

**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 методом сканирующей проточной цитометрии измерены индикатрисы рассеяния лимфоцитов и с высокой статистической достоверностью достигнуты результаты, в несколько раз превышающие возможности микроскопического анализа. Решением обратной задачи светорассеяния впервые определены с точностью 60 нм морфологические характеристики одиночных лимфоцитов (рис. 1), что позволяет количественно описать различные процессы, в том числе апоптоз, и выявлять отклонения в данной функции клеток на ранних стадиях заболевания (рис. 2). Средний размер популяции лимфоцитов был измерен с точностью 30 нм, что открывает новые возможности в измерении кинетики апоптоза и создании адекватной биокинетической модели.

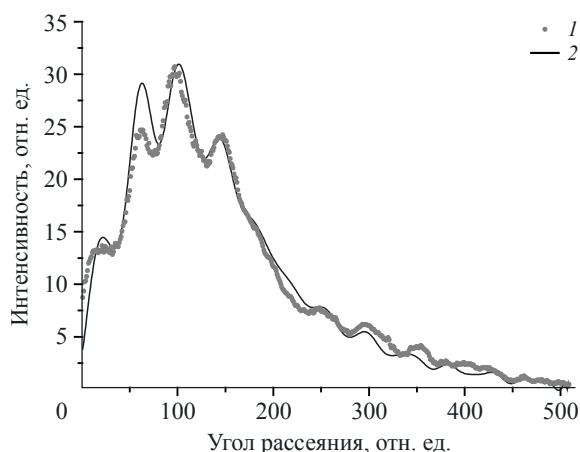


Рис. 1. Взвешенная регулярная индикатриса лимфоцита до индукции апоптоза (1) вместе с теоретической (2), найденной методом наименьших квадратов и рассчитанной по теории Ми. Результаты характеристики: размер клетки $6,67 \pm 0,06$ мкм; показатель преломления цитоплазмы $1,375 \pm 0,008$; показатель преломления ядра $1,396 \pm 0,003$.

В этом же Институте методами электронного парамагнитного резонанса и электронного спинового эхо определена топология отдельных пептидов-антибиотиков грибкового происхождения в модельных биологических мембранах в присутствии холестерина.

Для антибиотиков из класса пептидов грибкового происхождения основным механизмом их действия является образование пор в

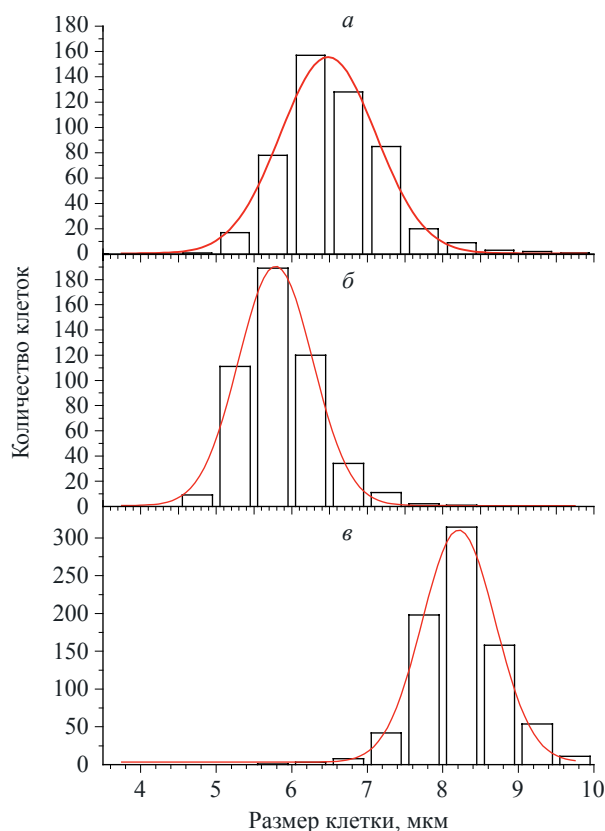


Рис. 2. Распределения по размеру лимфоцитов, полученные в результате характеристики нормальных лимфоцитов (а), лимфоцитов с индуцированным процессом апоптоза (б) и лимфоцитов в некрозе (в).

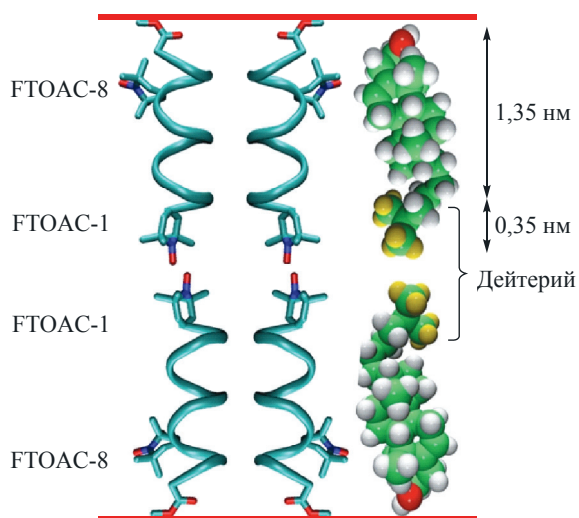


Рис. 3. Фрагмент модельной мембраны: тетрамер спин-меченого антибиотика Trichogin GA IV, образующий канал рядом с молекулами холестерина.

мембранах бактерий. Одно из основных отличий мембран бактерий от мембран высших организмов — наличие в последних холестерина. При этом считается, что присутствие холестерина в мембране препятствует ее разрушению.

На основе данных, полученных с использованием спин-меченых пептидов и дейтерий-замещенного холестерина, сделаны выводы о молекулярных механизмах действия пептидов-

антибиотиков на мембраны клеток. Для модельных мембран (рис. 3) на молекулярном уровне установлено, что антибиотик Trichogin при высокой своей концентрации формирует поры в мембране.

Понимание механизма антимикробной активности данного вида пептидов может способствовать появлению нового поколения лекарств с меньшим токсическим эффектом.

В Институте неорганической химии им. А. В. Николаева для прямого анализа твердых образцов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) предложен способ пробоотбора с применением искрового и скользящего разрядов (рис. 4). Пределы обнаружения примесей при электроразрядном пробоотборе составили 10^{-5} — 10^{-4} мас.% для металлов и 10^{-4} — 10^{-3} мас.% — для стекол. Для анализа кремния разработаны прямая и комбинированная методики АЭС-ИСП, позволяющие определять до 29 примесей (с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-7}$ — $n \cdot 10^{-5}$ мас.%) и 44 примесей (с пределами $n \cdot 10^{-8}$ — $n \cdot 10^{-6}$ мас.%) соответственно. Разработанные методики уменьшают время и стоимость анализа и использованы для аналитического контроля технологий получения высокочистого кремния для солнечной энергетики и микроэлектроники.

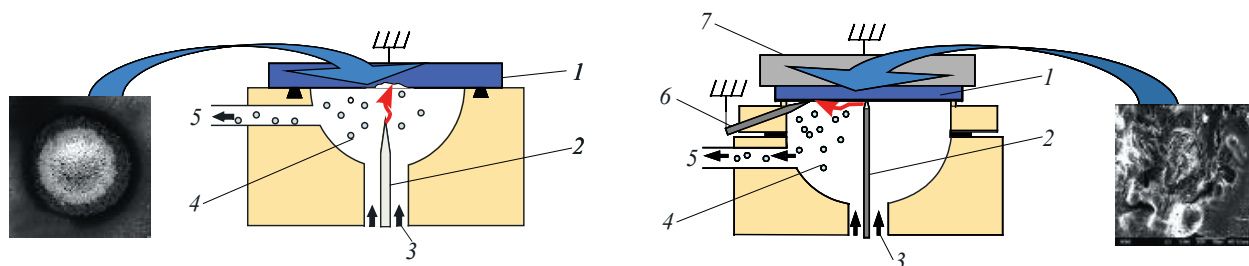


Рис. 4. Прямой АЭС-ИСП метод анализа металлов и диэлектриков с применением искрового (слева) и скользящего (справа) разрядов.

1 — анализируемая проба; 2 — противозлектрод; 3 — поток транспортирующего газа; 4 — аэрозоль пробы; 5 — подача аэрозоля пробы в АЭС-ИСП; 6 — вспомогательный электрод; 7 — проводящая подложка.

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 совместно с Институтом цитологии и генетики и Университетом г. Констанц (Германия) изучено влияние магнитного поля

на выход родамина-123 — продукта реакции окисления дигидрородамина пероксинитритом, образующимся при рекомбинации радикалов NO и $\text{O}_2^{\bullet -}$ в водном буфере при pH 7,6 в диапа-

зоне напряженностей поля вплоть до 18 Тл. Найден статистически достоверный магнитный эффект (рис. 5), возрастающий приблизительно линейно до величины $5,5 \pm 1,6\%$ при комнатной температуре и величины $3,1 \pm 0,7\%$ при температуре $40\text{ }^\circ\text{C}$. Предложена модель, объясняющая влияние магнитного поля на скорость реакции NO с $\text{O}_2^{\bullet-}$. Обнаруженное увеличение выхода пероксинитрита при рекомбинации оксида азота и супероксид-аниона является первым экспериментальным наблюдением ускорения под действием магнитного поля свободной (негеминальной) рекомбинации малых биологически важных радикалов в растворах.

В Институте «Международный томографический центр» совместно с Новосибирским институтом органической химии им. Н. Н. Ворожцова предложен новый способ управления реакцией радикальной полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов. В качестве медиаторов полимеризации использованы нитроксильные радикалы с протонируемыми группами. Метод основан на влиянии кислотности среды на скорость гомолиза алкоксиамина, продукты распада которого инициируют и контролируют полимеризацию. Предложенным методом удастся подобрать оптимальные условия полимеризации для различных мономеров, что открывает возможности получения

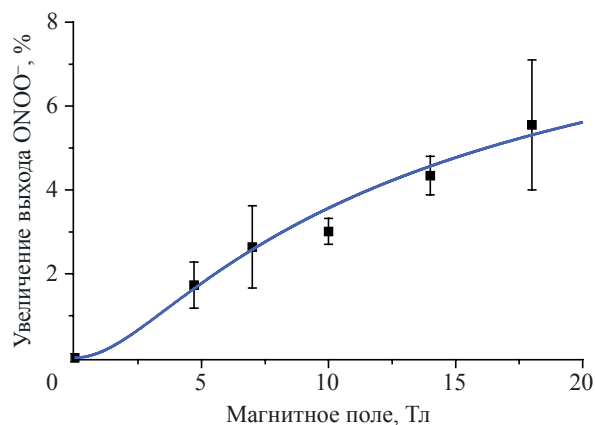


Рис. 5. Влияние магнитного поля на выход пероксинитрита в реакции окисления дигидрородамина в родамин-123.

различных блок-сополимеров с узким молекулярно-массовым распределением (рис. 6).

В Институте «Международный томографический центр» разработана методика ЯМР-термометрии, позволяющая неразрушающим образом получать количественные карты пространственного распределения температуры в грануле и в слое гетерогенного катализатора *in situ* (рис. 7). Метод основан на исследовании температурной зависимости амплитуды сигнала ЯМР ^{27}Al подложки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На примере реакции гетерогенного каталитического окис-

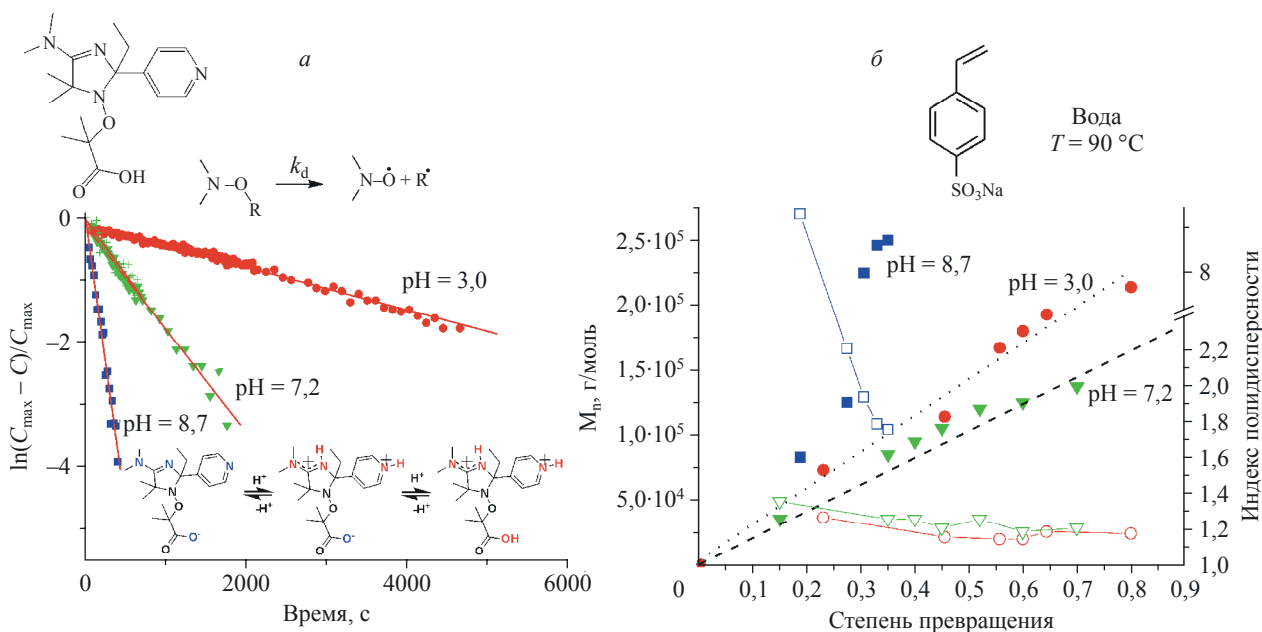


Рис. 6. Изменение скорости гомолиза алкоксиамина при различных pH и одной температуре (а). Кинетика полимеризации 4-стиролсульфоната натрия, инициированная алкоксиамином, при различных pH (б). Открытые значки — индекс полидисперсности.

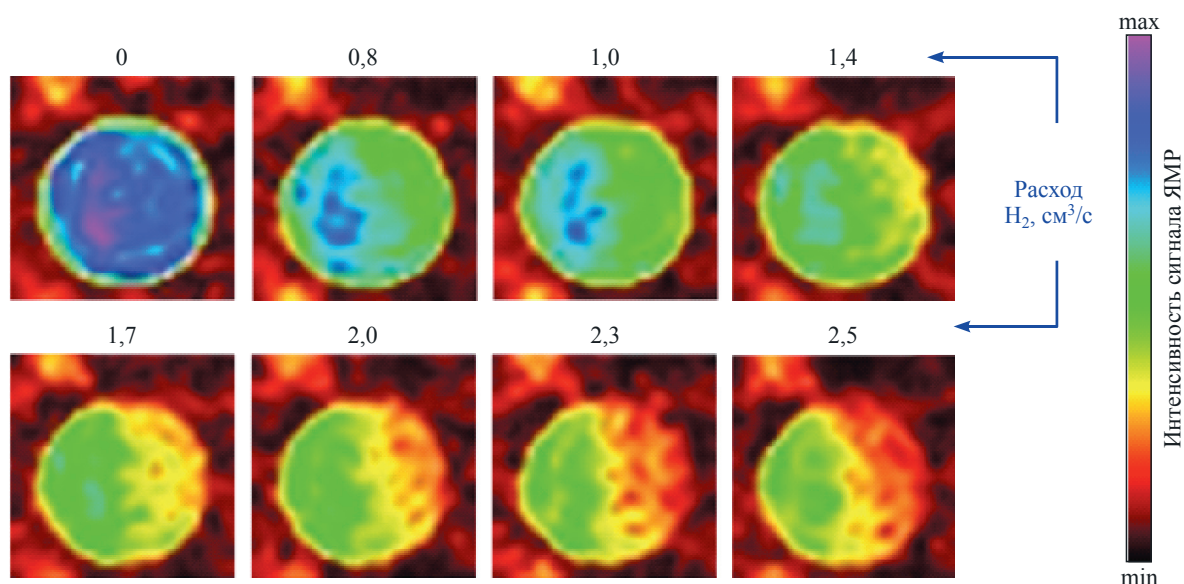


Рис. 7. Количественные карты температуры работающего катализатора, полученные регистрацией сигнала ЯМР ^{27}Al твердой фазы.

ления водорода показано, что данный метод позволяет получать количественные карты температуры с субмиллиметровым пространственным разрешением. Метод применим для

изучения многофазных каталитических процессов с участием газа, жидкости и твердого катализатора.

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 лабораторный вариант интегрального микроканального топливного процессора для производства водородсодержащего газа из легких углеводородов. Процессор состоит из шести специализированных микроканальных реакторов, четырех микроканальных теплообменников, совмещенных со смесителями, и двух испарителей (рис. 8). Определены оптимальные условия работы реактора. При скоростях потока 6 и 3 мл/с концентрация монооксида углерода на выходе не превышает 20 и 3,5 ppm соответственно. КПД процессора составляет 62 %. Топливный процессор обладает удельной мощностью 550 Вт/дм³ и позволяет получать водородсодержащий газ с низким содержанием монооксида углерода.

В этом же Институте совместно с Институтом неорганической химии им. А. В. Николаева для целей водородной энергетики разработаны AuPd/C- и PdPtRu/C-катализаторы и на макетах водород-кислородного и метанольного топливных элементов показано, что удельная каталитическая активность в реакции окисления чистого водорода или водорода с примесью CO (0,013 и 0,11 об.%) не уступает активности коммерческих систем на основе платины, а в ряде случаев превосходит ее. Показано также, что анодные катализаторы PdPtRu/C не уступают по активности в электроокислении метанола коммерческому катализатору PtRu/C (рис. 9).

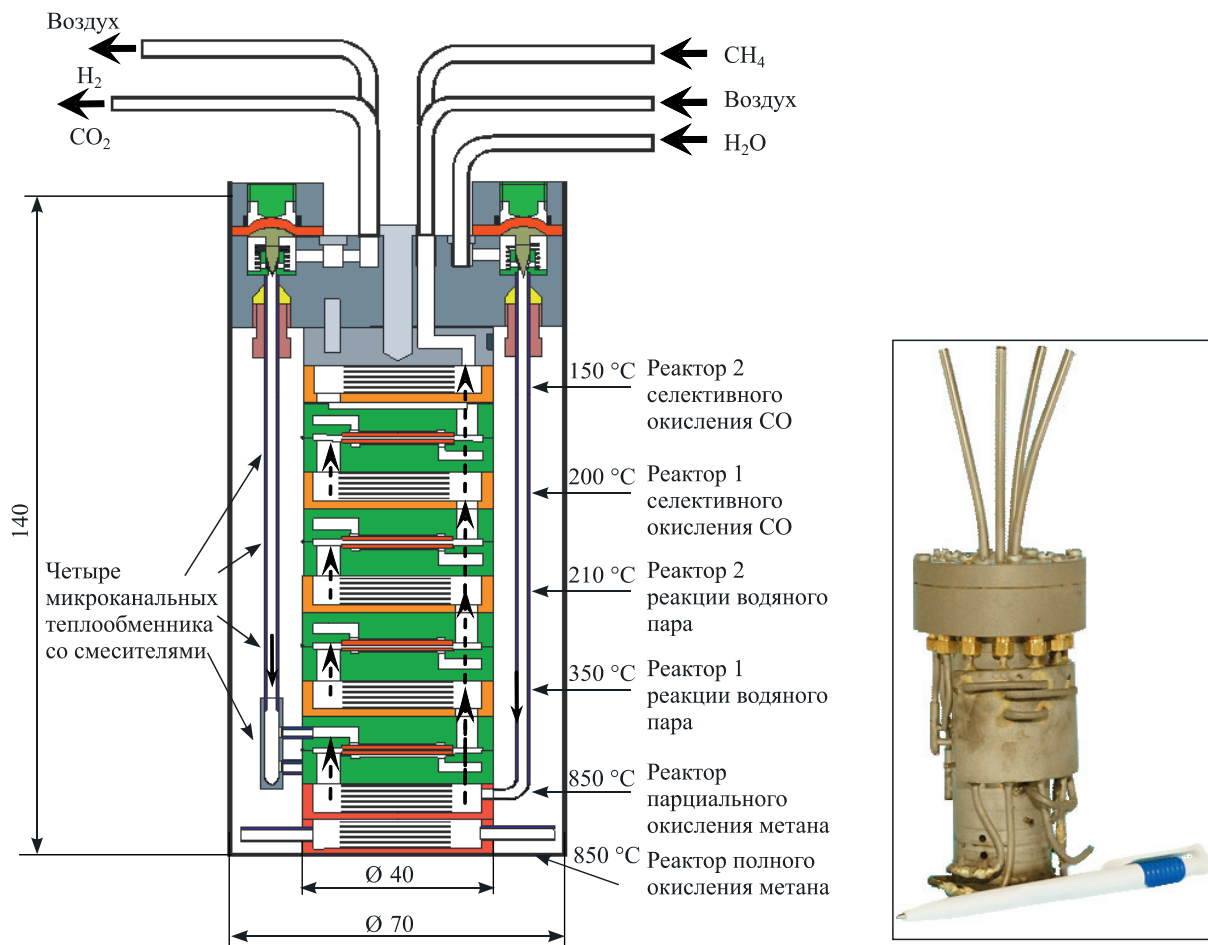


Рис. 8. Схема и внешний вид интегрального топливного процессора на шести микроканальных каталитических реакторах для конверсии метана в чистый водород.

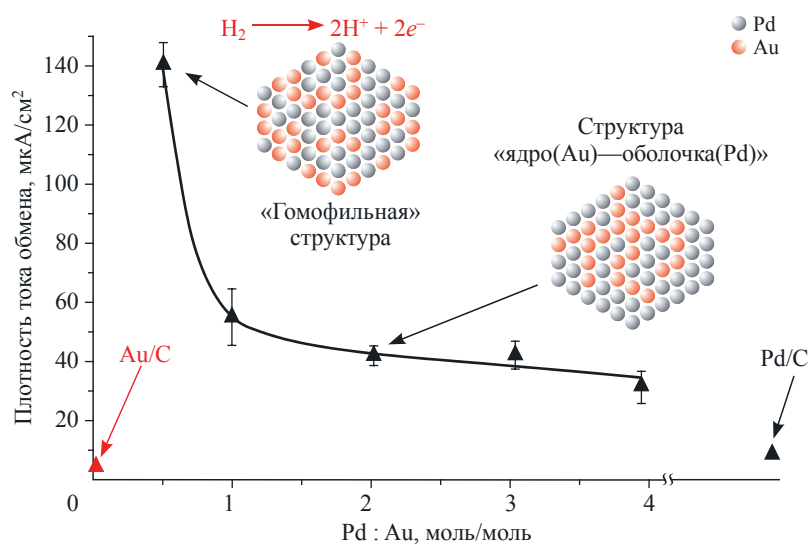


Рис. 9. Активность AuPd/C-катализаторов в реакции анодного окисления H₂.
Условия реакции: 25 °C, 0,11 об.% CO в H₂, 0,1 В, 0,1 М H₂SO₄.

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 докт. хим. наук О. И. Ломовский)

В Институте химии твердого тела и механохимии совместно с Институтом неорганической химии им. А. В. Николаева и Институтом ядерной физики им. Г. И. Будкера разработаны радиационно-термические методы получения нанохорнов с повышенной адсорбционной емкостью. Впервые в мире достигнут размер агломератов нанохорнов ~200 нм (рис. 10).

Увеличение размеров агломератов в 2 раза приводит к увеличению почти на порядок адсорбционной емкости, что чрезвычайно важно для медицины, катализа и разработки новых высокоэнергетических материалов. Чистота синтезированного продукта по саже и графиту превышает чистоту аналогов.

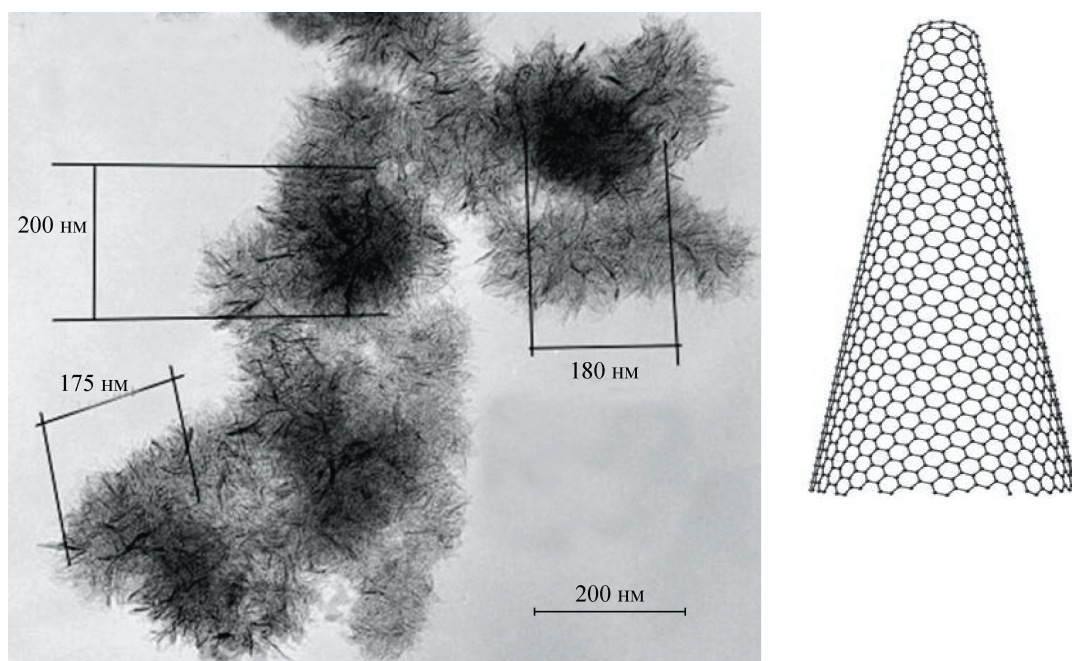


Рис. 10. Агломераты нанохорнов (слева) и строение отдельного элемента (справа).

Программа V.36.5. Развитие химии комплексных, кластерных и супрамолекулярных структур и синтез новых веществ на их основе (координатор член-корр. РАН В. П. Федин)

В Институте неорганической химии им. А. В. Николаева разработан подход, позволивший впервые получить комплекс полиоксвольфрамата с иридием. Использование в качестве прекурсора комплекса иридия с более лабильными фторидными лигандами по сравнению с другими галогенидными комплексами позволило впервые синтезировать полиоксоанион состава $[PW_{11}O_{39}Ir(H_2O)]^{4-}$ (рис. 11). В процессе реакции Ir(IV) восстанавливается в

Ir(III). Изучение электрохимических свойств комплекса показало возможность обратимого окисления до Ir(IV) и необратимого — до более высокой степени окисления. Комплексы благородных металлов с полиоксометаллатами являются высокоэффективными катализаторами широкого спектра реакций, в том числе окисления органических субстратов, фотокаталитического разложения воды и др. Особый интерес представляют соединения иридия, ко-

торый в высоких степенях окисления (+4 и выше) должен быть сильным окислителем.

В этом же Институте разработаны методы получения стабильных нанопористых металлоорганических координационных полимеров — перспективных материалов для хранения и тонкой очистки газов. Соединение цинка $[Zn_4(dmf)(ndc)_4(ur)_2]$ (где *dmf* — диметилформамид, *ndc* — нафталиндикарбоксилат, *ur* — уротропин) с каналами диаметром 1 нм обратимо сорбирует большие количества таких газов, как ацетилен и углекислый газ, но не сорбирует монооксид углерода (рис. 12).

В этом же Институте разработан новый подход к повышению сорбционных характеристик нанопористых металлоорганических каркасов по отношению к водороду, основанный на включении в нанополости больших отрицательно заряженных металлокластеров, уменьшающих свободное пространство в кар-

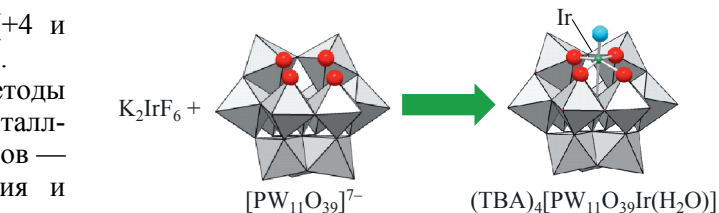
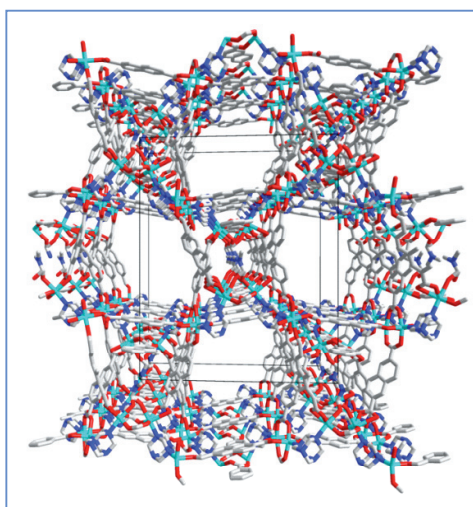


Рис. 11. Первый пример включения иридия в структуру полиоксометаллата (голубая — молекула воды, которая может быть замещена на другие лиганды).

касах и обеспечивающих дополнительную поляризацию поверхности внутри новой гибридной структуры (рис. 13). Для новых материалов на основе кластеров рения, вольфрама и молибдена, включенных в каркас терефталата хрома MIL-101, показано, что вольюметрическая емкость гибридного сорбента по отношению к водороду превышает емкость «чистой матрицы» в тех же условиях.

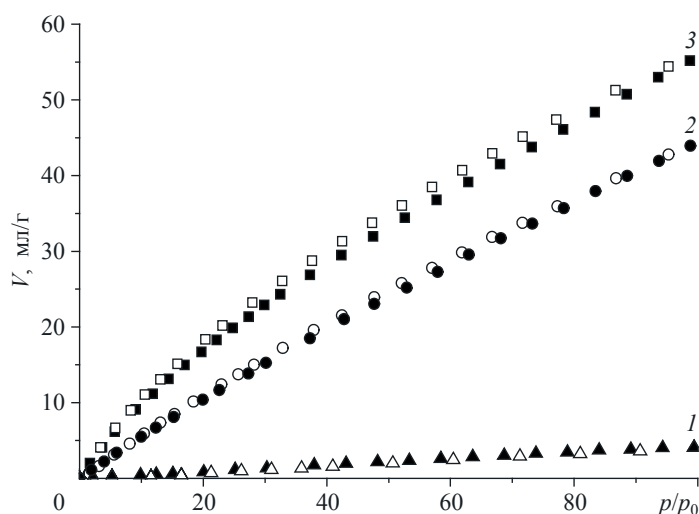


Рис. 12. Структура $[Zn_4(dmf)(ndc)_4(ur)_2]$ (слева) и его сорбционная способность по отношению к CO (1), CO₂ (2) и ацетилену (3) (справа).

Залитые значки — адсорбция, пустые — десорбция.

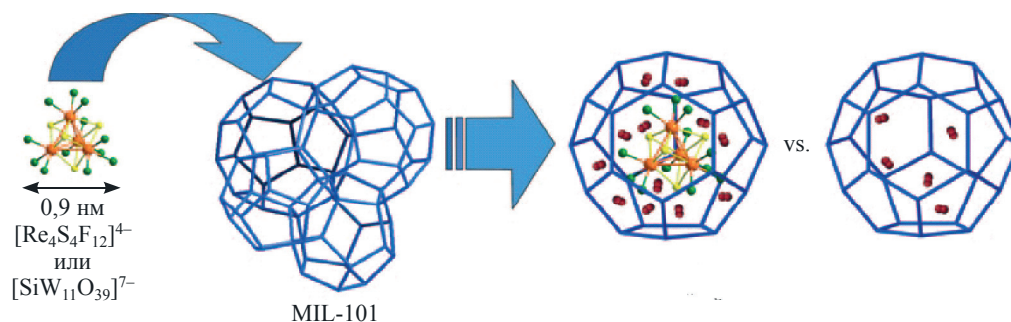


Рис. 13. Новый подход к повышению сорбционных характеристик нанопористых металлоорганических каркасов.

Включение кластера увеличивает сорбционную способность к H₂ (справа).

Программа V.36.6. Развитие научных основ направленного органического, элементарно-органического 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 Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского открыта диастереоселективная димеризация практически важных ацетиленовых спиртов в метилendioксибициклооктаны (рис. 14) — структурные аналоги феро-

монов насекомых и гормонов млекопитающих. Реакция катализируется наноструктурированными суперосновными суспензиями гидроксид щелочного металла—диметилсульфоксид (ДМСО) и протекает в мягких условиях с боль-

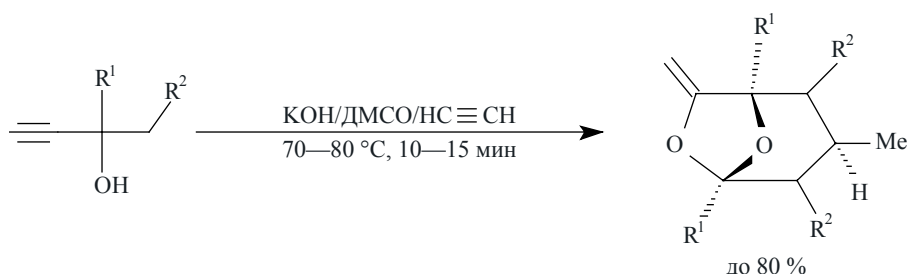


Рис. 14. Диастереоселективная димеризация ацетиленовых спиртов в метилendioксибициклооктаны.

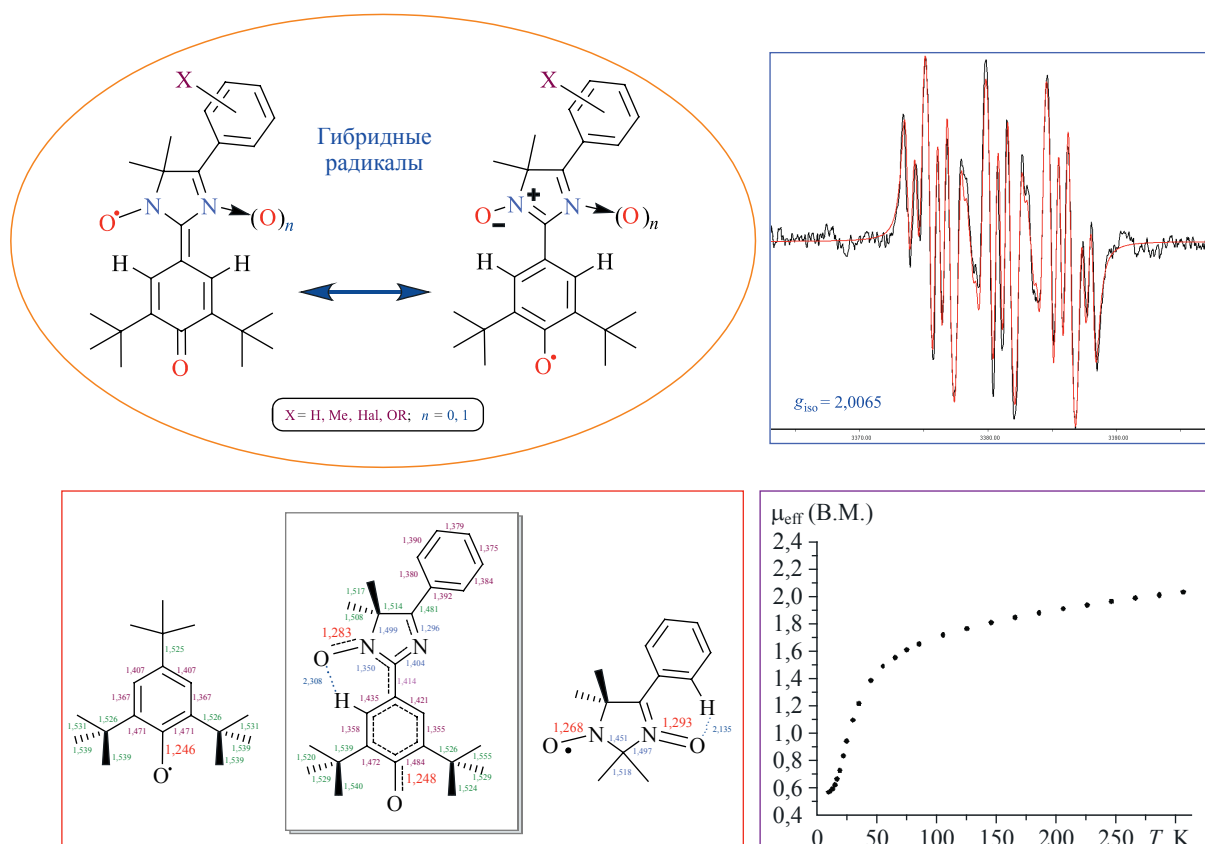


Рис. 15. Гибридные феноксил-нитроксильные радикалы.

Верхний ряд: структура гибридных радикалов и их ЭПР-спектров. Нижний ряд: сравнительные характеристики длин связей в кристаллах известных феноксильных и нитроксильных радикалов и гибридного радикала; магнетометрические характеристики образца.

шой скоростью (70—80 °С, 10—15 мин, ацетилен). При этом всегда образуется только один диастереомер, даже если в молекулах содержится несколько асимметрических атомов углерода, т. е. реакция строго стереоселективна. Препаративный выход продуктов до 80 %. Открытая реакция принципиально дополняет синтетическую и теоретическую химию ацетилена.

В Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова разработан уникальный подход к синтезу неизвестных ранее гибридных феноксил-нитроксильных радикалов (рис. 15) на базе производных 2-арил-4*H*-имидазола. Представители нового типа радикалов являются высокоплавкими кристаллическими веществами, устойчивыми в обычной атмосфере при комнатной температуре длительное время. Гибридным радикалам свойственна стабильность обычных нитроксидов в сочетании со структурными особенностями галвиноксила. По РСА-данным длины связей в кристалле гибридного радикала соответствуют структуре феноксила. В то же время в растворе, как следует из спектров ЭПР, большая константа СТВ на ядрах азота $a_{N1} = 5,27$ Гс и $a_{N3} = 0,63$ Гс, равно как и величина g -фактора 2,0055—2,0065, свидетельствует о значительном вкладе нитроксильной формы.

Полученные радикалы интересны в качестве потенциальных бифункциональных катализаторов гибридного типа, используемых для мягкого и селективного окисления спиртов в кислоты и кетоны, а также как хелаты для получения смешанных металлоорганических парамагнитных материалов. На основе гибридных радикалов могут быть синтезированы полимерные электроактивные материалы — аналоги поли(стиролгалвиноксидов), применяющиеся в последнее время в создании перезаряжаемых гибких пленочных полностью органических аккумуляторов.

В Байкальском институте природопользования разработан способ получения ароматических полибензимидазолов окислительной дегидроциклизацией полиамидинов, полученных взаимодействием ароматических динитрилов с диаминами (рис. 16) в растворе ионных жидкостей на основе 1,3-диалкилзамещенного имидазолия. В отличие от традиционного подхода использованы доступные и стабильные мономеры. Полученные пленкообразующие полибензимидазолы обладают высокой термостойкостью (380—430 °С), растворимы в органических растворителях и перспективны для получения пленочных материалов для протонпроводящих мембран топливных элементов и гибких светодиодных матриц.

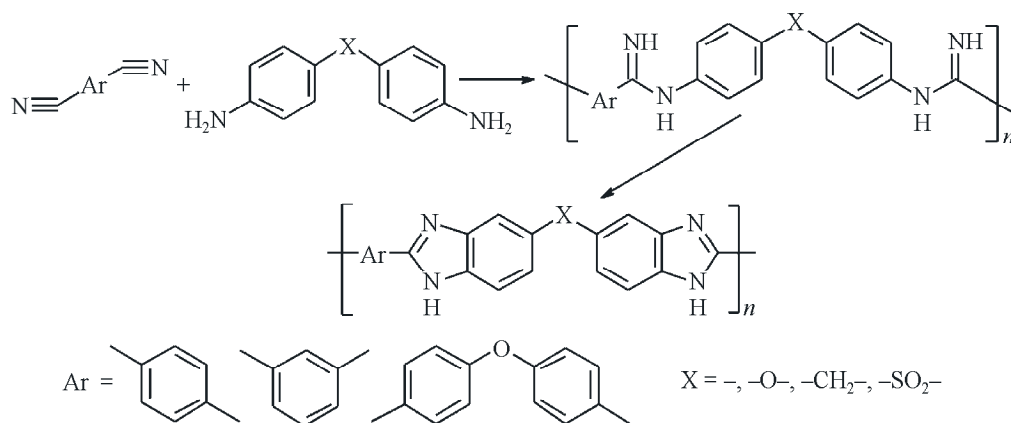


Рис. 16. Метод получения ароматических полибензимидазолов окислительной дегидроциклизацией полиамидинов.