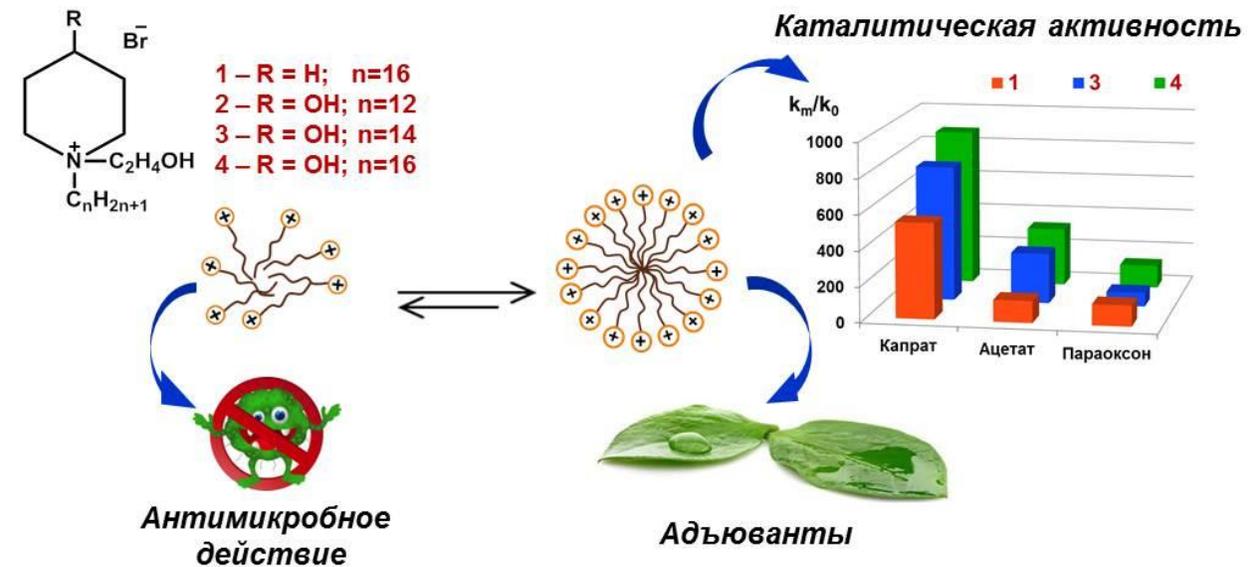


# Важнейшие результаты. ИОФХ им. А.Е.Арбузова ОСП ФИЦ КазНЦ РАН

## Развитие научных основ молекулярного дизайна биологически активных веществ

Получены новые мицеллярные композиции на основе гидроксипиперидиниевых ПАВ, обладающие мультифункциональной активностью в качестве (1) биомиметических нанореакторов селективного действия для концентрирования и разложения токсичных фосфорорганических соединений, эфиров карбоновых кислот и полиароматических поллютантов; (2) антимикробных агентов, активных как в отношении патогенных штаммов животных, так и растений; (3) адъювантов, повышающих эффективность смачивания обрабатываемых поверхностей и увеличивающих транспорт агрохимикатов в растение. Широкий спектр практических свойств обусловлен высокой солюбилизующей способностью гидроксипиперидиниевых ПАВ и мембранотропными свойствами.

Авторский коллектив: Миргородская А.Б., Кушназарова Р.А., Кузнецов Д.М., Валеева Ф.Г., Волошина А.Д., Захарова Л.Я.



### Публикации:

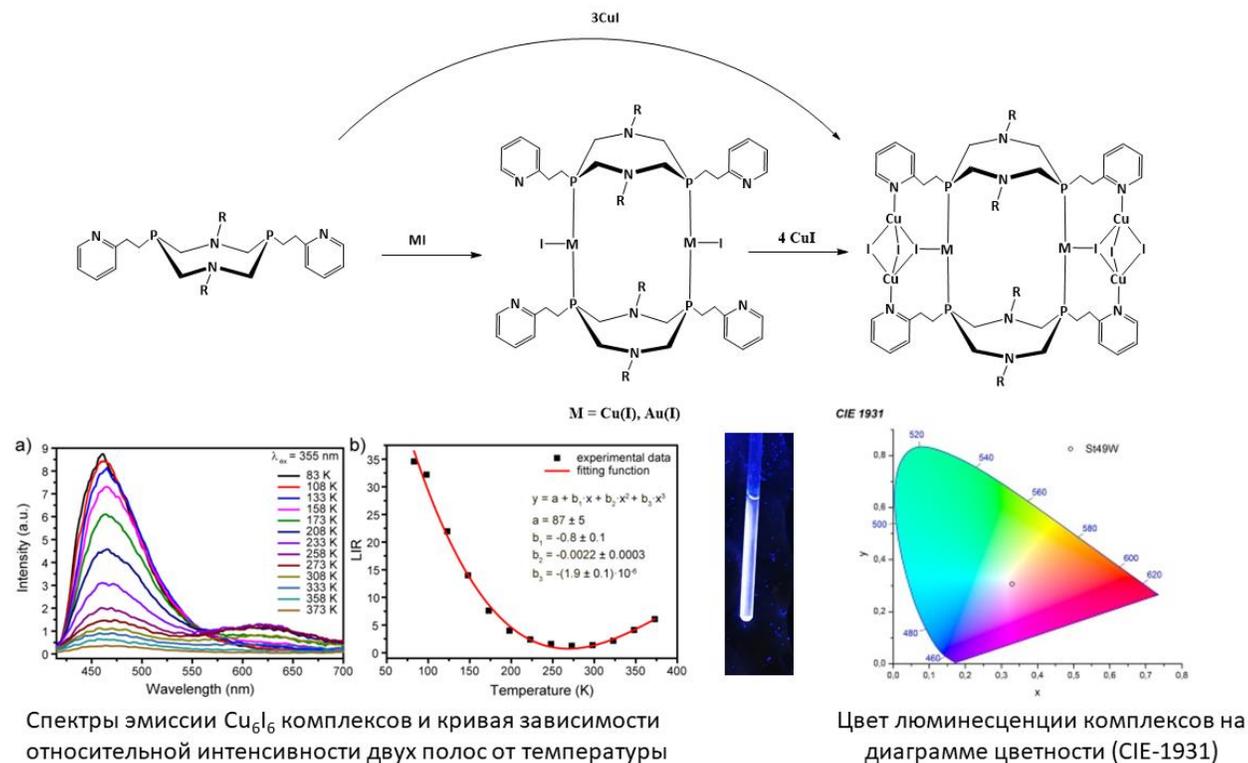
1. Kushnazarova R.A., Mirgorodskaya A.B., Kuznetsov D.M., Tyryshkina A.A., Voloshina A.D., Gumerova S.K., Lenina O.A., Nikitin E.N., Zakharova L.Ya. // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Vol. 336. – Art. 116318. DOI: 10.1016/j.molliq.2021 Q1,
2. Mirgorodskaya A.B., Kushnazarova R.A., Valeeva F.G., Lukashenko S.S., Tyryshkina A.A., Zakharova L.Ya., Sinyashin O.G. // Mendeleev Communications. – 2021. – Vol. 31, Is. 3. – P. 323–325. DOI: 10.1016/j.mencom.2021.04.014 Q3,
3. Mirgorodskaya A.B., Valeeva F.G., Kushnazarova R.A., Lukashenko S.S., Zakharova L.Ya. Catalytic effect of micellar systems based on hydroxypiperidinium surfactants in the hydrolysis of a p-nitrophenyl phosphonate // Kinetics and Catalysis. – 2021. – Vol. 62, Is. 1. – P. 82-83. DOI: 10.1134/S0023158420060099 Q4,

# Важнейшие результаты. ИОФХ им. А.Е.Арбузова ОСП ФИЦ КазНЦ РАН

## Создание интеллектуальных систем и функциональных материалов

Впервые получены гексаядерные комплексы, сформированные двумя уникальными трехъядерными гомо- ( $\text{Cu}_3\text{I}_3$ ) и гетерометаллическими ( $\text{Cu}_2\text{AuI}_3$ ) фрагментами, объединенными новыми NPPN-мостиковыми лигандами - 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами с пиридилэтильными заместителями при атомах фосфора. Комплексы обладают редкой белой двухполосной люминесценцией с высокими квантовыми выходами, достигающими 40%, и перспективны в качестве эмиттеров для WOLED устройств (white organic light emissive diodes) и термометров для измерения температуры в микро- и наноразмерных объектах.

Авторский коллектив: Даянова И.Р., Герасимова Т.П., Стрельник И.Д., Мусина Э.И., Карасик А.А., Синяшин О.Г.



### Публикации:

1. Dayanova I.R., Shamsieva A.V., Strel'nik I.D., Gerasimova T.P., Kolesnikov I.E., Fayzullin R.R., Islamov D.R., Saifina A.F., Musina E.I., Hey-Hawkins E., Karasik A.A. // Inorganic Chemistry. – 2021. – Vol. 60, Is. 7. – P. 5402–5411. **Q1**
2. Karasik A.A., Musina E.I., Strel'nik I.D., Dayanova I.R., Elistratova J.G., Mustafina A.R., Sinyashin O.G. // Pure and Applied Chemistry. – 2019. – Vol. 91, Is. 5. – P. 839-849. **6 Q3**
3. Strel'nik I.D., Dayanova I.R., Kolesnikov I.E., Fayzullin R.R., Litvinov I.A., Samigullina A.I., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Musina E.I., Karasik A.A. // Inorganic Chemistry. – 2019. – Vol. 58, Is. 2. – P. 1048-1057. **Q1**

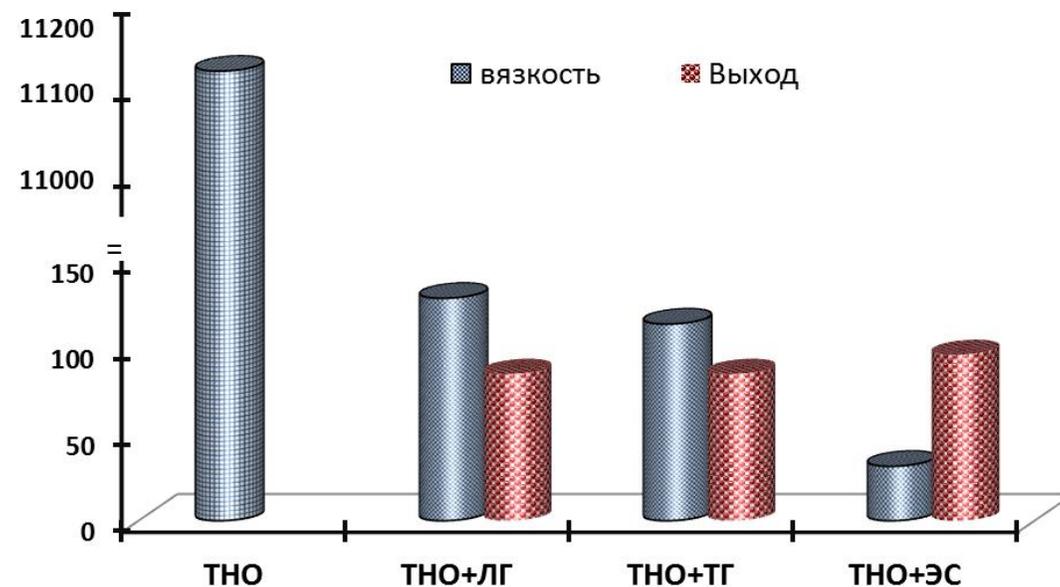
# Важнейшие результаты. ИОФХ им. А.Е.Арбузова ОСП ФИЦ КазНЦ РАН

## Развитие научных основ технологий добычи и переработки тяжелого углеводородного сырья

Впервые предложено и апробировано использование остаточного продукта производства этилена (этиленовой смолы) в качестве перспективной добавки при облагораживании (*partial upgrading*) тяжелого нефтяного сырья путем некаталитического термоллиза. Добавка этиленовой смолы более эффективно снижает индекс коллоидной неустойчивости (CII) нефтяной дисперсной системы и обеспечивает 95%-ый выход жидкого продукта в процессе термоллиза при его минимальной вязкости, что особенно перспективно в условиях совмещения процессов нефтепереработки и нефтехимии на крупных производственных комплексах.

Авторский коллектив: Борисова Ю.Ю., Миронов Н.А., Якубова С.Г., Борисов Д.Н., Косачев И.П., Якубов М.Р.

Вязкость, мм<sup>2</sup>/с при 80<sup>0</sup>С



### Публикации:

1. Borisova Y.Y., Mironov N.A., Yakubova S. G., Borisov D.N., Kosachev I.P., Yakubov M.R // Energy & Fuels. – 2021. – Vol. 35, Is. 19. – P. 15684-15694. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c02399 Q2, Г3
2. Yakubov M.R., Abilova G.R., Yakubova S.G., Mironov N.A. // Petroleum Chemistry. – 2020. – Vol. 60, Is. 6. – P. 637–647. DOI: DOI10.1134/S0965544120060109 Q3, Г3
3. Kosachev I.P., Borisov D.N., Yakubov M.R., Shamsullin A.I., Aynullov T.S. // Petroleum Science and Technology. – 2019. – Vol. 37, Is. 3. – P. 323-328. DOI: 10.1080/10916466.2018.1542446 Q2, Г3

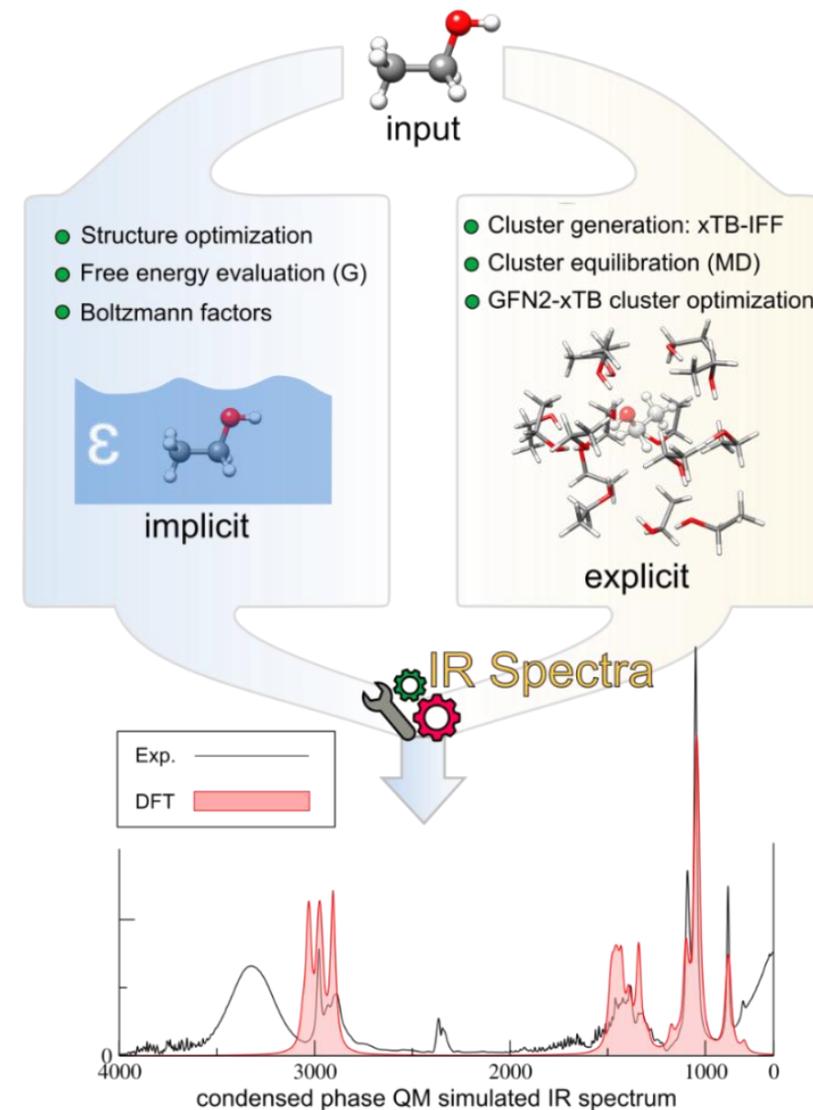
# Важнейшие результаты. ИОФХ им. А.Е.Арбузова ОСП ФИЦ КазНЦ РАН

## Создание интеллектуальных систем и функциональных материалов

Разработан новый высокоточный способ квантово-химического моделирования инфракрасных (ИК) спектров растворов конформационно гибких соединений, основанный на применении метода неявного учета межмолекулярных взаимодействий для прогнозирования коэффициентов равновесия конформеров в растворе, и их использовании для усреднения спектров кластеров «конформер-сольватная оболочка растворителя», рассчитанных в рамках метода явного учета эффектов среды. Тестирование нового протокола на водных и метанольных растворах метил лактата показало, что рассчитанные спектры близко совпадают с экспериментальными, а быстрота и экономичность таких расчетов открывает перспективу их применения в ИК спектральном анализе биомолекул и в дизайне лекарств.

Авторский коллектив: Кацюба С.А. и Герасимова Т.П. (ИОФХ им. А.Е.Арбузова), Spicher S. и Grimme S. (Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn, Bonn, Germany)

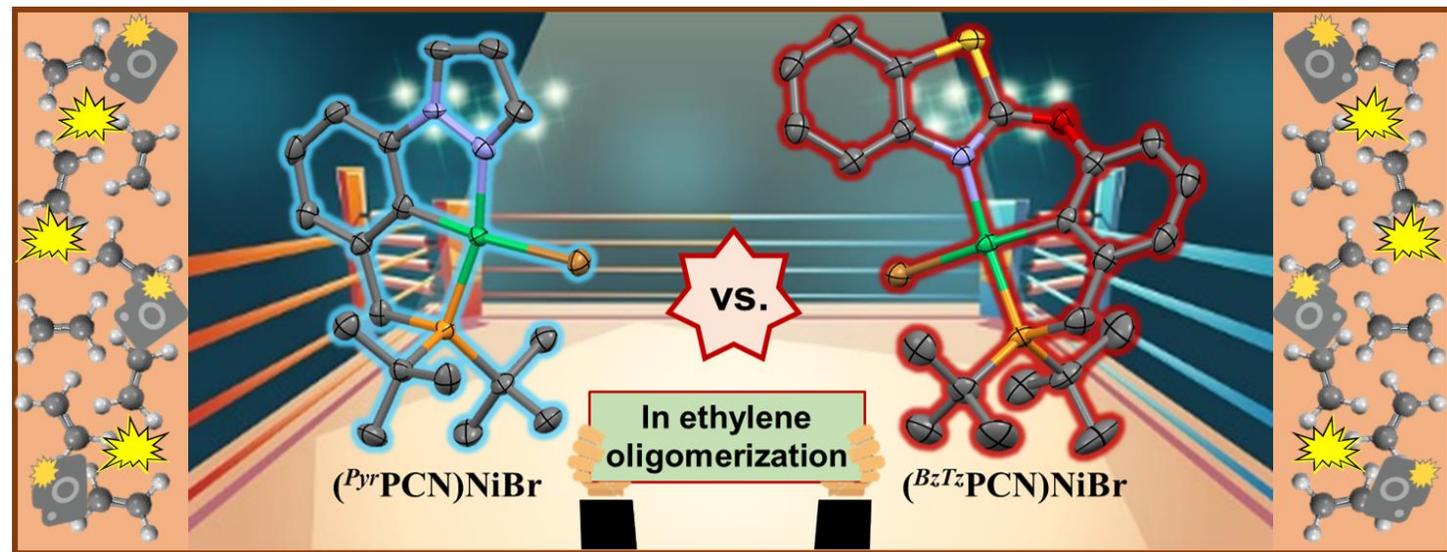
Публикации: Katsyuba S.A., Spicher S., Gerasimova T.P., Grimme S. *Revisiting conformations of methyl lactate in water and methanol* // Journal of Chemical Physics. – 2021. – Vol. 155, Is.2. Art. 024507. **Q1**



# Важнейшие результаты. ИОФХ им. А.Е.Арбузова ОСП ФИЦ КазНЦ РАН

## Создание интеллектуальных систем и функциональных материалов

Разработаны новые высокоэффективные гомогенные каталитические системы для процесса селективной олигомеризации этилена на основе несимметричных пинцерных комплексов никеля. Основными продуктами данного каталитического процесса являются практически востребованные современной промышленностью бутен-1 и гексен-1, а число каталитических оборотов катализатора (TOF) достигает  $200 \times 10^3 \text{ ч}^{-1}$ , что в десятки раз превосходит показатели современных мировых аналогов.



Авторский коллектив: Яхваров Д.Г., Гафуров З.Н., Кагилев А.А., Кантюков А.О., Морозов В.И., Бекмухамедов Г.Э., Зуева Е.М., Михайлов И.К., Сахапов И.Ф., Сinyaшин О.Г.

Публикации:

1. Gafurov Z.N., Kantyukov A.O., Kagilev A.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. // Coordination Chemistry Reviews. – 2021. – Vol. 442. Art. 213986. (IF = 22,315) **Q1**
2. Gafurov Z.N., Kantyukov A.O., Kagilev A.A., Kagileva A.A., Sakhapov I.F., Mikhailov I.K., Yakhvarov D.G. // Molecules. – 2021. – Vol. 26. – Is.13. Art. 4063. **Q2**
3. Gafurov Z.N., Zueva E.M., Bekmukhamedov G.E., Kagilev A.A., Kantyukov A.O., Mikhailov I.K., Khayarov K.R., Petrova M.M., Dovzhenko A.P., Rossin A., Giambastiani G., Yakhvarov D.G. // Journal of Organometallic Chemistry. – 2021. – Vol. 949. Art. 121951. **Q2**
4. Luconi L., Tuci G., Gafurov Z.N., Mercuri G., Kagilev A.A., Pettinari C., Morozov V.I., Yakhvarov D.G., Rossin A., Giambastiani G. // Inorganica Chimica Acta. – 2020. – Vol. 517. **Q2**.
5. Gafurov Z.N., Bekmukhamedov G.E., Kagilev A.A., Kantyukov A.O., Sakhapov I.F., Mikhailov I.K., Khayarov K.R., Zaripov R.B., Islamov D.R., Usachev K.S., Luconi L., Rossin A., Giambastiani G., Yakhvarov D.G. // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020 – Vol. 912. Art. 121163 **Q2**
6. Luconi L., Garino C., Cerreia Vioglio P., Gobetto R., Chierotti M., Yakhvarov D., Gafurov Z., Morozov V., Sakhapov I., Rossin A., Giambastiani G. // ACS Omega. – 2019 – V.4. – P. **Q2**,

# Важнейшие результаты. ИОФХ им. А.Е.Арбузова ОСП ФИЦ КазНЦ РАН

## Государственное задание

Разработана теоретическая концепция стабильности фуллеренов, заключающаяся в анализе строения субструктур, составляющих молекулу фуллерена. Впервые получены полные картины распределения простых, двойных и делокализованных связей в ряду высших фуллеренов  $C_{72}$ - $C_{86}$ . Применение концепции было расширено на ряд малых и гигантских фуллеренов, а также фуллеренов, не подчиняющихся правилу изолированных пентагонов. Данная концепция раскрывает возможности в идентификации наиболее реакционноспособных центров фуллереновой сферы, в выявлении нестабильных фуллеренов и в обосновании путей их стабилизации. (Q1 - 2, Q3 -4, 2 монографии)

Агрегацией низкотоксичных гексамолибденовых анионных кластерных солей получены наночастицы, для которых впервые выявлена высокая антираковая специфичность, обусловленная комбинацией двух факторов: (1) высокой степенью локализации наночастиц в лизосомальных компартментах и (2) их агрегацией в слабокислом лизосомальном окружении. Ключевую роль в агрегации разработанных наночастиц играет гидрофобность составляющих их строительных блоков – гексамолибденовых кластеров и противоионов. В то же время, эти же кластеры, инкапсулированные в гидрофильный полиэтилениминовый слой на силикатных наночастицах проявляют низкую и неспецифическую цитотоксичность связанную с низкой степенью локализации в лизосомах. (Q1 – 2)

Предложен оригинальный подход к дизайну и оценке эффективности нелинейно-оптических (НЛО) хромофоров на основе анализа электрохимических свойств их компонентов. Впервые установлено, что свойства хромофоров  $D$ - $\pi$ - $A'(D')$ - $\pi$ - $A$  с гетероциклами  $A'(D')$  в  $\pi$ -мостике коррелируют со свойствами их строительных блоков: потенциал окисления определяется фрагментом  $D$ -винилен, потенциал восстановления -  $A'(D')$ - $\pi$ - $A$  фрагментом, при этом вклад акцептора в окислительный потенциал хромофоров определяет силу электронного взаимодействия между концевыми группами. Эта корреляция вместе с установленной взаимосвязью между величиной электрохимической щели и первой гиперполяризуемостью хромофоров перспективна для создания эффективных молекулярных источников НЛО активности полимерных материалов. (Q1 – 1, Q2 - 2)

Впервые осуществлен синтез новых «гибридных» соединений, содержащих две фармакофорные (фуроксановую и 2-аминотиазольную) группы, в результате реакции 7-хлор-4,6-динитробензофуроксана с производными 2-аминотиазола, протекающей по экзоциклическому атому азота. Это направление реакции, реализуемое из трех возможных, было предсказано с помощью квантово-химических расчетов. Полученные «гибридные» соединения показали селективность по отношению к линиям опухолевых клеток  $M$ - $HeLa$ , оказались более активными, чем исходные бензофуроксан и аминотиазолы и менее токсичны для нормальных клеток печени по сравнению с Тамоксифеном. (Q1 – 1)

# Важнейшие результаты. ИОФХ им. А.Е.Арбузова ОСП ФИЦ КазНЦ РАН

## **РФФИ**

*Найдена новая перегруппировка в ряду каркасных производных пентакоординированного фосфора, которая включает превращение бициклического остова в спирофосфорановую структуру и последующее расширение пятичленного бензо-1,3,2-диоксафосфольного цикла до восьмичленного с образованием каркасного фосфорана с 1,3,2-диоксафосфольным циклом. Перегруппировка позволяет получать соединения, являющиеся удобными моделями пентакоординированных интермедиатов реакций фосфорилирования и дефосфорилирования, протекающих в живой клетке. (Q1 – 1)*

*Предложена простая расчетная процедура, позволяющая предсказывать химические сдвиги (ХС) ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  атомов, непосредственно участвующих в образовании координационной связи в комплексах никеля. Показано, что ХС ЯМР  $^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$  атомов могут быть рассчитаны с высокой точностью в рамках теории Кона-Шэма с использованием ряда гибридных функционалов. Подход позволил исправить ряд литературных ошибок в установлении структуры и/или интерпретации ЯМР данных. (Q1 – 2)*

## **РНФ**

*Получены новые митохондриально-нацеленные наноконтейнеры двух типов: липосомальные формулировки и нанокомпозитные системы на основе мезопористых наночастиц диоксида кремния, нековалентно модифицированные катионными ПАВ. Впервые показано, что не только трифенилфосфониевый катион, но и имидазолиевые ПАВ способны придавать наноконтейнерам таргетность к митохондриям клеток. Согласно данным конфокальной микроскопии модификация липосомальных систем позволяет увеличивать их накопление в митохондриях до 30%. (Q1 – 3, Q1 – 1)*

*Разработан принципиально новый эффективный метод синтеза биологически важного класса соединений, а именно 3-гидрокси-4-арилхинолин-2-онов, из дихлорацетанилидов и ароматических альдегидов через конденсацию Дарзана, ведущую к образованию соответствующих хлороксиран-2-карбоксамидов, и внутримолекулярное алкилирование по Фриделю-Крафтсу с выделением необычных промежуточных соединений – циклогепто[b]пиррол-2,3-дионов или 1-азаспиро[4,5]декатриенонов – или без выделения в одну стадию. Этот метод лёг в основу синтеза природного алкалоида виридикатина, полученного в граммовых количествах с выходом 86%, что является лучшим результатом на сегодняшний день. (Q1 – 2)*