

## ПРИОРИТЕТНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ V.44. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ХИМИИ

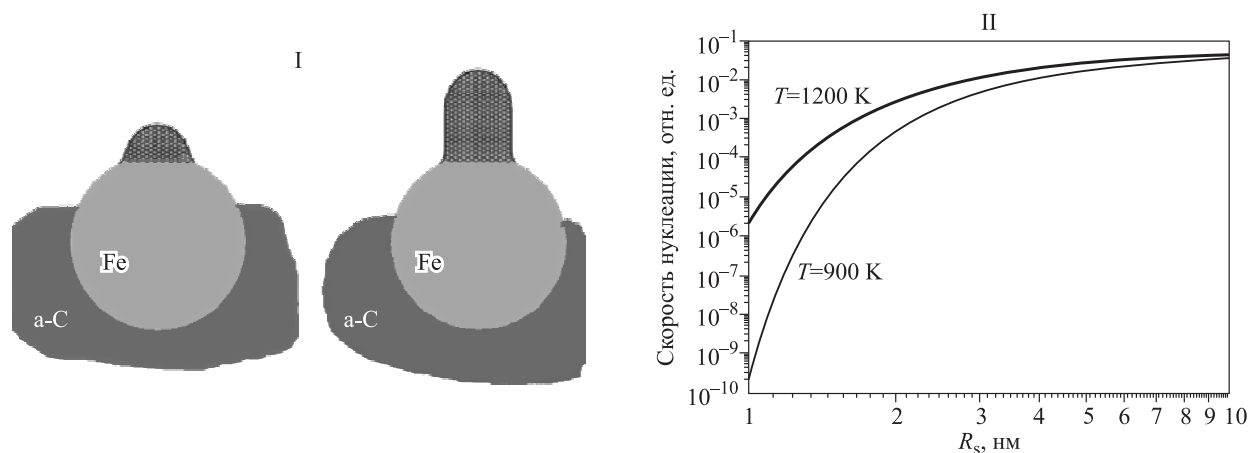
**Программа V.44.1. Изучение физическими методами, включая методы квантовой химии, спиновых меток, спиновой химии, магнетохимии и МР-томографии, элементарных процессов в химии и физико-химических свойств веществ, материалов и биологических объектов (координаторы акад. Р. З. Сагдеев, докт. физ.-мат. наук С. А. Дзюба)**

В Институте химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского создана строгая теория образования и роста углеродных одностеночных нанотрубок, основанная на классической теории флуктуаций и теории Гиббса межфазных поверхностей. С использованием модели зародыша новой фазы в виде полусферической углеродной шапочки на поверхности каталитической частицы показано, что скорость образования нанотрубок зависит от концентрации углерода, растворенного в каталитической наночастице, и радиуса последней (рис. 1). Получена функция распределения нанотрубок по размерам. Результаты важны для разработки методов подбора каталитических систем синтеза нанотрубок.

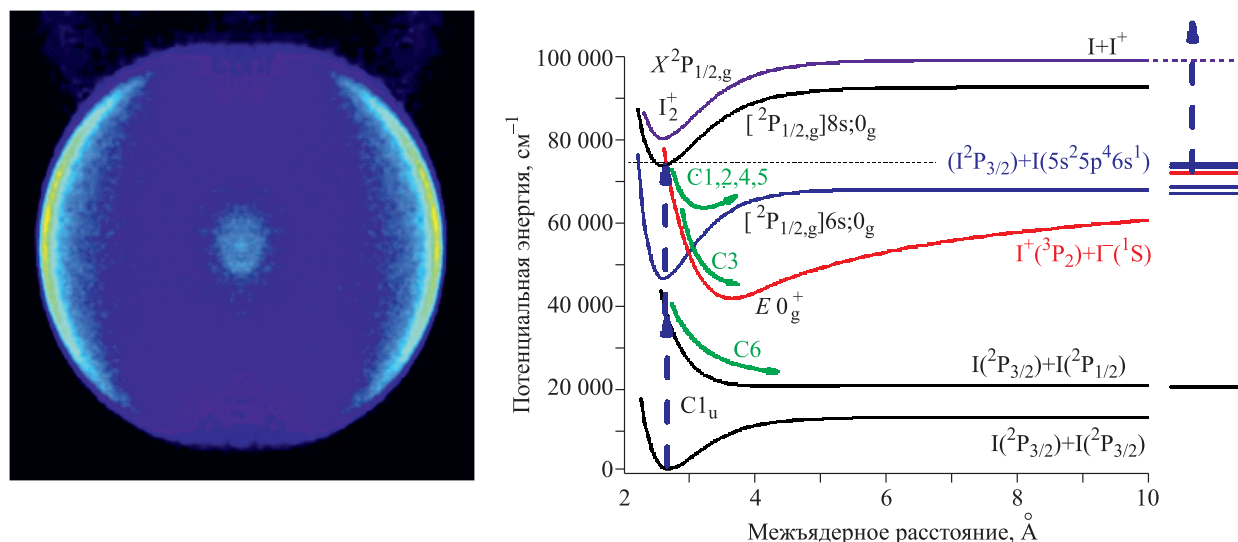
В этом же Институте, совместно с Институтом физики полупроводников им. А. В. Ржанова с использованием техники визуализации карт скоростей фотофрагментов исследована фотодиссоциация молекулярного иода  $I_2$  из высоколежащих ридберговских состояний.

Показано, что время жизни в этих состояниях превышает период вращения молекулы  $I_2$ , а фотодиссоциация протекает по механизму преддиссоциации через состояние ионной пары и далее, частично, через ридберговские состояния молекулы. При этом наблюдается образование всех доступных по энергии состояний атомов иода (рис. 2). Полученные результаты важны для теоретического описания механизма фотодиссоциации высоковозбужденных ридберговских состояний молекул.

В этом же Институте развит и реализован метод проточной цитометрии для идентификации частиц, имеющих сходные морфологические характеристики, но различающихся по форме. Высокая точность измерения размеров ядра мононуклеарных клеток, достигнутая в данном методе, позволяет выявлять долю клеток и их склонность к апоптозу по факторам, важным при оценке эффективности терапии онкологических заболеваний. Предложенный метод является единственным, с помощью



**Рис. 1.** Образование одностеночных углеродных нанотрубок. I – схематичное изображение процесса – образование полусферической кристаллической шапочки (слева) и ее отрыв, когда энергия образования кристаллического углерода превышает энергию его связи с частицей катализатора (справа); II – зависимость скорости образования нанотрубок (скорости нуклеации) от радиуса каталитической частицы при различных температурах.



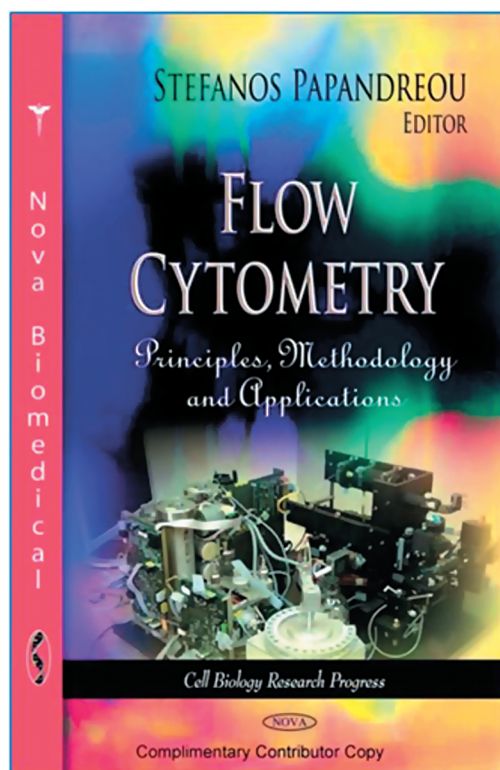
**Рис. 2.** Преддиссоциация молекулярного иода. Справа – потенциальные кривые. Слева – визуализация анизотропной фотодиссоциации I<sub>2</sub> с образованием одного из атомов иода в состоянии <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> (путь С6 на рисунке справа). Направление разлета атомов перпендикулярно поляризации возбуждающего излучения.

которого можно морфологически характеризовать микрочастицы крови. Систематическая и планомерная работа сотрудников Института химической кинетики и горения по созданию и развитию методов характеристики одиночных частиц по светорассеянию отмечена приглашением издательства Nova Science Publishers для участия авторов данного исследования в формировании книги *Flow Cytometry: Principles, Methodology and Applications* (рис. 3).

В Институте «Международный томографический центр» впервые получен нитроксильный радикал 2-имидазолинового ряда, несущий циклопентановые фрагменты в положениях 4 и 5 имидазолинового цикла. Установлено, что гетероспиновые комплексы гексафторацетилацетоната меди с данным радикалом способны претерпевать термически индуцируемые спиновые переходы, сопровождающиеся термохромными эффектами. Высокая механическая устойчивость твердых фаз этих комплексов позволяет реализовывать в них фазовые переходы монокристалл–монокристалл (*single-crystal-to-single-crystal transformation*) при повторении циклов охлаждение–нагревание (рис. 4). Соединения перспективны для использования в качестве энергонезависимых температурных датчиков.

В этом же Институте предложен и реализован оригинальный способ обогащения ядерных спиновых изомеров этилена на основе непрерывного химического синтеза из ацетилена и параводорода при давлениях ~ 1 атм. Экспериментально продемонстрировано полу-

чение усиления сигнала в ЯМР при использовании ядерных спиновых изомеров этилена. Продемонстрирована возможность обнаружения существования порядка в системе ядерных спинов высокосимметричной молекулы за счет помещения молекулы в неизотропное



**Рис. 3.** Обложка сборника «Flow Cytometry» с изображением прототипа сканирующего проточного цитометра, разработанного в ИХКГ СО РАН.

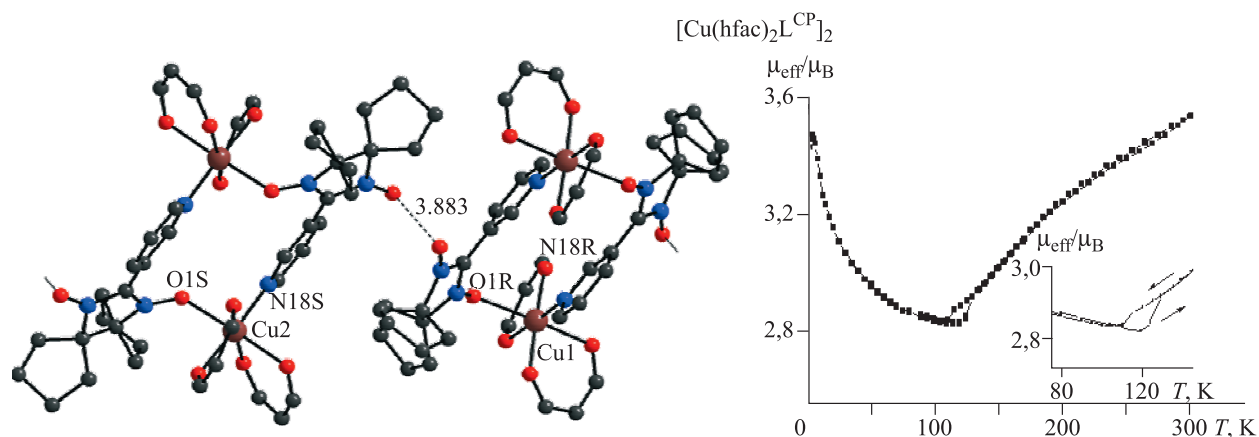


Рис. 4. Гетероспиновые соединения на основе  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с  $\text{L}^{\text{CP}}$ , способные претерпевать термически индуцируемые спиновые переходы.

окружение. Экспериментально и теоретически исследована взаимная конверсия ядерных спиновых изомеров этилена при давлениях порядка атмосферного (рис. 5).

В Институте химии и химической технологии разработан обобщенный подход к дифракционному анализу строения мезоструктурированных веществ, заключающийся в

аппроксимации распределения плотности, усредненного по кристаллической решетке, непрерывной функцией с варьируемыми параметрами, уточняемыми путем минимизации производной разности. Методика позволяет моделировать и исследовать пористые, каркасные и композитные мезоструктуры, характеризующиеся упорядоченными порами и мо-

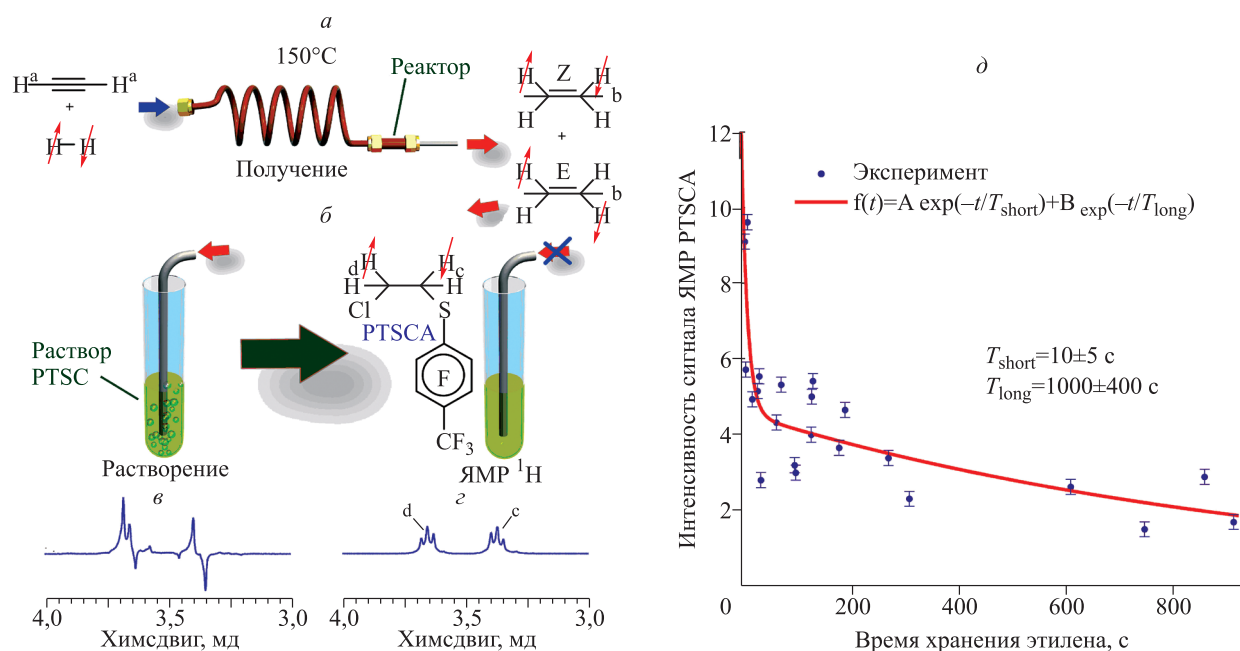
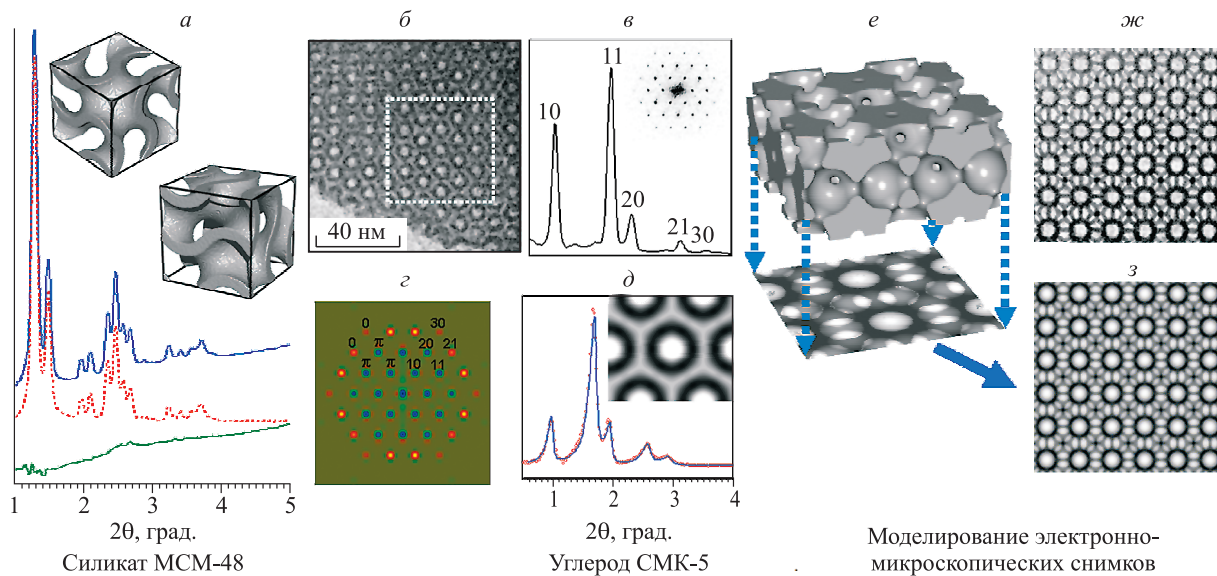


Рис. 5. Экспериментальная процедура по обогащению ядерных спиновых изомеров (СИМ) этилена, получение усиления сигналов ЯМР  $^1\text{H}$  на основе их использования и измерение времен взаимной конверсии: *a* – гидрирование ацетилена параводородом на катализаторе  $\text{Pd}/\text{TiO}_2$ ; *b* – полученный этилен растворялся барботированием через раствор перфтор(пара-толилсульфенил)хлорида (PTSC) в  $\text{CCl}_4$ , находившийся в ампуле внутри датчика спектрометра ЯМР (поле 7 Тл), что приводило к образованию растворенного несимметричного аддукта PTSCA; *в* – спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , зарегистрированный сразу после барботирования полученного этилена через раствор PTSC; *г* – аналогичный спектр, зарегистрированный спустя 20 с после остановки барботирования; *д* – зависимость интенсивности поляризованных сигналов аддукта PTSCA от времени хранения полученного этилена. Точками показаны экспериментальные данные, сплошная кривая – моделирование экспериментальных данных по взаимной конверсии СИМ этилена двухэкспоненциальной функцией.



**Рис. 6.** Обобщение подхода к дифракционному анализу строения мезоструктурированных веществ методом минимизации производной разности и непрерывной функции плотности.

*a* – экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы мезопористого силиката МСМ-48 с уточненной моделью структуры; *б* – фрагмент электронно-микроскопического снимка мезоструктурированной углеродной реплики СМК-5; *в* – его фурье-дифрактограмма; *г* – диаграмма фаз структурных факторов; *д* – экспериментальная/расчетная рентгенограммы и распределение плотности в СМК-5; *е* – проекция плотности мезопористого материала на плоскость; *ж* – фрагмент электронно-микроскопического снимка; *з* – его реконструкция.

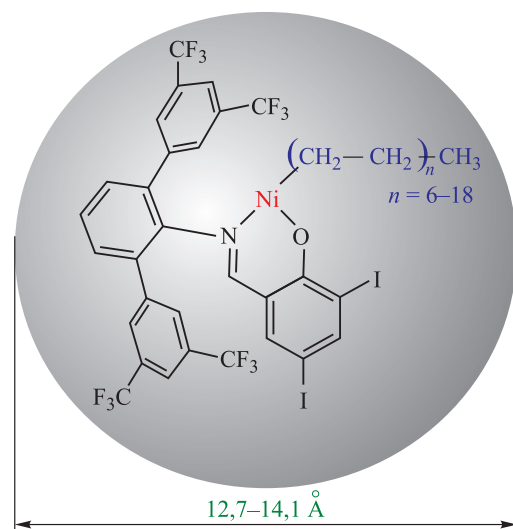
дуляциями плотности с различной топологией и степенью связности. Предложенный подход расширяет границы применимости и повыша-

ет надежность дифракционного структурного анализа наноструктурированных веществ и материалов (рис. 6).

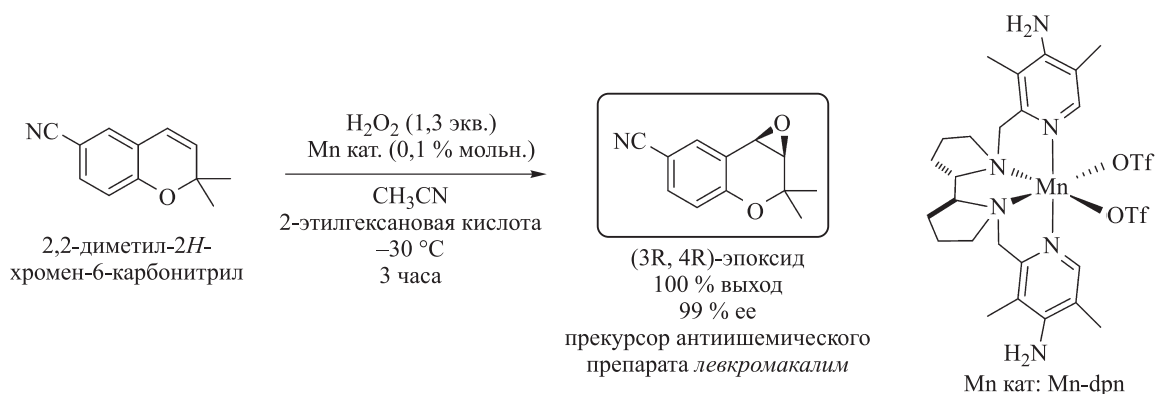
**Программа V.44.2. Изучение механизмов каталитических реакций. Развитие химических и физических методов активного управления реакционной способностью и селективностью катализаторов и каталитических систем для создания практически важных процессов (координатор акад. В. Н. Пармон)**

В Институте катализа им. Г. К. Борескова впервые для пост-металлоценовых каталитических систем полимеризации олефинов зафиксированы и охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии с применением изотопно-меченных реагентов истинные активные центры полимеризации – «полимерильные» частицы  $[\text{LNi}(\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{-CH}_3]$  ( $n = 6\text{--}18$ ) с растущей полимерной цепью (рис. 7). С использованием импульсных градиентов магнитного поля оценены коэффициенты диффузии полимерильных частиц в толуоле, определен их размер (гидродинамический радиус), установлены основные процессы обрыва цепи и пути необратимой дезактивации активных центров. Результаты важны для разработки методов управления процессами полимеризации.

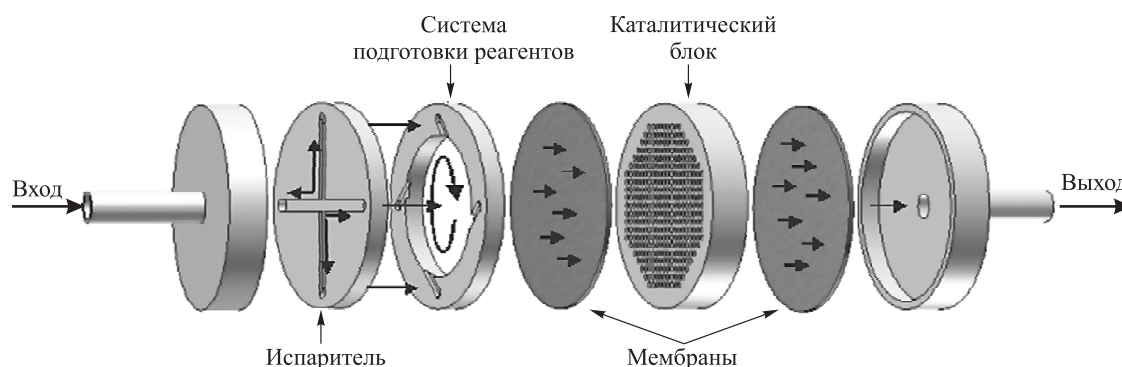
В этом же Институте синтезирован ряд новых хиральных комплексов марганца с лигандами аминопиридинового типа, способных



**Рис. 7.** Структура активных центров полимеризации олефинов – «полимерильных» частиц  $[\text{LNi}(\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{-CH}_3]$  ( $n = 6$  до 18) с растущей полимерной цепью.



**Рис. 8.** Хиральные комплексы марганца для каталитического асимметрического синтеза биологически активных соединений и их предшественников.



**Рис. 9.** Компактный мультисканальный реактор с неподвижным слоем катализатора для получения водорода в процессе конверсии метанола.

катализировать энантиоселективное эпексидирование электронно-дефицитных алкенов пероксидом водорода. Катализаторы демонстрируют не достижимые ранее величины активности, энантиоселективности (до 99 % ee) и производительности (до 1000 оборотов катализатора) и могут быть использованы для асимметрического синтеза биологически активных соединений и их предшественников (рис. 8).

В этом же Институте разработан высокопроизводительный мультисканальный реактор с неподвижным слоем катализатора, совмещен-

ный с испарителем, для производства водорода в каталитическом процессе паровой конверсии метанола. Реактор достаточно универсален, кроме всех достоинств подобных реакторов с неподвижным слоем катализатора, он обладает высокой изотермичностью, возможностью исследовать процессы с короткими временами контакта и осуществлять скрининг катализаторов. При относительно небольших размерах производительность реактора по водороду составляет 110,5 л/ч.

### Программа V.44.3. Химические и физико-химические процессы, структура и свойства веществ в условиях экстремального воздействия физических факторов. Механохимия (координатор докт. хим. наук Е. В. Болдырева)

В Институте химии твердого тела и механохимии обнаружен новый механизм полиморфных превращений в молекулярных кристаллах. Для моногидрата гидрооксалата DL-аланиния показано, что при давлении порядка 2 ГПа происходит фазовый переход типа монокристалл–монокристалл, связанный

с «переключением» межмолекулярных водородных связей в кристаллической структуре. Пространственная группа симметрии кристалла при этом не изменяется. Цепи гидрооксалат-анионов, содержащие в себе сильные водородные связи, выступают в роли жесткого каркаса, который препятствует разрушению

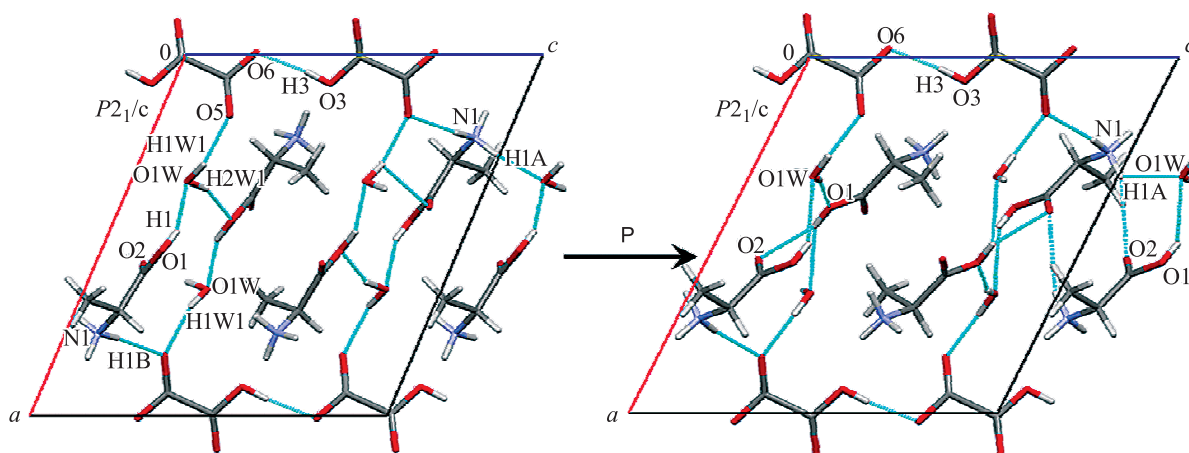


Рис. 10. Фрагменты кристаллической структуры моногидрата гидрооксалата DL-аланина. Водородные связи обозначены голубым цветом.

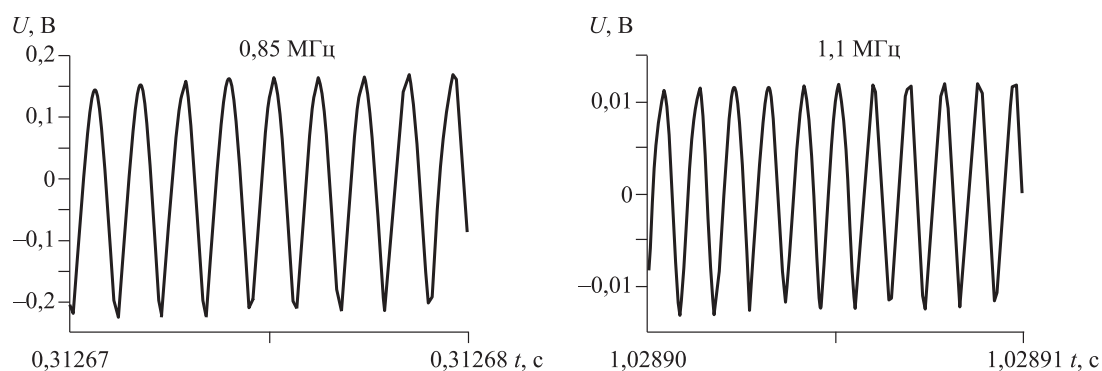


Рис. 11. Ультразвуковые автоколебания в системах Ni–Al (слева) и Zr–B (справа), возникающие в процессах СВС.

структуры. Кольцевые мотивы водородных связей, соединяющие цепи гидрооксалат-анионов между собой, гораздо менее жесткие, поэтому основные перегруппировки водородных связей произошли именно в них, без разрушения основного жесткого каркаса (рис. 10).

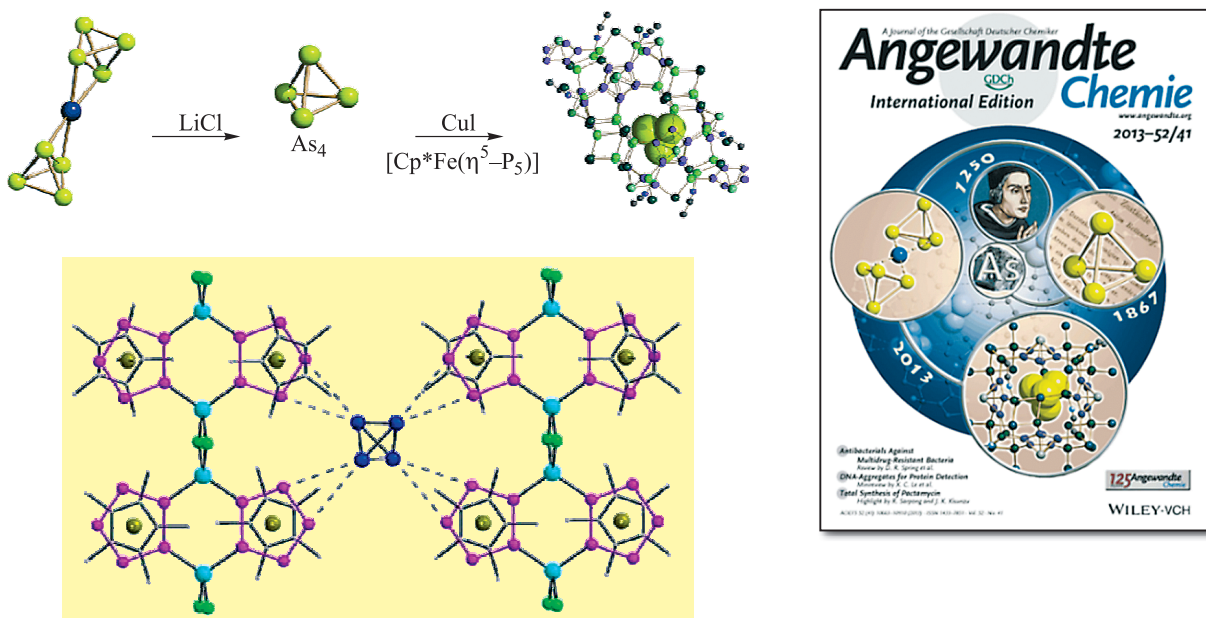
В Отделе структурной макрокинетики Томского научного центра открыты ультразвуковые автоколебания реакционной системы

в процессе СВС-горения смесей, образующих конденсированные продукты реакции. Выявлены регулярные незатухающие колебания с частотой 0,85–1,10 МГц, возникающие в результате генерации акустических импульсов длительностью от 0,7 мкс до 50 мс, обусловленные неравновесными физико-химическими процессами (рис. 11). Результаты важны для теоретического описания процессов СВС.

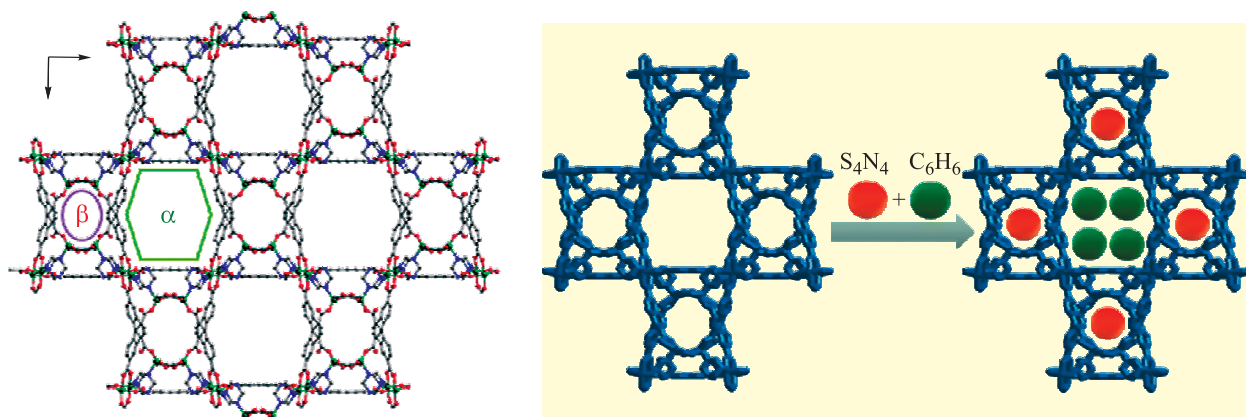
**Программа V.44.4. Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе (координатор член-корр. РАН В. П. Федин)**

Через несколько столетий после открытия мышьяка в Институте неорганической химии им. А. В. Николаева совместно с Институтом неорганической химии Университета Регенсбурга, Германия, впервые структурно охарактеризована метастабильная тетраэдрическая молекула  $As_4$ , встречающаяся в неустойчивой на свету аллотропной модификации – желтом

мышьяке. Молекулы  $P_4$  и  $As_4$  удалось включить в качестве гостей в квазисферический олигомер, построенный на основе пентафосфоферроцена и галогенидов меди (I). Впервые надежно определена длина связи As–As по данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Синтез стал возможен благодаря разработанной оригинальной методике, позво-



**Рис. 12.** Включение  $\text{As}_4$  в полимерную матрицу пентафосферроцена при контролируемом высвобождении  $\text{As}_4$  из комплекса с  $\text{Ag}^+$  (вверху). Упорядочение молекул  $\text{P}_4$  и  $\text{As}_4$  в соединениях состава  $[(\text{CuCl})_2(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)]\cdot\text{P}_4$  и  $[(\text{CuCl})_2(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)]\cdot 0,75\text{As}_4$  (внизу слева). Иллюстрации к статье с участием сотрудников ИНХ СО РАН вынесены на обложку журнала (внизу справа).



**Рис. 13.** Бипористые металл-органические координационные полимеры: слева – соединение состава  $[\text{Zn}_4(\text{dmf})(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]\cdot 5\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , полученное в диметилформамиде ( $\alpha$  и  $\beta$  – полости различного размера); справа – разделение смеси тетранитрида тетрасеры с бензолом как иллюстрация возможности использования каркаса  $[\text{Zn}_4(\text{ur})_2(\text{ndc})_4]$  в качестве молекулярного аккумулятора химической энергии за счет одновременного хранения реакционноспособных молекул.

ляющей получать растворы желтого мышьяка путем контролируемого высвобождения  $\text{As}_4$  из его комплекса с  $\text{Ag}^+$  (рис. 12). Результаты важны для неорганической химии мышьяка.

В этом же Институте получено уникальное бипористое металл-органическое каркасное соединение. Помимо различных размеров, каналы принципиально различаются внутренним функциональным окружением, что позволяет использовать их в новых методах селективного разделения. Особенность строения

открывает уникальные возможности использования бипористых каркасов в качестве молекулярного аккумулятора химической энергии за счет одновременного хранения реакционноспособных молекул в одном кристалле – кислоты и основания, окислителя и восстановителя (рис. 13).

В этом же Институте впервые получены количественные кинетические данные для синтеза наночастиц серебра за счет восстановления ионов серебра гидразином в обратных

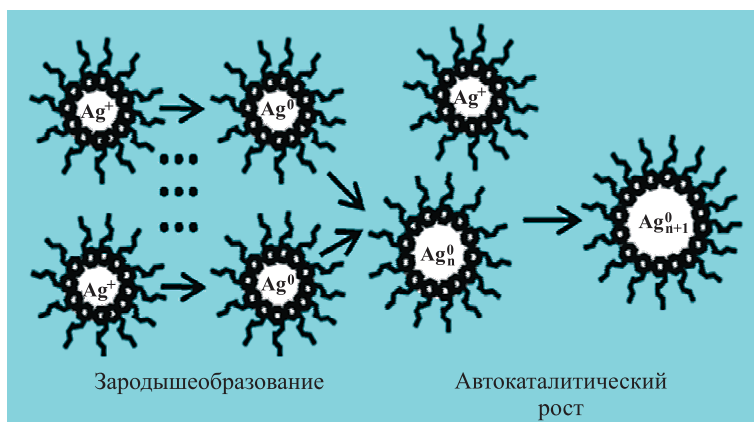


Рис. 14. Восстановление  $\text{AgNO}_3$  гидразином в обратных мицеллах.

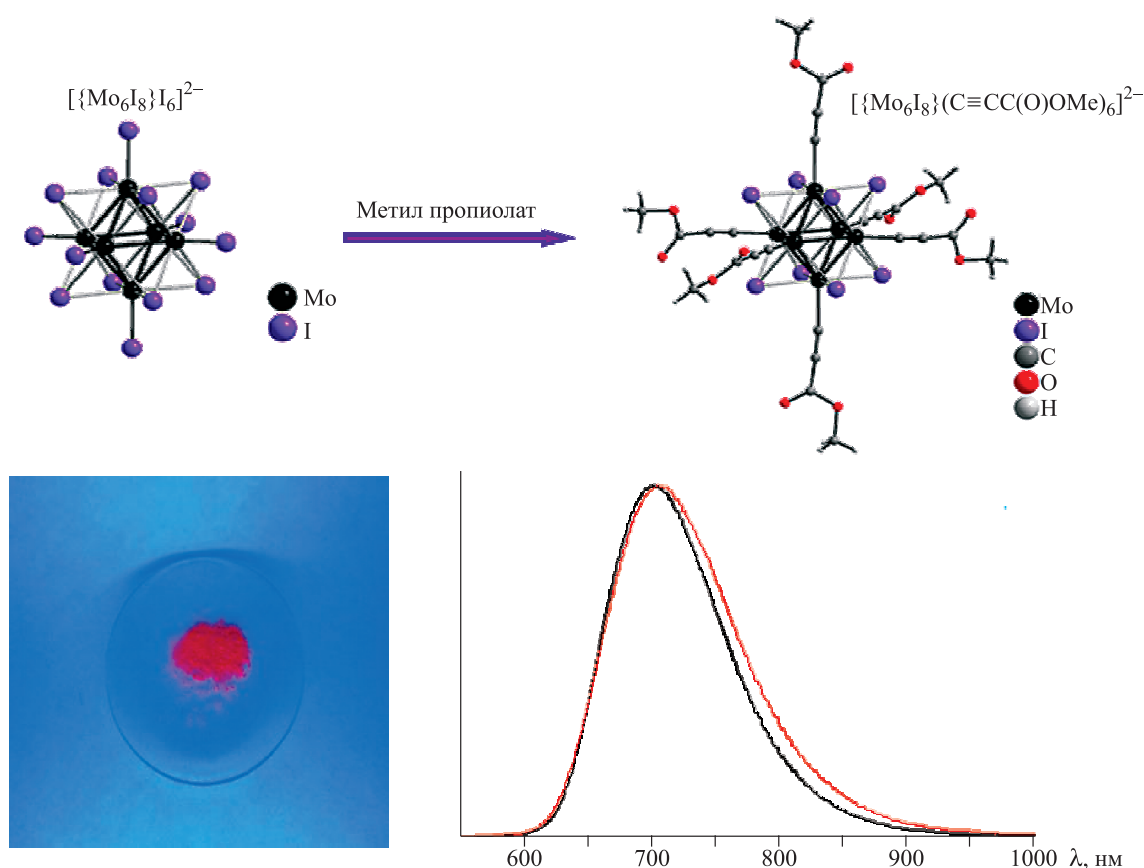


Рис. 15. Схема синтеза (вверху) и люминесценция первого октаэдрического кластера молибдена с шестью терминальными ацетиленидными лигандами. Слева внизу – фотография люминесцирующего образца. На спектре справа: черная линия – люминесценция твердого образца, красная – ацетонитрильного раствора.

мицеллах Triton N-42. Процесс представляет собой последовательность стадий медленного образования зародышей и их быстрого последующего автокаталитического роста (рис. 14). Выявленные эффекты комплексообразования, ионной силы, природы фоновых солей, размера мицелл, а также концентраций и температуры позволяют целенаправленно влиять на ско-

рости стадий образования и роста зародышей в интересах управления синтезом наночастиц. Наночастицы серебра заданного размера и морфологии представляют особый интерес для электроники, катализа и биомедицины.

В этом же Институте получен первый октаэдрический высоковалентный кластер, все шесть терминальных пропионатных лигандов



которого координированы через атомы углерода, проявляющий долгоживущую и яркую люминесценцию в красной области спектра. Наличие тройной связи в пропиолатном лиганде позволяет функционализировать лигандное окружение для получения люминесцентных

дендримеров и делает возможным включение люминесцентных ядер в полимерные матрицы (рис. 15). Комплексы представляют интерес для разработки нового поколения сенсоров, а также для медицины, цитологии и гистологии.

**Программа V.44.5. Создание эффективных атом-экономных методов направленного органического и элементоорганического синтеза целевых соединений на основе аренов, гетероциклов, ацетиленов и их производных (координаторы акад. Б. А. Трофимов, докт. хим. наук А. В. Зибарев)**

В Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского обнаружено беспрецедентное стереоселективное раскрытие имидазольных циклов под действием функциональных ацетиленов в присутствии молекул воды, приводящее к (Z,Z)-1,4-диаза-2,5-диенам с фармакофорными функциональными группами – новым высокопотенциальным прекурсорами лекарственных препаратов и строительным блокам для многоцелевого тонкого органического синтеза. Новая реакция полностью атом-экономна и не требует катализаторов. Результаты демонстрируют новые фундаментальные аспекты химии имидазола и ацетиленов, поскольку впервые удалось осуществить раскрытие ароматической имидазольной системы в необычно мягких условиях (45–60 °С) с высокой эффективностью (выход до 80 %) и 100%-й стереоселективностью по обоим олефиновым центрам. Доказано, что реакция протекает через цвиттер-ионные интермедиаты – аддукты имидазола с ацетиленами (рис. 16).

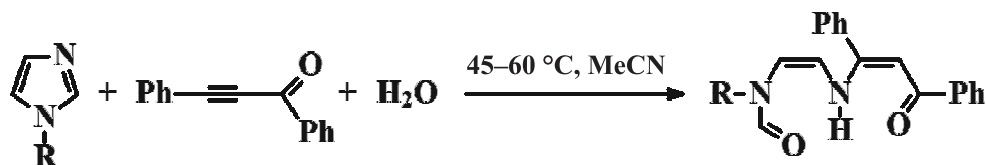
В этом же Институте впервые показано, что винильные карбанионы цвиттер-ионного типа, образующиеся при атаке трипиридилфосфина на электронодефицитные ацетилены, запускают новый стереоселективный синтез ранее неизвестных функционализированных винилдипиридилфосфиноксидов. Реакция протекает в воде без катализатора при слабом на-

гревании с разрывом связи C–P и отщеплением молекулы пиридина (рис. 17). Синтезированные изомерно чистые винилдипиридилфосфиноксиды являются перспективными лигандами для металлокомплексных катализаторов, прекурсорами лекарственных препаратов и полупродуктами для органического синтеза. Важно, что исходный трипиридилфосфин впервые получен одnoreакторно непосредственно из элементарного фосфора и 2-бромпиридина, т. е. становится сейчас одним из самых доступных третичных фосфинов.

В этом же Институте разработан новый эффективный метод синтеза симметричных  $\alpha,\omega$ -дихлор-1,1,3,3-тетраорганилдисилоксанов с выходом 70–90 %.

Метод основан на взаимодействии диорганилдихлорсиланов или органилтрихлорсиланов с диметилсульфоксидом при 0 °С (рис. 18).  $\alpha,\omega$ -Дихлорорганилдисилоксаны используются при получении линейных и циклических силкоксанов, а также полисилоксанов, применимых в авиационно-космической, автомобильной, химической, электротехнической, фармацевтической, пищевой, косметической промышленности и медицине.

В Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова разработан новый подход к синтезу монофункциональных стабильных триарилметильных радикалов из



**Рис. 16.** Новая стереоселективная трансформация имидазолов – жизненно важных гетероциклических систем под действием ацетиленов.

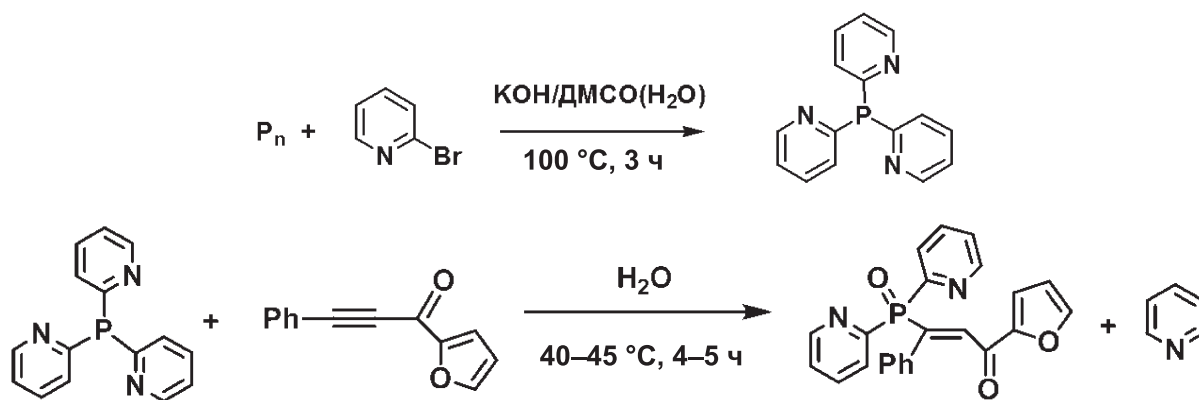
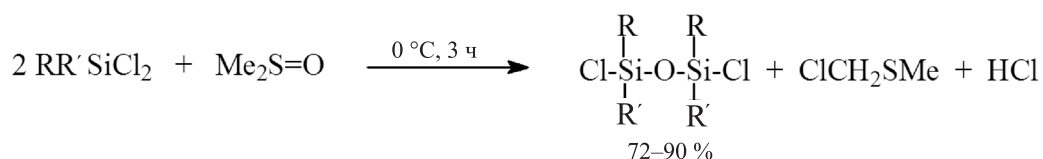


Рис. 17. Схема синтеза изомерно чистых винилдипиридилфосфиноксидов.



R = H, Me; R' = ClCH<sub>2</sub>, Me, Et, Vin, Ph.

Рис. 18. Схема нового метода синтеза симметричных  $\alpha,\omega$ -дихлор-1,1,3,3-тетраорганилдисилоксанов.

симметричных триарилкарбинолов с 2,3,5,6-тетратиаарильными заместителями. В среде сильных кислот из исходных триарилкарбинолов получают соответствующие симметричные триарилметильные катионы, которые взаимодействуют с C-, N-, P- и S-нуклеофилами с образованием монозамещенных триарилме-

тильных радикалов (рис. 19). Полученные соединения перспективны для медицинской диагностики, биологических и спектроскопических приложений.

В Байкальском институте природопользования разработан способ получения термостойких пленкообразующих ароматических

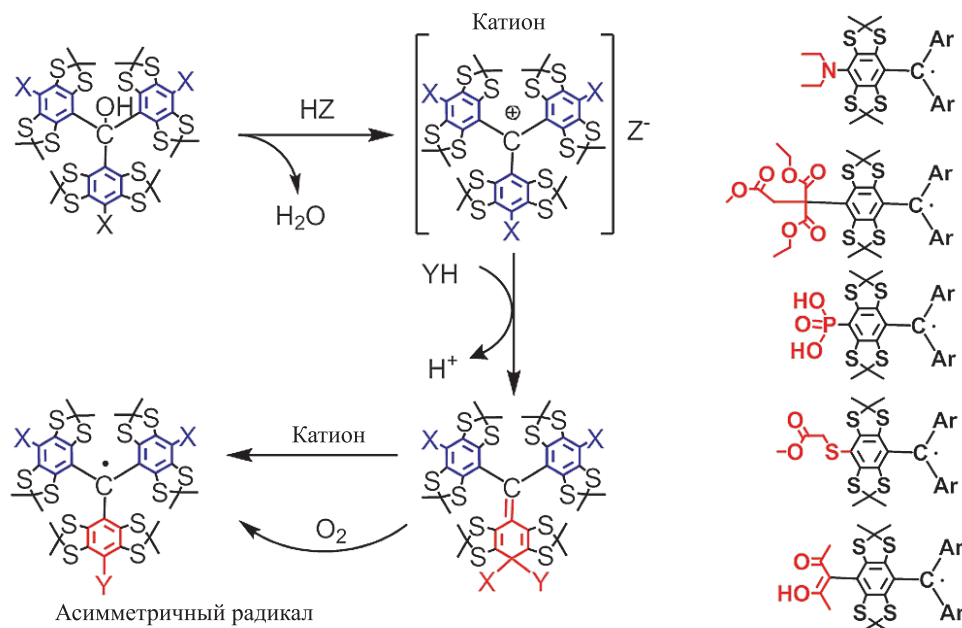
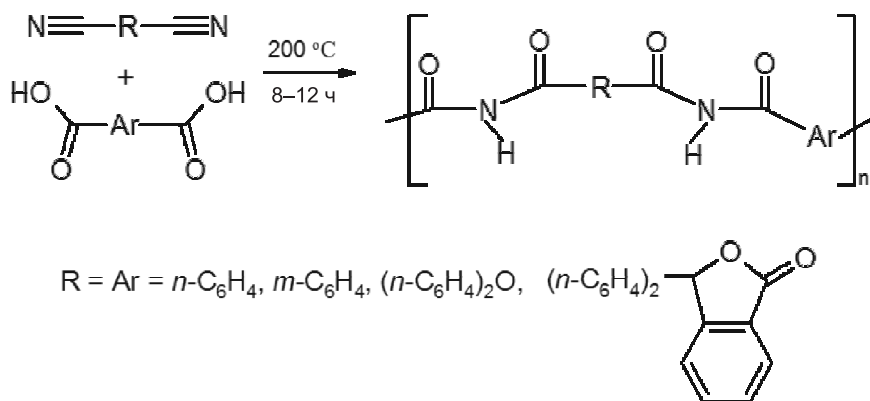


Рис. 19. Новый подход к синтезу асимметричных монофункциональных стабильных триарилметильных радикалов.



**Рис. 20.** Новый способ получения термостойких пленкообразующих ароматических ациклических полиимидов.

ациклических полиимидов полимеризацией динитрилов и дикарбоновых кислот в ионных жидкостях [bmim]Br и [bmim]Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>. В отличие от традиционных подходов использованы устойчивые, доступные мономеры и получе-

ны полимеры с высокими молекулярными массами (рис. 20). Ациклические полиимиды перспективны для получения термостойких высокопрочных волокон, пленок, мембран конструкционного и электроизоляционного назначения.