

**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 им. В. В. Воеводского создана теоретическая модель, объясняющая аномально высокую скорость парамагнитной релаксации высокосимметричных ион-радикалов. Найдено объяснение явления, бывшего неразрешимой проблемой в течение последних 50 лет.

На основе уникального экспериментального исследования катион-радикалов циклических молекул удалось установить связь между разрушением спинового состояния неспаренного электрона и структурой поверхности потенциальной энергии радикала. В основе модели лежит положение о возможности изменения спина неспаренного электрона в области пересечения почти вырожденных уровней энергии электрон-колебательных состояний, флуктуирующих при стохастическом воздействии среды. С использованием модели Ландау—Зинера дана оценка скорости спин-решеточной релаксации в катион-радикалах циклоалканов в сильном магнитном поле, хорошо согласующаяся с экспериментальными данными. Совместно с Новосибирским институтом органической химии им. Н. Н. Ворожцова квантово-химическим анализом подтверждено, что эффективная парамагнитная релаксация связана с существованием точки конического пересечения на поверхности потенциальной энергии ион-радикалов, что может иметь место и в низкосимметричных системах (рис. 1).

Важность полученного результата обусловлена тем, что для операций со спинами отдельных электронов в устройствах молекулярной спинтроники в качестве основы часто рассматривают высокосимметричные структуры, такие как фуллерены или нанотрубки. Характерная для таких систем близость электронно-колебательных уровней в состоянии с

открытой электронной оболочкой может способствовать очень быстрому разрушению важной для устройств спинтроники спиновой когерентности под воздействием среды. Предложенная модель дает теоретическую основу для поиска путей увеличения времени жизни спиновой когерентности в подобных устройствах.

В этом же Институте методом зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии в предварительно перемешанных пламенах $C_2H_4/O_2/Ag$, в том числе с добавками этанола, измерены профили концентраций 20 соединений, включая радикалы. Экспериментально и численным расчетом по трем теоретическим моделям (рис. 2, 1—3) с учетом до 1208 реакций установлено, что частичная замена этилена на этанол приводит к уменьшению концентрации предшественников полиароматических углеводородов (ПАУ) и сажи. Предложен детальный механизм, пригодный для моделирования горения смесей углеводородов с этанолом и важный для моделирования процессов горения в целом.

В Институте неорганической химии им. А. В. Николаева методами квантовой химии впервые показано, что в дихалькогенидах молибдена переход полупроводник—металл сопровождается перестройкой электронной плотности $4d_{z^2}$ -электронов молибдена. Двумерная тригональная структура полупроводника характеризуется многоцентровыми взаимодействиями атомов молибдена. При переходе к металлу взаимодействия меняются, и возникают одномерные зигзагообразные цепочки (рис. 3). Полученный результат проясняет конкретный электронный механизм перехода полупроводник—металл. Наряду с графеном, дихалькогениды молибдена и других переходных металлов рассматриваются в качестве новых и пер-

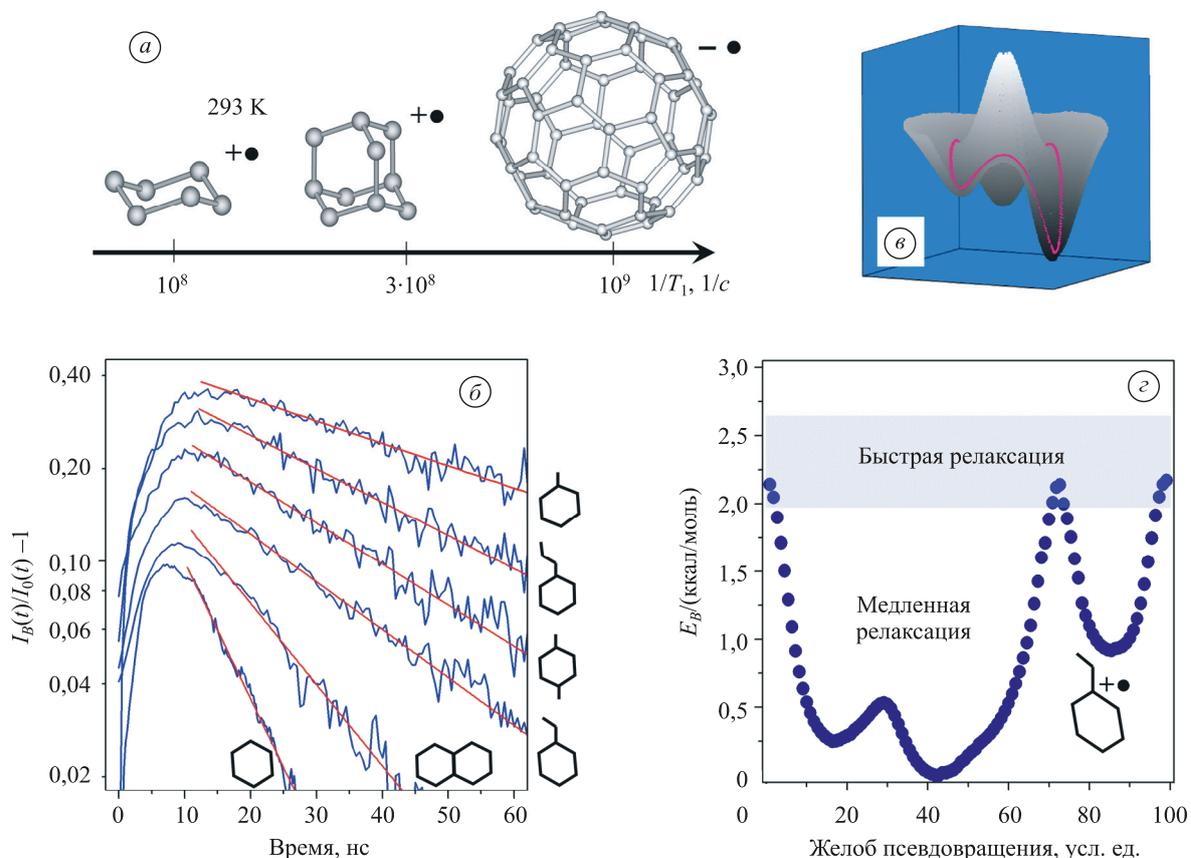


Рис. 1. Аномально высокая скорость парамагнитной релаксации, характерная для высокосимметричных систем с открытой оболочкой (а), может иметь место и в менее симметричных катион-радикалах (б). Квантово-химический анализ поверхностей потенциальной энергии таких радикалов (в, г) показал, что наблюдаемая релаксация связана с наличием точки конического пересечения и обусловлена возбуждением в электронно-колебательные состояния на уровень высоты барьера псевдотворения (г).

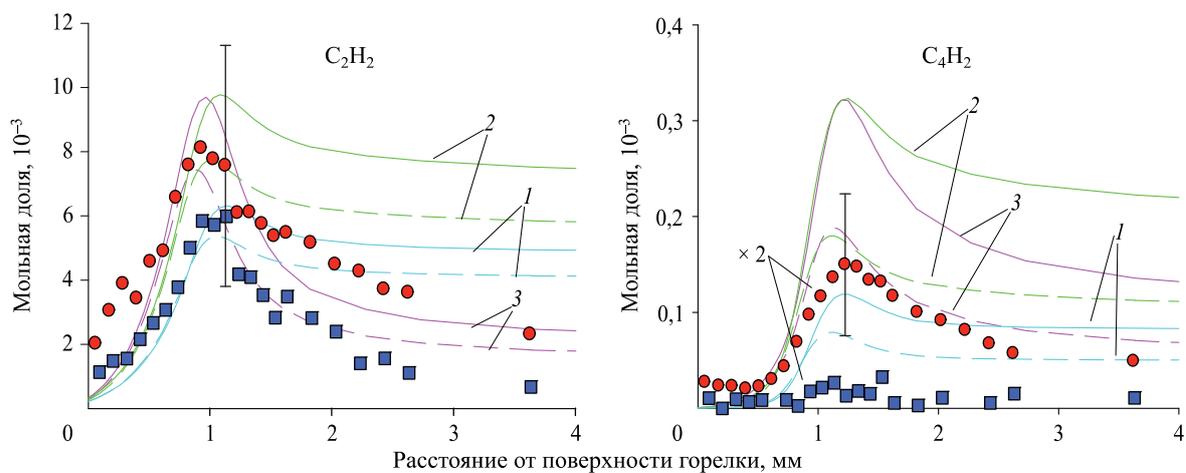


Рис. 2. Экспериментальные значения (кружки и квадратики) и рассчитанные по трем различным моделям профили концентрации (1—3) предшественников ПАУ и сажи — ацетилена и диацетилена. Красные точки и сплошные линии — пламя этилена; синие квадраты и пунктирные линии — пламя смеси этилен/этанол (1 : 1). Видно, что в присутствии этанола формирование в пламени ацетилена и диацетилена подавляется.

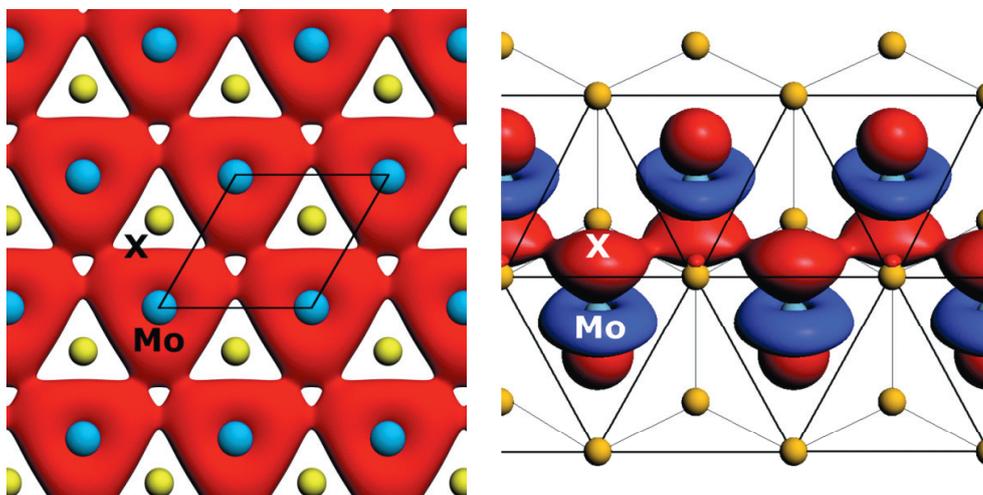


Рис. 3. Изменение топологии электронной плотности $\text{Mo}(4d_{z^2})$ НОМО-орбиталей при переходе 2D-полупроводник–1D-металл. Перекрывание только экваториальных долей $\text{Mo}(4d_{z^2})$ НОМО-орбиталей (слева) и перекрывание только полярных долей $\text{Mo}(4d_{z^2})$ НОМО-орбиталей (справа).

спективных материалов для транзисторов, переключателей тока, фотодетекторов и электролюминесцентных устройств.

В Институте химии и химической технологии методом функционала плотности с использованием гибридного метода внедрения квантово-механического кластера в кристаллическую решетку, описываемую методом молекулярной механики, выявлены предпочтительные центры адсорбции малых кластеров золота и серебра на поверхностях α - и γ - Al_2O_3 и характер связи кластер–подложка. Выявлены наиболее выгодные способы координации CO , NO и O_2 на кластерах Au_n и Ag_n (рис. 4). Показано образование супероксидных форм кислорода (O_2^-). Результаты важны для разработки методов оптимизации катализаторов эпокси-дирования, окисления CO и NO .

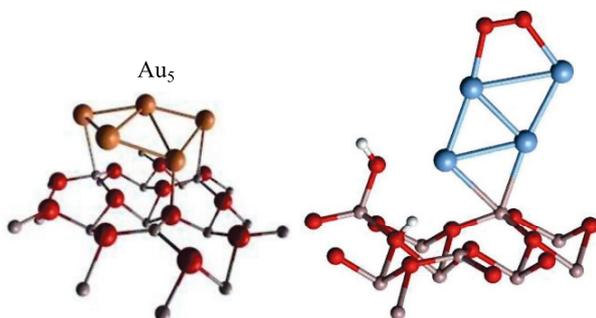


Рис. 4. Квантово-механическое моделирование адсорбции кластеров золота и серебра на поверхности Al_2O_3 . На правом рисунке показана структура с адсорбированной молекулой кислорода на $\text{Ag}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$.

В Институте катализа им. Г. К. Борескова впервые методом *in situ* РФЭС изучены серебряные катализаторы на высокоориентированном пиролитическом графите в зависимости от размера частиц Ag , предназначенные для эпокси-дирования этилена. Установлено, что на частицах Ag со средним размером 40 нм образуются как нуклеофильная, так и электрофильная формы кислорода, что делает подобные катализаторы активными в образовании этиленоксида (рис. 5). Результаты важны для развития технологий органического синтеза.

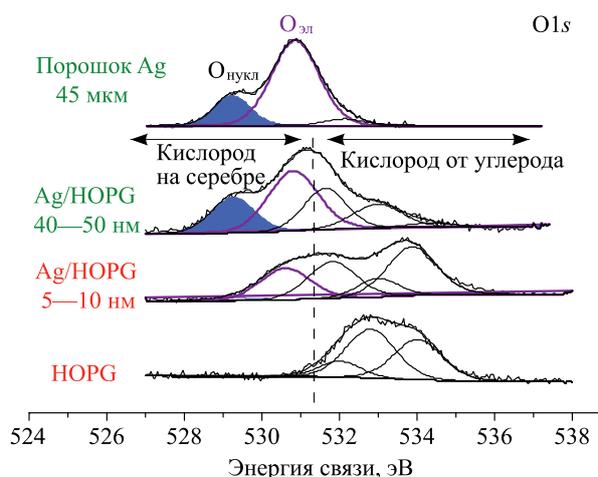


Рис. 5. Образование нуклеофильной и электрофильной форм кислорода на нанесенном серебряном катализаторе на высокоориентированном пиролитическом графите в зависимости от величины наноразмерных частиц серебра по РФЭС (источник BESSY II, Берлин).

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 «Международный томографический центр» с использованием высокочастотного ЭПР с временным разрешением W-диапазона впервые изучена фотоиндуцированная спиновая динамика в молекулярных магнетиках $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ (рис. 6). Развита методика изучения фотопереключения и релаксации в магнитно-концентрированных системах, что является важным шагом в комплексном изучении перспективных молекулярных магнетиков.

В этом же Институте показано, что синглетные конфигурации ядерных спинов диамаг-

нитных продуктов химической реакции формируют долгоживущие спиновые состояния, которые заселяются за счет химической поляризации ядер. Измерение времен релаксации долгоживущих синглетных состояний $\beta\text{-CH}_2$ -протонов гистидина и частично дейтерированного гистидина показало, что они могут быть в 45 раз длиннее, чем соответствующие характерные времена продольной релаксации (рис. 7). Это позволяет существенно увеличить величину создаваемой гиперполяризации, что может быть использовано в приложениях ЯМР и МРТ.

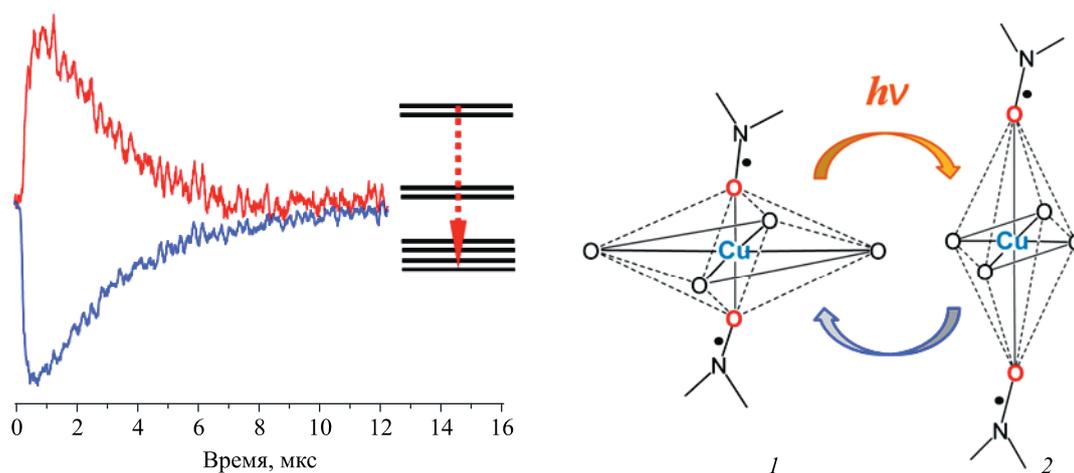


Рис. 6. Типичная кинетика времяразрешенного ЭПР возбужденного (красная линия) и метастабильного (синяя линия) состояний (слева) и иллюстрация фотоиндуцированной конверсии между двумя магнитно-структурными состояниями (справа, 1 и 2). Кинетические зависимости получены для метастабильной структуры (2).

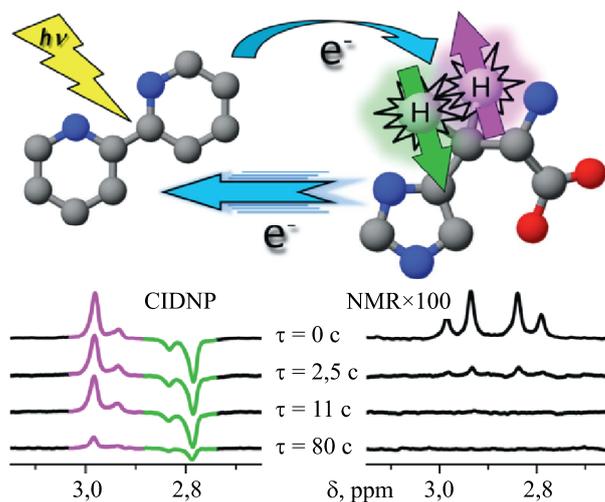


Рис. 7. Спектры ЯМР для $\beta\text{-CH}_2$ -протонов гистидина, поляризованных за счет химической поляризации ядер и в термическом равновесии (внизу слева и справа соответственно). Видно, ядерная спиновая гиперполяризация протонов сохраняется в течение времени, которое превышает время релаксации в 45 раз, — сигналы в спектрах ХПЯ на два порядка выше ЯМР-сигналов в термическом равновесии. На верхнем рисунке условно изображен фотоперенос электрона с дипиридила на гистидин, приводящий, в конечном счете, к возникновению неравновесной заселенности ядерных подуровней.

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 с использованием изотопно-кинетического подхода, суть которого заключается в определении изотопного состава продуктов реакции в условиях специально создаваемого неравновесного распределения изотопов ^{16}O и ^{18}O в различных формах поверхностного кислорода катализатора, исследованы V–Ti- и Mo–V–Ti-катализаторы различной структуры. На основании проведенного комплекса исследований в реакциях парциального окисления бутена в уксусную кислоту и формальдегида в муравьиную кислоту обнаружено, что на V–Ti-оксидных катализаторах наибольшую реакционную способность в парциальном окислении углеводородов в кислоты проявляют гидратированные окисленные центры ванадия. Увеличение селективности этой реакции, наблюдаемое в присутствии паров воды в реакционной смеси (рис. 8), обусловлено гидролизом VO-центров с образованием дополнительных VOH-центров.

В этом же Институте разработан вихревой эмульгатор, предназначенный для проведения межфазных каталитических процессов или процессов жидкостной экстракции. Контакт жидкостей в эмульгаторе осуществляется в вихревом слое, создаваемом путем закрутки жидкостей через направляющий аппарат, с возможным добавлением в поток газовой фазы. Достигнута высокая эффективность смешения

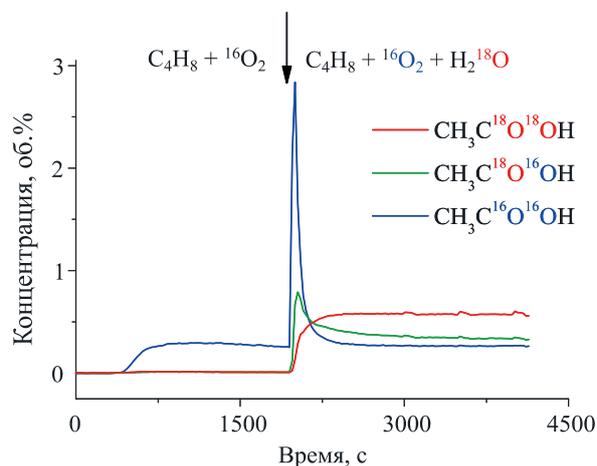


Рис. 8. Динамика образования изотопных молекул CH_3COOH при добавлении H_2^{18}O в реакционную смесь (указано стрелкой).

жидкостей и высокие скорости массообмена между ними. На этой основе разработан вихревой экстрактор для процесса гомогенно-каталитической очистки сжиженного газа, керосина, лигроина и светлых нефтей от серосодержащих соединений со степенью экстракции на каждой ступени, близкой к 100%. Экстрактор практически в 10 раз меньше тарельчатой колонны с аналогичной производительностью (рис. 9). Возможно масштабирование производительности такого модуля до 30 тыс. баррелей углеводорода в день.



Рис. 9. Разработанный проект вихревого экстрактора ИК (фотография процесса получения эмульсионного слоя — слева) позволит в 10 раз уменьшить размеры тарельчатых колонн процесса жидкофазной очистки углеводородов (рис. справа — в центре).

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 Отделе структурной макрокинетики Томского научного центра методом механохимического синтеза получены наноразмерные порошки кобальтовой феррошпинели CoFe_2O_4 и магнетита Fe_3O_4 со средним размером сферических частиц 3—15 нм, удельной поверхностью $130 \text{ м}^2/\text{г}$. На основании проведенного комплекса экспериментов совместно со Словенским институтом Jozef Stefan осуществлена *in vivo* магнитоуправляемая транспортная доставка к опухоли лекарственных средств на основе магнитолипосом, содержащих наночастицы Fe_3O_4 . Установлено, что кобальтовый феррит достаточно сильно повышает контраст T1 и T2 при томографических исследованиях, а также увеличивает срок действия и сохранение ферментативной активности. Результаты важны для фундаментальной и практической медицины (рис. 10).

В Институте химии твердого тела и механохимии совместно с Институтом ядерной физики им. Г. И. Будкера и Институтом гидродинамики им. М. А. Лаврентьева методами синхротронного излучения обнаружено, что при детонации бензотрифуроксана образовавшиеся наноалмазы имеют субмикронные размеры, в то время как при детонации системы тротил—гексоген средний размер наноалмазов равен 5 нм. Методом СИ МУРР с временным разрешением 500 нс установлено, что размер возрастает от 50 до 150 \AA в течение 3 мкс (рис. 11). Показано, что увеличение диаметра частиц обусловлено перемещением области синтеза алмаза на P — T -диаграмме в область жидкого углерода. Результаты важны для разработки методов получения технических алмазов.

В Институте химии твердого тела и механохимии совместно с Университетом Инсбру-

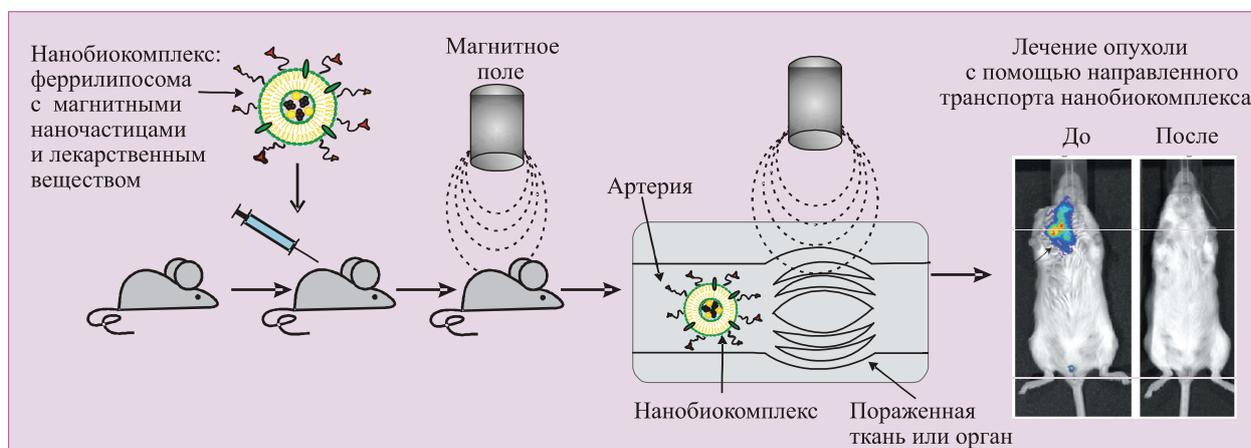


Рис. 10. Применение порошков феррита, синтезированных механохимическим способом, в качестве носителя лекарственного средства.

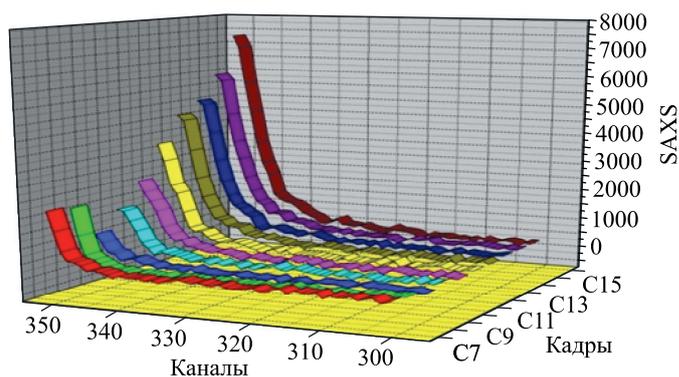


Рис. 11. Динамика малоуглового рентгеновского рассеяния синхротронного излучения при детонации бензотрифуроксана (ВТФ). Кадр C_{11} соответствует прохождению детонационной волны. Между кадрами — 500 нс.

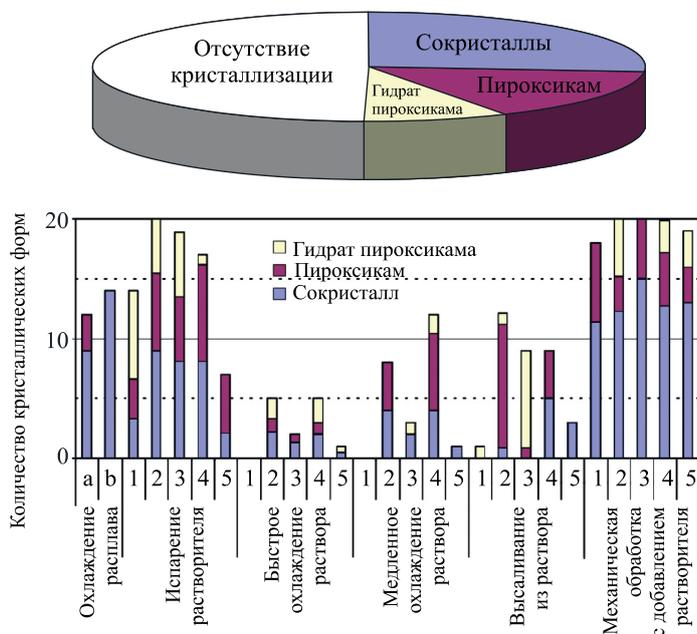
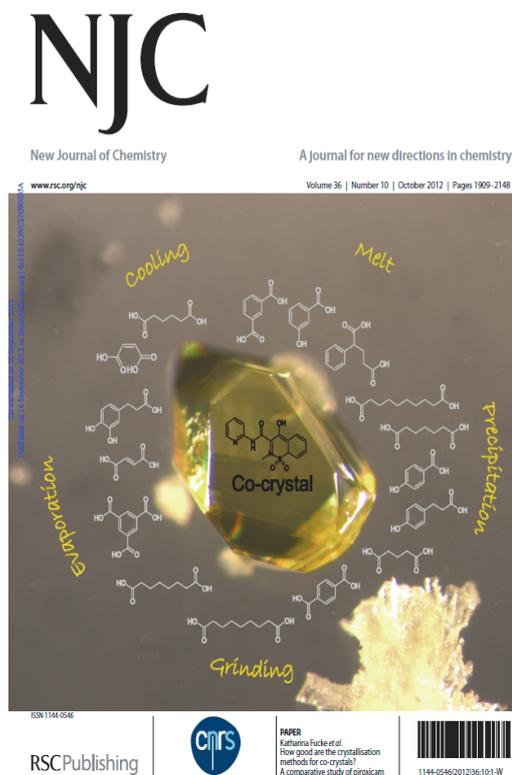


Рис. 12. Результаты сокристаллизации пироксикама с карбоновыми кислотами с использованием шести различных методов (обобщенные данные сверху слева) и распределение по получаемым формам в зависимости от метода и использованного растворителя (внизу слева, а — эквимолярная смесь, б — 1 : 1 смесь по массе, 1 — этанол, 2 — ацетон, 3 — ацетонитрил, 4 — ТГФ, 5 — хлороформ). Обложка журнала New Journal of Chemistry с графическим представлением полученных результатов (справа).



ка (Австрия) проведено систематическое сравнение эффективности различных методов синтеза смешанных кристаллов лекарственных веществ на примере пироксикама и серии из двадцати карбоновых кислот, большая часть которых разрешена к использованию фармакопеей. Получено 43 различные кристаллические формы, из них 35 — новые. Наиболее эффективной для получения сокристаллов оказалась совместная механическая обработка компонентов с добавлением капли растворителя (рис. 12),

в то время как кристаллизация путем испарения растворов, охлаждения горячих растворов или высаливания давала, как правило, многокомпонентные смеси, содержащие сольваты и гидраты. Механохимический метод является перспективным для получения сокристаллов, по крайней мере, в данной системе. Использование сокристаллов в фармации позволит улучшить растворимость лекарственных веществ, их устойчивость при хранении и таблетуемость.

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 предложен оригинальный способ двухстадийного ступенчатого окисления кластерного комплекса $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{6-}$ перекисью водорода в водном щелочном

растворе с образованием сложных анионов $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\text{SO}_2)_3(\text{CN})_6]^{6-}$ и $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{14}(\text{SO}_2)_2(\text{SO}_3) \times (\text{CN})_6]^{6-}$. Соединения с $\mu_2\text{-SO}_3$ -лигандом являются первым примером в химии кластерных соединений рения (рис. 13). Полученный ре-

зультат демонстрирует как необычайно высокую стабильность кластерного аниона в целом, так и стабильность внешних CN-лигандов.

В Институте неорганической химии им. А. В. Николаева совместно с Институтом технологии Карлсруэ (Германия) впервые разработан метод получения галогенидов Mg(I) в органических растворителях. Метод заключается в генерации MgBr в газовой фазе с последующим улавливанием в охлажденной до $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ смеси толуола и триметиламина (рис. 14). Экспериментально установлено и теоретическими

расчетами подтверждено, что в исследованных реакциях происходит диспропорционирование Mg(I) до Mg(II) и Mg(0) с образованием аналогов реактивов Гриньяра ($[\text{tBuMg}(\text{S}^{\text{tBu}})]_4$). Структурно охарактеризован ряд уникальных соединений, не имеющих в отличие от реактива Гриньяра координированных O- или N-донорных лигандов, но обладающих его свойствами. Показано, что классический синтез Гриньяра протекает через стадию образования сольватированной радикальной частицы $\{\text{MgBr}\}^{\bullet}$.

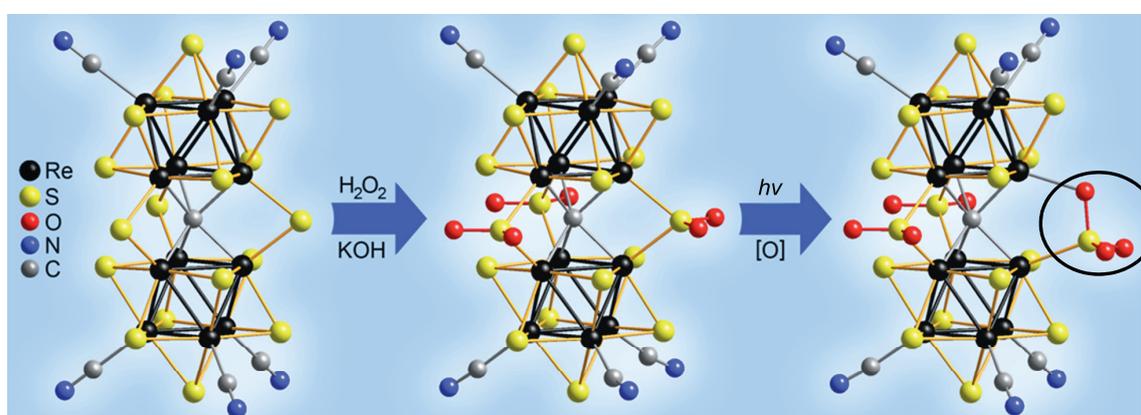


Рис. 13. Уникальная μ_2 -координация SO_3 -лиганда в химии кластерных комплексов рения (выделено).

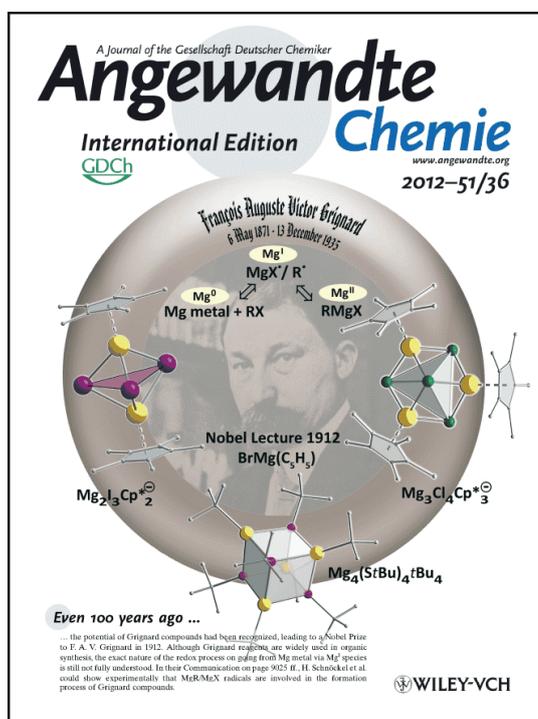
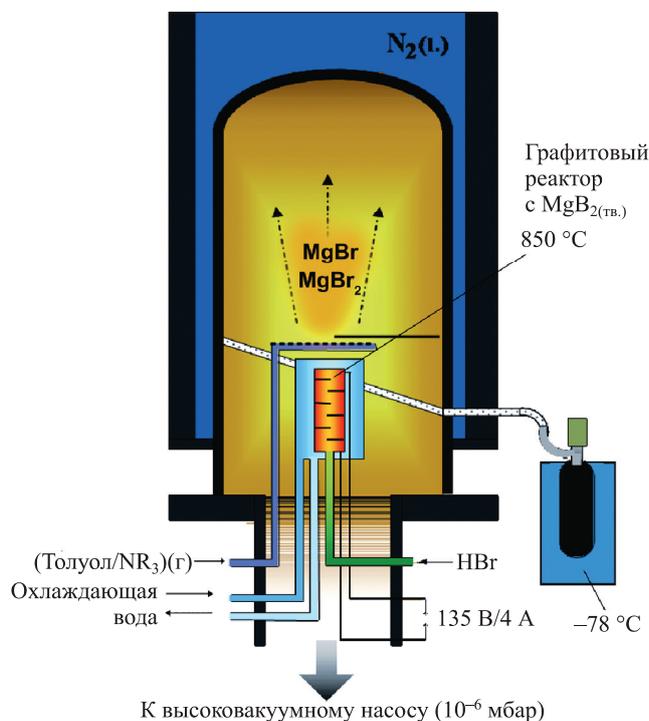


Рис. 14. Схема установки для получения бромида Mg(I) (слева) и обложка журнала Angewandte Chemie, посвященного 100-летию присуждения Виктору Гриньяру Нобелевской премии по химии, с графическим представлением основного результата авторов ИНХ на ней.

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 разработана общая эффективная методология основно-каталитического стереоселективного винилирования кетонов ацетиленами, обеспечивающая прямой путь к β , γ -ненасыщенным кетонам *E*-конфигурации — интермедиатам для дальнейших химических трансформаций, дизайна лекарств и оптоэлектронных материалов (рис. 15). В гомогенной суперосновной каталитической системе трет-бутилат калия/диметилсульфоксид винилируются алифатические, циклоалифатические, алкилароматические и алкилгетероароматические кетоны (выход более 90 %). Из циклоалифатических кетонов и арилацетиленов получены труднодоступные (*E*)-2-стирилциклоалкано-

ны — строительные блоки и прекурсоры лекарств. В рамках этой методологии открыта беспрецедентная диастереоселективная одnoreакторная сборка гексагидроазуленов (из 2-алкилциклогексанонов и арилацетиленов) — биологически и фармацевтически важных конденсированных бициклических систем.

В этом же Институте разработан высокоэффективный синтез эфиров диселенофосфиновых кислот непосредственно из элементарных фосфора, селена и алкенов в две препаративные стадии. Первая стадия — бесхлорное экологически безопасное прямое фосфорилирование алкенов элементарным фосфором (через промежуточное образование фосфиноводородной смеси) в суперосновной системе (KOH/диме-

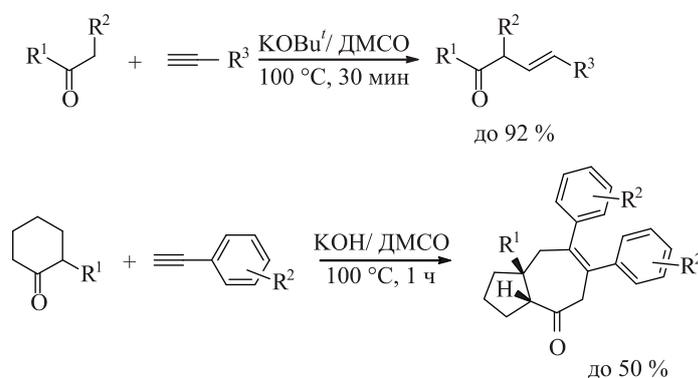


Рис. 15. Новая общая методология основно-каталитического винилирования кетонов ацетиленами (вверху). Диастереоселективная одnoreакторная сборка гексагидроазуленов из 2-алкилциклогексанонов и арилацетиленов (внизу).

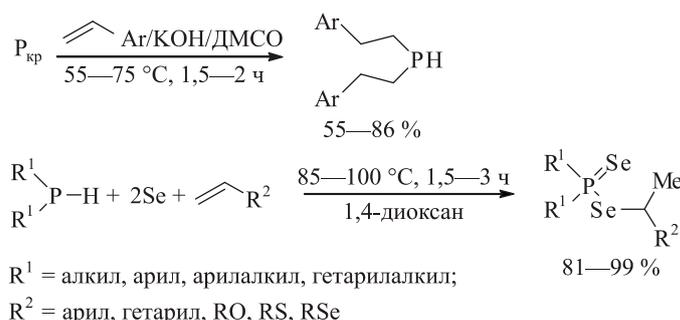


Рис. 16. Синтез диселенофосфинатов из элементарных фосфора, селена и алкенов в две стадии.

тилсульфоксид, 55—75 °С), приводящее к вторичным фосфинам. Вторая стадия — новая трехкомпонентная, атом-экономная, региоселективная реакция между вторичными фосфинами, элементарным селеном и алкенами (арил- и гетарилалкены, виниловые эфиры, винилсульфиды, винилселениды). Реакция протекает при 85—100 °С за 1,5—3 ч без катализатора и приводит с высоким выходом (81—99 %) к ранее не известной группе фосфорселеноорганических соединений — эфирам диселенофосфиновых кислот, содержащим при атоме селена хиральный атом углерода (рис. 16).

Ближайшие аналоги синтезированных диселенофосфинатов применяются для получения полупроводниковых наноматериалов, наноструктурированного селена, а также являются регуляторами полимеризации и биологически активными соединениями.

В этом же Институте разработан новый низкоэнергетический метод генерации соединения гиповалентного кремния — диметилсиланона (при 20 °С), основанный на реакции триорганилфосфатов с диметилдихлорсиланом или α , ω -дихлорперметилдислоксанами (рис. 17), открывающий новые пути к синтезу силокса-

новых и фосфорсилоксановых структур, которые находят применение в промышленности в качестве кремнийорганических жидкостей, масел, смол, эластомеров, замазок, пластмасс, лаков, эмалей, гидрофобизаторов и аппретов поверхностей, в том числе в различных областях медицинской практики, благодаря высокой термо- и морозостойкости, а также малой зависимости физических, электрических и механических свойств от температуры.

В Байкальском институте природопользования разработан способ получения ароматических полибензимидазолов окислительной дегидроциклизацией полиамидинов, полученных взаимодействием ароматических диаминов с динитрилами в ионной жидкости и на основе диаминов с диамидами в реагенте Итона ($\text{MeSO}_3\text{H}/\text{P}_2\text{O}_5$). Полученные полибензимидазолы обладают высокой стойкостью к термоокислительной деструкции (380—430 °С), растворимы в органических растворителях и перспективны для получения пленочных материалов для протонпроводящих мембран топливных элементов и гибких светодиодных матриц (рис. 18).

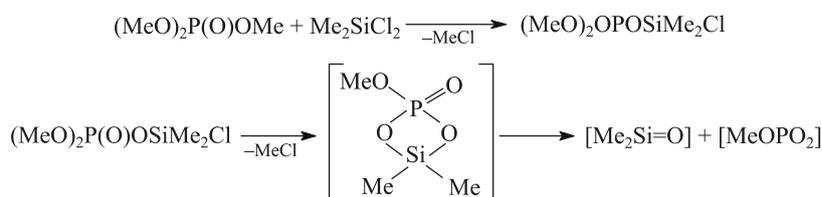


Рис. 17. Новый низкоэнергетический метод генерации диметилсиланона.

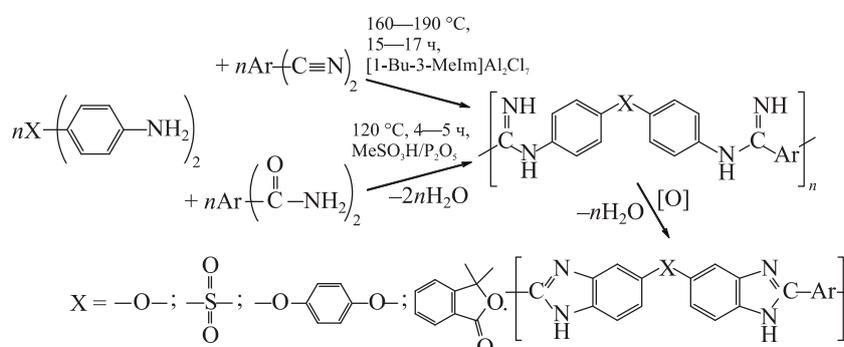


Рис. 18. Способ получения ароматических полибензимидазолов.