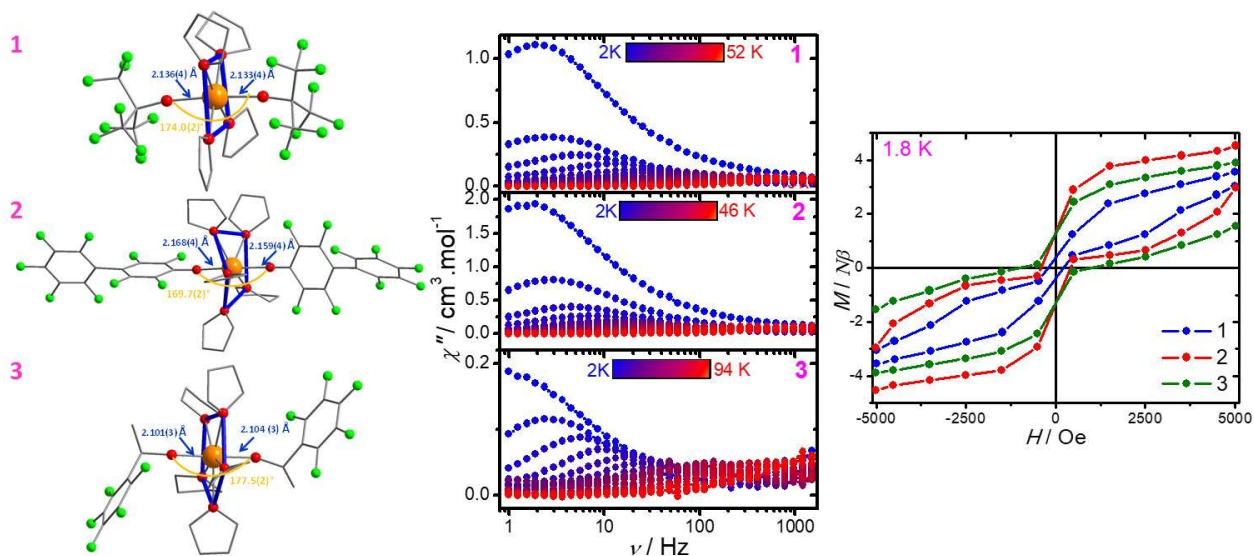
Dalton Trans. 50 (2021) 8899;

J. Organomet. Chem. 949 (2021) 121972;

Inorg. Chem. 61 (2022) 206.

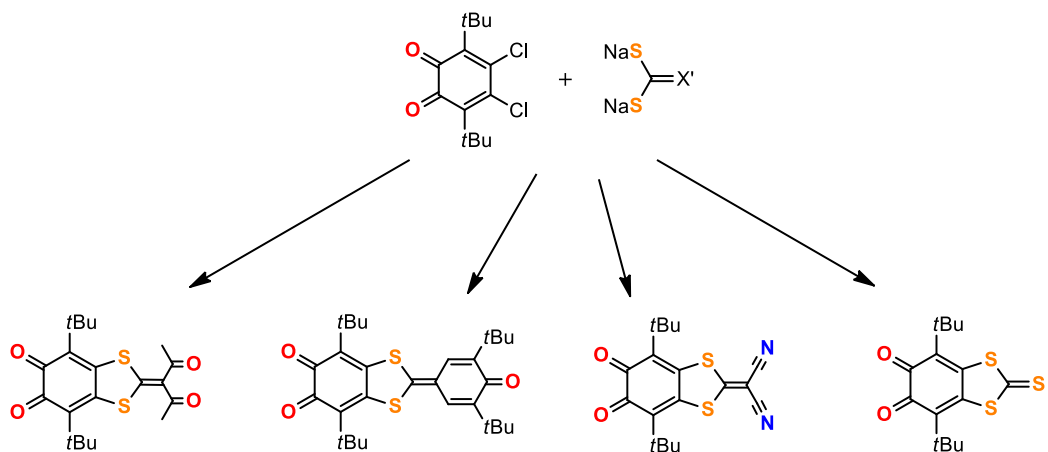
19. Впервые получена серия катионных комплексов диспрозия(III) $[(\text{RO})_2\text{Dy}(\text{THF})_n][\text{BPh}_4]$ с фторированными алкоксидными группами, которые являются истинными мономолекулярными магнетиками (SMM). Показано, что использование фторированных алкоксидных лигандов позволяет получить комплексы с оптимальной для возникновения магнитной анизотропии ионов Dy^{3+} геометрией – линейным расположением анионных алкоксидных лигандов и очень короткими расстояниями Dy–OR. Комплекс

$[(C_6F_5CH(Me)O)_2Dy(THF)_5][BPh_4]$ продемонстрировал высокую температуру блокирования (22 K) и рекордный анизотропный барьер (1469 cm^{-1}) для известных на сегодняшний день SMM на основе координационных комплексов диспрозия(III). Руководитель работы – член-корр. РАН А.А. Трифонов; отв. исп. - к.х.н. Д.М. Любов; исп. - к.х.н. А.О. Толпыгин, к.х.н. Н.Ю. Радькова, м.н.с. А.В. Черкасов (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).



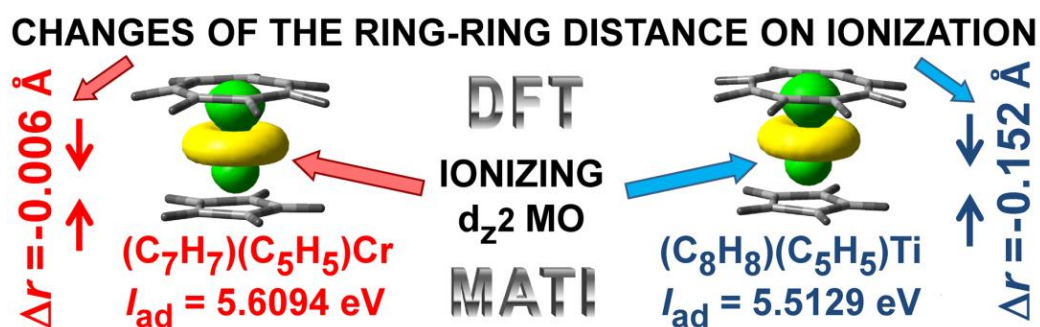
Dalton Trans, 50 (2021) 8487–8496.

20. Разработана универсальная методика функционализации стерически экранированных о-хинонов путем аннелирования 1,3-дитиол-2-замещённых фрагментов к 4,5-положениям о-хинонового кольца. К преимуществам методики следует отнести относительную простоту синтеза, широкий набор вводимых заместителей, а также предсказуемую и управляемую геометрию получаемых бифункциональных о-хиноновых лигандов. Перспективы использования новых дитопных лигандов связаны, в первую очередь, с химией редокс-активных 1D-, 2D- и 3D-координационных полимеров и молекулярных устройств, переключаемых молекулярных магнетиков и т.п. Руководитель работы – член-корр. РАН В.К. Черкасов; отв. исп. - д.х.н. В.А. Куропатов; исп. - к.х.н. С.В. Норков, к.х.н. М.В. Арсеньев, м.н.с. А.В. Черкасов (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).



Beilstein J. Org. Chem. 17 (2021) 273–282.

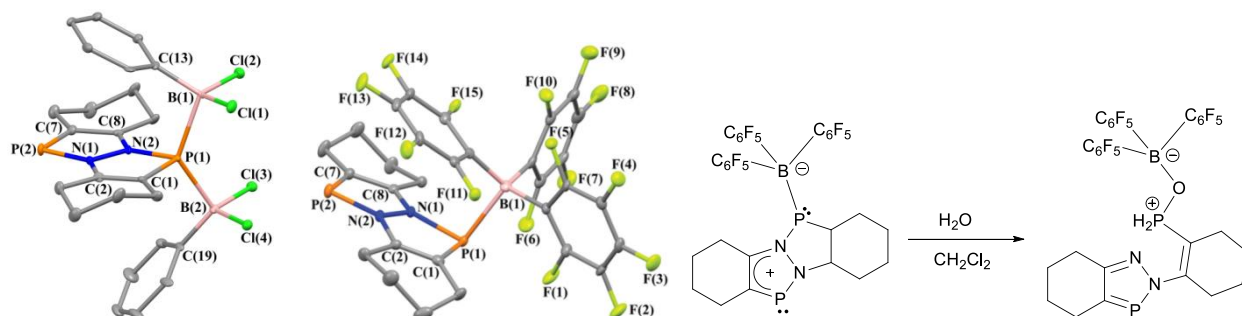
21. Обнаружены неожиданные особенности трансформации сэндвичевых соединений титана и хрома при ионизации. С помощью прецизионной пороговой фотоионизационной спектроскопии и квантово-химических расчетов впервые показано, что отрыв несвязывающего d-электрона от комплекса титана, в отличие от соединения хрома, приводит к существенным изменениям молекулярной геометрии. Обнаруженный эффект отражает новые закономерности влияния строения сэндвичевых комплексов на их способность формировать устойчивые или реакционно-способные катионы, играющую ключевую роль для использования в катализе и биомедицине, а также для создания на их основе молекулярных машин. Руководитель работы – д.х.н. С.Ю. Кетков; исп. - к.х.н. Г.В. Маркин и к.х.н. С.Г. Макаров (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН).



Dalton Trans. 50 (2021) 10729-10736.

22. Установлено, что аннелированные азафосфолы (диазадифосфапенталены, DDP), координируются с одной или двумя молекулами бора в зависимости от объемистости заместителей при атоме

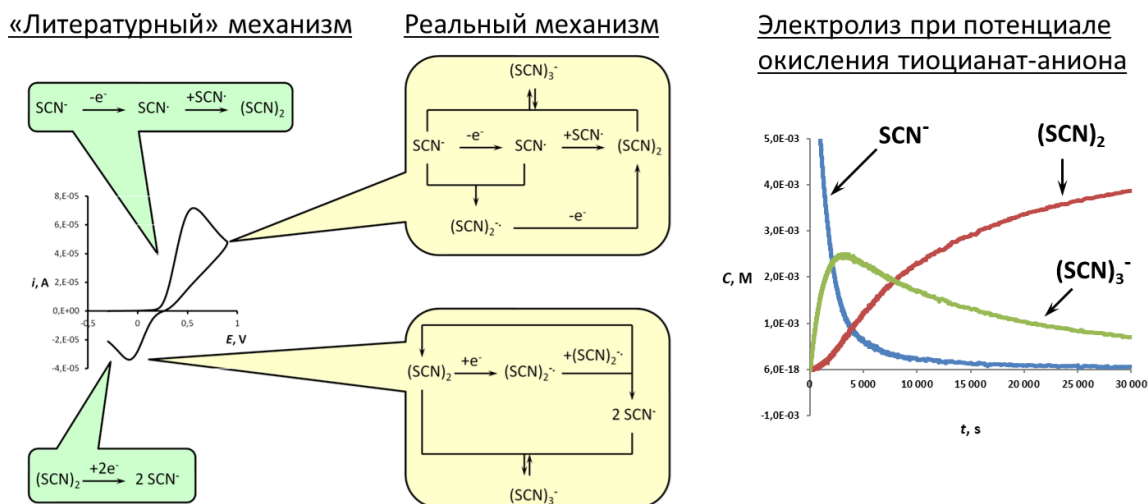
бора. Высокая координационная активность DDP связана с их фосфиниденовой природой. Обычные азафосфолы не образуют комплексов с боранами. Обнаружено уникальное присоединение воды к комплексу $DDP \cdot B(C_6F_5)_3$, что невозможно у комплексов боранов с обычными третичными фосфинами. Полученные результаты открывают новые возможности для активации малых молекул на комплексах боранов с соединениями двухкоординированного фосфора. Руководитель работы – д.х.н. А.Н. Корнев; отв. исп.: к.х.н. В. Сущев, Ю. Панова, Г.К. Фукин, исп.: А. Христолюбова, Н. Золотарева, Р. Румянцев (Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН)



Dalton Trans., 50 (2021) 5890–5898.

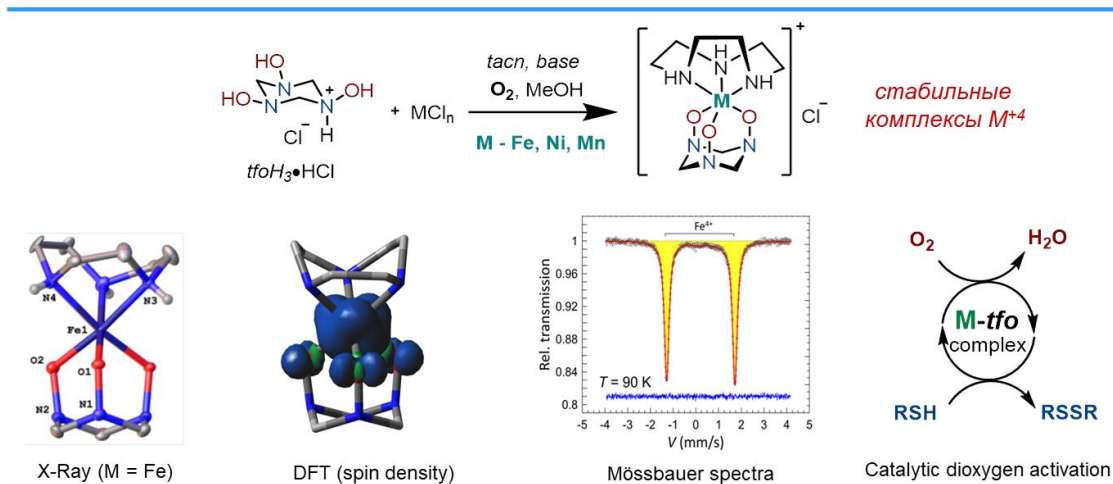
23. Механизм генерации широко используемого тиоцианирующего агента, тиоцианогена, путем электроокисления тиоцианат-аниона впервые изучен с использованием широкого спектра экспериментальных и теоретических методов. Показало, что наряду с димеризацией тиоцианат-радикала анодный процесс включает и его сочетание с анионом с образованием анион-радикала тиоцианогена, а также обратимую реакцию сочетания тиоцианогена с тиоцианат-анионом. Последняя реакция наблюдается и при восстановлении тиоцианогена. Установленные механизмы электродных процессов были успешно использованы как для корректной интерпретации электроаналитических исследований по тиоцианированию органических соединений, так и для оптимизации соответствующих процессов электросинтеза. Руководители работы - д.х.н. А.С. Мендкович и к.х.н. В.А. Кокорекин (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского), совместно с Первым Московским государственным медицинским

университетом имени И.М. Сеченова, МГУ им. М.В. Ломоносова и Ярославским Государственным Университетом.



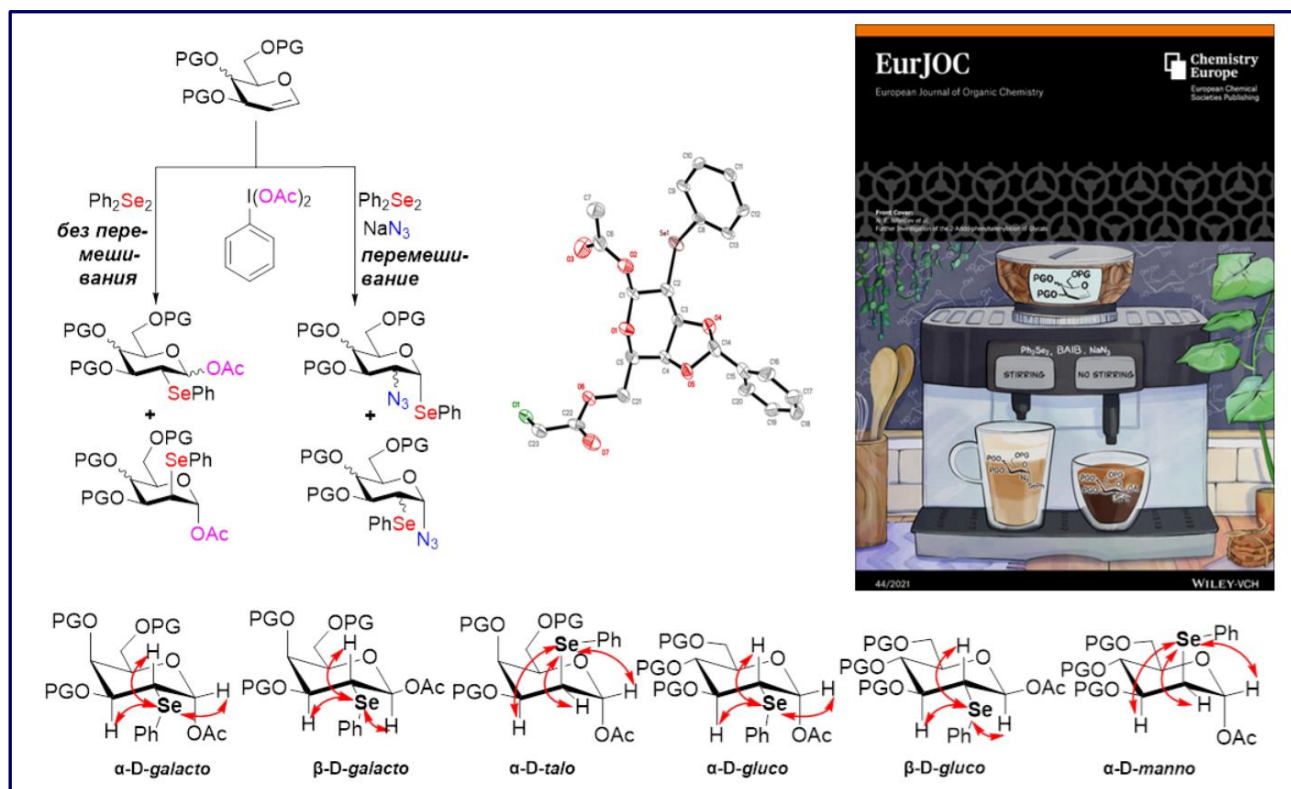
J. Electrochem. Soc., 168 (2021) 125501.

24. Впервые получены уникальные комплексы железа, никеля и марганца адамантоидной структуры, в которых металл имеет нехарактерную степень окисления +4. При стабилизации иона металла при координации тремя нитроксильными группами лиганда, образование комплексов из солей металлов(II) происходит под действием кислорода воздуха как окислителя. Полученные комплексы способны катализировать процессы активации молекулярного кислорода, имитируя действие природного фермента тиолоксидазы. Руководитель работы – д.х.н. А.Ю. Сухоруков; отв. исп. – к.х.н. И.С. Голованов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского).



Inorg. Chem., 60 (2021) 5523.

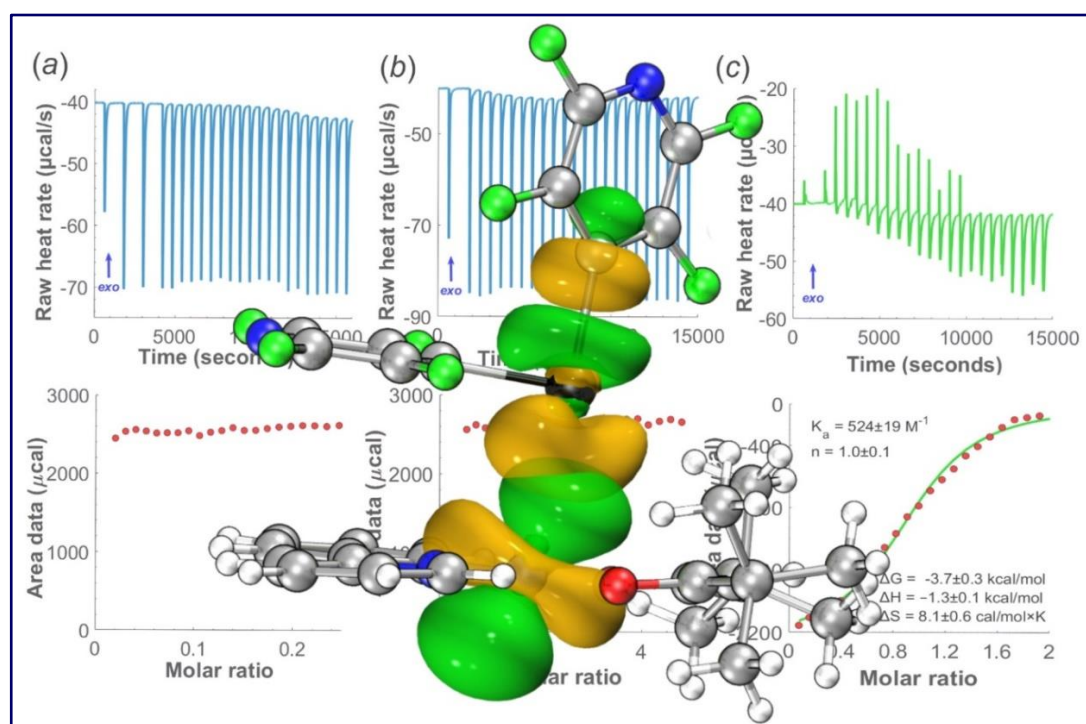
25. Разработаны препаративные условия одностадийного 2-азидофенилселенирования и 2-фенилселеноацетилирования гликалей при взаимодействии с Ph_2Se_2 , $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ и NaN_3 при интенсивном перемешивании. Так, из триацетил-D-галакталя с высоким выходом получен фенил-3,4,6-три-O-ацетил-2-азидо-2-дезоксигалактопиранозид – малодоступный другими методами, но очень эффективный блок для сборки сложных олигосахаридов. При проведении реакции без перемешивания образуются соответствующие 1-O-ацетил-2-селено-2-дезоксипроизводные – продукты ацетоксифенилселенирования гликалей. Указанные продукты являются удобными исходными для получения 2-дезоксисахаров. Детально исследованы спектры ^1H , ^{13}C и ^{77}Se ЯМР синтезированных 2-селено-2-дезоксигликозидов, в том числе впервые определены закономерности величин химсдвигов и КССВ $^nJ_{\text{Se-H}}$ в зависимости от стереохимической конфигурации моносахаридного кольца и аномерного центра. Руководитель работы – чл.-корр. РАН Н.Э. Нифантьев; отв. исп. - к.х.н. Н.Е. Устюжанина; исп. – асп. П.А. Фомицкая, к.х.н. Ю.Е. Цветков, к.х.н. Д.А. Аргунов и А.В. Лалов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Eur. J. Org. Chem. (2021) 5897-5904.

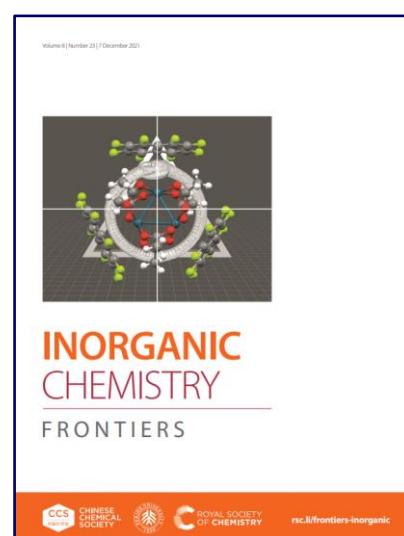
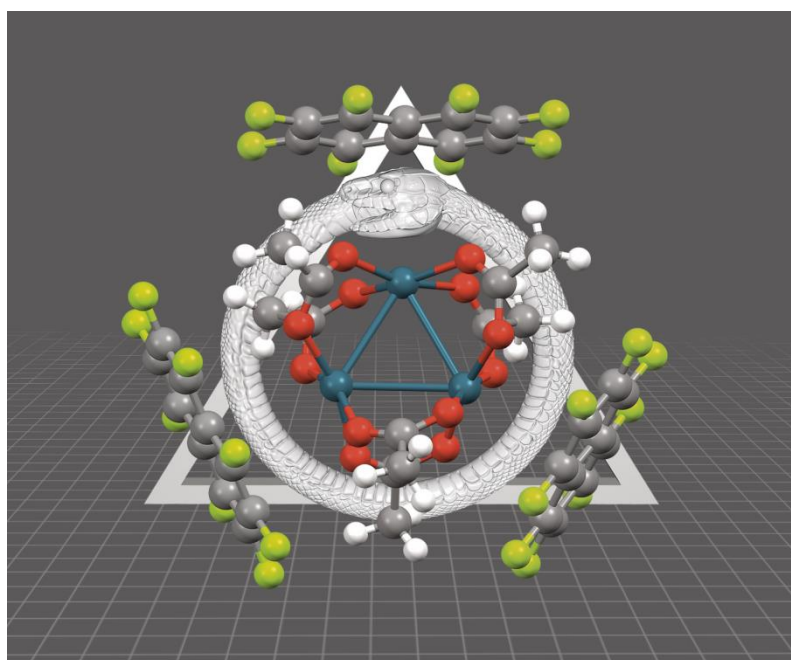
Достижения в области химии супрамолекулярных систем

1. Разработан необычный подход к межмолекулярному связыванию соединений, которые содержат и не содержат металл. В большинстве соединений ионы металлов несут на себе положительный заряд, который компенсируется отрицательным зарядом на окружающих его частицах; различные гибридные структуры образуются как раз благодаря притяжению таких разноимённо заряженных частиц. Тем не менее, как оказалось, даже здесь бывают исключения. Найдено, что в целом положительно заряженный ион платины в некоторых своих соединениях ведёт себя как отрицательно заряженный. Этот «минус» может притягиваться к «плюсу» на атомах халькогенов (селен, теллур) с образованием гибридных органическо–неорганических систем за счёт так называемой халькогенной связи. Благодаря обнаруженному типу ассоциации, можно будет создавать материалы с управляемыми свойствами, такие как люминофоры, сенсоры, а также биомаркеры. Руководитель работы – академик РАН В.Ю. Кукушкин; отв. исп. – профессор РАН Н.А. Бокач (Институт высокомолекулярных соединений РАН и Санкт-Петербургский государственный университет).



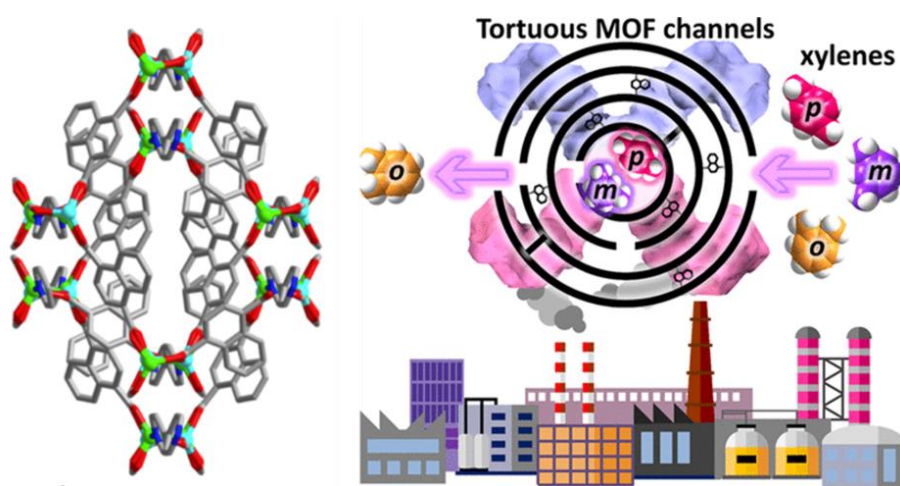
J. Am. Chem. Soc., **143** (2021) 15701–15710

2. Синтезированы комплексы органических и неорганических веществ, сформированные за счёт множественных слабых межмолекулярных взаимодействий между поверхностями молекул треугольного кластера палладия и органическими соединениями — электронодефицитными ароматическими системами. Образованные в комплексах контакты позволяют «обернуть» неорганический фрагмент в органическую оболочку. Результаты проведённых исследований будут способствовать решению проблемы повышения растворимости катализаторов при проведении реакций. Пиктограмма статьи, вынесенная на обложку журнала, включает в себя змею (уробороса), поедающую собственный хвост, которая ассоциируется с органической химией ароматических соединений. Вторым основным элементом дизайна является треугольник (символизирующий треугольный кластер палладия), как неживая форма, создаёт контраст с органической формой змеи и соотносится со структурой неорганического соединения. Руководитель работы – академик РАН В.Ю. Кукушкин (Институт высокомолекулярных соединений РАН и Санкт-Петербургский государственный университет) в сотрудничестве Институтом общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН и Университетом Балеарских островов (Испания).



Inorg. Chem. Front.,
8 (2021) 4965–4975

3. Получен новый микропористый металл-органический каркас на основе карбоксилатных строительных блоков $\{Zn_{12}\}$ NIIC-30(Ph) (NIIC = Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry) Внутренняя поверхность каркаса обогащена ароматическими группами, благодаря чему этот сорбент демонстрирует эффективное разделение смесей бензола и циклогексана, а также рекордные значения факторов селективности отделения орто-ксилола от мета- и пара-ксилолов. Соединения могут найти применение в химической промышленности как сорбенты для разделения смесей углеводородов и изомеров, близких по физическим свойствам. Рисунок ниже иллюстрирует разделение изомеров ксилолов благодаря специфичной форме и внутреннему окружению каналов пористого металл-органического каркаса NIIC-30(Ph). Руководитель работы – член-корр. РАН В.П. Федин; отв. исп. - д.х.н. Д.Н. Дыбцев (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН).



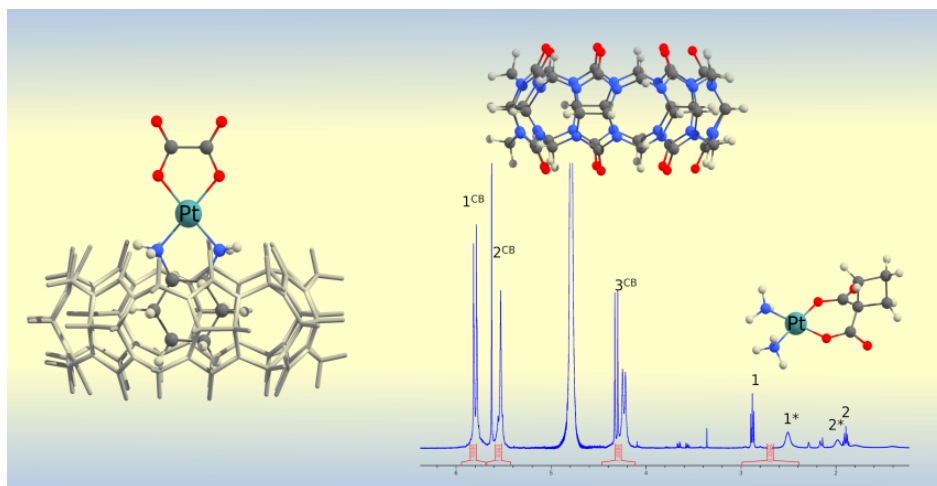
ACS Appl. Mater. Interfaces 13 (2021) 14768–14777

4. При изучении супрамолекулярных систем типа «хозяин в хозяине» на основе гигантского макроциклического полиоксометаллата показано, что хаотропный эффект, возникающий вследствие образования восстановленных молибдат-ионов в подкисленном водном растворе, способен усиливать слабые супрамолекулярные взаимодействия и генерировать сложные иерархически организованные ансамбли. Руководитель работы – д.х.н. М.Н. Соколов; отв. исп. - д.х.н. П.А. Абрамов и д.х.н. М.А. Шестопапов (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН); совместно с Институтом Лавуазье Версаля (Франция, проф. Э. Кадо).



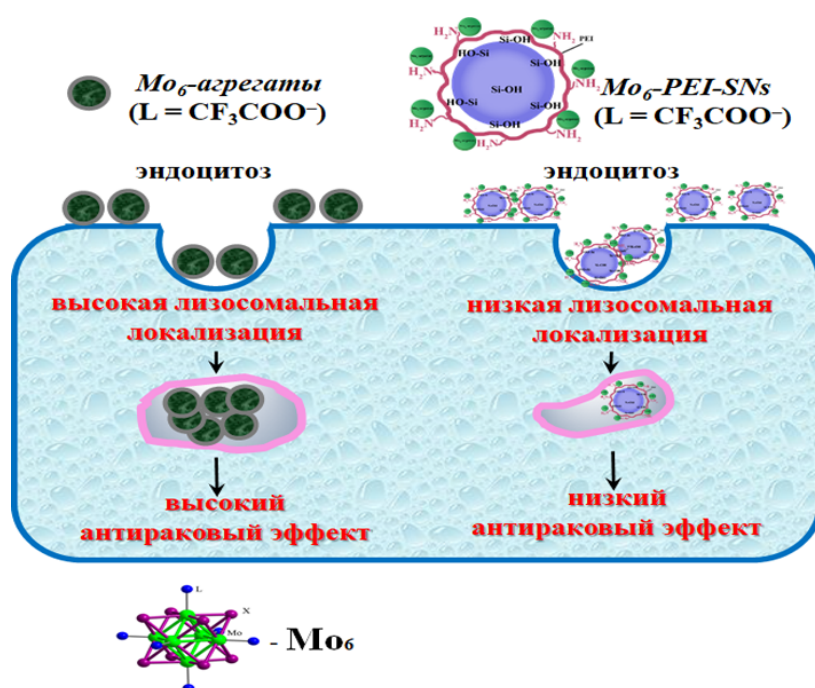
Angew. Chem. Int. Ed.,
60 (2021) 14146–14153.

5. Исследовано влияние молекулярного контейнера кукурбит[7]урила (CB[7]) на противоопухолевые и иммуномодулирующие свойства лекарственных препаратов карбоплатина (сPt) и оксалиплатина (ОхPt). Смесь сPt с CB[7] показывает бóльшую активность в отношении раковых клеток, чем чистый сPt, однако, общая токсичность смеси оказалась существенно выше. Комплекс ОхPt@CB[7] и свободный ОхPt показали одинаковую активность в отношении раковых клеток *in vivo*, при этом общая токсичность комплекса ОхPt@CB[7] оказалась меньше, чем у свободного оксалиплатина. Иллюстрация ниже показывает соединение включения оксалиплатина в кукурбит[7]урил ОхPt@CB[7] и спектр ЯМР ¹H смеси кукурбит[7]урила с карбоплатином. Руководители работы – д.м.н. В.А. Козлов (НИИ фундаментальной и клинической иммунологии СО РАМН) и к.х.н. Е.А. Коваленко (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН).



Int. J. Mol. Sci.
22 (2021) 7337–
7343.

6. Агрегацией низкотоксичных гексамолибденовых анионных кластерных солей получены наночастицы, для которых впервые выявлена высокая антираковая специфичность, обусловленная комбинацией двух факторов: (1) высокой степенью локализации наночастиц в лизосомальных компартментах и (2) их агломерацией в слабокислом лизосомальном окружении. Ключевую роль в агломерации разработанных наночастиц играет гидрофобность составляющих их строительных блоков – гексамолибденовых кластеров и противоионов. В то же время, эти же кластеры, инкапсулированные в гидрофильный полиэтилениминовый слой на силикатных наночастицах проявляют низкую и неспецифическую цитотоксичность связанную с низкой степенью локализации в лизосомах. Рисунок ниже иллюстрирует механизм внутриклеточного поведения наночастиц различной морфологии. Руководитель работы – д.х.н., А.Р. Мустафина; отв. исп. – к.х.н. Ю.Г. Елистратова; исп. - к.б.н. К.А. Петров, Д.В. Самигуллин, Г.В. Сибгатуллина, к.х.н. И.Р. Низамеев, к.х.н. К.В. Холин, д.х.н. А.Т. Губайдуллин, к.б.н. Волошина (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН) в сотрудничестве с Институтом неорганической химии СО РАН (профессор М.Н. Соколов, д.х.н. К.А. Брылев, к.х.н. М.А. Михайлов).



J. Mol. Liq. 343 (2021)

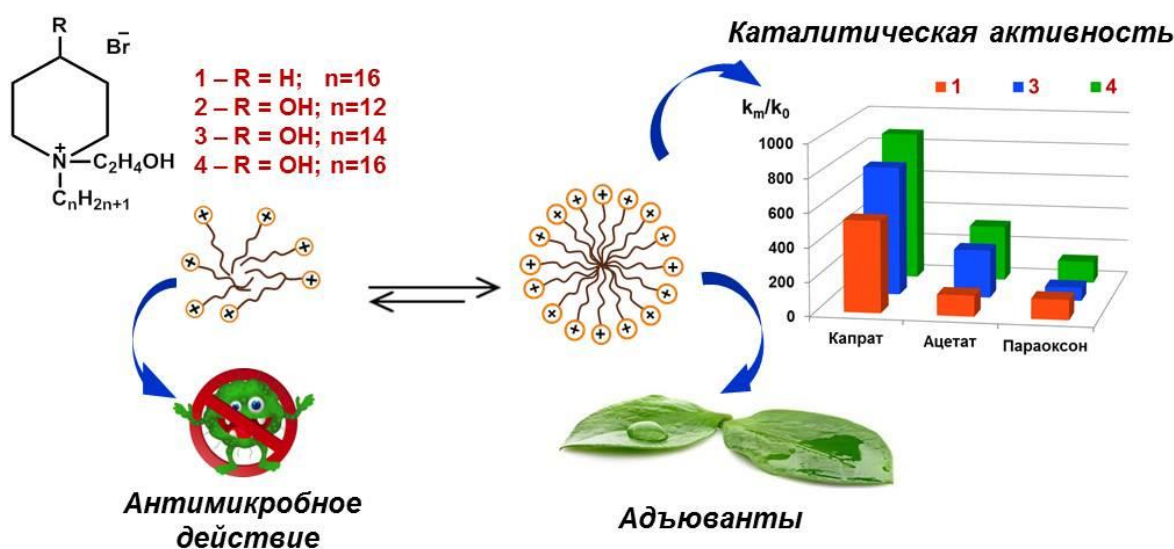
117601;

J. Colloid Interf. Sci. 594

(2021), 759-769; 538

(2019) 387–396

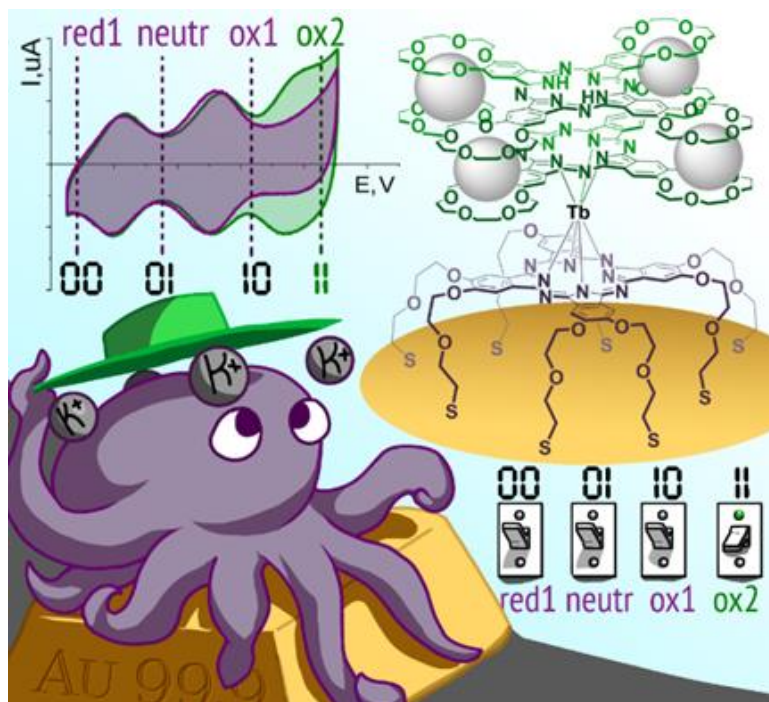
7. Получены новые мицеллярные композиции на основе гидроксипиперидиниевых ПАВ, обладающие multifunctionальной активностью в качестве (1) биомиметических нанореакторов селективного действия для концентрирования и разложения токсичных фосфорорганических соединений, эфиров карбоновых кислот и полиароматических поллютантов; (2) антимикробных агентов, активных как в отношении патогенных штаммов животных, так и растений; (3) адъювантов, повышающих эффективность смачивания обрабатываемых поверхностей и увеличивающих транспорт агрохимикатов в растение. Широкий спектр практических свойств обусловлен высокой солюбилизующей способностью гидроксипиперидиниевых ПАВ и мембранотропными свойствами. Руководитель работы - профессор Л.Я. Захарова; отв. исп. - к.х.н. А.Б. Миргородская; исп. - к.х.н. Р.А. Кушназарова, к.х.н. Ф.Г. Валеева, к.б.н. А.Д. Волошина (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



J. Mol. Liq. 336 (2021) 116318; *Mendeleev Commun.* 31(2021) 323–325.

8. Предложена концепция расширения числа доступных редокс-состояний самособирающихся монослоев за счет супрамолекулярного подхода для разработки наноразмерных молекулярных переключателей. Для этого синтезирован осьминогopodobный гетеролептический бисфталоцианинат тербия(III), содержащий один лиганд с восемью

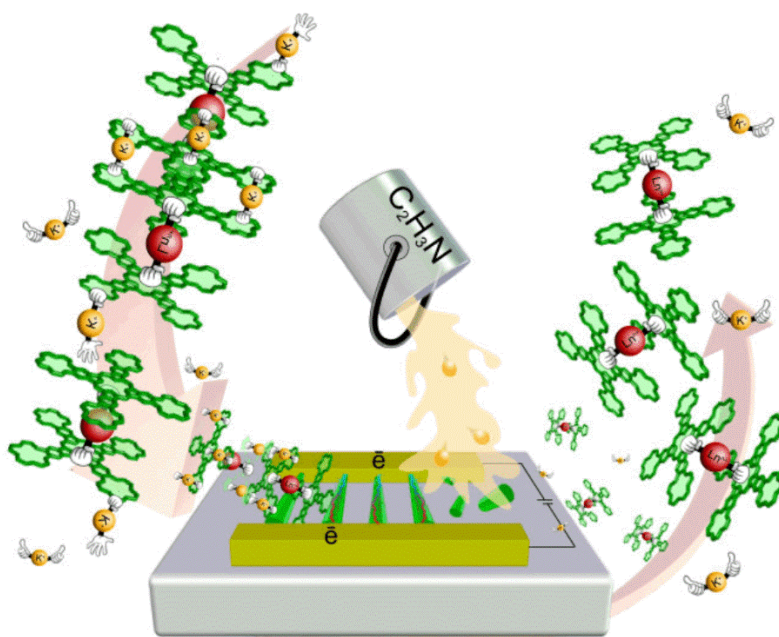
тиоацетатными "щупальцами" и лиганд с четырьмя краун-эфирными молекулами ($\text{H}_2[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]$). Показано, что *ostopus*-Pc образует стабильные монослои на золоте, где его ориентация "лицом к лицу" позволяет последующее связывание молекул краун-фталоцианина через мостики ионов калия. Эта химия используется для формирования гетерогенного бислоя, в котором слой толщиной в одну молекулу привносит в систему дополнительное редокс-состояние, расширяя тем самым мультистабильность системы в целом. Все четыре редокс-состояния, доступные для этой системы, демонстрируют характерное поглощение в видимом диапазоне, что позволяет легко считывать переключение с помощью измерения оптической плотности. Предложенный подход может быть использован в широком спектре переключаемых материалов - одномолекулярных магнитах, проводящих и оптических устройствах и т.д. Руководители работы – академик А.Ю. Цивадзе и член-корр. РАН Ю.Г. Горбунова; отв. исп. – д.х.н. А.Г. Мартынов, к.х.н. А.В. Шокуров, д.х.н. С.Л. Селектор; исп. – к.х.н. А.В. Ягодин (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт неорганической химии им. Н.С. Курнакова).



Small, 18 (2022) 2104306

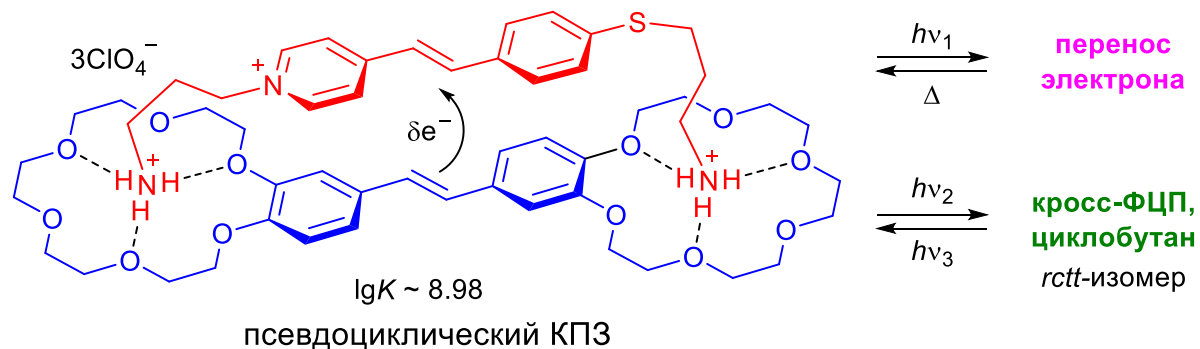
9. Получены проводящие наноструктуры («нанопровода») с использованием способности органических молекул к самопроизвольной

супрамолекулярной сборке с помощью слабых межмолекулярных связей, удерживающих молекулы вместе за счет большого числа контактов. Именно этот принцип лежит в основе самосборки сложных биологических объектов: мембран, клеток, тканей. Нанопровода были собраны из готовых супрамолекулярных блоков размером 2 нм, синтезированных из фталоцианинов с краун-эфирными группами. Несмотря на сложность молекулярного строения отдельного блока, процесс получения из них нанопроводов очень прост – достаточно добавить к ним соль калия, которые связываются с краун-эфирными ловушками соседних блоков и собирают их в одномерные стопки длиной до 100 микрон. Такие нанопровода практически не имеют дефектов и проводят электрический ток в 50 раз эффективнее других известных материалов на основе фталоцианинов. Супрамолекулярные нанопровода, устойчивы в обычных условиях работы электронных устройств и могут быть быстро разобраны до исходных молекул в специальном растворителе без образования побочных продуктов. Руководители работы – член-корр. РАН Ю.Г. Горбунова и д.х.н. М.А. Калинина; отв. исп. – д.х.н. А.Г. Мартынов; исп. – к.х.н. А.И. Звягина, д.х.н. А.Р. Тамеев, А.Е. Баранчиков, А.А. Ежов (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт неорганической химии им. Н.С. Курнакова).



Inorg. Chem. 60 (2021)
15509–15518

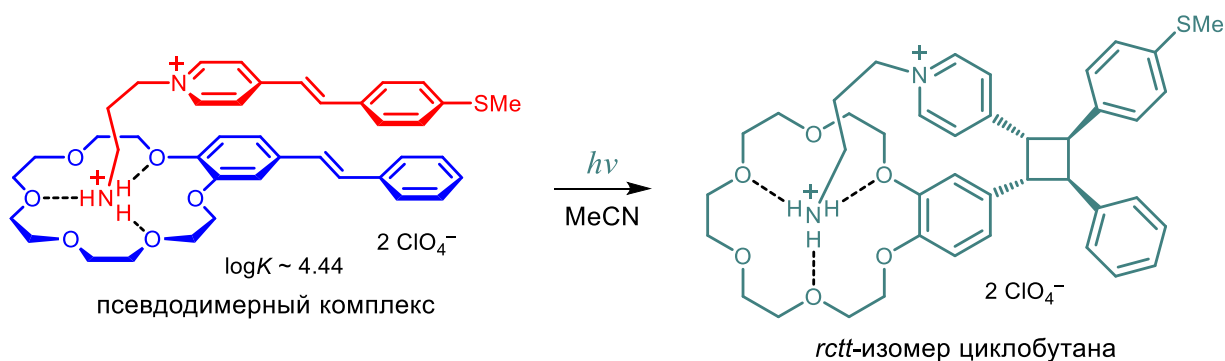
10. Получено производное стирилпиридина, образующее высокостабильный бимолекулярный комплекс с бис(18-краун-6)стильбеном благодаря дитопной координации с участием водородных связей. Установлено, что комплексообразование приводит к многократному ускорению дезактивации возбужденных состояний стильбена и производного стирилпиридина вследствие фотоиндуцированного переноса электрона (ФПЭ) в бимолекулярном комплексе. Помимо ФПЭ в комплексе протекает стереоспецифическая реакция кросс-[2 + 2]-фотоциклоприсоединения (кросс-ФЦП), приводящая к образованию производного циклобутана в виде *rctt*-изомера. Полученный циклобутан легко подвергается реакции ретро-ФЦП при УФ-облучении. Результаты исследования существенно расширяют граничные условия протекания реакций кросс-ФЦП диарилэтиленов с использованием супрамолекулярной организации. Также они будут полезны при разработке новых методов синтеза макроциклических рецепторов на основе производных циклобутана. Руководитель работы - член-корр. РАН С.П. Громов; отв. исп. – к.х.н. Т.П. Мартьянов и дхн Е.Н. Ушаков (Центр фотохимии РАН ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН).



Dyes Pigments, 185 (2021) 108952.

11. Предложен эффективный способ синтеза (18-краун-6)стильбена. Это соединение образует псевдодимерные комплексы с аммонийалкильными производными стириловых красителей благодаря координации аммонийной группы с атомами кислорода краун-эфирного фрагмента через водородные связи. При фотооблучении псевдодимерных комплексов протекала стереоспецифическая реакция кросс-[2+2]-ФЦП. Замена в краун-соединении

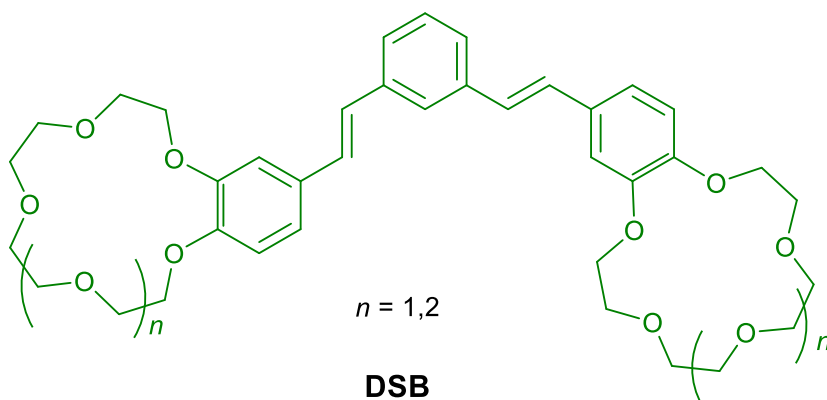
стильбенового фрагмента на стирилпиридиновый приводила к повышению квантового выхода фотореакции в 5 раз. Этот факт объясняется тем, что в комплексах с участием (18-краун-6)стильбена может происходить ФПЭ. Было показано, что при рассмотрении фотохимии гетеродимерных структур ароматических олефинов важно учитывать возможность ФПЭ. Руководитель работы - чл.-корр. РАН С.П. Громов; отв. исп. – к.х.н. Т.П. Мартыанов; исп. - к.х.н. В.Н. Нуриев (Центр фотохимии РАН ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН).



J. Org. Chem., 86 (2021) 3164–3175.

12. Методами абсорбционной, люминесцентной и лазерной кинетической спектроскопии исследованы фотопроцессы бискраундистирилбензолов (DSB) и их комплексов с перхлоратами Ва и Рб. Молекулы DSB в триплетном состоянии участвуют в процессе деградации энергии электронного возбуждения наряду с процессами флуоресценции и *транс-цис*-изомеризации. Наиболее эффективный интеркомбинационный переход в триплетное состояние наблюдается для комплекса с Pb^{2+} , сопровождающийся падением квантового выхода флуоресценции DSB. Сделан вывод о наличии переноса электрона в результате дисмутации (диспропорционирования) триплетных состояний с образованием ион-радикалов. В присутствии Pb^{2+} благодаря эффекту "тяжелого атома" происходит уменьшение скорости реакции дисмутации триплетных молекул и соответственно уменьшение выхода радикальных частиц. Методами квантовой химии рассчитаны DSB и их комплексы с Ba^{2+} состава 1:1 и 2:2 в основном и возбужденном состояниях и сделан вывод о возможности реакции [2+2]-ФЦП с образованием

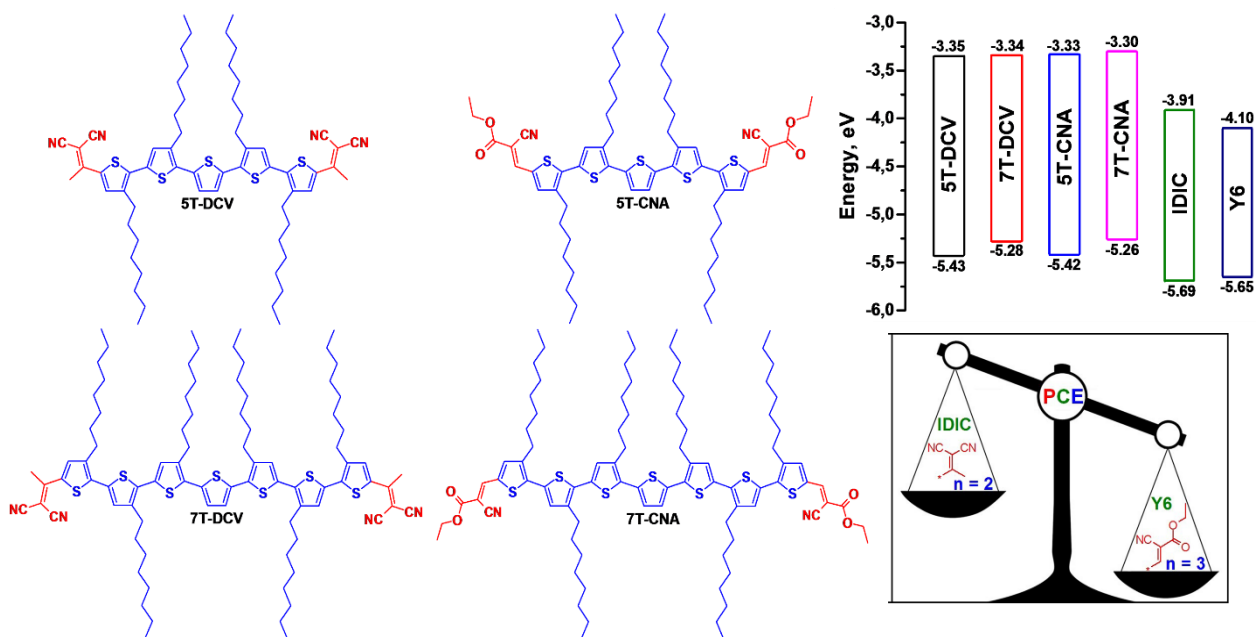
циклобутана. Результаты этой работы могут быть использованы для целенаправленного проектирования фотоактивных супрамолекулярных систем и для разработки оптических молекулярных сенсоров на основе дистирилбензолов. Руководители работы - член-корр. РАН А. К. Чибисов и член-корр. РАН С. П. Громов; отв. исп. – к.х.н. Л. С. Атабекян (Центр фотохимии РАН ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН).



Dyes Pigments, 184 (2021) 108773;

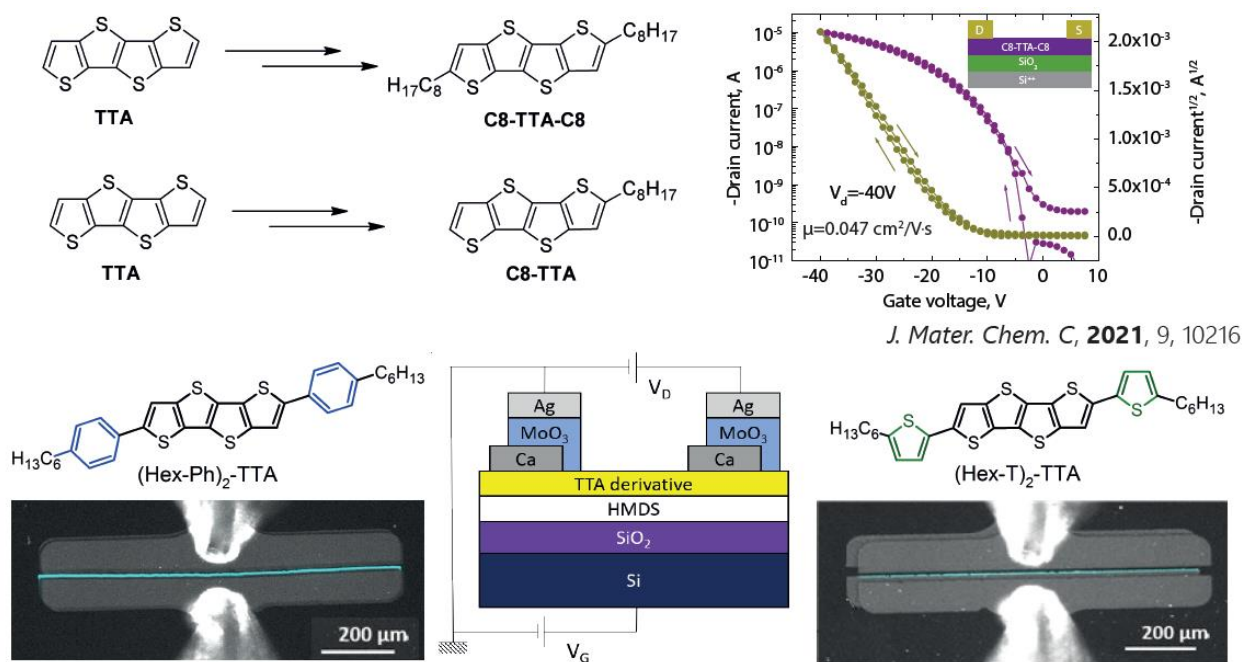
J. Photochem. Photobio. A., 414 (2021) 113293.

13. Разработаны и получены новые органические фотоактивные материалы для органических нефуллереновых солнечных батарей, которые представляют собой донорно-акцепторные производные олиготиофенов длиной в пять или семь сопряженных тиофеновых колец с концевыми алкилдициановинильными или цианоацетатными электроноакцепторными группами. Сравнение свойств полученных соединений показало, что олигомеры, имеющие большую длину сопряжения и цианоацетатные группы, демонстрируют несколько раз большую эффективность в органических фотоэлементах в смеси с такими известными нефуллереновыми акцепторными материалами как IDIC и Y6. Выявленные закономерности являются крайне важными для дальнейшей разработки эффективных донорных молекул для нефуллереновых солнечных батарей. Руководитель работы – член-корр. РАН С.А. Пономаренко и к.х.н. Ю.Н. Лупоносов; исп. – Н.К. Калиниченко, Д.О. Балакирев и А.Л. Маннанов (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН).



Dyes and Pigments, 194 (2021) 109592.

14. Предложено два подхода к получению новых перспективных полупроводниковых материалов на основе тетратиеноаценов (ТТА). В первом случае, алкил производные ТТА синтезировали последовательностью реакций ацилирования по Фриделю-Крафту и восстановления. Во втором случае, гексилтиенильное и гексилфенильное производные ТТА были получены с использованием реакции металлорганического синтеза в условиях Сузуки.

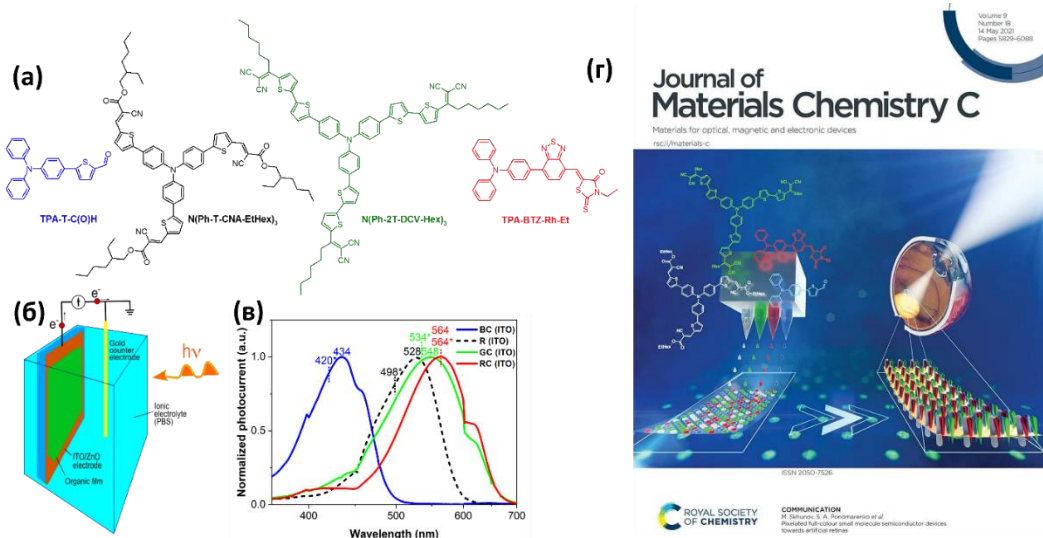


J. Mater. Chem. C, **2021**, 9, 10216

Dyes Pigm., **2021**, 185, 108911

Полупроводниковые материалы на основе синтезированных соединений обладали дырочной проводимостью, а в случае гексилфенильного производного ТТА наблюдался амбиполярный транспорт зарядов в органических полевых транзисторах. Арильные производные тетратиеноаценов были использованы для изготовления рабочих образцов органических светоизлучающих транзисторов (OLET). Руководитель темы – член-корр. РАН С.А. Пономаренко; отв. исп. – к.х.н. О.В. Борщев, к.х.н. М.С. Скоротецкий (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН).

15. Впервые синтезированы и изучены органические полупроводниковые материалы со спектральными характеристиками, близкими к человеческим фоторецепторам (колбочкам и палочкам) сетчатки глаза. На их основе получены чернила и методом струйной печати изготовлены устройства для исследования фотоотклика в среде, моделирующей биологическую жидкость.

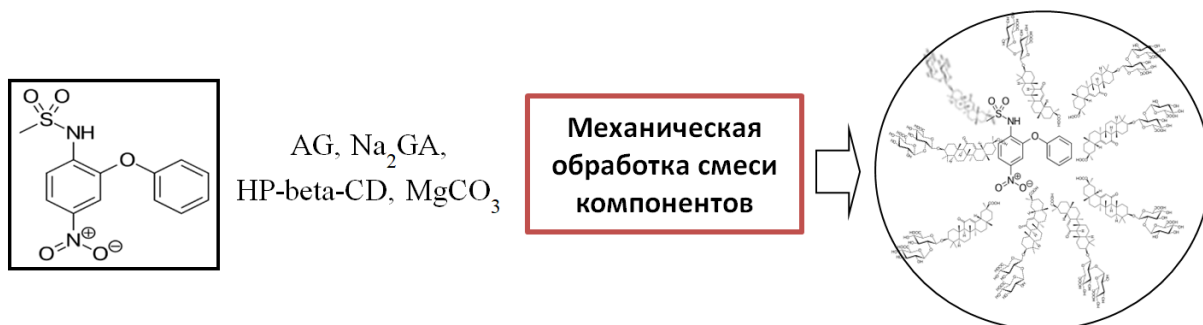


J. Mat. Chem. C, 9 (2021) 5858-5867.

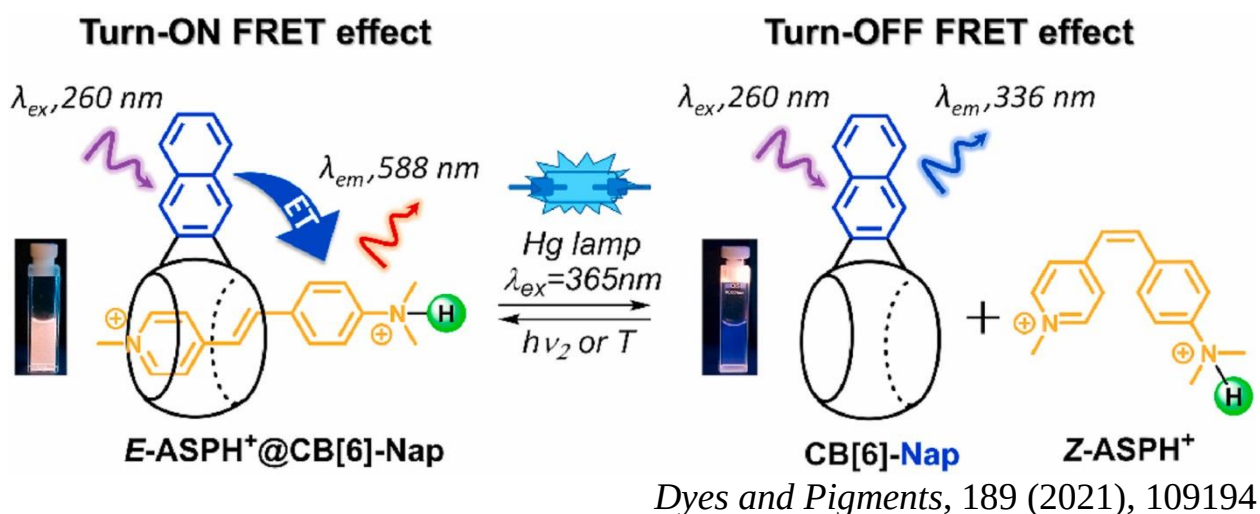
При облучении светом напечатанные устройства давали отклик, спектрально соответствующий заданному виду фоторецептора. Показано, что изученные органические полупроводниковые материалы обладают прекрасным потенциалом для использования в качестве функциональных материалов для печати искусственной сетчатки глаза человека, что в перспективе позволит лечить одну из самых распространённых причин

нарушения зрения – повреждение светочувствительных нейронов сетчатки глаза. Руководитель работы – член-корр. РАН С.А. Пономаренко; исп. – А.Н. Солодухин, Ю.Н. Лупонос, Д.О. Балакирев, Н.К. Калиниченко (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН); совместно с Институтом передовых технологий Университета Суррея, Великобритания (М. Шкуновым, П. Яннаку, И. П. Марко, С. Дж. Суини).

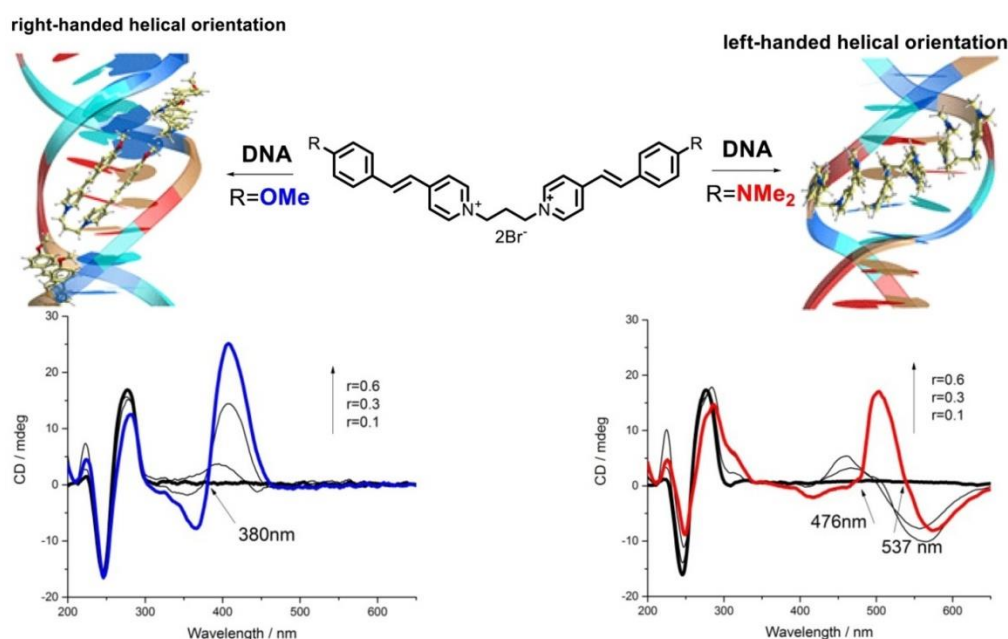
16. С помощью механохимических методов синтезированы фармацевтические композиции НПВС Нимесулида (НИМ) со специально подобранными вспомогательными веществами, образующими т.н. системы доставки - супрамолекулярные комплексы (в случае полисахарида арабиногалактана), везикулярные системы (при использовании глицирризиновой кислоты), комплексные «ионные» соединения (при использовании карбоната магния), обладающие многократно повышенной растворимостью. Лабораторные испытания *in vivo* показали, что применение производных глицирризиновой кислоты в составе композиции с НИМ увеличивает его биодоступность и противовоспалительное действие в ~2 раза, что обосновывает разработку лекарственных средств с пониженной дозировкой действующего вещества. Руководитель работ – д.х.н. А.В. Душкин; исп. - к.х.н. Евсеенко В.И. (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН), д.б.н. Т.Г. Толстикова, д.б.н. М.В. Хвостов, к.б.н. С.А. Борисов (Новосибирский институт органической химии им. Н.И. Ворожцова СО РАН), д.х.н. Н.Э. Поляков, (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН), проф. Вейке Су (Чжедзянский технологический университет, КНР).



17. Гость-хозяин комплексообразование аминзамещенного стирилового красителя в основной (ASP) и протонированной (ASPH⁺) формах с кукурбит[6]урилом, функционализированным нафталиновым флуорофором (CB[6]-Nap), было использовано для получения светочувствительной супрамолекулярной системы с эффектом резонансного переноса энергии флуоресценции (FRET). Перенос энергии от нафталиновой группы CB[6]-Nap (донор энергии) на ASP или ASPH⁺ (акцептор энергии) в комплексах включения происходит с КПД 75% и 92% соответственно. *E-Z* Фотоизомеризация ASPH⁺ в присутствии и в отсутствии CB[6]-Nap была тщательно исследована с помощью УФ/видимого поглощения, флуоресценции и спектроскопия ЯМР. Показано, что *E-Z* изомеризации приводит к диссоциации комплекса и, как следствие, к исчезновению переноса энергии, в то время как обратная фотоизомеризация возвращает систему в исходное состояние. Таким образом, инкапсуляция и высвобождение молекулы красителя в комплексе ASPH⁺ @ CB[6]-Nap под контролем света позволяют обратимо переключать процесс FRET. Полученные результаты продемонстрировали новый пример пространственно-временного контроля комплексообразования и флуоресценции. Руководитель работы – профессор О.А. Федорова; исп. – Е.Ю. Черникова, А.И. Грачев, Ю.В. Федоров (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН). ,



18. Флуоресцентные красители широко используются в настоящее время для проведения биологических исследований и в медицинских анализах. Важным аспектом исследования в этой области является установление механизма взаимодействия флуоресцентных зондов с биологической мишенью. В настоящем исследовании был изучен механизм взаимодействия стирильных красителей с двухцепочечной ДНК. Для этого были выбраны три различных бис(стирил)пиридиновых красителя, содержащие заместители OMe или / и NMe₂ в фенильном кольце. Взаимодействие этих соединений с ДНК тимуса телят (ст-ДНК) контролировали с использованием методов УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии, кругового дихроизма (CD), экспериментов по вытеснению Hoechst 33258 и квантово-химических расчетов.



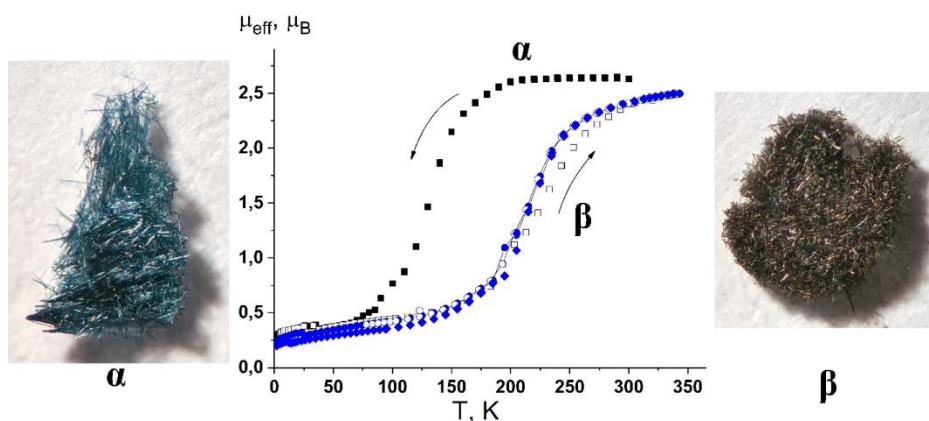
J. Photochem.

Photobiol. A: Chemistry, 418 (2021) 113378.

Результаты проведенных исследований показали, что взаимодействие молекул с ДНК происходит через образование агрегатов в малой бороздке. Бис(стирил)краситель с заместителем OMe образует спиральные агрегаты красителя с правой хиральностью, тогда как краситель, содержащий группу NMe₂, демонстрирует образование левых хиральных агрегатов в малой бороздке ДНК. По мере увеличения концентрации ДНК наблюдается разрушение агрегатов. Исходные красители не флуоресцируют в водном

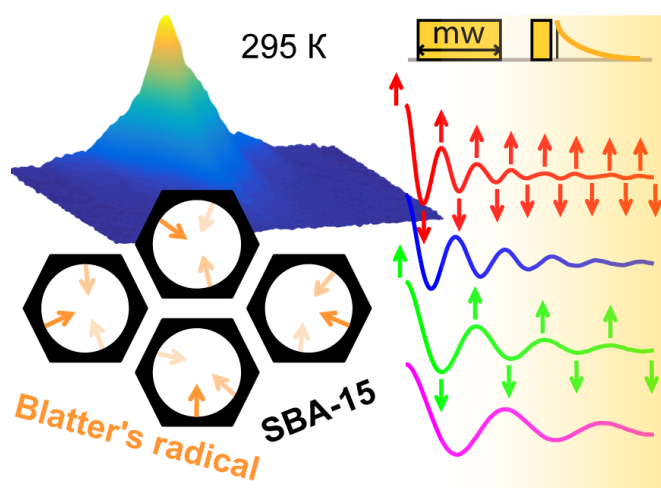
растворе, связывание красителей с ДНК сопровождается многократным увеличением флуоресценции красителя. Руководитель работы – профессор О.А. Федорова; исп. – М.А. Устимова, Ю.В. Федоров, С.Д. Токарев, Н.Э. Шепель (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН), совместно с Первым Московским Государственным Медицинским Университетом им И.М. Сеченова (В. Б. Цветков).

19. При исследовании разнолигандного комплекса гексафторацетилацетоната Cu(II) с имидазолил-замещённым нитронилнитроксидом L обнаружен спиновый переход в результате образования нового полиморфа в метастабильной фазе. Показано, что образуются два полиморфа - α - и β - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]$ (кристаллы сине-зеленого и коричневого цвета). Несмотря на структурное сходство полиморфов, твердые фазы которых образованы полимерными цепями с *цис*-координацией hfac , их магнитные свойства различны. Установлено, что зависимость $\mu_{\text{eff}}(\text{T})$, наблюдаемая во время первого охлаждения α - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]$, есть не спиновый переход этой фазы, а следствие необратимого, индуцированного охлаждением ниже 200 К, превращения метастабильного α - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]$ в β - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}]$. При дальнейшем повторении циклов охлаждение/нагревание воспроизводится обратимый спиновый переход, свойственный β -фазе. Руководитель работы – академик РАН В.И. Овчаренко; исп. - С.Е. Толстиков, И.В. Голомолзина, С.В. Фокин, А.С. Богомяков, В.А. Морозов, С.В. Туманов, О.В. Минакова, С.Л. Вебер, М.В. Федин, С.А. Громилов, Г.В. Романенко (Международный томографический центр СО РАН).



Cryst. Growth Des.,
21 (2021) 260–
269.

20. Квантовые вычисления и квантовая обработка информации в решающей степени зависят от наличия подходящих квантовых битов (кубитов) и методов манипулирования ими. Большинство известных на сегодняшний день кандидатов-кубитов сталкиваются с препятствиями при реализации в обычных условиях. В этой работе мы предлагаем новый органокремниевый мезопористый наноматериал с привитыми радикалами в качестве универсальной и перспективной нанолатформы для спинтроники. Используются чрезвычайно стабильные органические радикалы типа Блаттера, время декогеренции электронного спина которых очень велико даже при комнатной температуре (до $T_m \sim 2.3$ мкс), что позволяет эффективно манипулировать спином с помощью микроволновых импульсов. Мезопористая структура таких композитов не содержит ядерных спинов и дает дополнительные возможности встраивания гостевых молекул в каналы структуры. Стабильность и возможность тонкой настройки этих материалов делает их многообещающими нанолатформами для будущих разработок в области квантовых вычислений. Руководитель работы – профессор РАН М.В. Федин; исп. – к.х.н. А.С. Порываев и к.х.н. Д.М. Полухов (Международный томографический центр СО РАН).

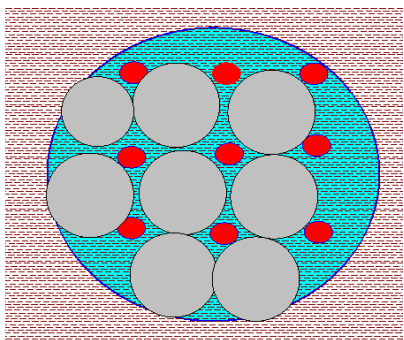


Angew. Chem. Int. Ed.
60 (2021) 8683-8688.

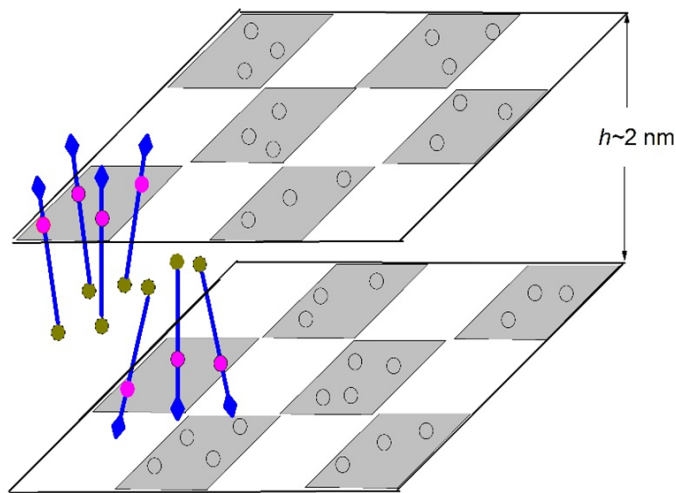
21. Найдено новое направление применения спектроскопии двойного электрон-электронного резонанса DEER/PELDOR спектроскопии – изучение кластеров молекул в биологических мембранах. С ее помощью обнаружена

внутренняя структура в липидных рафтах (липид-холестериновый сгусток) в мембране, выявлена кластеризация молекул жирных кислот в мембранах.

Руководитель работы – профессор С.А. Дзюба; отв. исп. – к.ф.-м.н. В.Н. Сырямина, Е.А. Голышева, А.С. Сморгина, В.В. Унгурян (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН).



Регулярное расположение спин-меченого холестана (красный) внутри липидного рафта (синий) между субструктурами рафта (серый).

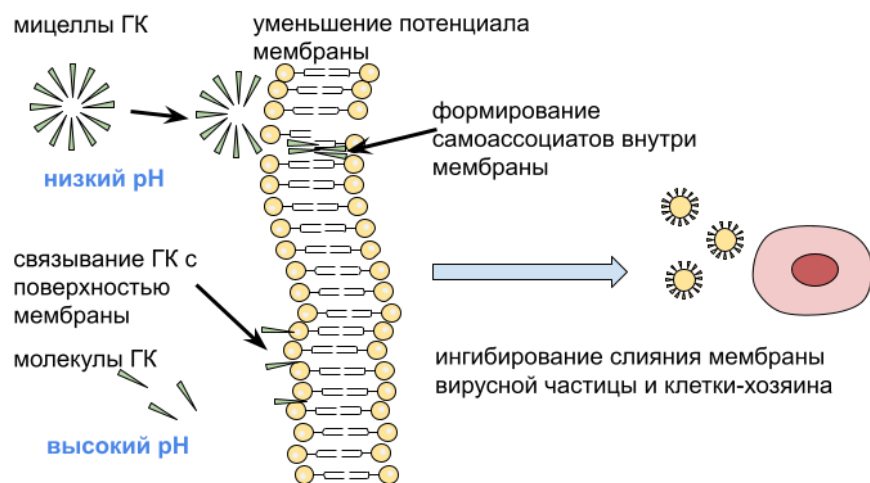


Модель кластеризации молекул жирных кислот в мембранах

J. Phys. Chem. B, 33 (2021) 9557–9563; *Langmuir*, 37 (2021) 13909–13916.

22. Установлены молекулярные механизмы мембрано-модифицирующей активности глицирризиновой кислоты (ГК)– природного биологически активного соединения из корня солодки. Показано, что ГК способна встраиваться в липидный бислой клеточной мембраны, существенно изменяя ее физические (вязкость, упругость, температуру фазового перехода, трансмембранный потенциал и другие) и функциональные свойства, среди которых особое практическое значение прежде всего представляют усиление биодоступности и терапевтической активности широкого спектра лекарственных молекул, а также ингибирование репликации различных вирусов, включая возбудителя COVID-19. Руководитель работы – д.х.н. Н.Э. Поляков; отв. исп. – д.ф.-м.н. Н.Н. Медведев, к.ф.-м.н. О.Ю. Селютина, к.ф.-м.н. А.В. Ким, к.ф.-м.н. Ю.И. Глазачев, Е.А. Шелепова, П.А. Кононова (Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН), д.х.н. А.В. Душкин (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН), д.б.н. М.В. Хвостов (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н.

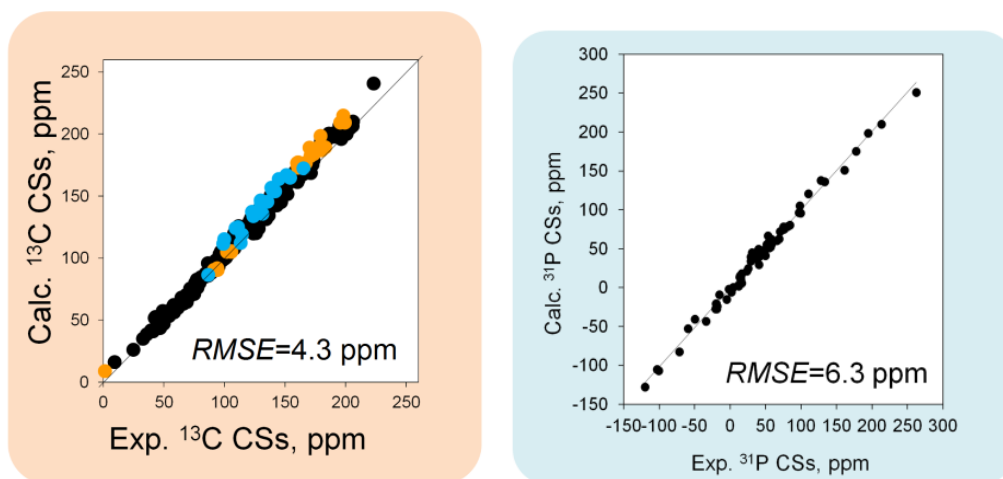
Ворожцова СО РАН), д.т.н. С.С. Халиков (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



Изв. РАН, 12
(2021) 2434-2439;
Molecules, 26
(2021) 1270;
J. Mol. Liq., 344
(2021) 117759.

Достижения в родственных прикладных исследованиях

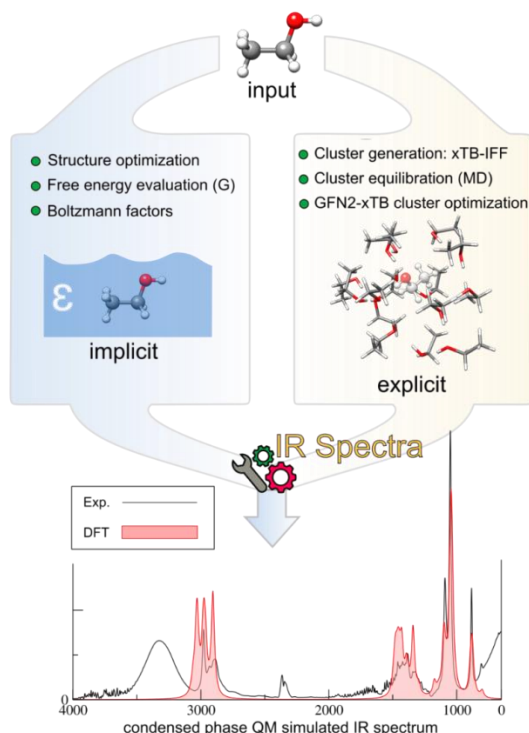
1. Предложена простая расчетная процедура, позволяющая предсказывать химические сдвиги (ХС) ЯМР ^{13}C и ^{31}P атомов, непосредственно участвующих в образовании координационной связи в комплексах никеля. Показано, что ХС ЯМР $^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$ атомов могут быть рассчитаны с высокой точностью в рамках теории Кона-Шэма с использованием ряда гибридных функционалов. Подход позволил исправить ряд литературных ошибок в установлении структуры и/или интерпретации ЯМР данных. Руководитель работы - академик РАН О.Г. Синяшин; отв. исп. - д.х.н. Ш.К. Латыпов; исп. - С.А. Кондрашова, к.х.н. Ф.М. Полянцев (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



Organomet. 40 (2021) 1614–1625; 39 (2020) 1413–1422.

2. Разработан новый высокоточный способ квантово-химического моделирования инфракрасных (ИК) спектров растворов конформационно гибких соединений, основанный на применении метода неявного учета межмолекулярных взаимодействий для прогнозирования коэффициентов равновесия конформеров в растворе, и их использовании для усреднения спектров кластеров «конформер-сольватная оболочка растворителя», рассчитанных в рамках метода явного учета эффектов среды. Тестирование нового протокола на водных и метанольных растворах метил лактата показало, что рассчитанные спектры близко совпадают с

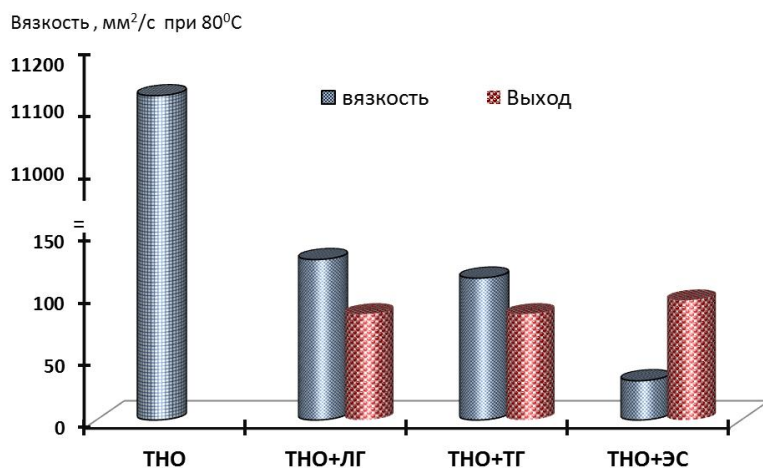
экспериментальными, а быстрота и экономичность таких расчетов открывает перспективу их применения в ИК спектральном анализе биомолекул и в дизайне лекарств. Руководитель работ - д.х.н. С.А. Кацюба; отв. исп. - к.ф.-м.н. Т.П. Герасимова (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН) совместно с Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn (Prof. S. Grimme).



J. Chem. Phys., 155 (2021) 024507

3. Впервые предложено и апробировано использование остаточного продукта производства этилена (этиленовой смолы) в качестве перспективной добавки при облагораживании (partial upgrading) тяжелого нефтяного сырья путем некаталитического термоллиза. Добавка этиленовой смолы более эффективно снижает индекс коллоидной нестабильности (СИН) нефтяной дисперсной системы и обеспечивает 95%-ый выход жидкого продукта в процессе термоллиза при его минимальной вязкости, что особенно перспективно в условиях совмещения процессов нефтепереработки и нефтехимии на крупных производственных комплексах. На рисунке ниже показано изменение выхода и вязкости жидкого продукта в результате термического крекинга при 420 °С тяжелого нефтяного остатка (ТНО) с

различными добавками (20 мас.%) (ЛГ- легкий газойль; ТГ – тяжелый газойль; ЭС- этиленовая смола). Руководитель работы - д.х.н. М.Р. Якубов; отв. исп. - к.х.н. И.П. Косачев, к.х.н. Ю.Ю. Борисова; исп. - к.х.н. Н.А. Миронов, Г.Р. Абилова, к.х.н. С.Г. Якубова, к.х.н. Д.Н. Борисов (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН).



Energy & Fuels.

35 (2021) 15684-15694;

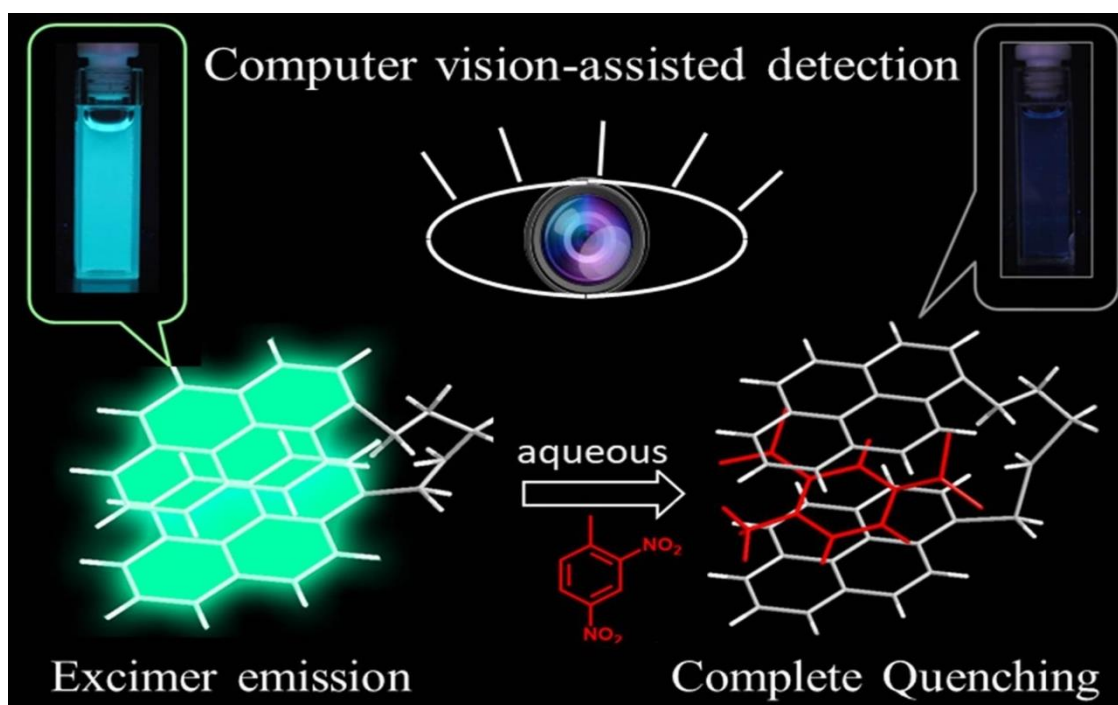
Pet. Chem. 60 (2020)

637–647;

Pet. Sci. Technol. 37

(2019) 323-328.

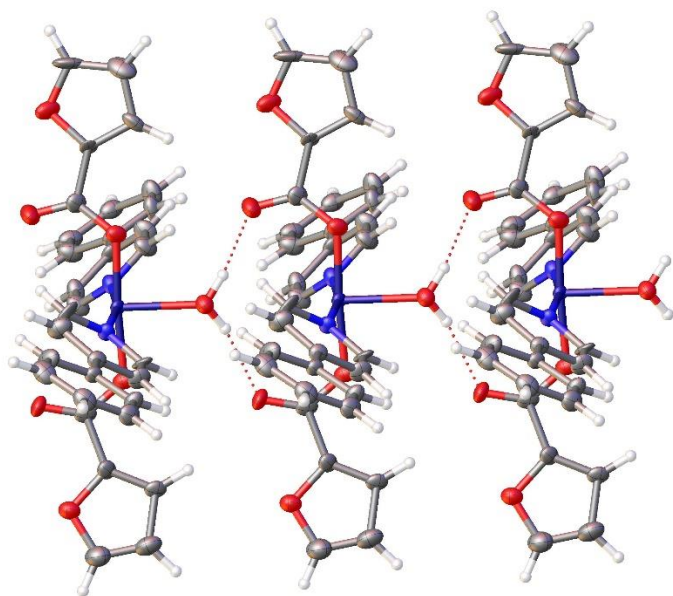
4. Впервые представлен метод определения нитровзрывчатых компонентов, например, 2,4-динитротолуола (ДНТ) и 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ), с использованием хемосенсоров типа бола (Bola) на основе 1-пиренил или 9-антраценил углеводородов (ПАУ) без использования спектрофлуориметра с помощью алгоритмов компьютерного зрения (КЗ). ПАУ компоненты способны образовывать стабильные, яркие эксимеры, излучающие в видимой области длин волн, что позволяет использовать их в качестве расширенных матриц цветов RGB (красный-зеленый-синий) после визуализации и цифровой обработки. В водных растворах из-за возможного образования мицелл эксимеры обеспечивают эффективное «turn-off» флуоресцентное обнаружение ДНТ и ТНТ в субнаномолярных концентрациях, что представляет более простую альтернативу методам с использованием спектрофлуориметра. Руководители работы - академик РАН О.Н. Чупахин и академик РАН В.Н. Чарушин; исп. – Г.В. Зырянов, И.С. Ковалкв, Л.К. Сидиева (Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина и Институт органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского).



RSC Advances, 11 (2021) 25850-25857.

5. Синтезированы мооядерные координационные соединения M^{2+} ($M = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}$) с 2-фуранкарбоновой кислотой и N-донорными лигандами (4-фенилпиридином (phpy), неокпроином (neoc), 1,10-фенантролин (phen)) с высокой активностью *in vitro* против непатогенного модельного штамма *Mycolicibacterium smegmatis*. Все полученные соединения, $[Cu(fur)_2(phpy)_2(H_2O)] \cdot phpy$ (1), $[Cu(fur)_2(neoc)]$ (2), $[Zn(fur)_2(neoc)]$ (3), $[Mg(H_2O)_4(phen)] \cdot 2Hfur \cdot H_2O$ (4), $[Ni(fur)_2(phen)]$ (5), по данным РСА являются мооядерными комплексами, хорошо растворимы в воде и растворе с 0.9% NaCl (физиологический раствор), а также в 5% растворе глюкозы. На рисунке ниже показан фрагмент кристаллической упаковки соединения 1, иллюстрирующий формирование водородно-связанных цепей (пунктиром показаны водородные связи). Биологическая активность комплексов, измеренная в тест-системе *M. smegmatis mc*² 155 методом бумажных дисков, наиболее выражена для 2-4 и составляет 50 мкг/диск (3), 13 мкг/диск (2) и 2 мкг/диск (4), при этом веществами сравнения являлись препараты первого ряда лечения туберкулеза – изониазид (100 мкг/диск) и рифампицин (10 мкг/диск). Руководители работы - академик РАН И.Л. Еременко и д.х.н. И.А. Луценко; исп. - к.х.н. М.Е. Никифорова, к.х.н.

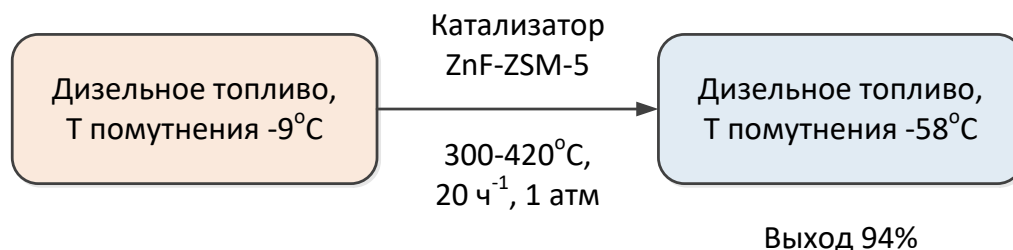
М.А. Уварова (Институтом общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН), студенты РХТУ им. Д.И. Менделеева (К.А. Кошенкова, Д.Е. Баравиков); совместно с Институтом элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (д.х.н. Ю.В. Нелюбина, к.х.н. Д.А. Алешин, П.В. Примаков) и Институтом общей генетики РАН (к.б.н. О.Б. Беккер).



Polyhedron 203 (2021)
115241-115248;
Изв. Акад. наук. сер. хим. 3
(2021) 463-468;]

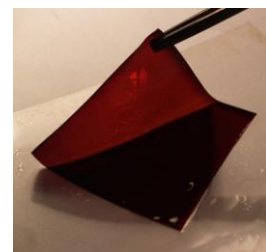
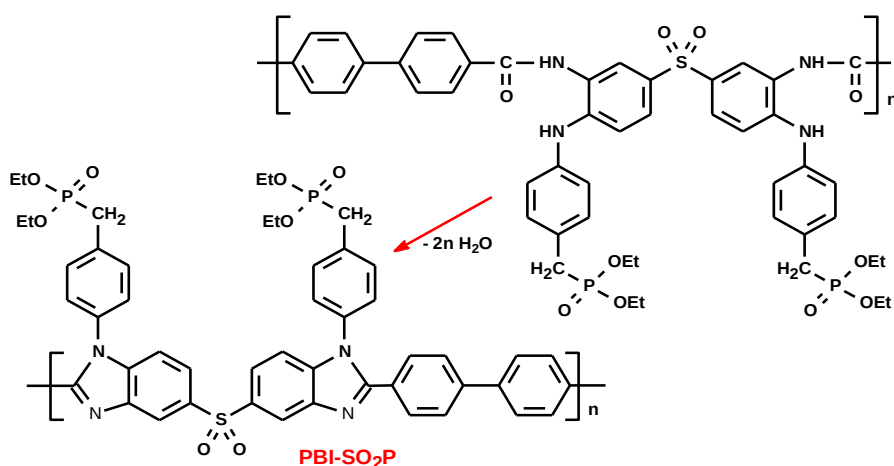
6. В 2021 г. внедрена разработка «Цеолитный катализатор для безводородной депарафинизации углеводородного топлива и способ его использования» (РФ № 2648046). Для снижения температур застывания и помутнения среднестиллятных фракций предложен активный и стабильный цинк-фторидный катализатор селективного крекинга нормальных парафинов. Производительность депарафинизации углеводородных фракций в 5-10 раз превышает производительность промышленного процесса при давлении всего 1-3 атм. Кроме того, разработанный метод не требует предварительного освобождения сырья от серы и не использует водород, а значит, каталитическую депарафинизацию можно применять даже в условиях мини-НПЗ, где нет процессов вторичной переработки нефти. Осуществлены продажи лицензии на использование вышеуказанных катализатора и процесса для двух мини-НПЗ. В настоящее время оба завода используют эту технологию, а общее производство депарафинизированных продуктов составляет около 1 млн. т в год.

Руководитель работы – А.Б. Пономарев; исп. – М.В. Шостаковский (Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН).



Патент РФ № 2648046, 2018; Заявка РФ № 2021132786, 2021.

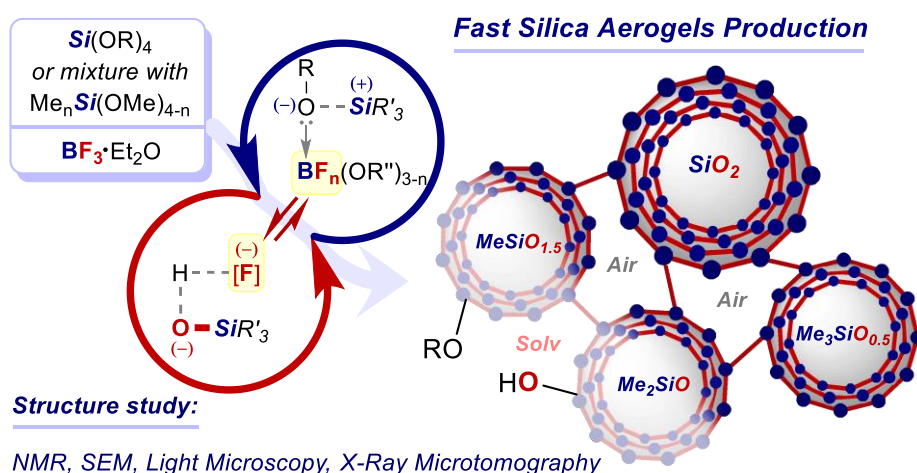
7. Разработан новый метод синтеза протонпроводящих мембран на основе полибензимидазолов по схеме, показанной ниже. Получены высокомолекулярные фосфорилированные полибензимидазолы. После их допирования фосфорной кислотой изготовлены прочные мембраны с высокой протонной проводимостью и рекордно низким электрохимическим кроссовером водорода. Эксплуатационные характеристики мембраны в мембранно-электродном блоке высокотемпературного водородно-воздушного топливного элемента подтверждены поляризационными кривыми и спектроскопией импеданса. Руководитель работы – профессор И.И. Пономарев (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



Eur. Polym. J., 156 (2021) 110613

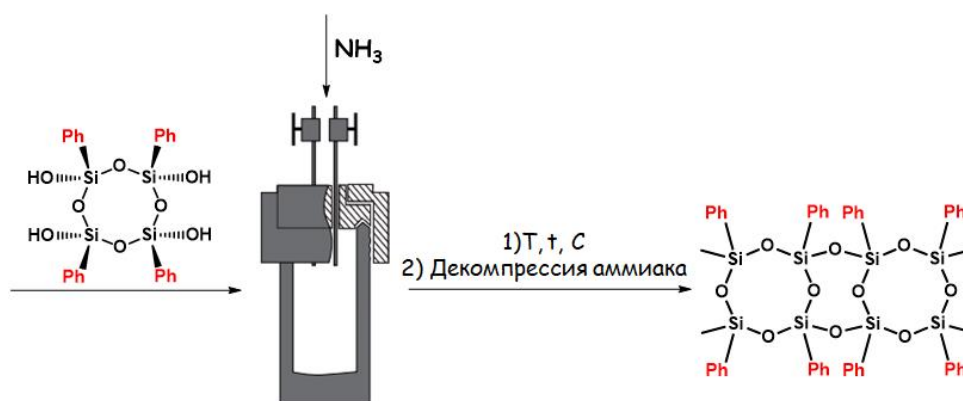
8. Предложена высокоэффективная методология получения силиконовых аэрогелей, позволяющая существенно понизить времязатратность всего процесса до 8 ч за счет сокращения числа и продолжительности

технологических стадий. Процесс осуществляется с использованием коммерчески доступных, простых и недорогих катализаторов и реагентов в мягких реакционных условиях, что на порядок снижает материальные и энергозатраты. Подход открывает путь к созданию ранее неизвестных непрозрачных и прозрачных аэрогелей с возможностью “настройки” их гидрофобности под конкретные практические задачи, что является одной из основных эксплуатационных характеристик таких материалов. Получены уникальные аэрогели с различными органическими и неорганическими наполнителями, которые могут найти применение в качестве компонентов лазеров, фотодатчиков, теплоизоляции в авиации и космосе, гетерогенных катализаторов и др. гибридных наноматериалов нового поколения. Руководитель работы – к.х.н. А.В. Арзуманян; отв. исп. – Д.Н. Холодков (Институт элементоорганических соединений им.А.Н. Несмеянова РАН).



Macromolecules, 54 (2021) 1961–1975.

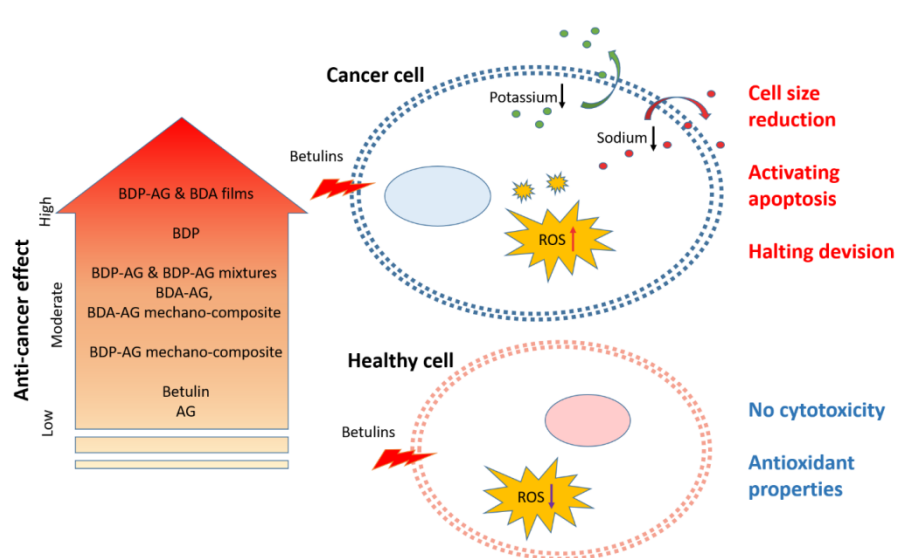
9. Разработан универсальный равновесный метод получения лестничных полифенилсилсесквиоксанов (л-ПФСС) в жидком аммиаке. Метод позволяет направленно регулировать молекулярную массу полимеров в широких пределах от 4 до 500 кДа. Пленки из синтезированных полимеров прозрачны, обладают высокими физико-механическими характеристиками. л-ПФСС перспективны для использования в качестве газоразделительных мембран, основы термостойких липких лент(скотчей) для высокотемпературных применений. Руководители работы – к.х.н. О.И. Щеголихина и к.х.н. А.А. Анисимов; исп. - к.х.н. М.Н. Темников., Т.О. Ершова (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН).



Chem. Eng. Sci., (2021) 116916

10. Разработаны и оптимизированы способы получения биологически активного дипропионата бетулина (ДПБ) из бересты берёзы, являющегося перспективным препаратом для лечения широкого спектра заболеваний, но плохая растворимость этого соединения в воде ограничивает его применение. Механохимическими методами получены новые композиционные материалы на основе ДПБ, обладающие лучшей растворимостью и биодоступностью. В

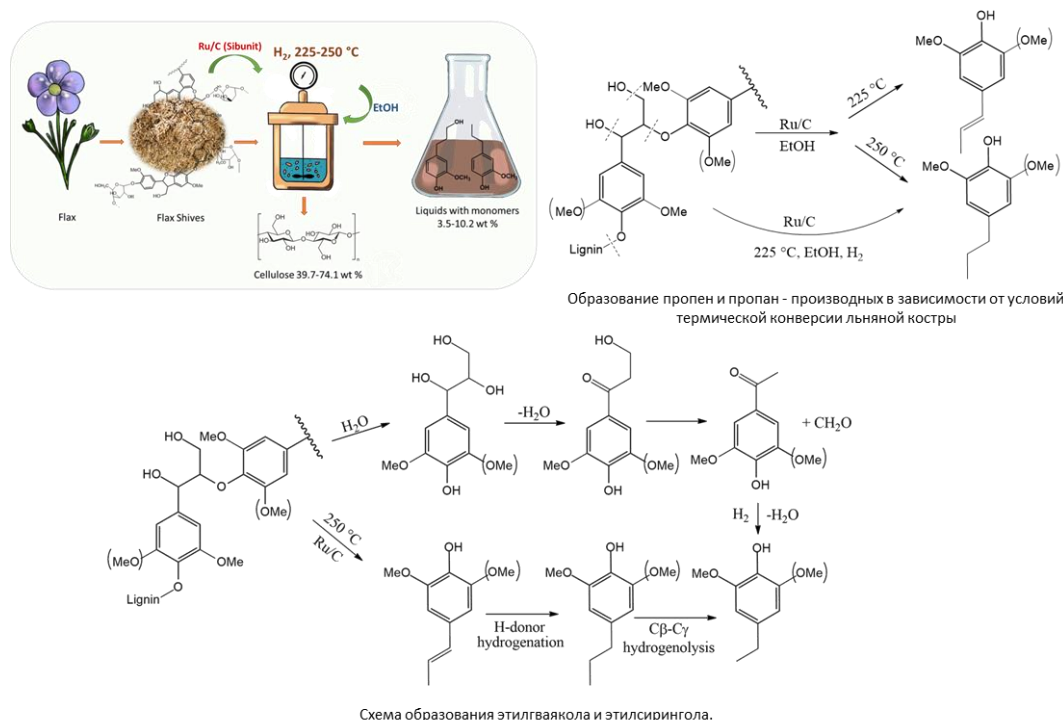
качестве носителей для получения композиционных материалов использовались синтетические и природные полимеры, а также неорганические наносистемы. Показано, что дипропионат бетулина оказывает выраженное целенаправленное противоопухолевое действие на клетки аденокарциномы легких человека и на клетки асцитной карциномы Эрлиха, вызывая апоптоз в раковых клетках и не затрагивая здоровые клетки. Следует отметить, что композиты, полученные в виде водорастворимых пленок, обладали наибольшей противоопухолевой активностью. При разработке адекватных систем доставки бетулина и его производных они могут быть перспективны для использования в фармакологии. Руководитель работы – профессор Б.Н. Кузнецов; отв. исп. - д.х.н. С.А. Кузнецова, к.х.н. Ю.Н. Маляр (ИХХТ СО РАН); д.х.н. Т.П. Шахтшнейдер, к.х.н. М.А. Михайленко (ИХТТМ СО РАН); д.м.н. А.С. Кичкайло (КрасГМУ); к.ф.-м.н. В.А. Дребущак (ИГМ СО РАН).



Хим. раст. сырья,
1 (2021) 309-316;
Biointerface Res.
Appl. Chem. 12
(2022) 6873-6894.

11. Льняная костра является основным отходом (до 70 мас.%) при производстве льноволокна. Комплексная переработка таких отходов представляют собой значительную проблему. Предложено восстановительное каталитическое фракционирование (ВКФ) льняной костры в этаноле и изопропанолe при температурах (225-250 °C) в присутствии бифункционального катализатора (Ru/C) и H₂. ВКФ обеспечивает деполимеризацию и растворение лигнина и гемицеллюлоз

льняной костры и получение твердого продукта с высоким содержанием целлюлозы. ВКФ эффективно стабилизирует образующиеся промежуточные соединения лигнина и предотвращает реакции их конденсации с образованием высокомолекулярной фракции лигнина. Изучено влияние характеристик (содержание Ru, размер частиц и кислотность носителя) бифункциональных катализаторов на мезопористом углеродном материале Сибунит-4 на выход и состав продуктов гидрирования. Лучший катализатор с содержанием 3% Ru на окисленном при 400 °С Сибуните. Бифункциональный катализатор Ru/C повышают конверсию льняной костры с 44 до 56 мас.% и выход монофенолов с 1,1 до 10,2 мас.%, степень делигнификации до 79,0%, выход целлюлозы до 67,2 мас.%. Основные мономерные продукты процесса – гваяцилпропен или гваяцилпропан. Руководители работы – профессор РАН О.П. Таран и профессор В.Е. Тарабанько; отв. исп. – к.х.н. А.С. Казаченко, м.н.с. А.В. Мирошникова (Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск).



Catalysts, 11 (2021) 1; 11 (2021) 970

12. Разработан способ сульфатирования арабиногалактана (АГ). Метод основан на сульфатировании АГ в расплаве смеси сульфаминовая кислота –

мочевина при температуре расплава 110–140 °С в течение 30 минут. Сульфатированный АГ выделяют в виде натриевой соли. Преимущества разработанного способа, по сравнению с известными, заключаются в замене агрессивных и токсичных реагентов – серного ангидрида, серной и хлорсульфоновой кислот на нетоксичную, неагрессивную стабильную сульфаминовую кислоту и мочевины. Исключается использование экологически вредных растворителей пиридина, N,N-диметилформамида, 1,4-диоксана и третичных алифатических аминов, сокращается продолжительность сульфатирования с 4–12 часов до 0,5 часа. Сульфаты АГ обладают высокой биологической активностью – антикоагулянтной, иммуномодулирующей, пребиотической, гиполипидемической, митогенной, антимуtagenной, гепатопротекторной, гастропротекторной. Совокупность этих свойств открывает широкие перспективы использования сульфатов АГ в медицине, ветеринарии, пищевой и косметической промышленности. Получен патент РФ 2760432. Руководитель работы – профессор Б.Н. Кузнецов; исп. – д.х.н. В.А. Левданский, к.х.н. А.В. Левданский (Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск).

13. Разработан способ сульфатирования ксилана, основанный на сульфатировании ксилана в расплаве смеси сульфаминовая кислота – мочевина при температуре расплава 110–125 °С в течение 30 минут. Сульфат ксилана выделяют в виде натриевой соли. Преимущества разработанного способа, по сравнению с известными, заключаются в замене агрессивных и токсичных реагентов – серного ангидрида, серной и хлорсульфоновой кислот на нетоксичную, неагрессивную стабильную сульфаминовую кислоту и мочевины, сокращении продолжительности синтеза с 3–6 часов до 30 минут. Исключается использование экологически вредных растворителей пиридина, N,N-диметилформамида, 1,4-диоксана и третичных алифатических аминов, сокращается продолжительность сульфатирования с 4–12 часов до 0,5 часа. Сульфат ксилана (коммерческое название Elmiron) обладает антикоагулянтной, противовирусной, противовоспалительной и

противоопухолевой активностью и подавляет ВИЧ инфекции. Получен патент РФ 2757259. Руководитель работы – д.х.н., проф. Б.Н. Кузнецов; исп. – д.х.н. В.А. Левданский, к.х.н. А.В. Левданский, Г.П. Скворцова (Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск).

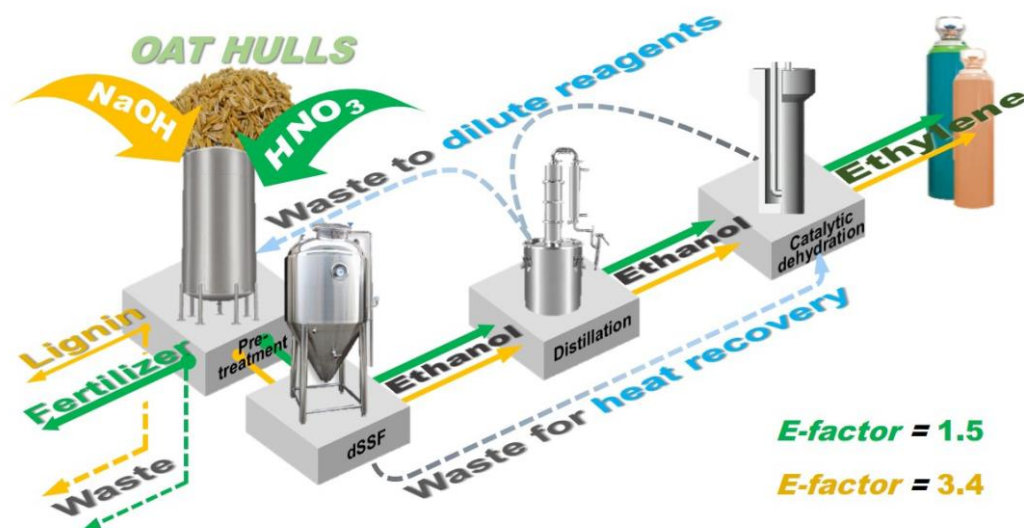
14. Фитоскипидарные ванны на основе эмульсионного экстракта древесной зелени пихты и живичного скипидара предложены для восстановления резервов и функционального состояния организма (см. иллюстрацию ниже). Проведены испытания пихтового экстракта для бальнеологических ванн на соответствие требованиям технических регламентов Таможенного союза, разработаны Технические условия, получена декларация о соответствии (декларация о соответствии ЕАЭС № RU Д-RU.PA01.B.34469/11 от 23.06.2021 г.). Распространенность, дешевизна и доступность, независимая от сезона года, определяют перспективу хвойного растительного сырья для потребностей фармакологии и медицины. Руководители работы – член-корр. РАН А.В. Кучин и д.мед.н. Е.Р. Бойко; исп. – к.х.н. Т.В. Хуршайнен, Чукичев В.М. (Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН); совместно с Институтом физиологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (к.б.н. И.О. Гарнов, к.б.н. Н.Г. Варламова, к.б.н. Т.П. Логинова) и ООО «Научно-технологическое предприятие Института химии КНЦ УрО РАН».



Динамика изменения максимального потребления кислорода у лыжников-гонщиков в ходе двух исследований



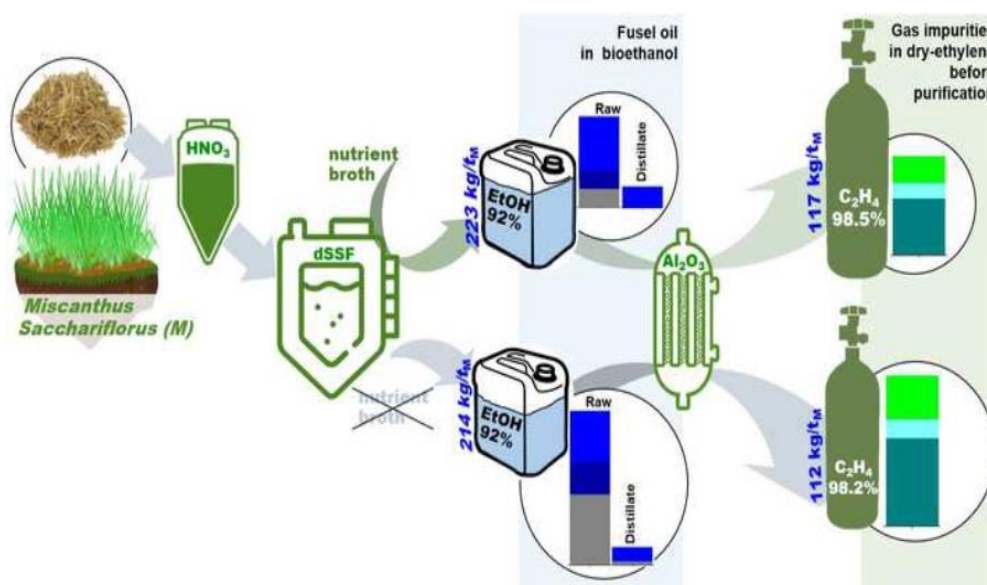
15. Сравнены способы получения биоэтанола и биоэтилена из шелухи овса, отличающиеся предобработкой сырья с 4% HNO_3 или 2% NaOH . Предобработка с помощью NaOH приводит к потере производительности по этилену на $\sim 20\%$. Остаточные ионы Na в субстрате вызывают ингибирование как спиртового брожения, так и дегидратации этанола до этилена с использованием алюмооксидного катализатора. Применение HNO_3 снижает содержание сивушных спиртов и ацетальдегида в биоэтаноле в ~ 10 раз. По технологии с HNO_3 -предобработкой можно получить в ~ 13 раз больше побочных продуктов и в ~ 1.6 раз меньше отходов, что делает технологию экологичной – E-factor (отношение массы отходов к массе продуктов) составляет 1.5. Руководитель работы – академик РАН Г.В. Сакович и к.х.н. В.В. Будаева; отв. исп. - к.т.н. Г.Ф. Миронова; исп. - к.т.н. Е.А. Скиба (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН) совместно с Институтом катализа имени Г. К. Борескова СО РАН (Е.В. Овчинникова, С.П. Банзаракцаева, М.А. Ковган, В.А.Чумаченко).



ACS Sust. Chem. & Eng., 49 (2021) 16588-16596.

16. Полный технологический цикл переработки в биоэтанол *Miscanthus sacchariflorus* успешно реализован в пилотном масштабе и применен в получении биоэтилена. Именно предобработка сырья 4 % HNO_3 обусловила этанол с низким содержанием примесей, мало влияющих на активность катализатора в получении этилена. Добавка питательного раствора увеличила

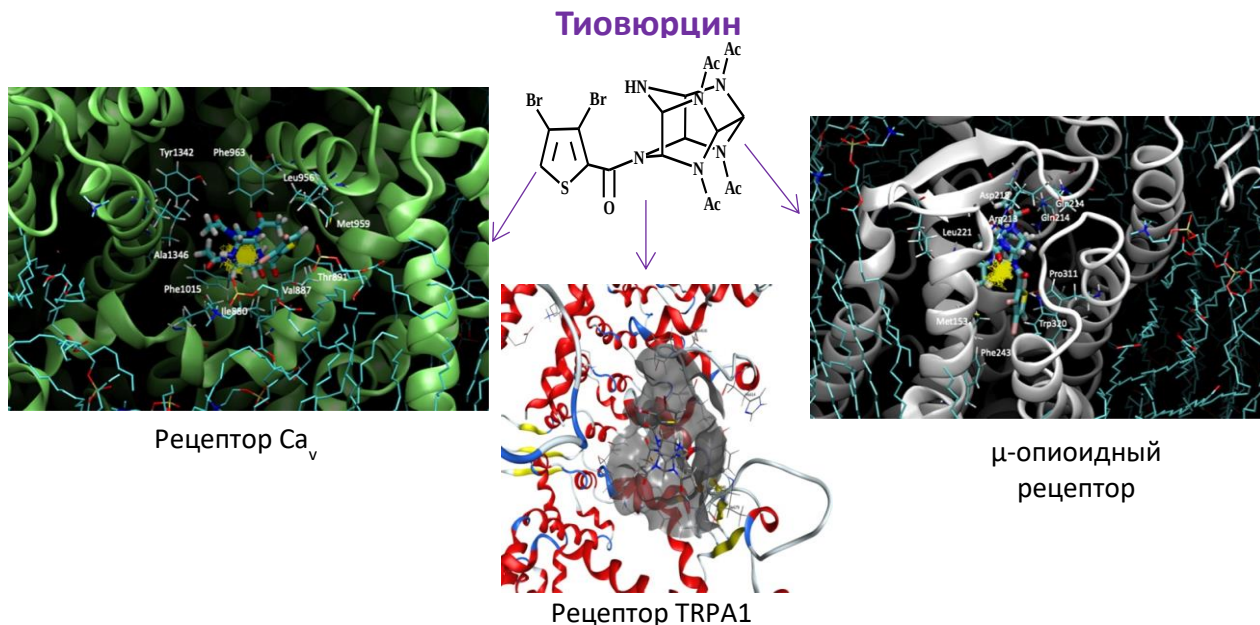
выход этанола и сивушных масел, что привело к снижению выхода побочных продуктов и улучшению качества этилена. Руководитель работы – академик РАН Г.В. Сакович и к.х.н. В.В. Будаева; отв. исп. - к.т.н. Е.А. Скиба; исп. - к.т.н. Г.Ф. Миронова, А.Н. Кортусов, (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН) совместно с Институтом катализа имени Г. К. Борескова СО РАН (Е. В. Овчинникова, С.П. Банзаракцаева, М.А. Ковган, В.А. Чумаченко, В.Н. Пармон).



Ind. Crops Prod., 177 (2022) 114448.

17. Усовершенствована технология получения полупродуктов для производства анальгетика «Тиовюрцин» и разработана методика определения примесей в субстанции и готовой лекарственной форме, которая соответствует современным мировым требованиям. Для обоснования механизмов анальгетического действия «Тиовюрцина» методом молекулярного докинга определены возможные рецепторы-мишени. Результаты комплексных биологических испытаний, проведённых на трёх видах животных, на качественном уровне коррелируют с проведенными исследованиями. Руководитель работы – член-корр. РАН С.В. Сысолятин; исп. – к.х.н. А.И. Калашников, к.х.н. Д.А. Кулагина, к.б.н. В.В. Еремина, Н.А. Алексеева (Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН); совместно с НИИ фармакологии и регенеративной медицины им. Е.Д.

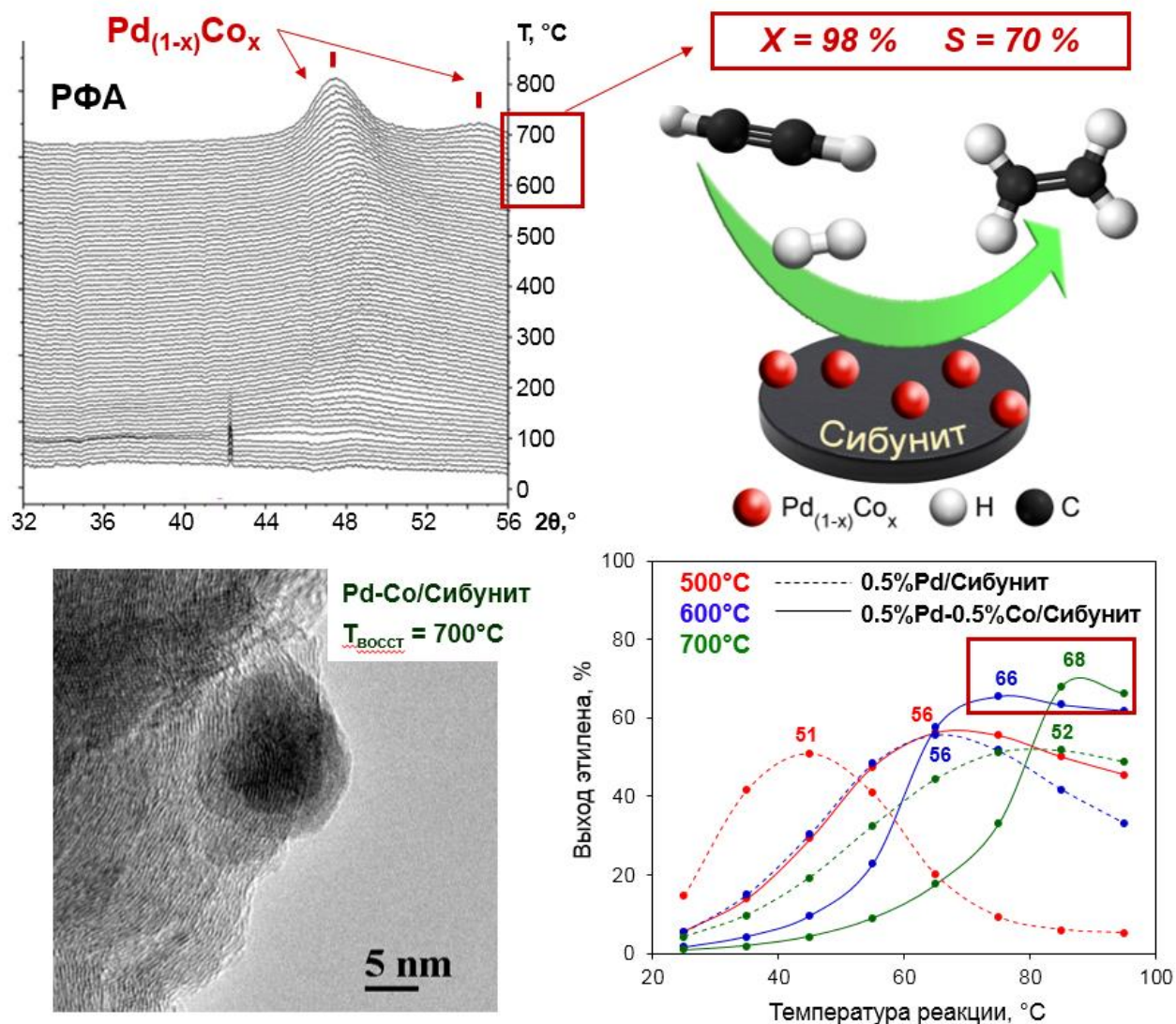
Гольдберга (д.б.н. С.Г. Крылова, д.б.н. Т.Н. Поветьева, к.м.н. К.А. Лопатина), Томским Госуниверситетом (д.ф.-м.н. А.Б. Ворожцов, Д.В. Новиков, Д.А. Кургачев, Е.В. Томилова) и Институтом химии белка Лионского университета (С. Агьеро, С. Меги, М. Фурнье, Р. Террье).



ACS Omega, 23 (2021) 15400-15411; *Chromatographia*, 84 (2021), 147-154

18. Определены условия формирования твёрдого раствора палладия с кобальтом на поверхности углеродного материала Сибунита также влияние температуры обработки в водороде на состав и свойства Pd-Co/Сибунит катализаторов селективного гидрирования ацетилена. Согласно данным РФА, РФЭС и ПЭМ, при восстановлении нанесенных нитратов водородом (мольное соотношение Co/Pd = 2) образование частиц Pd_(1-x)Co_x начинается при T = 500 °С. Увеличение температуры восстановления до 700 °С приводит к росту выхода этилена (до 68 %) в реакции гидрирования ацетилена (4 об.% C₂H₂ и 96 об.% H₂), предположительно, за счёт увеличения числа биметаллических центров и их средних размеров. Полученные данные важны для разработки способов направленного регулирования свойств нанесенных палладиевых катализаторов, а также для разработки катализаторов для практически важных процессов нефтехимии. Отв. исп. - Т.Н. Афонасенко, А.В. Бухтияров, З.С. Винокуров, Д.В. Глыздова, Л.М. Ковтунова, И.П.

Просви́рин, М.В. Тренихин, Д.А. Шляпин (ФИЦ Институт катализа им. Борескова СО РАН).

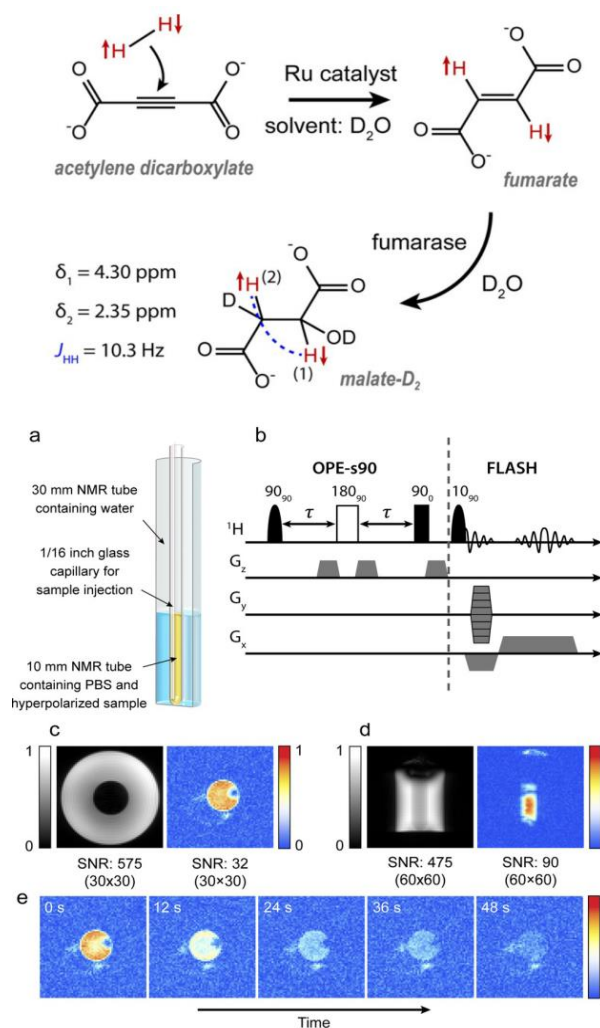


19. Разработан новый способ магнитно-резонансно томографической (МРТ) визуализации с помощью параводорода. МРТ с усилением за счет гиперполяризации может использоваться для изучения биомолекулярных процессов в организме, но обычно требуются наличия таких специфических ядер, как ^{13}C , ^{15}N или ^{129}Xe , что связано с их большим временем релаксации, сильной спиновой поляризацией и отсутствием перекрывания с фоновыми сигналами протонов. Предложен новый способ ^1H визуализации, в котором гиперполяризованный спиновый порядок блокируется в немагнитном долгоживущем синглетном состоянии и высвобождается для визуализации только посредством конкретной биохимической реакции. Так, получен

гиперполяризованный фумарат в химической реакции молекулы-предшественника с параводородом. В результате ферментативного превращения гиперполяризованного фумарат-иона в ион яблочной кислоты в водном растворе наблюдается сильный антифазный сигнал ЯМР протонов яблочной кислоты. Используя эту модельную систему, продемонстрированы две импульсные последовательности для изменения фазы сигналов ЯМР, оптимальные для визуализации и подавления фоновых сигналов воды. Предложенная методика протонной МРТ-визуализации с усилением за

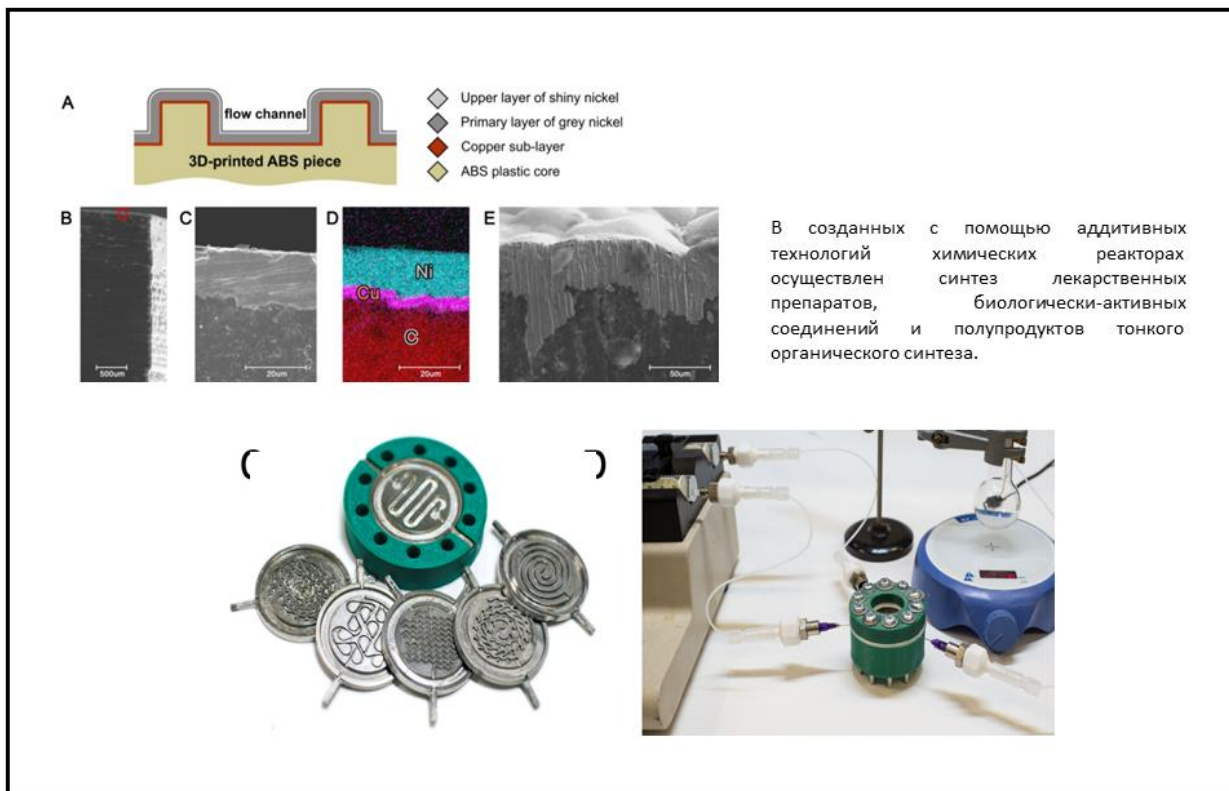
счет гиперполяризации открывает возможность визуализации без необходимости использования малочувствительных гетероядер. Руководитель работы - профессор РАН К.Л. Иванов (Международный томографический центр СО РАН).

20. Впервые разработан метод трехмерной печати с металлизацией для создания химически стойких материалов с целью производства проточных микрореакторов. Практическая реализация показала, что металлизированные реакторы, напечатанные на 3D-принтере, оптимальны для многих синтетических процессов и выдерживают агрессивные условия химических реакций. В созданных с помощью аддитивных технологий химических реакторах осуществлен синтез лекарственных препаратов, биологически-активных соединений и полупродуктов тонкого органического синтеза. По гибкости цифрового дизайна, легкости изготовления, дешевизне и



Angew. Chem. Intl Ed.,
60 (2021) 6791-6798.

возможности многократного использования разработанный способ производства микрореакторов не имеет аналогов в настоящее время. Руководитель работы – академик В.П. Анаников; отв. исп. - к.х.н. Ф.А. Кучеров, к.х.н. Л.В. Ромашов (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Chem. Engin. J., (2021) 132670.

21. Разработаны катализаторы на основе Fe, Cr и Co способные с высокой эффективностью проводить восстановление CO_2 водородом в монооксид углерода (CO), метан, и углеводороды без образования кислородсодержащих соединений. Установлена возможность управления селективностью катализаторов путем изменения соотношения элементов в их составе. Так высокой селективностью в образовании CO обладают катализаторы на основе композиции Fe-Cr при соотношении Fe:Cr = 1:5. При уменьшении содержания Cr возрастает селективность в образовании углеводородов C_1 - C_4 , которые становятся основным продуктом при малом содержании Cr. Проведение реакции гидрирования диоксида углерода на Co-содержащем катализаторе позволяет с высокой селективностью получать метан.

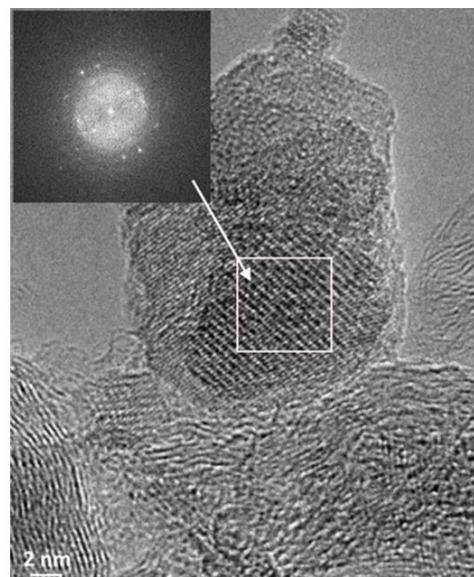
Установлены основные закономерности, связывающие фазовый состав катализаторов с селективностью их действия. Показано, что проведение гидрирования CO_2 в сверхкритических условиях позволяет увеличить выходы продуктов реакции более чем на порядок. Руководитель работы - д.х.н. В.И. Богдан (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).

Восстановление CO_2 на $\text{Fe}(\text{Co})\text{-Cr} / \text{Al}_2\text{O}_3$, С катализаторах в СК условиях ($\text{H}_2:\text{CO}_2 = 1:1$, 80 атм, $\text{GHSV} = 4800 \text{ NmLgc}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$).

Catalyst	$T, ^\circ\text{C}$	CO_2 Conversion, %	Selectivity, vol. %		
			CO	CH_4	C_xH_y *
Co/ Al_2O_3	200	10	0	96	4
	250	16	0	96	4
	300	18	0	98	2
	350	19	0	98	2
	400	19	0	98	2
Fe/ Al_2O_3	250	0	-	-	-
	300	6	45	40	15
	320	7	45	43	11
	350	11	40	44	16
	380	17	60	29	11
Fe/C	400	20	66	25	9
	300	8	62	21	17
	350	11	58	15	27
	400	13	73	10	17
	500	19	90	6	4

* Ethane on Co/ Al_2O_3 and $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ hydrocarbons on Fe-based catalysts.

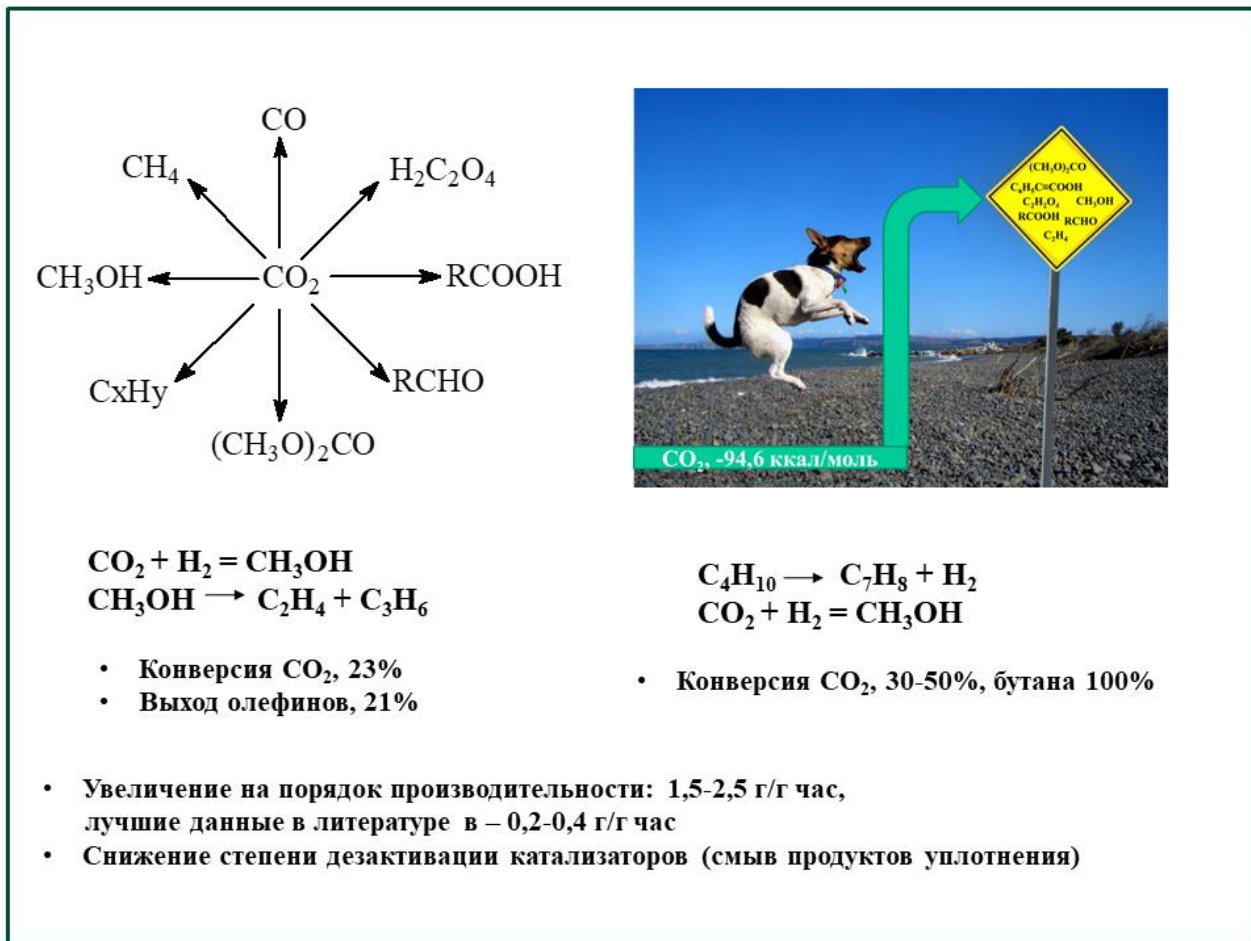
Микрофотография катализатора 5Fe5Cr/C и дифракционная картина частицы нанесённого компонента после проведения каталитической реакции (вверху – дифракционная картина фазы FeCr_2O_4)



Сверхкритические флюиды: Теория и Практика, (2021) 51–57.

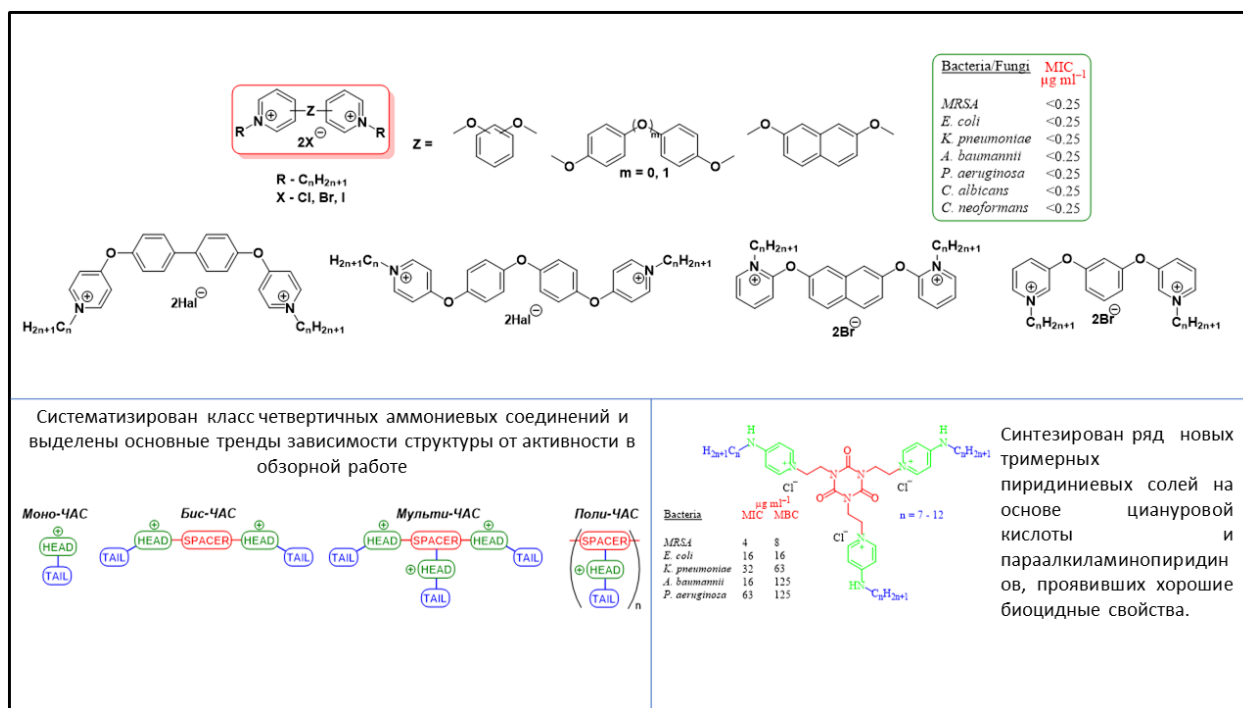
22. Разработаны новые катализаторы для проведения реакции гидрирования CO_2 в оксигенаты и олефины. Цеолитные катализаторы на основе силикаалюмофосфата SAPO-34, модифицированного цинком и медью, продемонстрировали высокую селективность по олефинам $\text{C}_2\text{-C}_4$. Оптимизирован состав катализаторов Zn Cu/ ZrO_2 для получения метанола непосредственно из CO_2 , наилучшая производительность достигает 2,5 г CH_3OH на 1 г катализатора в час, что в 5–8 раз превосходит производительность известных из литературы и патентов катализаторов. Разработан комбинированный процесс получения, включающий первую стадию ароматизации бутана с получением ароматических углеводородов и водорода и вторую стадию гидрирования CO_2 с получением метанола. Разработаны эффективные катализаторы для обеих стадий. Конверсия бутана, близкая к 100%, дает водород, который используется далее в

гидрировании CO_2 в метанол. Заказчик, промышленный партнер: компании ПАО «Татнефть», ОАО «Танеко»; предполагаемое внедрение в Республике Татарстан. Руководители работы – профессор Л.М. Кустов и д.х.н. В.И. Богдан (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Molecules, 26 (2021) 2883.

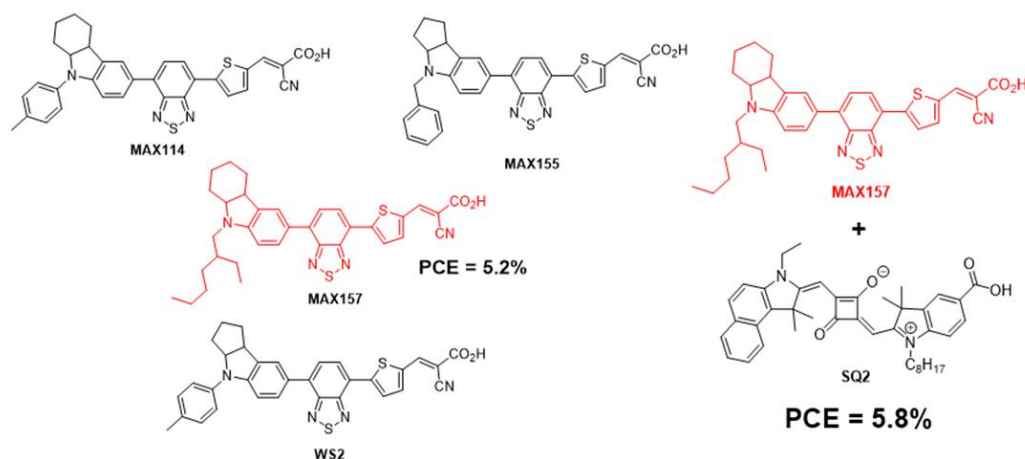
23. Синтезирован новый класс четвертичных аммониевых соединений, изучена зависимость их биологической активности от структуры (влияние зарядности, структуры ядра и спейсера, длины алкильного хвоста, комбинированный механизм действия, применение полимерных соединений и т.д.). Четвертичные аммониевые соединения сегодня представляются самыми эффективными действующими веществами в антисептиках и дезинфектантах на рынке биоцидов и являются антисептиками выбора для борьбы с вирусом Sars-Cov-2. Руководитель работы – д.х.н. А.Н. Верещагин; отв. исп. – к.х.н. К.С. Егорова (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



Int. J. Mol. Sci., 22 (2021) 6793; *ChemMedChem.*, 16 (2021) 2954-2959;

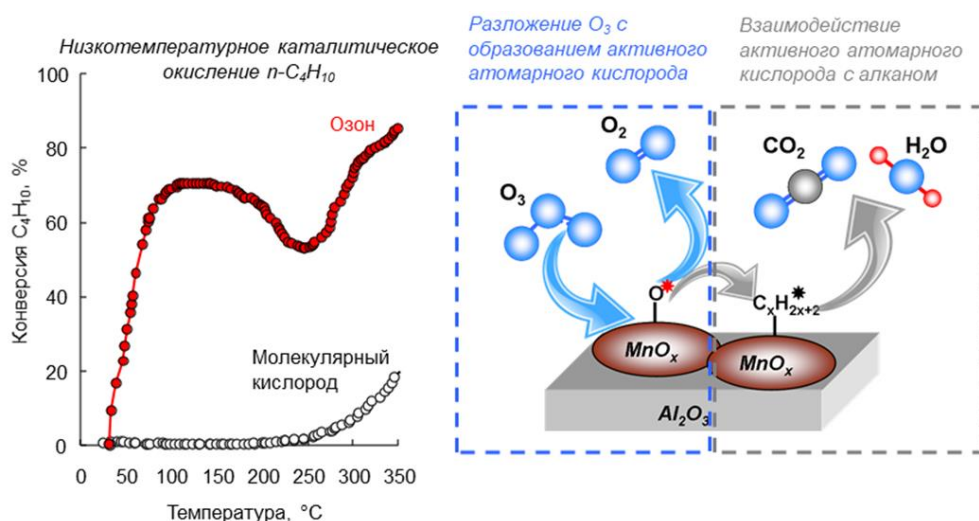
Патент РФ № 2756161 РФ от 28.09.2021г.

24. Синтезированы три новых органических сенсibilизаторов для сенсibilизированных красителями солнечных элементов (DSSC) типа D-A- π -A на основе бензо[с][1,2,5]тиадиазола в качестве внутреннего акцептора и N-замещенных сопряженных индолинов в качестве донорного строительного блока. Показано, что краситель MAX157 с донорным фрагментом 9-(2-этилгексил)-2,3,4,4а, 9,9а-гексагидро-1Н-карбазола, нанесенный на поверхность двуокиси титана, имеет наиболее коротковолновый максимум поглощения при внутримолекулярном переносе заряда, наибольший молярный коэффициент экстинкции, более широкое оптическое поглощение по сравнению с другими исследованными красителями, и, как следствие, наилучшую эффективность преобразования энергии (PCE) 5.2%, которая была увеличена до 5.8% при сосенсibilизации с красителем SQ2, что превосходило аналогичные данные для эталонного красителя WS-2. Руководитель работы – профессор О.А. Ракитин; отв. исп. - к.х.н. Е.А. Князева, Л.В. Михальченко (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с Южно-Уральским ГУ (Челябинск) и Университетом г. Эдинбург (Великобритания).



*Mol. Sys.
Des. Eng.,
6 (2021)
730-738.*

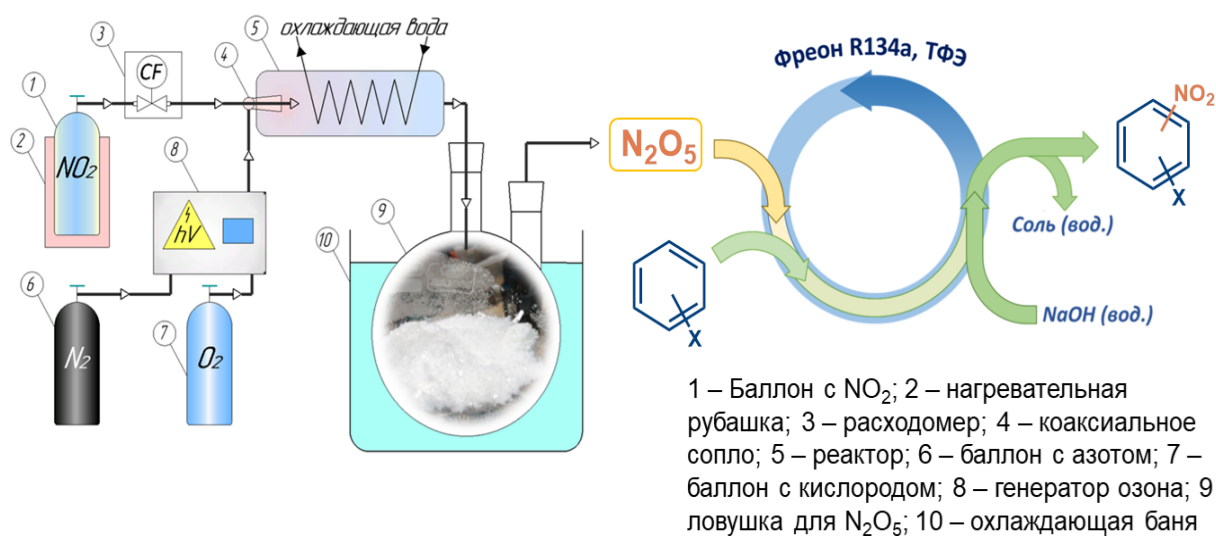
25. Предложен энергоэффективный метод удаления токсичных летучих органических соединений (ЛОС). Суть метода заключается в проведении процесса полного окисления ЛОС на Mn-содержащих катализаторах в присутствии озона. Установлено, что добавление в газовый поток следовых количеств озона (~450 ppm) приводит к значительному снижению температуры процесса окисления. Разработанный метод позволяет эффективно окислять C2–C6 алканы, ароматические соединения и другие ЛОС уже при комнатной температуре. Руководитель работы – профессор А.Ю. Стахеев, отв. исп. – к.х.н. С.А. Канаев, к.х.н. Д.А. Бокарев, к.х.н. А.И. Мытарева (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



*Catalysts, 11
(2021), 506.*

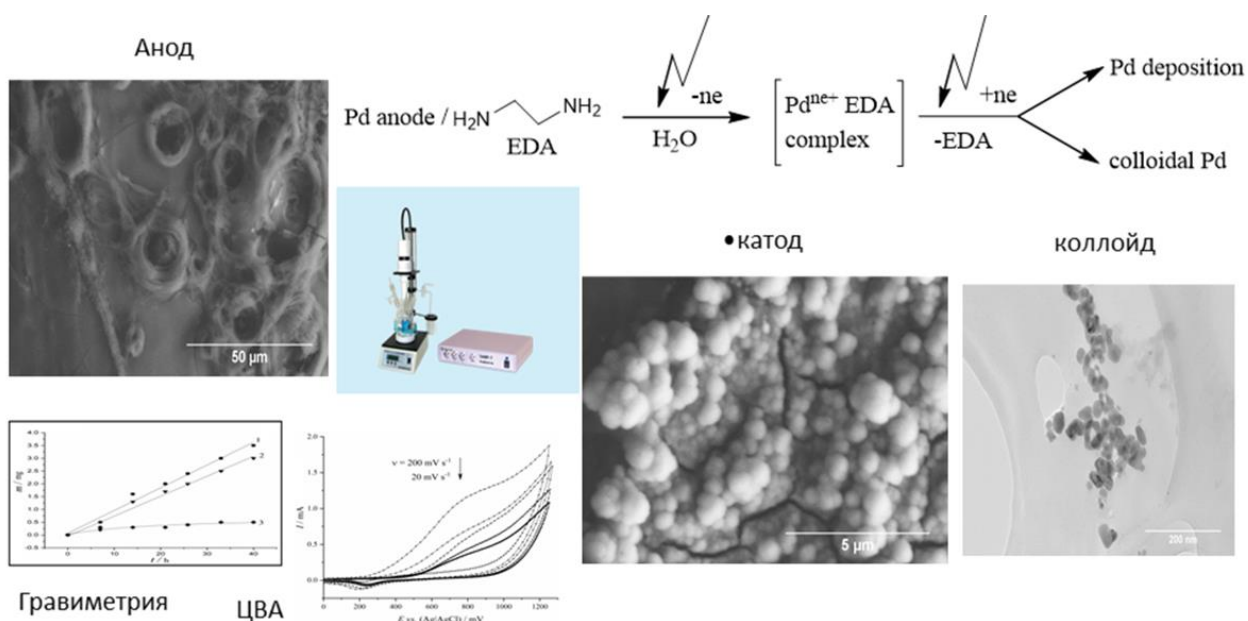
26. Разработан взрывобезопасный и безвредный для окружающей среды метод нитрования аренов под действием пятиокиси азота – одного из наиболее активных нитрующих агентов, в среде сжиженного 1,1,1,2-тетрафторэтана – безопасного для атмосферы фреона. Используемый в

реакции нитрующий агент получался озонированием крупнотоннажного промышленного продукта – диоксида азота, а отработанный фреон улавливался на выходе из реактора и после ре-конденсации возвращался в процесс нитрования. Реакции протекают в мягких условиях (6-8 атм, 20°C), давая нитроарены с высокими выходами. Единственным побочным продуктом является азотная кислота, которую можно использовать как самостоятельный нитрующий агент и как реагент для производства минеральных удобрений. Руководитель работы – профессор С.Г. Злотин; отв. исп. - к.х.н. И.В. Кучуров и к.х.н. М.Н. Жарков (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН).



RSC Advances, 11 (2021) 258.

27. Предложены электрохимические подходы к получению комплексных однозарядных катионов золота с пероксидами в качестве анионов, а также коллоидных частиц палладия, которые могут быть полезны как при разработке и совершенствовании электрохимических методов анализа различных процессов, так и для использования подобных веществ в каталитических процессах и целом ряде химических производств. Руководители работы – член-корр. РАН А.О. Терентьев и д.х.н. М.Д. Веденяпина; отв. исп. – к.х.н. В.А. Виль (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН) совместно с Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.



Ж. Физ. Хим., 95 (2021) 147–151; *Mendeleev Commun.*, 31 (2021) 638-640.

27. Разработаны уникальные каталитические системы, содержащие неблагородные металлы и золото в ультранизких концентрациях, для проведения процессов селективного окисления. Сегодня катализ на золоте является отдельным направлением современной химии. Несмотря на широкий спектр применения катализаторов на основе наночастиц золота, особое внимание исследователей направлено на разработку новых подходов к проведению реакций селективного окисления в мягких условиях. Золотые катализаторы делают возможным протекание процессов с использованием атмосферного воздуха в роли окислителя, а в качестве единственного побочного продукта образуется вода. Тем не менее, золото остается дорогим благородным металлом, но современные промышленные золотосодержащие катализаторы характеризуются достаточно высоким содержанием активного компонента (>1 % масс). Поэтому особо актуальной задачей остается создание высокоактивных катализаторов с очень низким содержанием благородных металлов или без них, которые бы могли работать в мягких условиях. Но, как правило, снижение содержания активного компонента, к сожалению, неизбежно ведет к падению активности каталитической системы. Разработаны новые каталитические системы на основе наночастиц оксидов железа и меди, допированных золотом в ультранизких концентрациях (0,025-

0,1% масс.), и нанесенных на TiO_2 и CeO_2 . Эти каталитические системы проявили уникальную активность в реакции каталитического аэробного жидкофазного окисления глицерина до карбоновых кислот с использованием воды в качестве растворителя. Высокая окислительная активность полученных систем обусловлена синергетическим эффектом взаимодействия между золотом и оксидом неблагородного металла. Система 0,1%Au/1%FeO_x/CeO₂ оказалась наиболее селективной по отношению к глицериновой кислоте – важному продукту для производства биоразлагаемых пластиков. Активность и селективность этого катализатора ($\text{TOF} > 800 \text{ ч}^{-1}$) сопоставимы или даже превышают характеристики каталитических систем на основе благородных металлов. Руководитель работы - профессор Л.М. Кустов; отв. исп. - к.х.н. Е.А. Редина (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского).



Catal. Sci. Technol.
11 (2021) 5881-
5897.

ДЛЯ ЗАМЕТОК