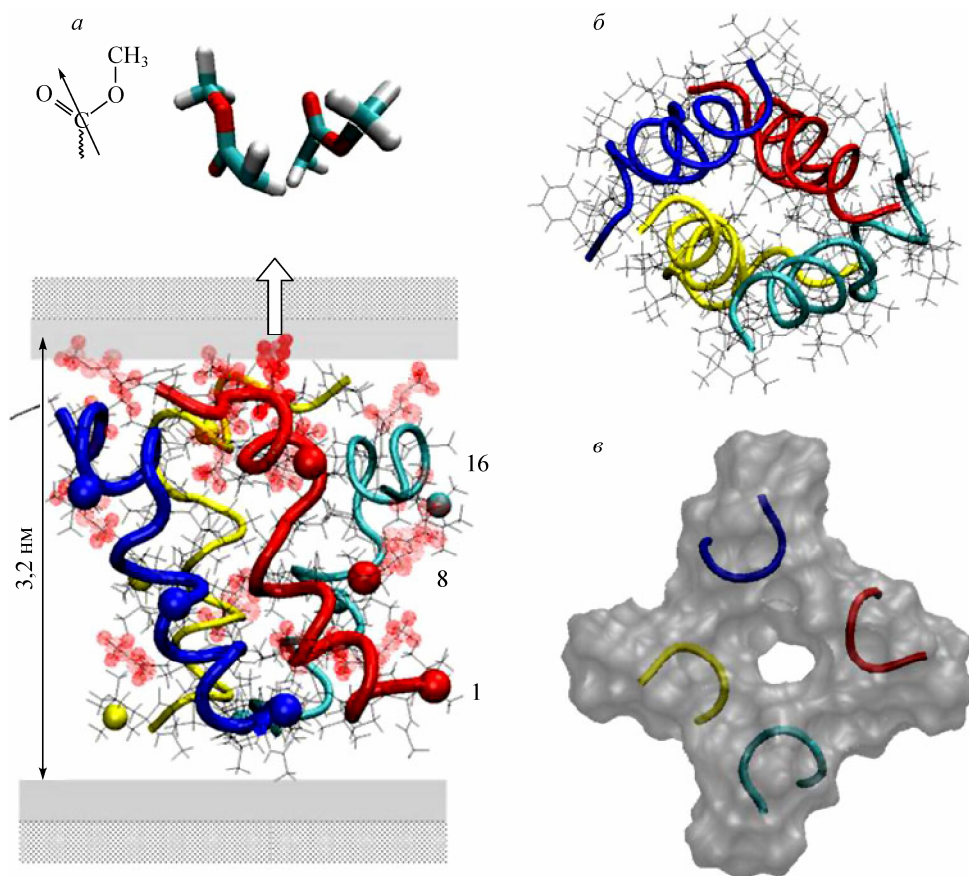


**ПРИОРИТЕТНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ 5.1.  
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И РАЗВИТИЕ МЕТОДОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКОГО  
И НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА, НОВЫЕ МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ**

**Программа 5.1.1. Структура и свойства молекул, наноструктур, веществ и материалов.  
Аналитические методы и методы определения свойств материалов  
(координатор докт. физ.-мат. наук С. А. Дзюба)**

В Институте химической кинетики и горения совместно с Университетом г. Падуа (Италия) и Лейденским университетом (Нидерланды) методом спектроскопии двойного электрон-электронного резонанса на основе экспериментально полученных межмолекулярных функций распределения в нанометровой шкале расстояний для спин-меченых пептидов-антибиотиков построена геометрическая

модель надмолекулярных агрегатов и определена структура каналов, формируемых ими в биологических мембранах и приводящих к гибели клетки. Для аламетицина обнаружено, что канал формируется тетрамером пептида, имеющим нанометровые размеры (рис. 1). Выяснен механизм действия данного антибиотика на клетки бактерий на надмолекулярном уровне.



**Рис. 1.** Конформация пептида-антибиотика аламетицина и каналы, формируемые его тетрамерами в биологических мембранах.

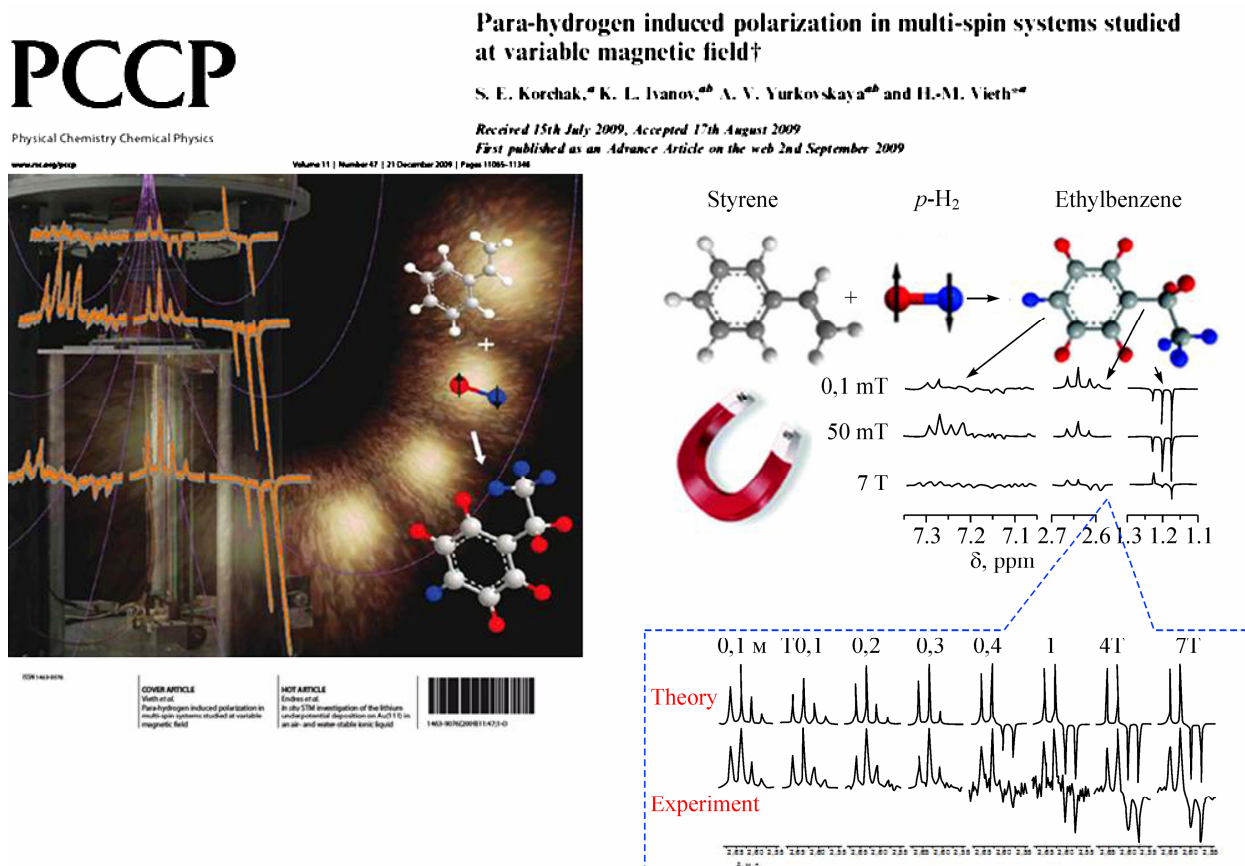
*a* — вид вдоль мембраны (на выноске сверху указана конформация части спирали); *б* — явно показаны структуры спиралей; *в* — карта электронных плотностей. Спиновые метки находятся в положениях 1, 8 или 16 аминокислотной последовательности.

**Программа 5.1.2. Динамика элементарных химических превращений, строение и свойства интермедиатов. Создание и применение методов исследования, включая методы современной квантовой химии, химической радиоспектроскопии, МР-томографии и спиновой химии (координатор акад. Р. З. Сагдеев)**

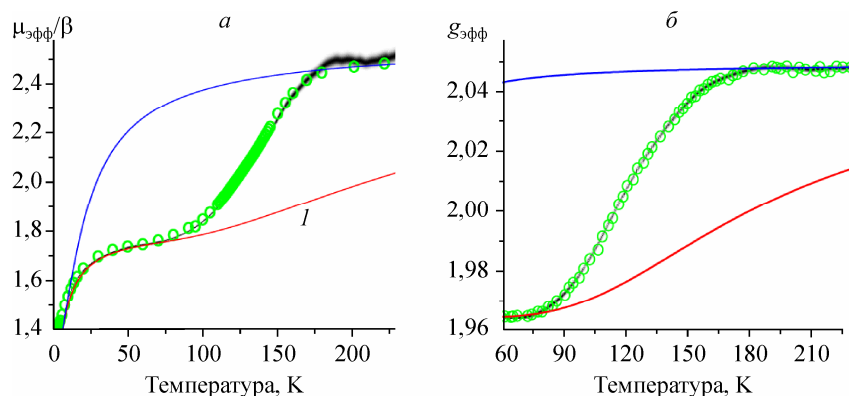
В Институте «Международный томографический центр» в рамках теоретического подхода для описания эффектов индуцируемой параводородом поляризации ядер (ИППЯ) рассмотрена зависимость эффектов ИППЯ от магнитного поля. Сравнение расчетов с экспериментальными данными для ИППЯ этилбензола, возникающей при каталитическом гидрировании стирола параводородом, показало идеальное согласие теории и эксперимента, как для  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -протонов, так и для относительно слабо поляризованных ароматических протонов. Установлено, что переключение маг-

нитного поля оказывает существенное влияние на вид спектров ИППЯ (рис. 2).

В этом же Институте установлено, что в результате термически индуцируемого фазового перехода в дышащих кристаллах изменение параметра обменного взаимодействия  $J$  в многоспиновых обменных кластерах  $\{\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O}-\text{N}\langle$  или  $\rangle\text{N}-\text{O}-\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O}-\text{N}\langle$  может достигать нескольких порядков и даже сопровождается сменой его знака. Квантово-химическое и экспериментальное (рис. 3) исследование эффекта с помощью спектроскопии ЭПР (W-диапазон) подтвердило существенную зависимость  $J$  от



**Рис. 2.** Результаты исследований зависимости гиперполяризации ядерных спинов при гидрировании параводородом от магнитного поля опубликованы в журнале «Physical Chemistry Chemical Physics», где статья получила статус «Hot Paper». Рисунок, иллюстрирующий содержание этой статьи, вынесен на обложку журнала.



**Рис. 3.** Экспериментальные зависимости ( $\circ$ )  $\mu_{эфф}(T)$  (а) и  $g_{эфф}(T)$  (б) для монокристаллов  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}\cdot 0,5\text{C}_8\text{H}_{18}$  и результаты расчета соответствующих функций ( $\blacksquare$ ) с использованием температурной зависимости  $J(T)$ . Результаты расчетов  $\mu_{эфф}(T)$  (а) и  $g_{эфф}(T)$  (б) при постоянных значениях  $J = -10 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{---}$ ) и  $-120 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{---}$ ).

температуры. Эти данные послужили основой разработки управляемого химического воздействия на физические характеристики спиново-

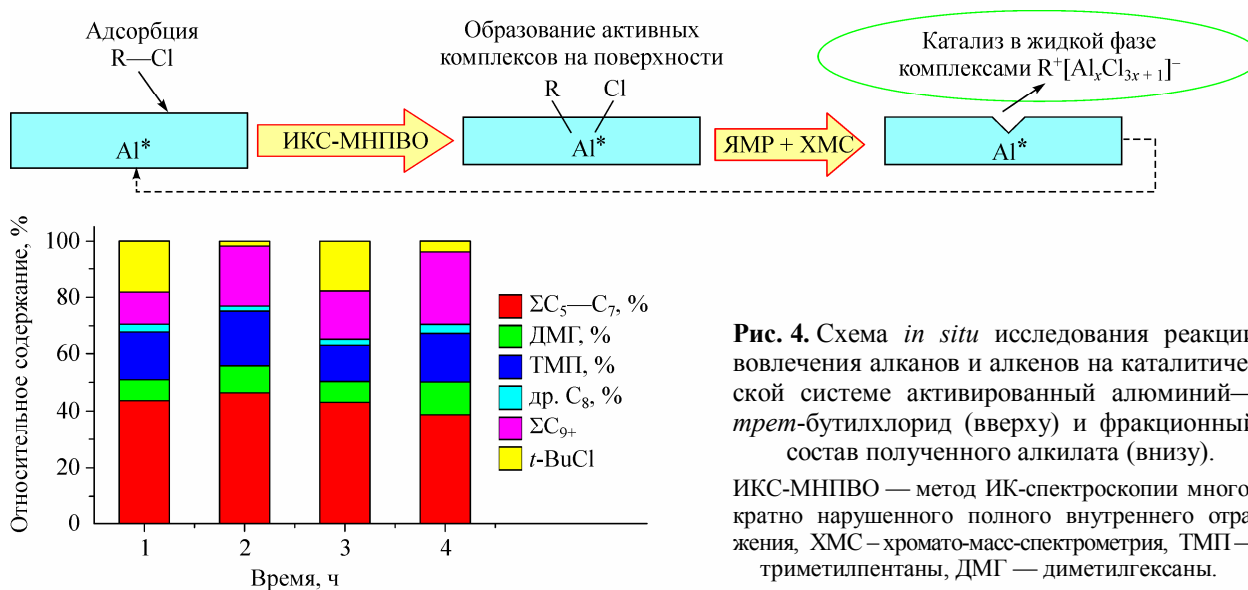
го перехода в гетероспиновых сольватах в области 50—200 К за счет варьирования размеров молекулы включенного растворителя.

**Программа 5.1.3. Разработка химических методов активного управления скоростью и селективностью химических превращений.**

**Катализ (координатор акад. В. Н. Пармон)**

В Институте проблем переработки углеводородов установлено, что с использованием системы активированный алюминий—*трет*-бутилхлорид на сформированных *in situ* алюмохлоридных комплексах можно осуществить

регулируемую реакцию алкилирования изобутана бутенами со стехиометрическим выходом при 20—25 °С. При этом расход 1 г активированного алюминия обеспечивает получение около 124 г алкилата. Результаты важны для



**Рис. 4.** Схема *in situ* исследования реакции вовлечения алканов и алкенов на каталитической системе активированный алюминий—*трет*-бутилхлорид (вверху) и фракционный состав полученного алкилата (внизу).

ИКС-МНПВО — метод ИК-спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения, ХМС — хромато-масс-спектрометрия, ТМП — триметилпентаны, ДМГ — диметилгексаны.





#### Программа 5.1.4. Разработка методов активного физического воздействия на химические превращения (координатор акад. В. В. Болдырев)

В Отделе структурной макрокинетики Томского научного центра при использовании синтезированного методом механохимического разбавления наноразмерного магнетита (8—10 нм) совместно с Институтом химии нефти, Институтом химической биологии и фундаментальной медицины и Научно-исследовательским институтом клинической иммуноло-

гии СО РАМН установлено, что результат магнитофекции ДНК превышает в 3—12 раз результаты трансфекции общепринятыми комплексами ДНК. Показано отсутствие токсического эффекта. Изучено распределение наночастиц в тканях и влияние на него магнитного поля (рис. 7).

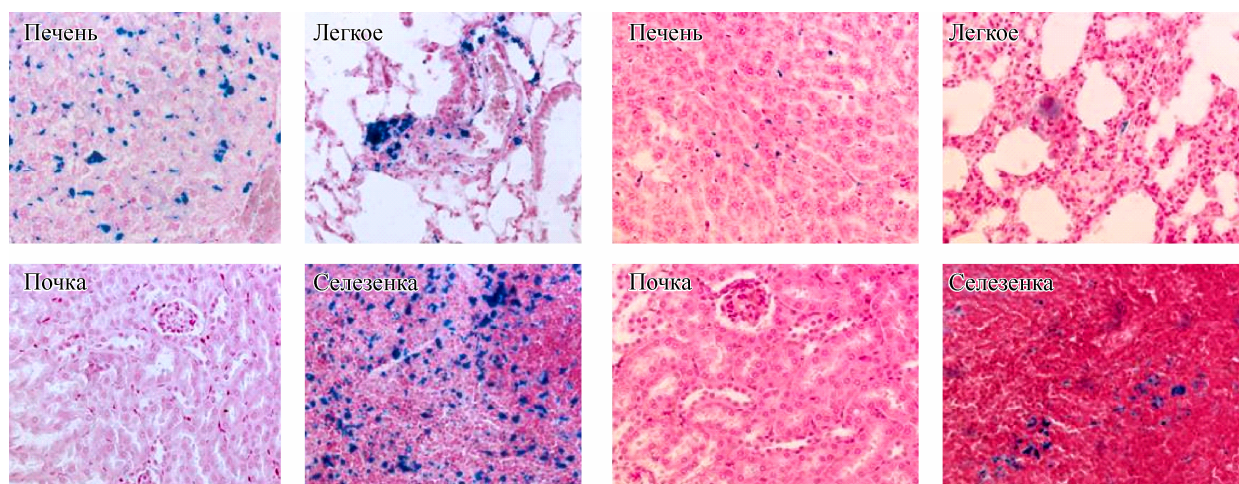
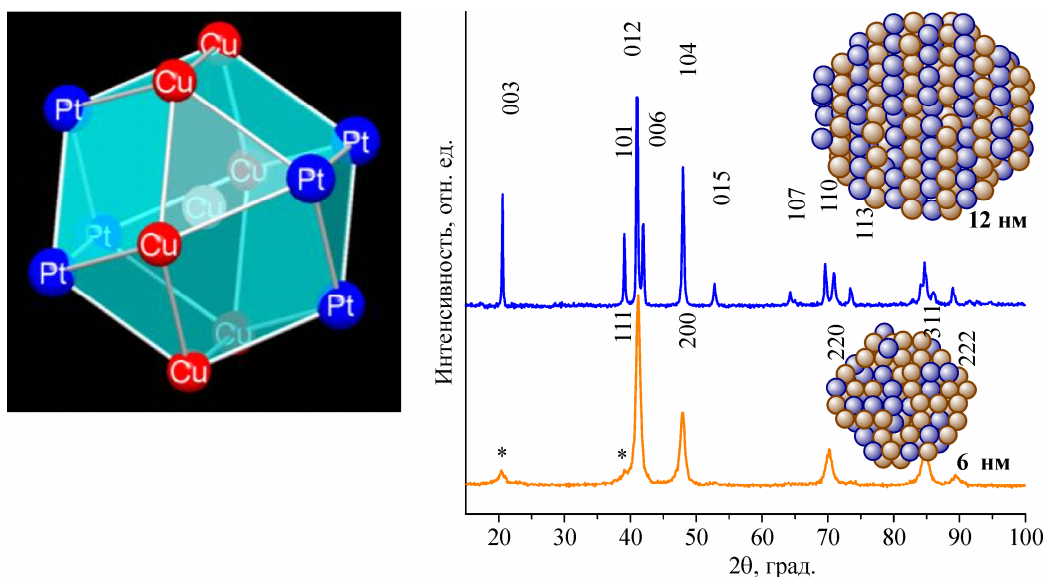


Рис. 7. Микрофотографии гистологических срезов органов мыши с введенными внутривенно наночастицами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Слева — без магнита, справа — со вшитым в бедро магнитом. Окрашивание реакцией Перлса.

#### Программа 5.1.5. Химический дизайн сложных систем, в том числе супрамолекулярных и биомиметических (координатор докт. хим. наук В. П. Федин)

В Институте неорганической химии им. А. В. Николаева показана высокая реакционная способность биметаллических продуктов термолитиза двойных комплексных солей и изучены процессы формирования наносплавов при низкотемпературном (100—400 °С) разложении соединений-предшественников в различных условиях. Полученные интерметаллиды могут обладать новыми магнитными свойствами. Установление параметров термической обработки, обеспечивающих возможность получения малых (5—10 нм) частиц интерметаллидов (рис. 8), представляет большую практическую значимость при разработке терабитных устройств хранения данных.

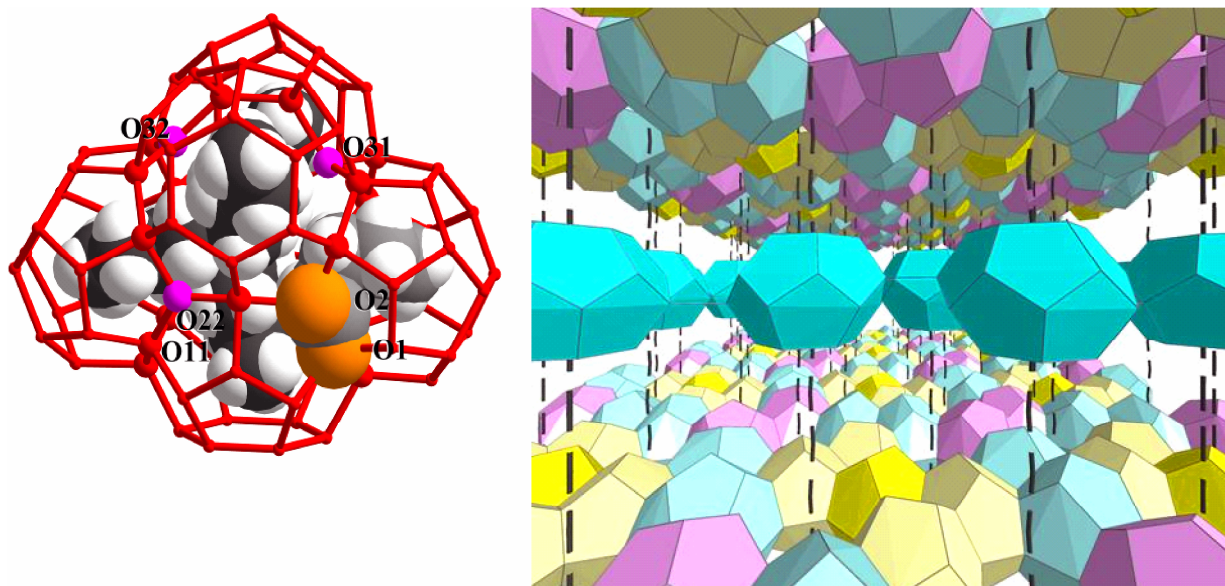
В этом же Институте методом РСА впервые установлены структуры ряда клатратных гидратов пералкиламмониевых солей (наиболее яркий пример — гидрат валерата тетрабутиламмония  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NC}_4\text{H}_9\text{CO}_2 \cdot 39,8\text{H}_2\text{O}$ , рис. 9) и, благодаря детальному учету разупорядочения в гостевой и хозяйской подсистемах, выявлены новые особенности их строения. Ионные клатратные гидраты пералкиламмониевых солей являются близкими родственниками газовых гидратов. Интерес к этим соединениям связан с возможностью использования их для хранения, разделения и транспортировки газов, для создания аккумуляторов холода, в качестве модельных систем для изучения гидратации



**Рис. 8.** Структура интерметаллида CuPt (слева) и дебаграммы и структура продуктов пиролиза соли  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{H}_2$  (справа сверху) и  $\text{He}$  (справа внизу).

биомолекул. Полученные данные расширяют современные представления о возможностях адаптации гидратных структур к частицам

гидратообразователя и открывают новые направления кристаллохимического дизайна аналогичных супрамолекулярных ансамблей.



**Рис. 9.** Пятисекционная полость в водном каркасе ионного клатратного гидрата  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NC}_4\text{H}_9\text{CO}_2 \cdot 39,8\text{H}_2\text{O}$  (слева) и послойное расположение полиэдрических полостей водного каркаса (справа).

**Программа 5.1.6. Разработка методов направленного синтеза и модификации неорганических, органических веществ и полимерных материалов (координатор акад. Б. А. Трофимов)**

В Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского открыта самоорганизация молекул ацетилена и кетонов в присутствии супероснований, приводящая к стереоспецифической каскадной сборке новых сложных гетероциклических систем — аналогов известных феромонов насекомых (рис. 10). Реакция позволяет вводить в скелет феромонов различные ароматические и гетероциклические заместители и открывает принципиально новые возможности для органического синтеза на базе простых и доступных исходных веществ. Реакция дает начало новой концепции направленного синтеза биологически активных веществ и прекурсоров материалов для новых технологий.

В этом же Институте открыта новая трехкомпонентная реакция алкиларил(гетарил)кетоксимов и ацетилена (рис. 11) в присутствии алифатических кетонов под действием супероснований LiOH/CsF/DMSO и KOH/DMSO (80 °С, 5—60 мин.), приводящая к новому классу гетероциклов — 4-метилена-3-окса-1-азабицикло[3.1.0]гексанам с выходом до 75 %. Как сама реакция, так и комбинация трех синтетически и фармакологически важных фрагментов в синтезированных гетероциклических системах открывают принципиально новые перспективы для развития направленного органического синтеза.

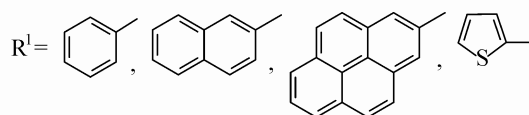
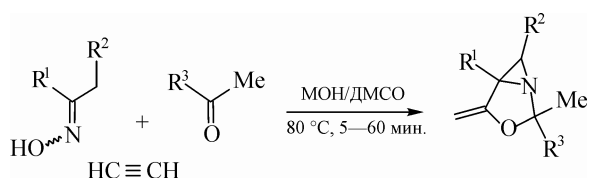
В Байкальском институте природопользования предложен новый метод синтеза N-фенилзамещенных ароматических полидиациламидов перегруппировкой предварительно полученных поликарбоксиимидов. Показано, что реакция проходит без разрушения основной цепи макромолекулы и протекает как в момент, так и в результате термообработки предварительно полученного поликарбоксиимида (рис. 12). Полимеры полностью растворимы в амидных растворителях без нагревания. Значительный интервал между началом термоокислительной деструкции (330—370 °С) и теплоустойчивостью (не более 180 °С) позволяет перерабатывать полимер в материалы на стадии формования современными промышленными способами.

В Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова предложен

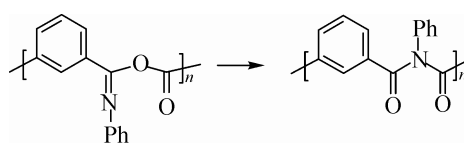
принципиально новый способ введения объемного спироциклического заместителя в окружение радикального центра с получением нитроксильного радикала, устойчивого к действию биогенных восстановителей, интенсивность сигнала которого в спектре ЭПР не снижается в течение длительного времени даже в присутствии 1000-кратного избытка восстановителя. Показано, что образующиеся изомерные альдо- и кетонитроны независимыми путями могут быть превращены в одно и то же соединение. Причем, реакция внутримолеку-



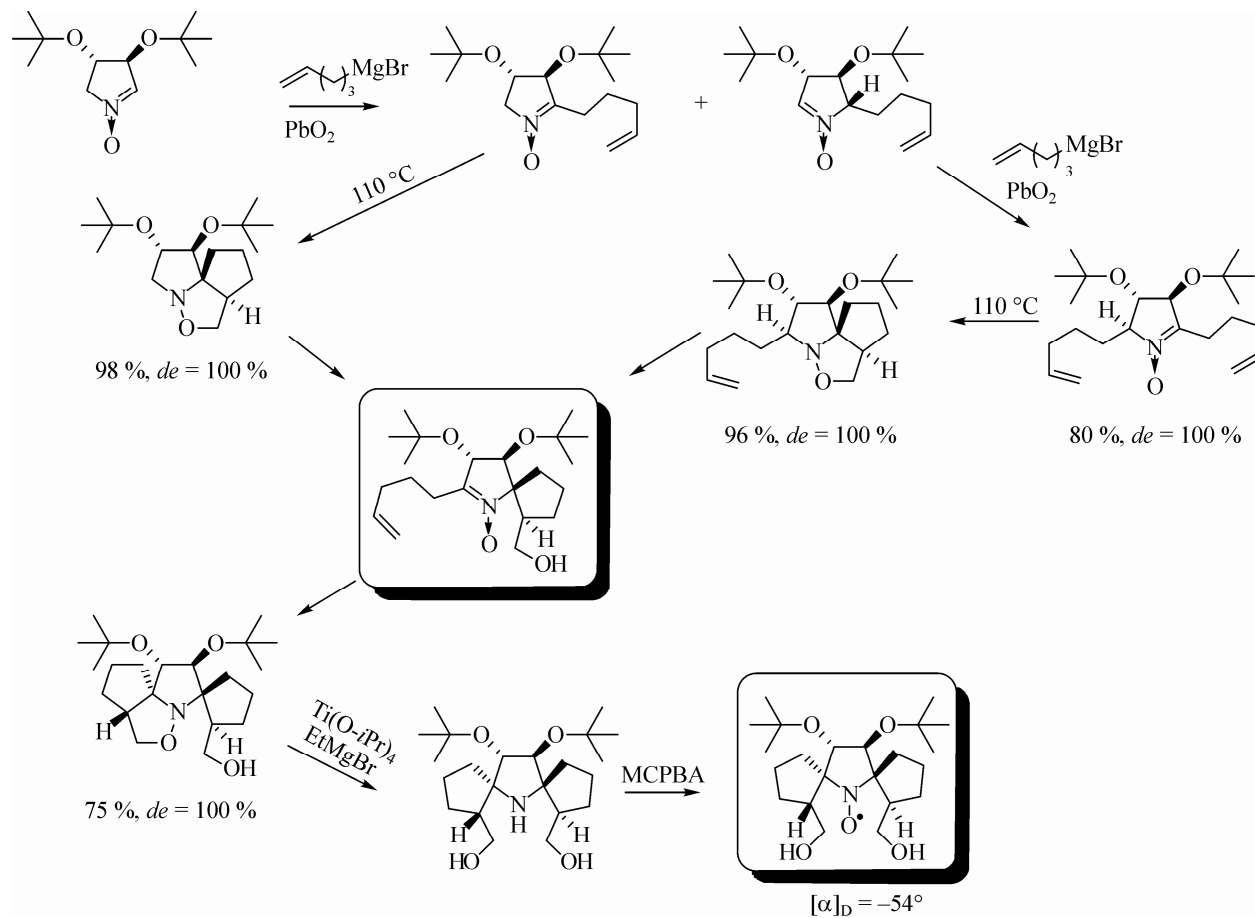
**Рис. 10.** Однореакторная стереоспецифическая сборка аналогов фронталина (7-метилена-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов) из кетонов и ацетилена.



**Рис. 11.** Однореакторная стереоспецифическая сборка 4-метилена-3-окса-1-азабицикло[3.1.0]гексанов из кетоксимов, кетонов и ацетилена — новая трехкомпонентная реакция ( $R^2 = \text{H}, t\text{-Bu}$ ;  $R^3 = \text{Me}, t\text{-Bu}$ ).



**Рис. 12.** Новый метод синтеза N-фенилзамещенных ароматических полидиациламидов.



**Рис. 13.** 1,3-диполярное циклоприсоединение — новый подход в синтезе нитроксильных радикалов.  
*de* — оптическая чистота.

лярного 1,3-диполярного циклоприсоединения и присоединение реактива Гриньяра проходят стереоспецифично — наблюдается образование единственного диастереомера во всех слу-

чаях (рис. 13). Предложен также новый реагент для селективного раскрытия изоксазолидинового цикла —  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4/\text{EtMgBr}$ . Результаты важны для медико-биологических приложений.