

16. НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ. СОЗДАНИЕ НАУЧНЫХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ВЕЩЕСТВ И ВЕЩЕСТВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ (Координатор академик Г. А. Толстикова)

Программа 16.1. Направленный синтез неорганических соединений, в том числе координационных, кластерных, супрамолекулярных и веществ специального назначения

В Институте проблем химико-энергетических технологий проведен направленный синтез нитросемикарбазидов титана и циркония. При взрывном превращении композиций на их основе получены образцы агломератов наноразмерных частиц оксидов циркония (рис. 1) и титана пористой структуры и губчатых плетеных нитей. Полученные наноксиды пригодны в качестве эффективных носителей платиновых катализаторов в реакциях генерации водорода.

В Институте неорганической химии им. А. В. Николаева разработан новый супрамолекулярный подход для выделения из водных растворов оксогидроксомостиковых полиядерных аквакомплексов широкого ряда металлов. Метод основан на использовании внешнесферных лигандов макроциклических кавитандов кукурбит[*n*]урилов, образующих водородные связи с координированными мо-

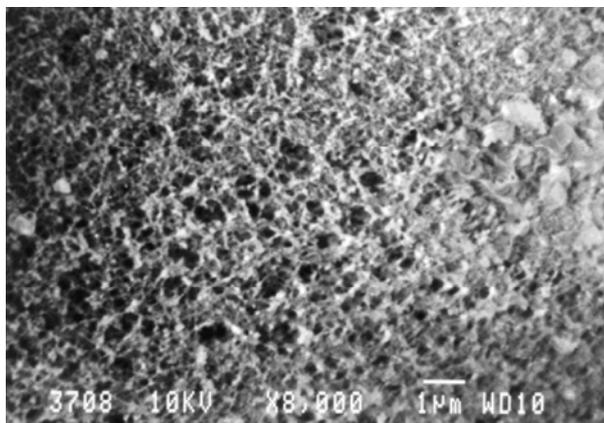


Рис. 1. Диоксид циркония, полученный методом взрыва.

Fig. 1. Zirconium dioxide obtained by an explosion method.

лекулами воды. Примером является получение уникального, имеющего наноразмеры полиядерного комплекса, содержащего 32 атома гал-

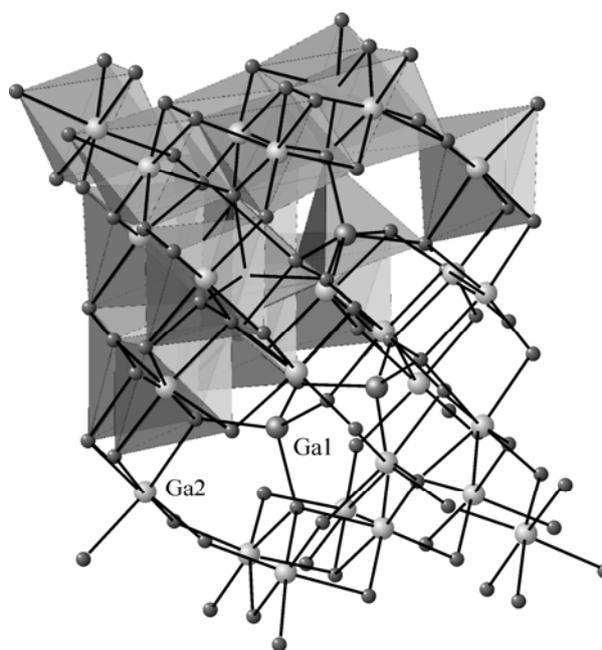


Рис. 2. Строение полиядерного комплекса, содержащего 32 атома галлия. Часть структуры показана полиэдрами, часть — шариками и палочками. Темным цветом показаны атомы галлия (Ga1), имеющие тетраэдрическую координацию, остальные атомы галлия имеют октаэдрическую координацию и выделены светлым (Ga2). Атомы кислорода показаны маленькими шарами.

Fig. 2. The structure of polynuclear complex, built from 32 Ga atoms. The fragment is shown with polyhedrons, the another one — with steaks and balls. The Ga atoms with tetrahedron coordination are marked in the dark (Ga1). The remaining Ga atoms are in octahedral coordination and marked in the light (Ga2). The oxygen atoms shown as red balls.

лия $[\text{Ga}_{32}(\mu_4\text{-O})_{12}(\mu_3\text{-O})_8(\mu_2\text{-O})_7(\mu_2\text{-OH})_{39}(\text{H}_2\text{O})_{20}]$ ($\text{PyH} \subset \text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}$) $_3$ (NO_3) $_6 \cdot 53\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2). Синтезированные соединения могут быть использованы для получения наноразмерных оксидов металлов.

В Институте химии твердого тела и механохимии механохимическим методом синтезированы разновидности гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ с замещениями в катионной подрешетке в нанокристаллическом состоянии (рис. 3) состава: $\text{Ca}_{10}\text{K}_{0,04}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{1,92} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_{10}(\text{Cu,Zn})_{0,08}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2,16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \leq 0,5-3$) и $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Тестирование на клеточных культурах *in vitro* механохимически синтезированных образцов апатита на биосовместимость в Центре ортопедии и медицинского материаловедения СО РАМН (г. Томск) показало, что апатиты с введением в решетку таких «микроэлементов», как калий, цинк и медь, более биоактивны, чем без добавок, обладают антимикробной активностью и пер-

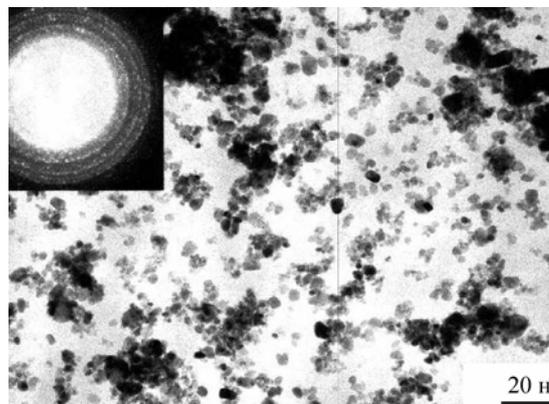


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок механохимически синтезированного гидроксиапатита.

Fig. 3. Electron micrograph of hydroxyapatite prepared by mechanochemical method.

спективны для изготовления изделий и покрытий для ортопедии и травматологии.

Программа 16.2. Тонкий органический синтез, включая синтез оптически активных соединений, полимеров и высокоэнергетических материалов

В Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского открыта необычно мягкая реакция кросс-сочетания пирролов с галогенацетиленами (рис. 4), протекающая в присутствии оксида алюминия при комнатной температуре и приводящая к пирролам с ацетиленовыми заместителями — перспективным синтонам для дизайна лекарств и оптоэлектронных материалов. Новая реакция осуществляется без палладия и меди, без растворителя и основания. Разработан принципиально новый однореакторный синтез пирролов из кетонов и ацетилена,

закрывающийся в прямом превращении кетонов в NH- и N-винилпирролы, минуя стадию синтеза, выделения и очистки оксимов. Важными преимуществами нового метода являются возможность использования более доступных, по сравнению с оксимами, кетонов, простота и технологичность. Предлагаемые методы приближаются к идеалам экологически безопасной, так называемой зеленой, химии.

В Институте проблем химико-энергетических технологий разработан новый класс высокоэнергетических окисляющих систем,

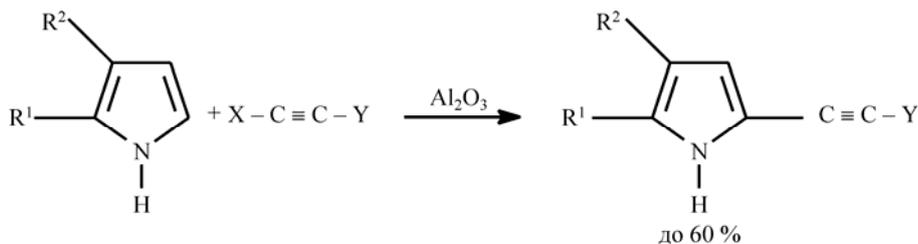


Рис. 4. Кросс-сочетание пирролов с галогенацетиленами на оксиде алюминия ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk, Ar}$; $\text{X} = \text{Br, I}$; $\text{Y} = \text{C}(\text{O})\text{R}^3, \text{C}(\text{O})\text{OR}^3$ ($\text{R}^3 = \text{Alk, Ar, Hetaryl}$)).

Fig. 4. Cross-coupling of pyrroles with haloacetylenes on alumina ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk, Ar}$; $\text{X} = \text{Br, I}$; $\text{Y} = \text{C}(\text{O})\text{R}^3, \text{C}(\text{O})\text{OR}^3$ ($\text{R}^3 = \text{Alk, Ar, Hetaryl}$)).

несущих на полимерной матрице замещенных нитротриазолов анионы окислителей, что дает возможность перейти к формирова-

нию принципиально новых высокоэффективных композиционных материалов пониженного риска.

Программа 16.3. Биологически активные и лекарственные соединения на основе возобновляемого сырья; направленный синтез их аналогов. Медицинская химия

В Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова совместно с Институтом технической химии УрО РАН предложен и развит подход к созданию низкодозных лекарственных препаратов, основанный на образовании комплексов фармаконов с растительными гликозидами (рис. 5). Для представителей антиаритмических препаратов, антидепрессантов, блокаторов Ca^{2+} -каналов, а также анксиолитиков в модельных экспериментах *in vivo* обнаружена возможность резкого снижения терапевтических доз: для лаппаконитина — в 20 раз, флуоксетина — в 17 раз, нифедипина — в 120—300 раз, фенибута — в 5 раз. Данный подход представляет интерес для

медицинской химии и может быть использован для создания низкодозных лекарственных средств с другими известными фармаконами. Работа может положить начало широкому применению комплексов гликозидов как перспективных агентов для транспорта лекарственных средств.

В этом же Институте синтезирована и исследована группа высокоэффективных анальгетиков нового типа полициклической структуры, имеющих ряд важных преимуществ перед аналогами. Установлено, что реакция Дильса—Альдера доступного растительного алкалоида тебаина с малеинимидами протекает структурно специфично и приводит к

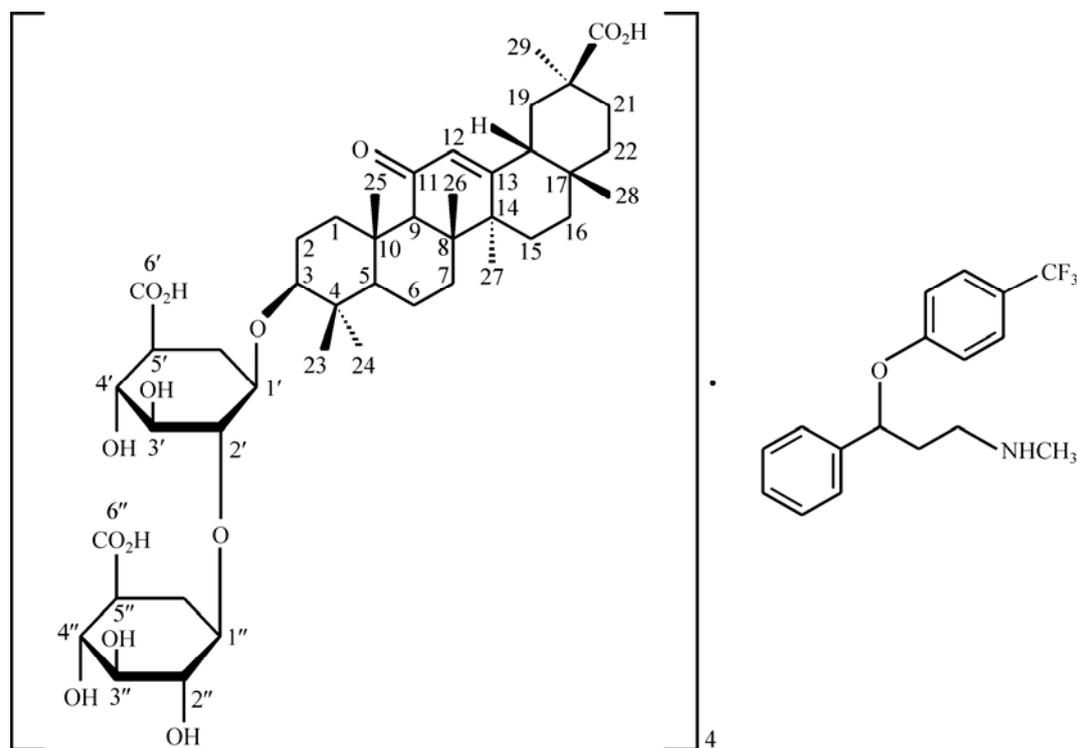
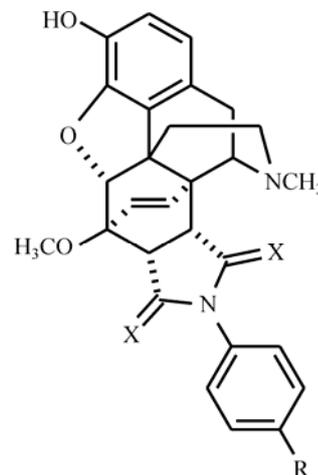


Рис. 5. Комплекс антидепрессанта флуоксетина с глицирризиновой кислотой 1 : 4.

Fig. 5. Complex adduct of fluoxetine energizer with glycyrrhizic acid 1 : 4.

Рис. 6. Производные тетрагидроорипавина с аннелированным пирролидиновым фрагментом — перспективные анальгетические и нейротропные агенты.

Fig. 6. Pyrrolidine annulated derivatives of tetrahydrooripavine — perspective analgesics and neurotropic agents.



[7,8,3',4']-сукцинимидо-эндо-этенотетрагидротейбаинам, содержащим N'-алкильные, циклоалкильный, аралкильные или арильный заместители. Восстановлением аддуктов различными восстановителями синтезированы N'-замещенные пирролидины или гидроксиллактам, O-деметилированием которых получены соответствующие целевые продукты (рис. 6). Примечательным свойством соединений является отсутствие воздействия на электрокардио-

графические показатели сердца, артериальное давление и дыхание, а также пролонгированный анальгетический эффект.

Программа 16.4. Дизайн функциональных материалов, включая катализаторы

В Международном томографическом центре для комплексов гексафторацетилацетоната меди с 2-имидазолиновым парамагнитным лигандом обнаружен значительный изотопный эффект в структуре, проявляющийся в уменьшении величины угла от 13,3 до 5,7° (рис. 7) между плоскостями гетероциклов при замене CH₃- на CD₃-группу в пиразольном кольце, что провоцирует сдвиг петли гистерезиса спинового перехода на 3 К в область более высоких температур. Результаты важны для дизайна молекулярных магнетиков, а также для теоретической химии в целом.

В этом же Институте открыта принципиальная возможность дизайна гетероспиновых структур на основе полиядерных соединений и нитроксильных радикалов. Разработанный подход позволяет создавать наноразмерные частицы с множественным числом координационных мест (рис. 8), определенным образом ориентированных в пространстве, что позволяет собирать из таких молекулярных блоков монокристаллы магнитоактивных веществ с predetermined набором обменных каналов. С использованием предложенной методики на основе 6-ядерного пивалата Mn(II, III) и

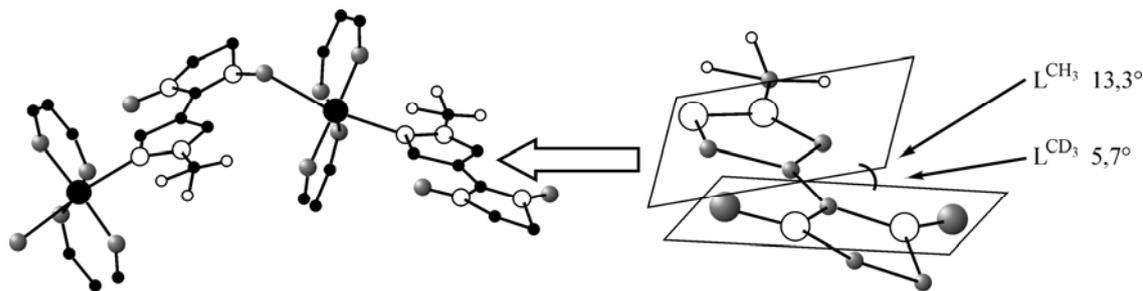


Рис. 7. Структурно-магнитный эффект дейтерирования лиганда в кристаллах молекулярных магнетиков.

Fig. 7. Structure-magnetic effect of ligand deuteration in crystal of molecular magnets.

нитронилнитроксильного радикала получены молекулярные магнетики, обладающие цепочно-полимерной и каркасной алмазоподобной структурой. Эти объекты отличаются высокой функциональностью, поскольку не содержат примесных или магнитонеактивных композитных включений. Их можно получать в виде монокристалла, т. е. сразу в виде изделия с выделенными осями магнитной анизотропии. Данные объекты принадлежат к числу перспективных компонентов современной элементной базы для создания на их основе логических устройств квантовых компьютеров.

В Институте проблем переработки углеводородов с целью получения пористых матриц, обладающих специфическими адсорбционными

свойствами, синтезированы слоистые углерод-минеральные композиты с внедрением мономера в межплоскостные слои в процессе получения материала с последующей его полимеризацией и карбонизацией. В полученных композитах межплоскостные галереи монтмориллонита заполнены моноуглеродными слоями толщиной $\sim 0,3$ нм, образовавшимися в галереях монтмориллонита при карбонизации полимеров. Текстура полученного композита принципиально отличается от текстуры немодифицированного, прокаленного в тех же условиях монтмориллонита. Удельная поверхность для углерод-минерального композита составляет $115 \text{ м}^2/\text{г}$, имеются и ультрамикropоры — $A_{\text{CO}_2} = 192 \text{ м}^2/\text{г}$.

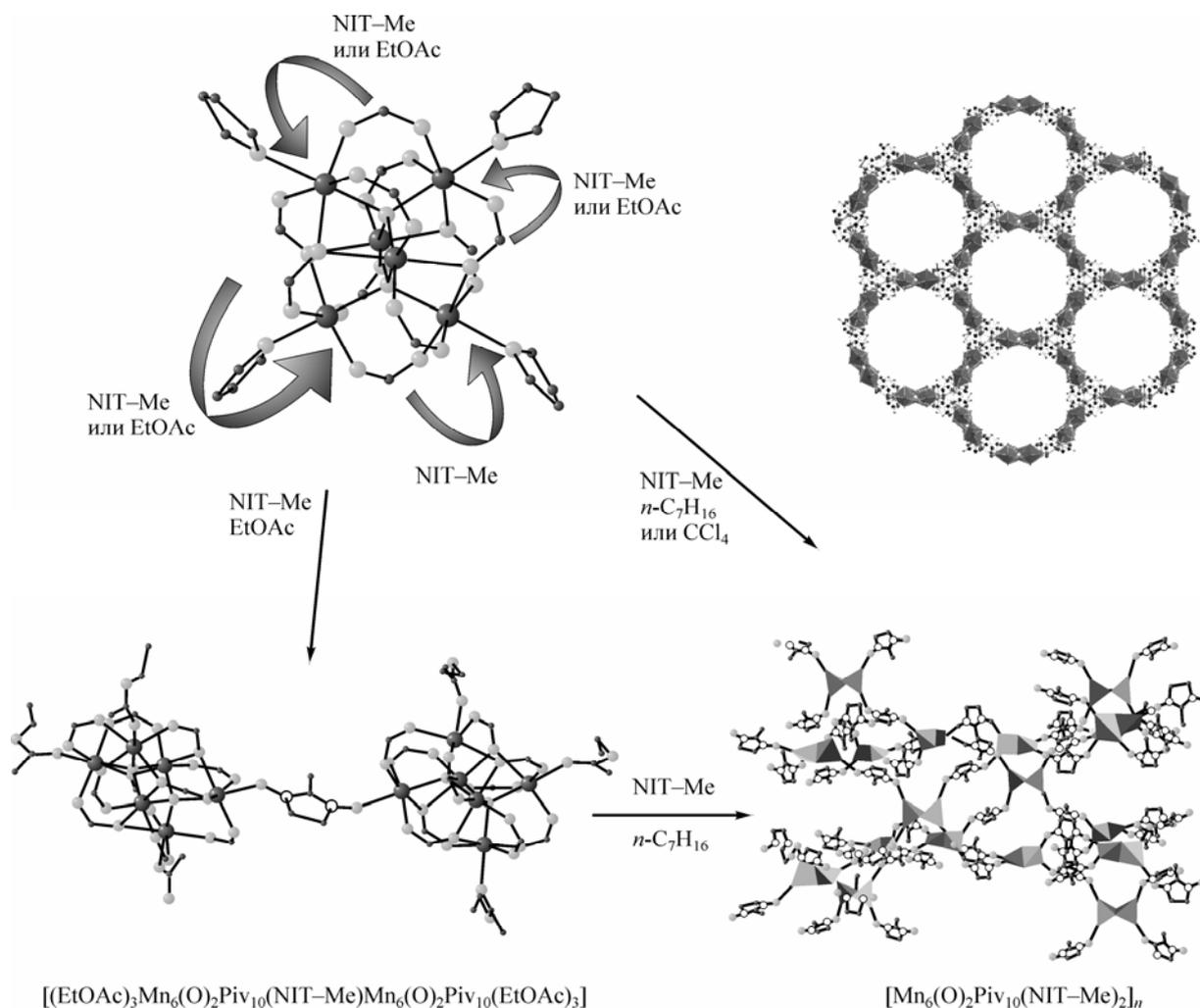


Рис. 8. Сборка гетероспинового 3D алмазоподобного каркаса монокристаллов магнитоактивных веществ из молекулярных фрагментов.

Fig. 8. Organizing of molecular fragments into 3D diamondlike frame in single crystals of magnetoactive systems.

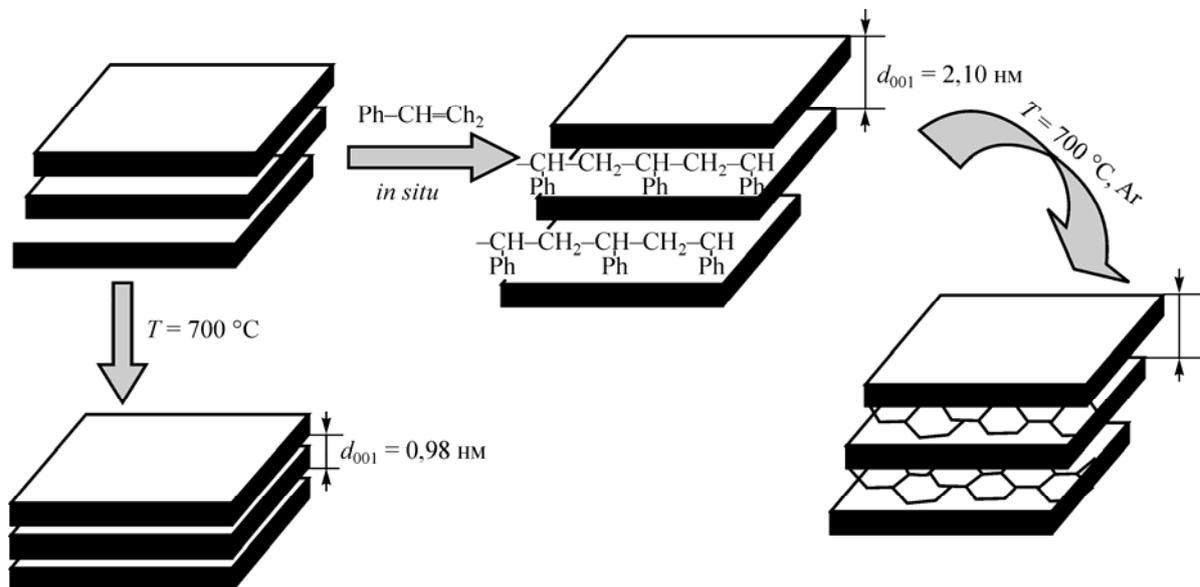


Рис. 9. Синтез слоистых углерод-минеральных композитов для адсорбции и катализа.

Fig. 9. Synthesis of lamellar carbon-mineral composite materials for adsorption and catalysis.

Работа является примером получения углеродного материала с предельно возможной

поверхностью методом матричного синтеза (рис. 9).