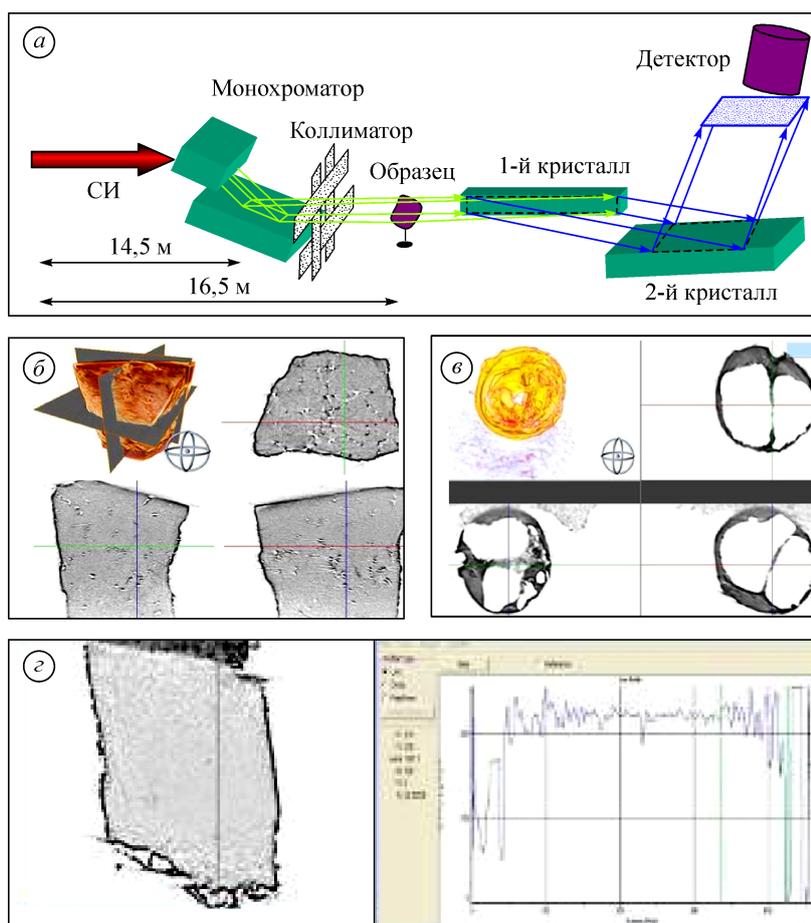


**ПРИОРИТЕТНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ V.36.  
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И РАЗВИТИЕ МЕТОДОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКОГО  
И НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА, НОВЫЕ МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ**

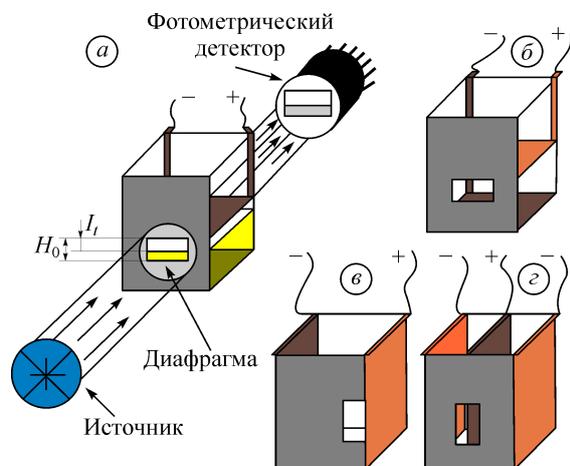
**Программа V.36.1. Разработка и адаптация новых физических методов  
и их применение для исследования химического строения и свойств веществ  
и процессов на молекулярном, надмолекулярном и микроскопическом уровнях  
(координатор докт. физ.-мат. наук С. А. Дзюба)**

В Институте химической кинетики и горения совместно с Институтом ядерной физики им. Г. И. Будкера разработан метод рентгеновской микроскопии и томографии для ис-

следования внутренней структуры образцов энергетических материалов и восстановления 3D-изображения (рис. 1). Метод позволяет регистрировать поры с характерными размерами



**Рис. 1.** Метод рентгеновской микроскопии и томографии применительно к исследованию внутренней структуры образцов энергетических материалов: *a* — схема установки; *б* — томография образца высокоэнергетического материала; *в* — томография агломерата Al; *з* — распределение плотности в погашенном образце высокоэнергетического материала.

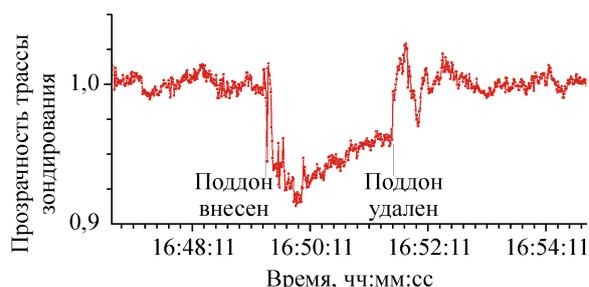
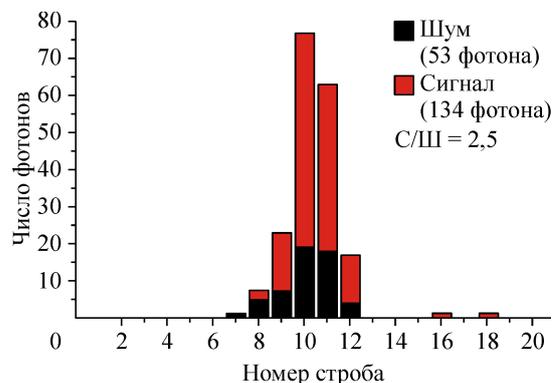


**Рис. 2.** Фотометрическая методика определения электрокинетического потенциала nano- и микро-частиц: общая схема фотометрирования (а) и ячейки с различной ориентацией электродов (б—г).

3—5 мкм и более, определять суммарную пористость, а также измерять распределение пор по размерам. Исследована внутренняя структура образцов кристаллизованных смесей высокоэнергетических материалов, а также погашенных алюминиевых агломератов. Полученные данные важны для разработки новых

высокоэнергетических композиций с улучшенными характеристиками.

В Институте неорганической химии им. А. В. Николаева разработан простой фотометрический метод определения электрофоретической подвижности nano- и микро-частиц в растворителях с низкой (2—5) диэлектрической проницаемостью (рис. 2). Скорость движения частиц в однородном электрическом поле рассчитывается по изменению оптической плотности дисперсной системы в приэлектродном пространстве. В отличие от известных методов (PALS, LDE и др.), используемых в современных приборах зарубежных компаний, предложенный метод дает возможность определять электрофоретическую подвижность наночастиц, размер которых меньше 5 нм. Определен электрокинетический потенциал (от +80 до -73 мВ) ряда модельных наночастиц (Ag, Au, углеродные нанотрубки до и после кислотной обработки, фуллерен  $C_{60}$ ,  $Ag_2CrO_4$  и  $SiO_2$ ) в различных растворителях. На основе теории Дерягина—Ландау—Фервея—Овербека проведен анализ устойчивости систем с наночастицами и продемонстрирована возможность использования разнозаряженных наночастиц в качестве строительных бло-

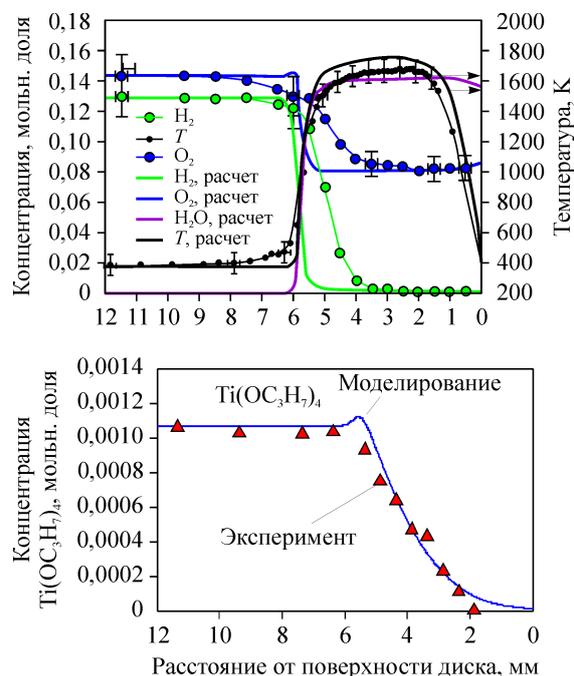


**Рис. 3.** Действующие макеты приборов для обнаружения суррогатных и азотсодержащих ВВ (слева,верху и внизу соответственно). Справа (вверху и внизу) — результаты измерения.

ков для образования электростатически связанных агрегатов типа  $\text{SiO}_2\text{-Ag}$ . Метод важен для характеристики нано- и микрочастиц в жидких средах.

В Институте проблем химико-энергетических технологий совместно с Институтом оптики атмосферы им. В. Е. Зуева и Институтом сильноточной электроники разработан метод дистанционного обнаружения суррогатных взрывчатых веществ (ВВ) на расстояниях до 50 м при концентрациях паров  $\sim 0,1$  ppb, основанный на дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии, а также азотсодержащих ВВ при концентрациях паров 1 ppb на расстояниях до 15 м по лазерно-индуцированной флуоресценции продуктов фотолиза паров. Созданы действующие макеты дистанционных систем измерения (рис. 3). Чувствительность установки дистанционного обнаружения азотсодержащих ВВ в 3 раза выше мировых аналогов. Результаты перспективны для антитеррора.

В Институте химической кинетики и горения методом зондовой масс-спектрометрии впервые измерено пространственное распределение концентраций  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , предложен механизм реакций, а также изучено поле температур в  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ -пламенах с добавками  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  (рис. 4). Получены и с помощью сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской дифракции изучены образцы пленок нанокристаллических частиц  $\text{TiO}_2$ . Показано, что в пламени



**Рис. 4.** Профили концентраций  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , температуры (вверху) и  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  (внизу) в пламени  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  (13%/14,5%/72,5%) с добавкой 0,1%  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ . Жирные линии — моделирование, символы — эксперимент.

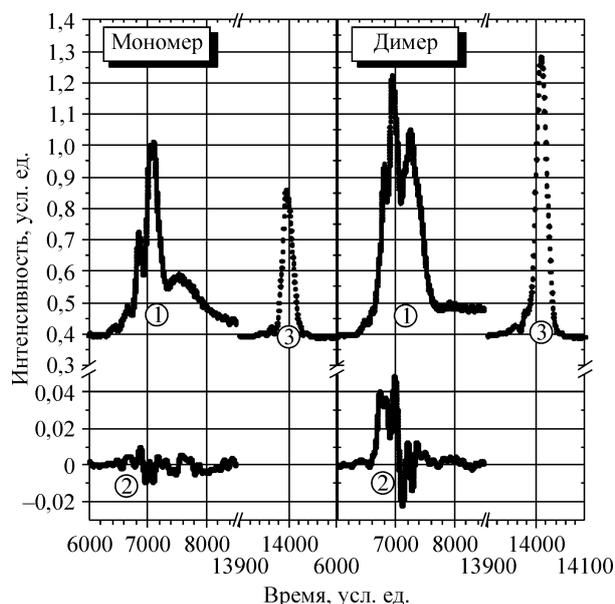
$\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  образуется  $\text{TiO}_2$  в полиморфной модификации анатаза с характерным размером частиц 5—35 нм, средним геометрическим диаметром 12 нм, стандартным геометрическим отклонением 1,45. Результаты важны для разработки гибридных солнечных батарей.

### Программа V.36.2. Изучение химических превращений и интермедиатов в химических реакциях физическими методами, в том числе методами квантовой химии, спиновой химии, МР-томографии и радиоспектроскопии (координатор акад. Р. З. Сагдеев)

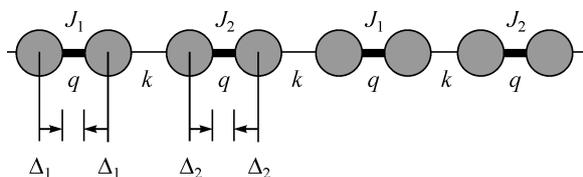
В Институте химической кинетики и горения решена обратная задача светорассеяния для частиц, образованных двумя соприкасающимися сферами. Новый метод характеристики приобретает особое значение при исследованиях динамики изменений количества агрегатов, вызванных различными внешними факторами — лекарственными препаратами, вирусными инфекциями и др. На рис. 5 представлены результаты эксперимента по изучению рассеяния излучения латексными частицами — мономерами и димерами. Степень ассоциации определялась по интенсивности их

флуоресценции. Видно, что основное различие проявляется в поляризационных индикатрисах. Разработанный алгоритм перспективен для практической реализации в гематологии и серологии и позволит существенно увеличить достоверность анализа агрегационной способности тромбоцитов и точность иммуноагглютинационного теста методом светорассеяния.

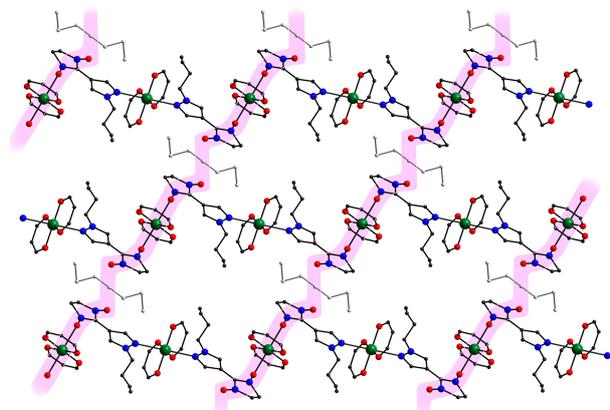
В Институте «Международный томографический центр» впервые проведен теоретический анализ применимости одномерной модели для кристаллов, образованных бесконечными упругими цепочками двухспиновых обмен-



**Рис. 5.** Индикатрисы рассеяния одиночными и соприкасающимися сферами: 1 — регулярная индикатриса; 2 — поляризационная индикатриса; 3 — сигнал флуоресценции.



**Рис. 6.** Модель цепочки обменных кластеров — внутрикластерные обменные интегралы  $J_1$  и  $J_2$  линейно зависят от смещений спинов  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ . Параметры  $q$  и  $k$  отвечают внутри- и межкластерным упругим постоянным. Заштрихованные круги — парамагнитные центры со спином  $S = 1/2$ .

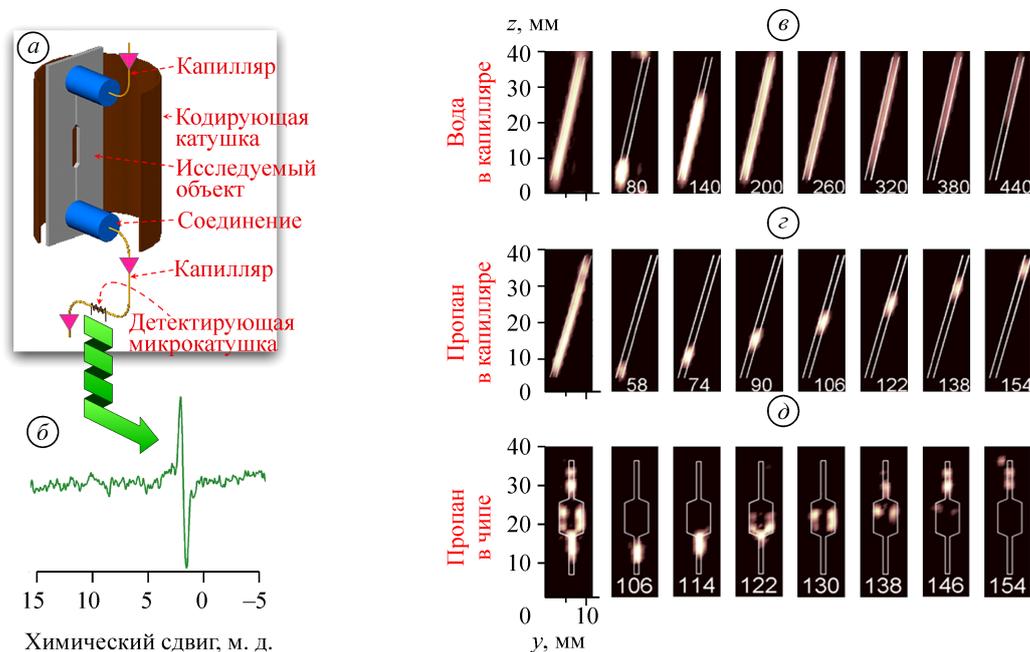


**Рис. 7.** Структура полимерных цепей и топология каналов межкластерного обменного взаимодействия (выделено розовым) в дышащих кристаллах на примере  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}_0,5\text{C}_7\text{H}_{16}$ . ● Cu, ● O, ● N, ● C. [Молекулы растворителя (гептана) лежат в другом слое].

ных кластеров (рис. 6), и найдено точное решение задачи статистической механики, позволившее проверить существование режима двухступенчатых спиновых переходов в рамках данной модели. Результат вносит существенный вклад в создание теоретического описания эффекта спин-кроссовера.

В этом же Институте методами спектроскопии ЭПР впервые продемонстрировано, что комплексы семейства  $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ , образованные полимерными цепями из чередующихся одно- и трехспиновых узлов, включающих ионы меди и нитронилнитроксильные радикалы, действительно являются одномерными в плане топологии обменных каналов. Однако магнитные цепи распространяются поперек структурных полимерных цепей и состоят исключительно из спиновых триад (рис. 7). Показано, что значения межкластерного обменного взаимодействия между триадами достигают  $10 \text{ см}^{-1}$ , что подтверждается квантово-химическими расчетами. Полученные результаты принципиальны для интерпретации и теоретического описания магнитных аномалий в данном перспективном семействе молекулярных магнетиков.

В этом же Институте реализован новый подход для изучения процессов транспорта и химических превращений в микроканалах, микропотоковых чипах и микрореакторах методом ЯМР-томографии (МРТ). Подход основан на концепции удаленной регистрации сигнала (УРС), особенностью которой является получение информации об объекте исследования при регистрации сигнала ЯМР вне области расположения объекта (рис. 8). Переносчиком информации от исследуемого объекта к детектору сигнала выступает газ, ядерная намагниченность которого используется для кодирования и считывания информации об исследуемом объекте. Концепция УРС впервые реализована в сочетании с методом индуцированной параводородом поляризации, что позволило получить усиление сигнала ЯМР в  $10^4$ — $10^5$  раз и исследовать динамику течения газа в капиллярах и микропотоковых чипах. Данный подход открывает принципиально новые возможности для исследования химических превращений в каталитических микрореакторах. Так, линии в спектрах ЯМР жидкостей и газов в порах катализатора значительно уширены в традиционных ЯМР/МРТ-экспериментах, однако детектирование сигнала вне реактора при использовании УРС позволяет регистрировать



**Рис. 8.** Изучение транспорта и химических превращений в микрокапиллярах и микропотоковых чипах методом МРТ.

Схема эксперимента (а). Газ (пропан) непрерывно поступает в исследуемый объект и затем по капилляру перетекает в микрокатушку, регистрирующую сигнал ЯМР. Направление течения показано стрелками; б — регистрируемый сигнал ЯМР пропана, который благодаря использованию индуцированной параводородом поляризации ядер и высокого коэффициента заполнения приемной микрокатушки усилен в  $10^4$ — $10^5$  раз; в—д — изображения, демонстрирующие течение воды (в) и пропана (з) в капилляре, а также течение пропана в модельном микропотоковом чипе (д). Время пролета (время транспорта флюида из области визуализации до детектирующей катушки) для каждого изображения указано в миллисекундах. Слева для каждой серии приведены суммарные изображения.

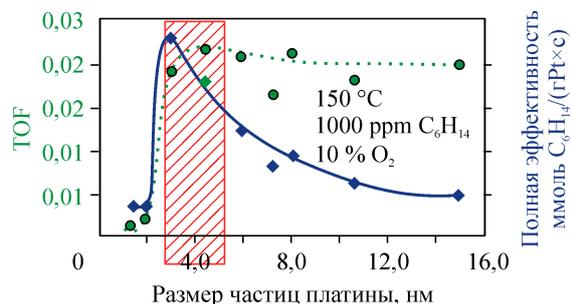
спектры ЯМР высокого разрешения и таким образом получать карты конверсии реагентов в

продукты с пространственным разрешением по объему реактора.

### Программа V.36.3. Разработка физико-химических и каталитических методов активного управления направлением и скоростью химических превращений (координатор акад. В. Н. Пармон)

В Институте катализа им. Г. К. Борескова разработан способ приготовления катализатора Pt (0,8 мас.%) /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с монодисперсным распределением частиц платины и возможностью варьирования их среднего размера в диапазоне 1—15 нм. Детальное изучение размерных эффектов в процессах полного окисления углеводородов  $\text{C}_1$ — $\text{C}_6$  на созданных катализаторах позволило установить оптимальный (2—4 нм) средний размер наночастиц платины, который обеспечивает выход на плато каталитической активности, отнесенной к одному попереч-

ному атому платины (TOF), а также максимум полной эффективности катализатора на 1 г платины (рис. 9). Использование разработанной процедуры в опытно-промышленном масштабе на Заводе автомобильных катализаторов ОАО «УЭХК» позволило снизить содержание платины в катализаторе в три раза при сохранении целевых характеристик, таких как температура пятидесятипроцентной конверсии CO и  $\text{C}_x\text{H}_y$ , что уменьшило стоимость нейтрализаторов выхлопных газов бензиновых двигателей автомобилей.



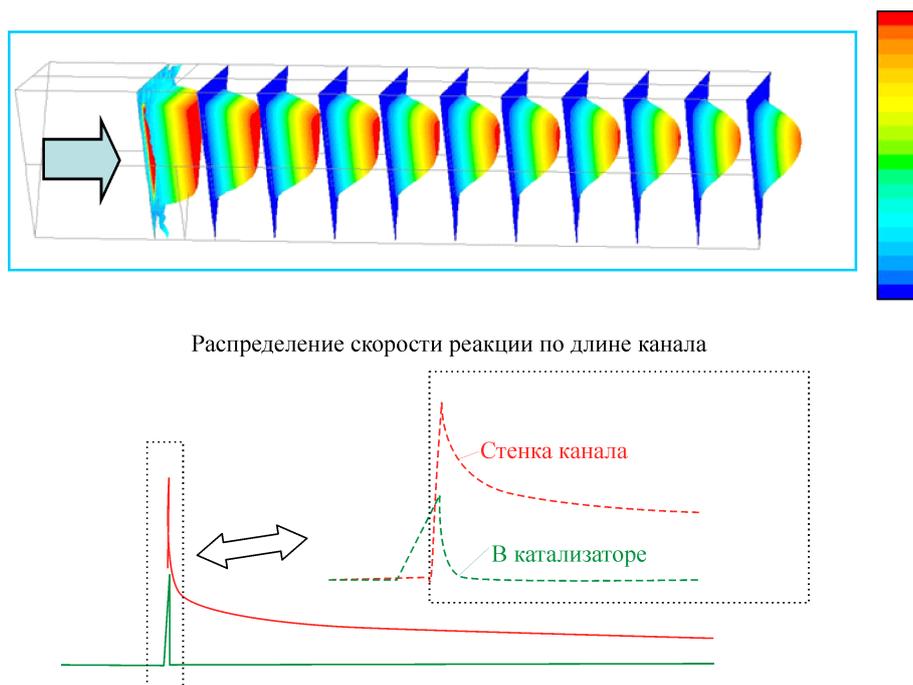
**Рис. 9.** Зависимость активности и эффективности катализатора окисления углеводородов от размера частиц платины.

В этом же Институте с использованием методов CFD и пакета вычислительной гидродинамики Fluent-6 на основе решения системы трехмерных уравнений Навье—Стокса осуществлено моделирование гидродинамики реагирующих газовых потоков в структурированных монолитных катализаторах при протекании экзотермической гетерогенной реакции. На примере реакции окисления метана получено пространственное распределение скоростей газового потока, температур и концентраций реагентов в каналах и стенках сотовой частицы катализатора (рис. 10). Найдены области стабилизации потока и его интенсивной перестройки. Обнаружены также высокие локальные скорости переноса и проникновения реагирую-

щего потока внутрь пористой структуры через фронтальную поверхность блока, обуславливающие высокие градиенты скоростей реакций и температур в начальной части монолита. Теория структурированных каталитических систем позволяет формулировать условия для разработки оптимальных форм и размеров структурированных катализаторов и реализации устойчивых оптимальных технологических режимов. Результаты важны для разработки высокоэкзотермических каталитических процессов.

В этом же Институте разработан новый подход к синтезу иминодиуксусной кислоты, являющейся предшественником широко распространенного гербицида — глифосата. Установлено, что промежуточным продуктом образования динатриевой соли иминодиуксусной кислоты является N-(2-гидроксиэтил)глицин. Показано, что использование микрореактора (рис. 11) позволяет проводить реакцию окислительного дегидрирования диэтанолamina в более мягких условиях с большим выходом продукта, а удельная производительность микрореактора по конечному продукту на порядок выше, чем при использовании автоклава.

В этом же Институте детально исследован процесс каталитического пиролиза галогензамещенных углеводородов на массивных спла-



**Рис. 10.** Расчетные профили скоростей газового потока и скорости каталитической реакции по длине канала.

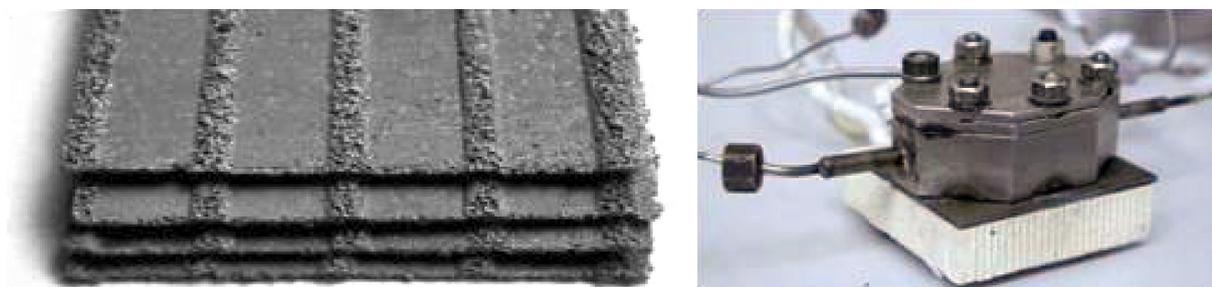


Рис. 11. Микроканальные пластины с закрепленным катализатором (слева) и микрореактор (справа).

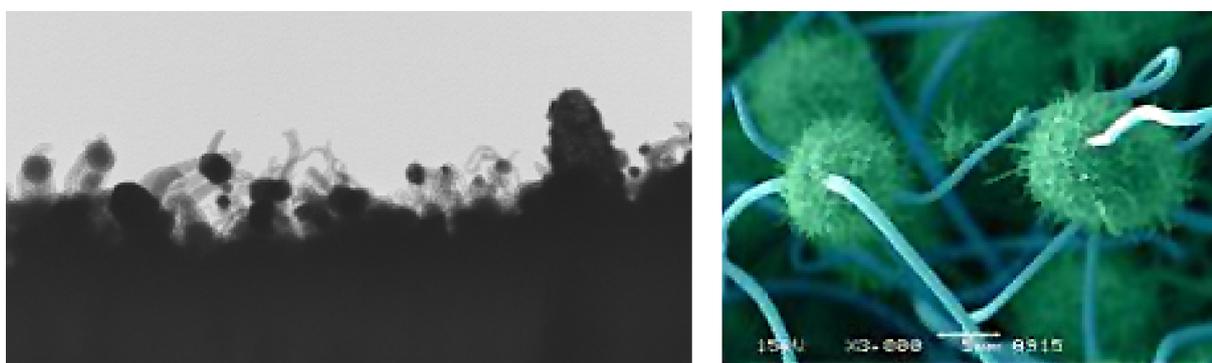


Рис. 12. Замена хлорзамещенного углеводорода на фторуглеводород приводит к вторичному диспергированию оторванных от поверхности массива частиц сплава и росту углеродных волокон, характеризующихся в 10—15 раз меньшей толщиной.

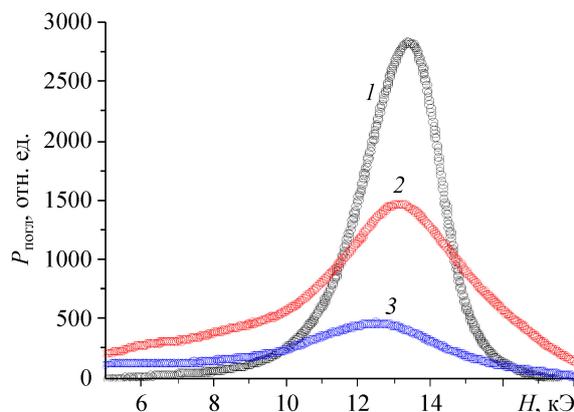
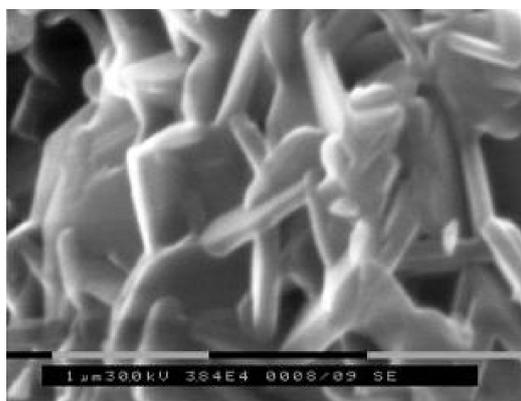
вах на основе никеля, приводящий к образованию волокнистых углеродных материалов (рис. 12). Установлено, что фактором, определяющим толщину углеродного волокна, образующегося в результате углеродной эрозии массивных металлов, является природа заместителей. Показано, что при нагреве массивного сплава в среде 1,2-дихлорэтана происходит его первичное диспергирование на частицы размером 0,25 мкм, отрывающиеся от поверхности рас-

тущими волокнами (рис. 12, слева). После замены хлорзамещенного углеводорода на фторуглеводород наблюдается вторичное диспергирование оторванных от поверхности массива частиц сплава и образование углеродных волокон, характеризующихся в 10—15 раз меньшей толщиной (рис. 12, справа). Использование данного подхода позволяет синтезировать углерод-углеродные композитные материалы бимодальной нановолокнистой структуры.

**Программа V.36.4. Управление химическими процессами путем воздействия на системы высокого давления, различного рода излучений, электрического и магнитного полей в стационарном и импульсном режиме (координатор акад. В. В. Болдырев)**

В Отделе структурной макрокинетики Томского научного центра установлено, что механическая активация и измельчение, используемые для создания наноструктурных состояний в оксидных гексагональных ферримагнетиках, являются способом управления величиной эффективного поля магнитной кристаллографической анизотропии и, соответственно, видом спектров высокочастотной маг-

нитной проницаемости, что позволяет оптимизировать радиопоглощение в более широком интервале частот, чем при использовании традиционных материалов подобного состава. Предложены новые ресурсосберегающие способы получения порошков сложных гексаферритов бария с выходом 97—99 %, основанные на самораспространяющемся высокотемпературном синтезе в режиме фильтрации активно-



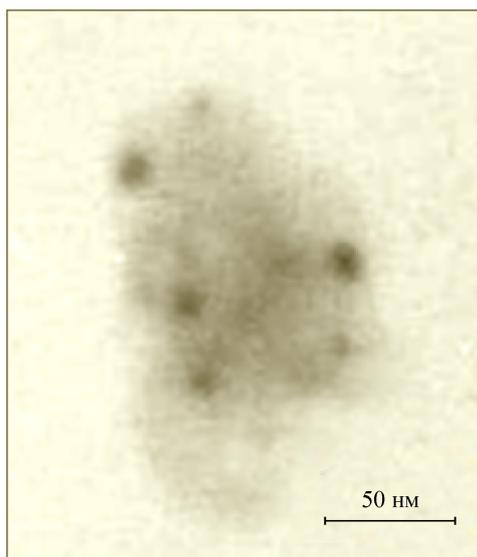
**Рис. 13.** СВС-порошки оксидных гексагональных ферримангнетиков для радиопоглощения и способы их получения. Слева — микроструктура конечного продукта (толщина пластин 100—150 нм), справа — спектры ферромагнитного резонанса порошка гексаферрита (1 — СВС-технология, 2 — керамическая технология и механическая активация, 3 — керамическая технология).

го газа в сочетании с предварительной или последующей механической активацией и окончательной ферритизацией. Использование этих порошков в качестве поглотителей электромагнитных волн позволяет снизить радиолокационную заметность, обеспечить биологическую защиту от влияния радиоизлучения (рис. 13).

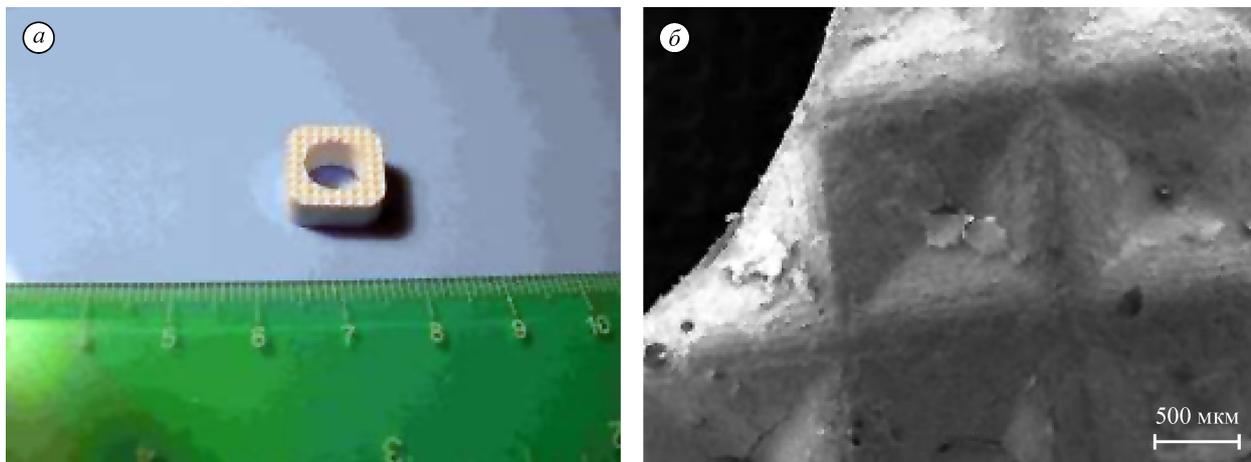
В Институте химии твердого тела и механохимии совместно с Институтом ядерной физики им. Г. И. Будкера, Институтом геологии и

минералогии им. В. С. Соболева и Институтом теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича разработан метод радиационно-термического горения металлов в кислороде, позволивший получить безагрегатные наночастицы их оксидов (рис. 14). Эффект достигнут за счет постоянного облучения образующихся наночастиц оксида металла релятивистскими электронами, что приводило к их зарядке. Заряженные наночастицы не могут образовывать агломераты ни в реакторе, ни в транспортном канале, ни в зоне осаждения наночастиц на полимерную пленку на грани монокристалла алмаза. Данный метод является альтернативой получения коллоидных квантовых точек — роль коллоидной оболочки, предотвращающей агломерацию, здесь выполняет кулоновское расталкивание. Разработанный метод позволяет перейти от производства нанопорошков к получению изолированных квантовых точек в пластмассовой пленке, нанесенной на алмаз. Полученные оксидные квантовые точки могут быть восстановлены до металла. На существующих установках ИЯФ разработанный метод позволяет получать до 3 кг/ч квантовых точек оксидов.

В Институте химии твердого тела и механохимии создана технология синтеза и механохимически синтезированы соединения стехиометрического и замещенного гидроксипапатита, в том числе  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)(\text{OH})$ ,  $\text{Ca}_{9,5}\text{Cu}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_{9,5}\text{Zn}_{0,5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Показано, что введение ионов  $\text{SiO}_4^{4-}$  способствует не только быстрому остеосинтезу, но и более прочной адгезии костной ткани с имплантатом, а частичное замещение кальция на медь и цинк



**Рис. 14.** ПЭМ-фотография квантовых точек  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , полученных методом радиационно-термического горения металлов в кислороде. Наночастицы осажжены на полимерную пленку на грани алмаза. Далее оксидные квантовые точки восстанавливаются в водороде до металлических.



**Рис. 15.** Межпозвоночный диск для шейного отдела человека (а) и вид его поверхности после покрытия наноразмерным гидроксиапатитом (б).

предотвращает воспалительные процессы в послеоперационный период. В рамках проекта «Создание производства изделий медицинского назначения для травматологии и ортопедии из наноструктурной биокерамики» на базе

ОАО «НЭВЗ-Союз», г. Новосибирск, совместно с рядом организаций проведены положительные *in vivo* исследования. Технология пригодна для покрытия металлических и керамических медицинских имплантатов (рис. 15).

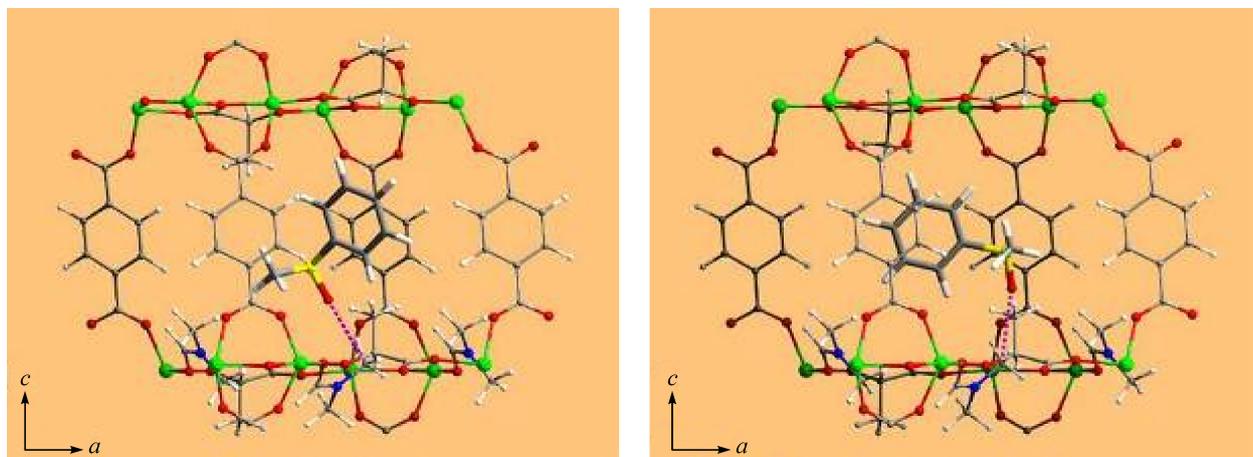
**Программа V.36.5. Развитие химии комплексных, кластерных и супрамолекулярных структур и синтез новых веществ на их основе (координатор докт. хим. наук В. П. Федин)**

В Институте неорганической химии им. А. В. Николаева совместно с Институтом катализа им. Г. К. Борескова и Университетом Тохоку (Япония) с использованием суперкомпьютеров впервые выполнены *ab initio* расчеты параметров абсорбции хиральных гостей в хиральный каркас нового класса координационных полимеров, полученных в ИНХ и ИК. Рассчитаны изменения распределения электронной плотности при включении молекул гостей в решетку хозяина и определена энергия взаимодействия гость—хозяин. Теоретические расчеты и выполненные экспериментальные исследования показали, что исследуемые сорбенты или их аналоги (рис. 16) могут быть использованы для хроматографического разделения оптических изомеров лекарственных форм или их предшественников, имеющих важное практическое значение.

В этом же Институте с использованием в качестве линкера оксокатиона  $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$  выделен из раствора молибдата в кристаллическую фазу редко встречающийся полимолиб-

деновый анион  $[\text{Mo}_8\text{O}_{28}]^{8-}$ . Получен и структурно охарактеризован уникальный макроциклический анион (рис. 17), состоящий из четырех октамолибденовых кластерных фрагментов  $\{\text{Mo}_8\text{O}_{28}\}$ , связанных между собой четырьмя катионными  $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$  мостиками. В структуре имеются открытые полости. Методами УФ-спектроскопии изучено поведение аниона  $[(\text{Mo}_8\text{O}_{28})_4(\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2)_4]^{24-}$  в различных растворителях. Результаты важны для развития методов химии координационных и кластерных соединений и создания молекулярных контейнеров.

В этом же Институте селективным замещением терминальных лигандов в октаэдрических кластерных комплексах рения *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4(\text{L})_2]$  получены соединения с различными типами лигандов, в том числе нейтральный люминесцирующий комплекс *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$ . С целью получения нового, обладающего люминесцентными свойствами материала проведена реакция сополимеризации нейтрального комплекса *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$  с метилметакрилатом. По-

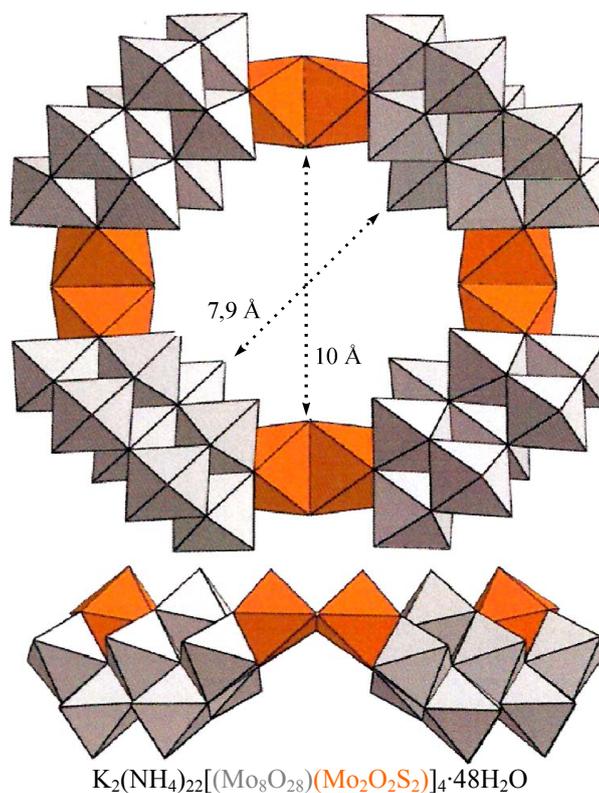


**Рис. 16.** Расчеты из первых принципов параметров абсорбции хиральных гостей в хиральный каркас координационных полимеров:

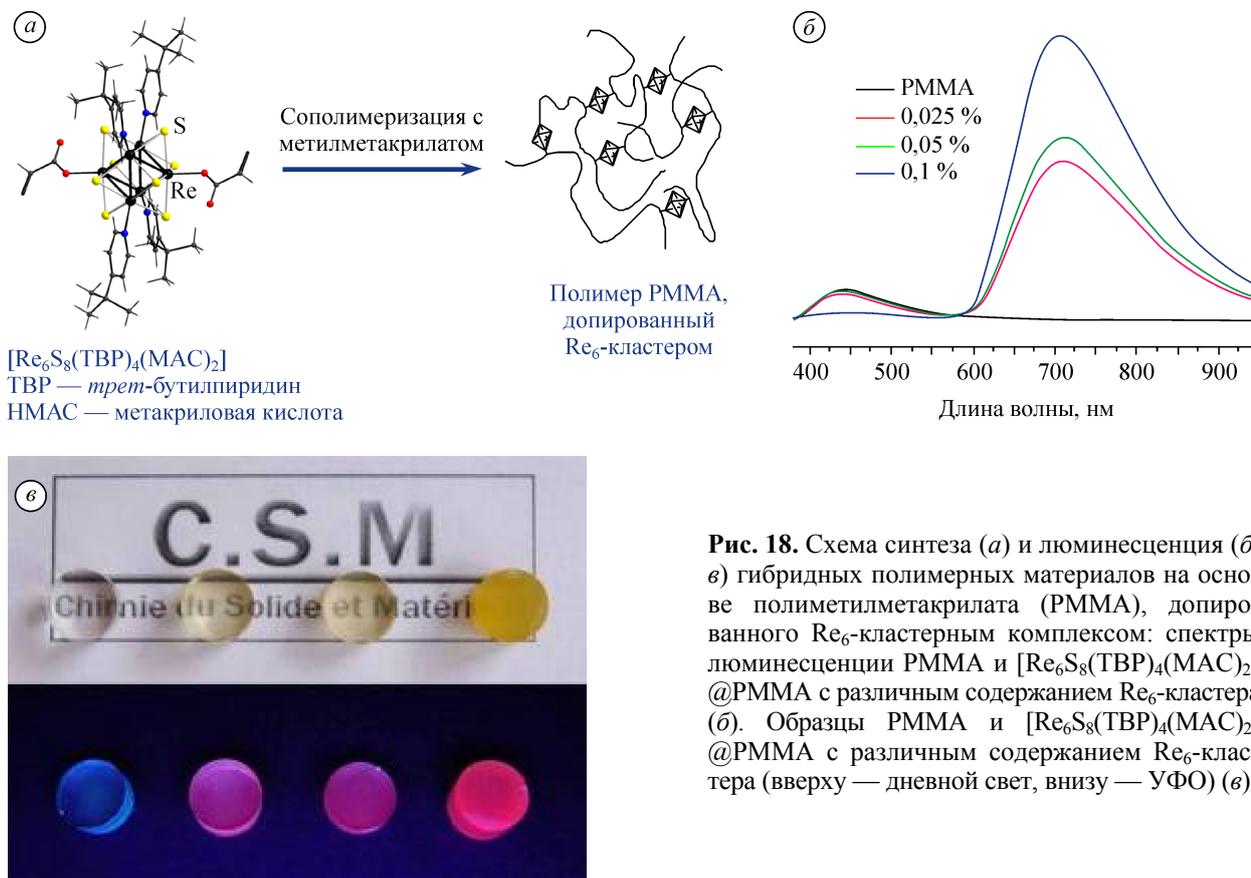
Слева —  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})] \cdot \text{S-PhSOMe}$ ,  $\Delta E = -1,6$  ккал/моль, стабилен; справа —  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})(\text{S-lac})(\text{dmf})] \cdot \text{R-PhSOMe}$ ,  $\Delta E = +6,8$  ккал/моль, нестабилен.

лучены образцы с различным содержанием кластера: 0,025, 0,05 и 0,1 мас.%. Несмотря на низкое содержание кластера, все полимерные образцы излучают ярко-красную эмиссию, будучи возбужденными любой длиной волны в диапазоне 300—550 нм, с максимумом эмиссии

на 710 нм (рис. 18). При этом значение квантового выхода эмиссии содержащих кластер образцов равно 0,07, что на сегодня является одной из самых высоких величин среди известных Red-NIR-люминесцентных полимеров, допированных неорганическими соединениями.



**Рис. 17.** Неустойчивый изомер изополимолибдатного аниона  $\{\text{Mo}_8\text{O}_{28}\}^{8-}$  стабилизирован координацией с биядерным оксотиокатионом  $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ .



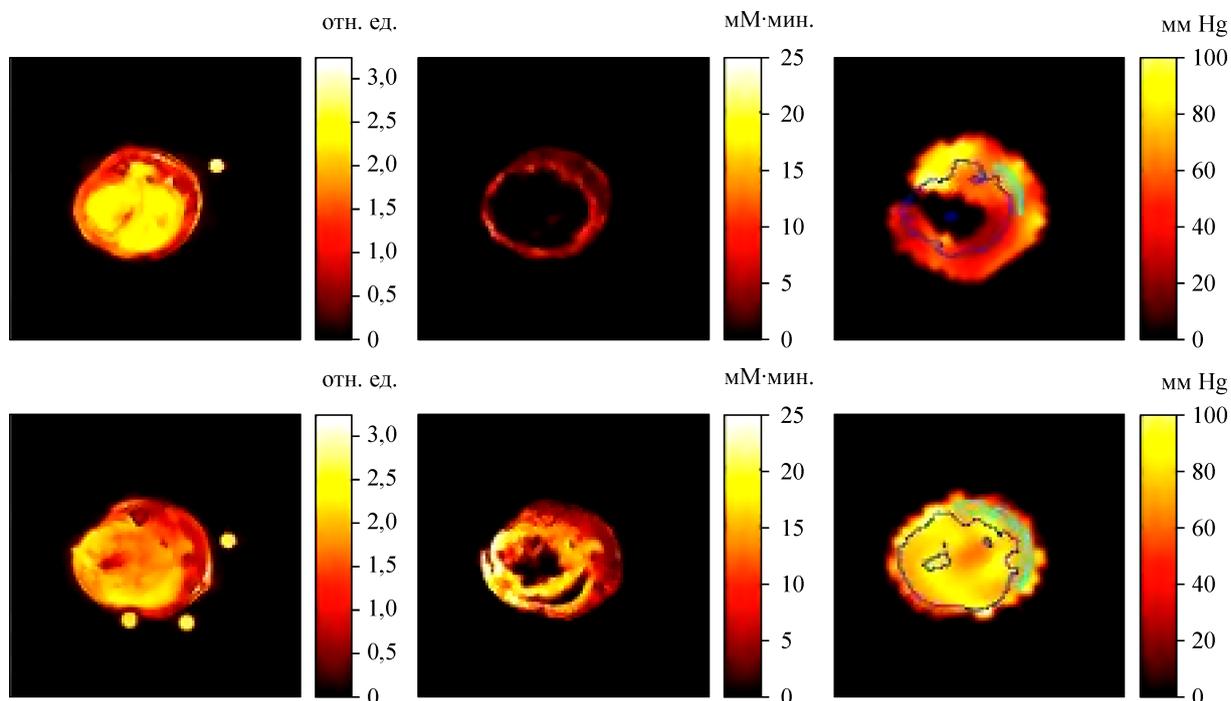
**Рис. 18.** Схема синтеза (а) и люминесценция (б, в) гибридных полимерных материалов на основе полиметилметакрилата (PMMA), допированного  $\text{Re}_6$ -кластерным комплексом: спектры люминесценции PMMA и  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$ @PMMA с различным содержанием  $\text{Re}_6$ -кластера (б). Образцы PMMA и  $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{TBP})_4(\text{MAC})_2]$ @PMMA с различным содержанием  $\text{Re}_6$ -кластера (вверху — дневной свет, внизу — УФО) (в).

**Программа V.36.6. Развитие научных основ направленного органического, элементарноорганического и неорганического синтеза с целью разработки рациональных методов получения новых биологически активных веществ, синтонов, мономеров, полимеров и прекурсоров высокотехнологичных материалов (координаторы акад. Б. А. Трофимов, докт. хим. наук И. А. Григорьев)**

В Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова разработаны перспективные методы синтеза полидейтерированных тритильных радикалов. Совместно с Университетом Чикаго продемонстрировано использование тритильных радикалов в качестве инструмента для измерения уровня концентрации молекулярного кислорода в разнообразных объектах, в том числе в опухолях, с использованием технологий 3D EPR Oxygen Imaging (рис. 19). При этом за основу создаваемого метода взята характерная черта злокачественных опухолей — внутриопухолевая гипоксия, усиливающим образом влияющая на злокачественную прогрессию. Возросшая интенсивность желтого цвета соответствует на рисунке (нижний ряд, справа) уменьшению

размеров злокачественной опухоли с сопутствующим ростом концентрации кислорода в тканях после сеанса терапии.

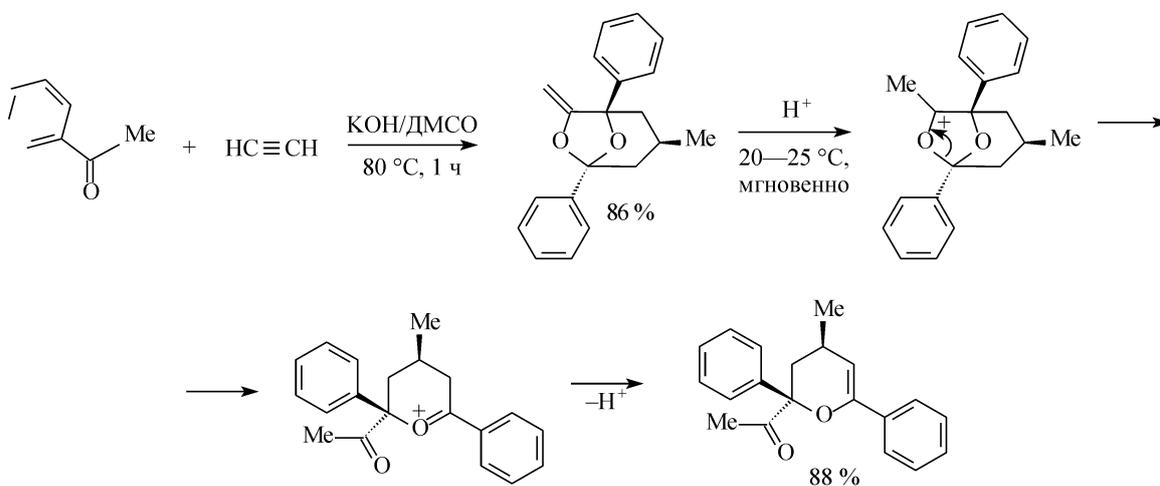
В Иркутском институте органической химии им. А. Е. Фаворского обнаружена мгновенная стереоселективная катионная перегруппировка метилendioксибициклооктанов, образующихся в результате основно-каталитической самоорганизации кетонов и ацетилена, в функционализированные дигидропираны (рис. 20). Перегруппировка включает трансформацию промежуточного карбокатиона в ацетильную группу с разрывом одного из циклов по связи C—O и образование протонированного дигидропирана. Предложенная схема получения функционализированных дигидропиранов важна для развития методов органического синтеза.



**Рис. 19.** Использование тритила для диагностики области локализации злокачественных опухолей — результаты комплексной гено-радиационной терапии мышеч с опухолями простаты. Верхний ряд: исходные образы (до терапии). Нижний ряд: образы, зарегистрированные по прошествии 3 дней после комплексной терапии. Левый столбец содержит образы, полученные методом T2 MRI магниторезонансной томографии. Средний столбец — результаты динамической контрастной магниторезонансной томографии. Правый столбец — результаты измерения концентрации кислорода в тканях (3D EPR Oxygen Imaging).

В этом же Институте совместно с фотофизиками Китайской академии наук разработан оригинальный высокоселективный сенсор на анионы фтора — сопряженная полифункциональная бензол-пиррол-пиразольная триада. Синтезированный сенсор позволяет обна-

руживать присутствие ионов фтора в концентрации  $5 \cdot 10^{-6}$  М даже невооруженным глазом по голубому свечению (рис. 21) анализируемого раствора ( $\lambda_{\text{max}}$  424 нм, квантовый выход — 0,74). Результаты перспективны для экологических приложений и важны для развития ме-



**Рис. 20.** Кислотно-каталитическая перегруппировка метилendioксибициклооктанов в функционализированные дигидропираны.

тодологии направленного органического синтеза на основе ацетилена.

В Институте «Международный томографический центр» совместно с Институтом органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения РАН разработан новый способ получения полифункциональных нитронилнитроксилов, основанный на  $S_N^H$ -реакциях 4,4,5,5-тетраметил-3-оксидо-1-оксил-4,5-ди-

гидро-1*H*-имидазол-2-ил лития с азин-*N*-оксидами и *o*-бензохинонами (10 примеров), открывший путь к ранее недоступным спин-меченым органическим соединениям (рис. 22).

В Институте «Международный томографический центр» открыта новая реакция, ведущая к получению многоядерных разнолигандных комплексов металлов первого переходного ряда (Co и Ni). Она основана на взаи-

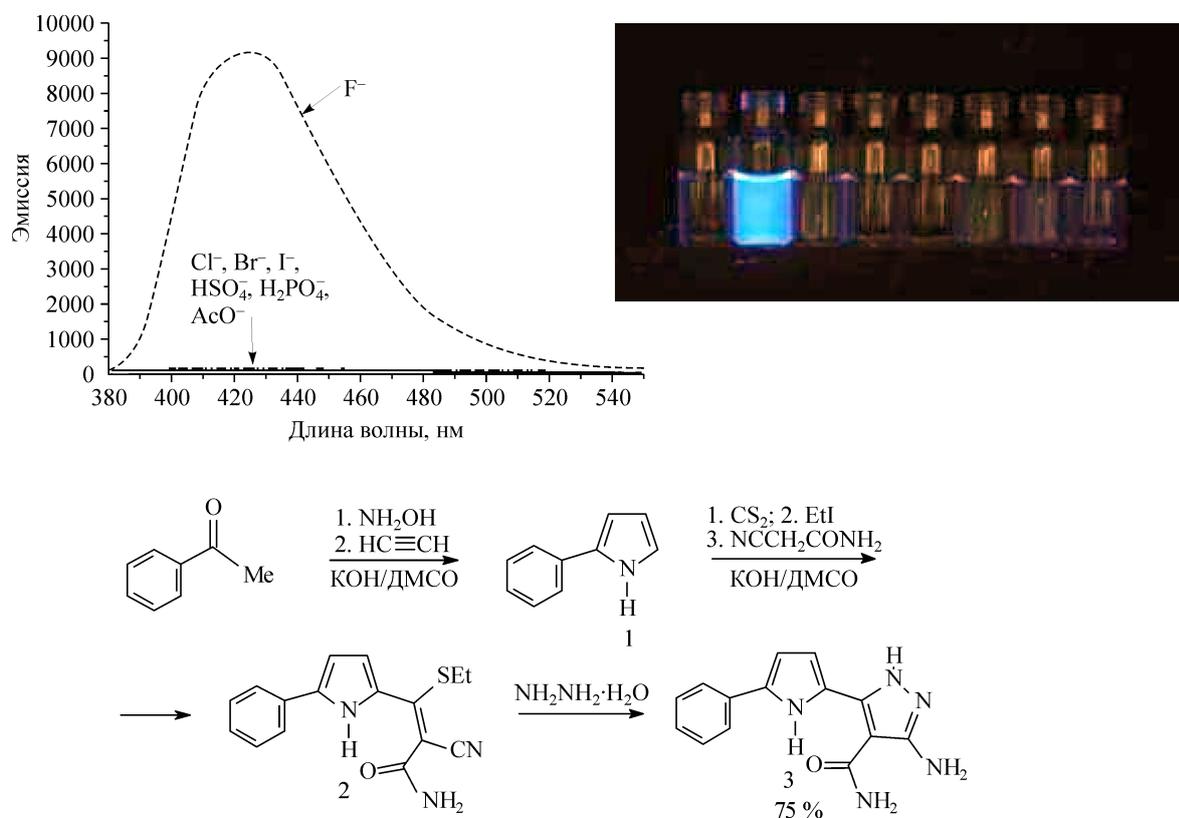


Рис. 21. Вверху — селективность сенсора на ионы фтора: свечение анализируемого раствора (справа) и спектральное распределение интенсивности (слева); внизу — схема синтеза.

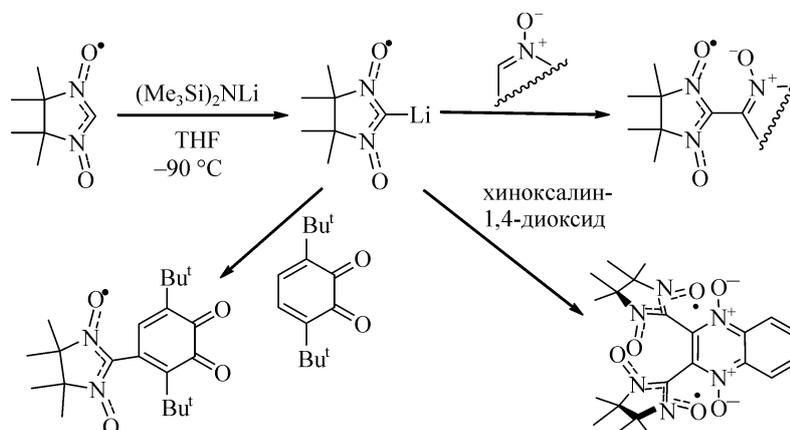
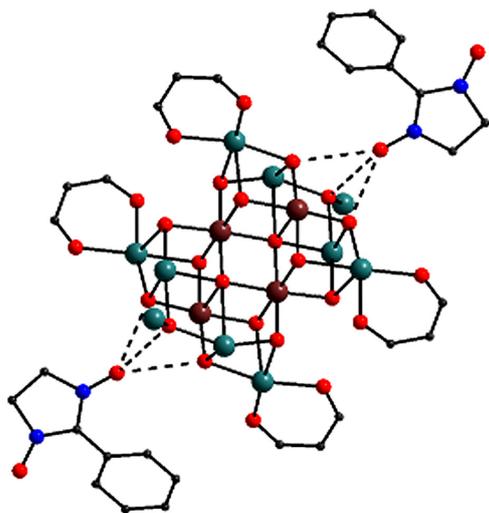


Рис. 22. Новый способ получения полифункциональных нитронилнитроксилов.



**Рис. 23.** Строение металлоокислородных остовов и способ присоединения нитроксила в структурах  $[\text{Co}_{14}(\text{Piv})_{10}(\text{hfac})_4(\text{OH})_{14}(\text{O})_2(\text{HPiv})_4] \cdot 2\text{NIT-Ph} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{14}$ .

модействии в неводных средах соответствующих гексафторацетилацетоната и пивалата металла. В ряду данных соединений обнаружены молекулярные магнетики со значительной величиной спонтанной намагниченности (до  $88000 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$ ). Обнаружено, что природе 14-ядерного  $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Co}^{\text{II}}_{10}(\text{Piv})_{10}(\text{hfac})_4(\text{OH})_{14}(\text{O})_2 \times (\text{HPiv})_4] \cdot 2\text{HPiv} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{C}_7\text{H}_{16}$  присуща необычная способность количественно осаждать из раствора нитрокислые радикалы. Ранее подобные реагенты не были известны. Установлено, что причиной эффективного связывания нитрокислов служит специфическое расположение  $\mu_3\text{-OH}$  групп в молекуле  $[\text{Co}_{14}(\text{Piv})_{10} \times (\text{hfac})_4(\text{OH})_{14}(\text{O})_2(\text{HPiv})_4]$ , пространственно комплементарное для образования множественных Н-связей с нитрокислыми фрагментами (рис. 23).