

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН**  
**ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И НОВЫХ**  
**МАТЕРИАЛОВ**

**ИТОГИ**

деятельности Отделения химической технологии и новых материалов  
за 2016 г.

Уфа – 2016

## **Члены Отделения химической технологии и новых материалов**

### **академики**

Абдрахманов Ильдус Бариевич (органическая химия)  
Джемилев Усеин Меметович (нефтехимия и катализ)  
Имашев Урал Булатович (органическая химия)  
Кунакова Райхана Валиулловна (органическая химия)  
Мустафин Ахат Газизьянович (органическая химия)

### **члены-корреспонденты**

Валитов Раиль Бакирович (нефтехимия и катализ)  
Галин Фанур Зуфарович (органическая химия)  
Докичев Владимир Анатольевич (органическая химия)  
Злотский Семен Соломонович (органическая химия)  
Зорин Владимир Викторович (химия)  
Мифтахов Мансур Сагарьярович (органическая химия)  
Одинокоев Виктор Николаевич (органическая химия)

Сангалов Юрий Александрович	(химия и
-----------------------------	----------

технология природных и синтетических материалов)

### **почетные академики**

Белецкая Ирина Петровна, академик РАН (г. Москва)  
Берлин Александр Александрович, академик РАН (г. Москва)  
Зефилов Николай Серафимович, академик РАН (г. Москва)  
Надиров Надир Каримович, академик НАН РК (г. Алма-Ата)  
Хаджиев Саламбек Наирович, академик РАН (г. Москва)  
Юнусов Марат Сабирович, академик РАН (г. Уфа)

### **профессора АН РБ**

Даминев Рустем Рифович (техническая химия)  
Захаров Вадим Петрович (химия высокомолек. соед.)

### **доктора наук**

Ахметханов Ринат Маснаевич (химия высокомолек. соед.)  
Валеев Фарит Абдуллович (органическая химия)  
Кантор Евгений Абрамович (нефтехимия и катализ)  
Сафиуллин Рустам Лутфуллич (физическая химия)  
Хуснутдинов Равил Исмагилович (органическая химия)

### **иностраные члены**

Каган Анри, академик Французской академии наук (Франция)

## **ВВЕДЕНИЕ**

В 2016 г. по программе приоритетных направлений научных исследований Академии наук Республики Башкортостан **«Создание наукоемких импортозамещающих химических технологий, экологически безопасных процессов, конкурентоспособных материалов для промышленности, медицины, ветеринарии и сельского хозяйства»** выполнены исследования по направлению **«Биомедицинские и ветеринарные технологии жизнеобеспечения и защиты человека и животных»**

Реализованы программы **РФФИ – РБ «Поволжье»** и **РГНФ – РБ «Урал: история, экономика, культура»**.

В выполнении научно-исследовательских работ участвовали Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений с опытно-экспериментальным производством (НИТИГ АН РБ), научные сотрудники Уфимского института химии РАН (УФИХ РАН), Института нефтехимии и катализа РАН (ИНК РАН), Башкирского государственного университета (БашГУ), Уфимского государственного нефтяного технического университета (УГНТУ).

## **ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

### **по программе**

**«Создание наукоемких импортозамещающих химических технологий, экологически безопасных процессов, конкурентоспособных материалов для промышленности, медицины, ветеринарии и сельского хозяйства»**

#### **Подпрограмма 5.1 Биомедицинские и ветеринарные технологии жизнеобеспечения и защиты человека и животных.**

С целью разработки функциональных продуктов питания исследовано ингибирование альфа-амилазы – ключевого фермента в развитии сахарного диабета второго типа. В качестве ингибитора фермента изучен флавоноид растительного происхождения дигидрокверцетин. Установлена его высокая эффективность при ингибировании расщепления крахмала под воздействием альфа-амилазы. Показано, что дигидрокверцетин угнетающе действует на развитие дрожжей, не оказывая на них прямого токсического воздействия. Для больных сахарным диабетом установлена возможность применения глюкозо-фруктозного сиропа в производстве функциональных сиропов с добавлением пряно-ароматического сырья. На этой основе разработаны технология и технические условия для производства сиропа «Витаминный», включающий настои и экстракты плодов шиповника, рябины красной, аронии черноплодной, травы душицы, зверобоя, листьев смородины, крапивы и земляники (д.х.н. Зайнуллин Р.А., УГНТУ).

#### **Проекты регионального конкурса РФФИ – РБ «Поволжье»**

##### **УФИХ РАН**

**Развитие методологии синтеза хиральных соединений среднего и большого размеров цикла на основе левоглюкозенона в направлении *омега*-алкилированных лактонов и их трансаннулярные реакции в синтезе карбоциклических природных соединений и аналогов (проект 14-03-97007, д.х.н. Валеев Ф.А.)**

На основе аддукта Михаэля левоглюкозенона и циклогексанона разработана схема синтеза хирального  $\omega$ -метирированного деканолида – аналога форакантолида, аннелированного функционализированным пирановым циклом. При синтезе  $\omega$ -алкилированных лактонов обнаружено новое превращение аддуктов Михаэля и Дильса-Альдера левоглюкозенона с циклогексаноном и 1,3-диенами под действием  $\text{Me}_3\text{SiCl-NaI}$ , сопровождающееся восстановлением ацетального углеродного атома, раскрытием 1,6-ангидромостика и образованием соответствующих производных пиран-3-она. В аддуктах Михаэля левоглюкозенона и циклогексанона решена проблема дифференциации кетогрупп, введения алкильных заместителей, в том числе функционализированных в 1,6-

ангидромостик. Реализована межмолекулярная конденсация диастереомерных дикетонов с участием  $\alpha$ -углеродного атома циклогексанонового фрагмента и кетогруппы углеводной части при сверхвысоких давлениях.

Продемонстрирована возможность использования в качестве хирального вспомогательного соединения смешанного кетала, образованного циклогексаноновым фрагментом аддукта Михаэля левоглюкозенона и циклогексанона с гидроксильными группами его 1,6-ангидромостика и гликолевого альдегида, путем взаимодействия с Mg- и Zn-органическими производными алкилгалогенидов, в том числе функционализированных.

Реализованы трансаннулярные реакции деканолида, ундеканолида, гексадеканолида, протекающие при кипячении их в THF, в присутствии гидрида натрия с образованием (2-гидроксициклопент-1-ен-1-ил)[2-(гидроксиметил)-5,5,6-триметокситетрагидро-2H-пиран-3-ил]метанона, (2-гидроксициклогекс-1-ен-1-ил)[2-(гидроксиметил)-5,5,6-триметокситетрагидро-2H-пиран-3-ил]метанона и 2,2,3-триметоксигексадекагидроциклододека[b]пирано[3,2-d]пиран-5(1H)-он, соответственно.

На основе предложенной ранее методологии получены соединения гибридной структуры, сочетающие фармакофорные фрагменты декарестриктинов, салицилигаламидов-оксимидинов и оксааналогов элеутезидов.

Изучены возможности получения циклопентаноидов на основе аддуктов Дильса-Альдера левоглюкозенона с бутадиеном, пипериленом и циклопентадиеном. Получен ряд полезных синтонов для иридоидов. Синтезированы ключевые соединения для синтеза иридоидов логанина, оникулактона, гидроксиазоксозида и аналогов. Разработан 5-стадийный способ получения изолевоглюкозенона с выходом 24%. Осуществлен короткий синтез соединения иридоидной топологии.

На основе аддукта Дильса-Альдера левоглюкозенона и пиперилена разработана схема полного химического синтеза аналога саркодиктиина А с 14-метилциклогексеновым циклом А, ключевой стадией которой является внутримолекулярная ацетилен-альдегидная циклизация в 10-членный карбоцикл. Получены ключевые соединения для получения аналогов элеутезидов с норборненовым и циклогексеновым циклами А по стратегически различающимся направлениям синтеза. Осуществлен синтез уроканата (1R,3R,7R,8S,9Z,11R,14R)-10-(гидроксиметил)-7,14-диметил-11-метокси-15-оксатрицикло[9.3.1.0<sup>3,8</sup>] пентадека-5,9,12-триен-14-ола – аналога элеутезида, содержащего в десятичленном карбоцикле 4,8-кислородный мостик.

Впервые левоглюкозенон использован в реакции Дильса-Альдера с диеном Дэйн с получением аналога эстрона с углеводным циклом D для изучения взаимосвязи структура-активность, а также возможностей создания на его основе элеутезидного 10-членного кора.

**Механизм комплексообразования азот-, кислород- и серусодержащих соединений с ферментами липоксигеназной окислительной системы и полисахаридами (проект 14-04-97035, д.х.н. Хурсан С.Л.)**

С использованием методологии QSAR, реализованной в программе GUSAR 2013, проведено моделирование ингибиторов 5-ЛОГ, 15-ЛОГ и ЦОГ-2. Построено 15 устойчивых статистически значимых консенсус QSAR-моделей прогноза численных значений IC50 для производных флавона, отличающихся друг от друга положением и природой алкильных радикалов в хромановом и бензольном фрагментах, гомотриптамина, а также производных пиррола, имидазола, циклопентенов, бензола, пиразола, спирогептена, спирогептадиена, изоксазола и 2-(4-метилсульфонил)пиримидина. Дополнительно методом молекулярного докинга на базе программы AutoDock 4.2 идентифицированы сайты связывания моделируемых молекул с активным центром циклооксигеназы-2.

Методом молекулярного докинга проведен *in silico* скрининг ряда производных (-)-цитизина, обладающих выраженной мнестической активностью, в отношении циклооксигеназы обеих изоформ, с целью поиска соединения с двумя выраженными терапевтическими индикациями: нейратропной и противовоспалительной. Показано, что ряд 3-амино производных 12-JV- метилцитизина проявляют выраженную активность по отношению к циклооксигеназе-2, доказанную результатами *in vitro* и *in vivo* тестов. Отобраны несколько структур для дальнейшего drug-дизайна.

Методами молекулярной динамики проведено моделирование урацила, 5-гидрокси-6-метилурацила и изоциануровой кислоты на поверхности графена. Молекулярно-динамическое моделирование проводили с помощью программного пакета Gromacs с использованием силового поля GROMOS9654a7. Топологии для всех структур генерировали с помощью сервиса ATB. В качестве подложки применяли графен размером 6x12 нм, над ним помещали бокс размером 11x5x2 нм, заполненный исследуемыми молекулами.

**Синтез энтекавира и его аналогов (проект № 14-03-97049, к.х.н. Востриков Н.С.)**

Синтезирован оптимальный для последующего использования экзометиленциклопентановый блок с гидроксильными группами, защищенными в виде этоксиэтиловых эфиров, на основе которого отработаны завершающие стадии синтеза и получен рацемический Энтекавир.

Разработан альтернативный подход к Энтекавиру на основе бензилиденацетала лактондиола Кори, который через стадии восстановления в лактол и окислительной фрагментации действием  $Pb(OAc)_4$ , превращен в соответствующий экзометиленциклопентановый блок и далее в ( $\pm$ )-Энтекавир (т. пл. 228-230 °С)

Из ранее синтезированных циклопентеновых карбоксамидов получены энантиомерно чистые эпоксилактоны.

Из лактондиола Кори селективной блокировкой первичного гидроксила в виде TBDPS-эфира с последующим замещением вторичного гидроксила на фтор получен соответствующий F-аналог лактона Кори, предназначенные для использования в синтезе F-модификатов Энтекавира.

Разработаны 2 варианта получения (+)-энантиомера лактондиола Кори, на основе которого через ВОМ-блокированное производное реализована схема синтеза (+)-Энтекавира.

## БашГУ

### **Разработка вольтамперометрических сенсоров на основе полимерных и наномерных материалов для экспресс-анализа пищевых продуктов и лекарственных препаратов с использованием методов хемометрики (проект № 14-03-97067, к.х.н. Сидельников А.В.)**

Проведён синтез сорбентов на основе супрамолекулярных сетчатых структур урацила, 5-гидрокси-6-метилурацила, 5-фторурацила, а также смешанной супрамолекулярной структуры урацил:меламин в мольном соотношении 1:1. В качестве исходных матриц для модифицирования выбраны инертные носители Inerton NAW и Chromaton N, а также пористые полимерные сорбенты на основе стирола и дивинилбензола с различным средним размером пор.

Разработаны способ и условия нанесения полимерных материалов на индикаторные электроды (стеклоуглерод, платина, графит).

Для определения аналитических характеристик предлагаемых сенсоров изучено вольтамперометрическое поведение биологически активных соединений на электродах, модифицированных полимерами ПЛ-6 (ТО), ПЛ-9 (ТОО), ПЛ-78 (ТООО). Методом математического моделирования по главным компонентам (МГК) установлено, что различие в вольтамперометрическом поведении наблюдается в пространстве трех главных компонент, суммарная объясненная дисперсия не менее 80%.

Методом регрессионного анализа - проекцией на латентные структуры (ПЛС) - определены аналитические характеристики предлагаемых сенсоров: ошибки первого и второго рода не превышают 10 % в условиях идентификации одного и того же вещества (n=15, P=0,95).

Спектроскопией импеданса установлено, что по отношению к оптическим активным изомерам (на примере ментола ( +) и ( -)) синтезированные сорбенты с 1% и 5% содержанием меламина характеризуются различным временем достижения равновесного состояния при адсорбции ментолов из водных растворов (10-6 г/л). Впервые получены кинетические кривые импедансометрического поведения ментолов в интервале до 140 минут в водных растворах при сорбции их из воды на полимерном сорбенте Dowex L285, модифицированного меламином.

Методом МГК показано различие в характере сорбционных явлений оптически активных изомеров ментола на самом сорбенте и на поверхности электрода. Кинетический фактор является одним из причин селективности

электродов на основе полимерных сорбентов, модифицированных супрамолекулярными структурами.

Разработана гибридная импеданс-вольтамперометрическая сенсорная система для экспресс-анализа многокомпонентных жидкостей. Аналитическая информация о концентрации и природе деполяризатора содержится во всей области спектров импеданса.

Результаты ПЛС-дискриминационного анализа спектров импеданса стандартных электроактивных соединений (нитрофенолов и нитроанилинов) в области потенциалов от 0 до -1000 мВ показывают, что ошибки первого и второго рода идентификации деполяризаторов не превышают 5%. Это подтверждает возможность применять сенсоры и мультисенсорные системы на их основе для распознавания как электроактивных, так и неэлектроактивных соединений и их смесей, что расширяет объекты и круг аналитических задач (идентификация, распознавание вкуса, выявления фальсификатов и др.).

Для апробации предложенной гибридной системы сенсоров в анализе неэлектроактивных компонентов изучено импедансометрическое поведение реальных многокомпонентных растворов – пищевых минеральных вод, доступных в свободной продаже. Данные объекты представляют собой сложную многокомпонентную смесь различных ионов, как электроактивных, так и неэлектроактивных. Изучение минеральных вод позволяет создать экспрессные высокочувствительные датчики качества воды, распознавание как фальсификатов, так и качественных пищевых продуктов питания.

Методом главных компонент показано, что спектры мнимой и действительной составляющих импеданса зависят от природы минеральной воды и отличаются значениями во всем диапазоне частот переменного тока: первая главная компонента отвечает за минерализацию образцов, вторая и последующие главные компоненты зависят от качественного состава. С использованием первых пяти главных компонент методом ПЛС-ДА построены базы данных - «отпечатки пальцев» исследуемых образцов воды и рассчитаны дискриминационные отклики. Ошибки первого и второго рода при идентификации попарно каждого образца воды не превышает 1%. Такие же результаты показал ПЛС-дискриминационный анализ спектров импеданса натуральных фруктовых соков, позволяющий сделать вывод о возможности применения мультисенсорных систем для оценки качества фруктовых соков и распознавания вкуса.

Гибридные импеданс-вольтамперометрические мультисенсорные системы на основе модифицированных супрамолекулярными структурами полимерных сорбентов и угольно-пастовых электродов апробированы при решении задач распознавания лекарственных препаратов, на примере анаприлина и бисопролола.

Для повышения чувствительности и специфичности сенсорной системы для распознавания лекарственных препаратов различных производителей предложено использовать хроноимпедансометрический способ регистрации аналитических сигналов с использованием ПЛС. Способ

основан на регистрации не одного спектра импеданса для каждого препарата, а массива спектров в условиях накопления химической матрицы лекарства на поверхность сенсора. Методом главных компонент показано, что мультисенсорная система способна распознавать лекарственные препараты по принадлежности их к производителям, что может быть положено в основу способов выявления фальсификатов, дженериков и оригинальных лекарственных средств.

**Механизмы образования, структура и свойства биологически активных комплексов пириимидиновых оснований и полифункциональных кислот (проект 14-03-97026, академик АН РБ Мустафин А. Г.)**

Конденсацией урацилил-1-уксусных кислот с эфирами аминокислот и последующим деблокированием сложноэфирной функции синтезированы новые конъюгаты производных урацила с природными аминокислотами по положению N-1 урацила.

Предложены способы наращивания аминокислотной цепи в конъюгатах как методом постепенного присоединения аминокислотных остатков, так и конденсацией урацилил-1-уксусных кислот с предварительно синтезированной полипептидной цепью.

Предложен экспресс-метод определения антиоксидантной активности пириимидинов, основанный на реакции ингибирования свободных радикалов дифенилпикрилгидразила.

Изучена кинетика окисления и деструкции поливинилового спирта (ПВС), как потенциальной подложки для лекарственных препаратов, при совместном воздействии озон-кислородной смеси и пероксида водорода. Эффективные параметры  $a$  и  $b$ , характеризующие первый и второй каналы накопления карбоксильных групп в реакционной системе «ПВС +  $O_3$  +  $O_2$  +  $H_2O_2$  +  $H_2O$ », линейно возрастают с увеличением начальной концентрации пероксида водорода. В интервале температур 331-363 К изучена температурная зависимость эффективного параметра  $b$  и определены активационные параметры процесса накопления карбоксильных групп. Изучено влияние условий проведения процесса (времени окисления, температуры, начальной концентрации пероксида водорода) на кинетику окислительной деструкции поливинилового спирта в реакционной системе «ПВС +  $O_3$  +  $O_2$  +  $H_2O_2$  +  $H_2O$ ».

Методом УФ спектроскопии изучены взаимодействия 4- и 5-аминосалициловых кислот с  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстринами. В разбавленных водных растворах циклодекстрины образуют достаточно устойчивые ( $K \sim 10^3 \div 10^4$  л/моль) комплексные соединения состава 1:1 с аминосалициловыми кислотами. В интервале 296-321 К изучена температурная зависимость констант устойчивости комплексных соединений и определены термодинамические параметры комплексообразования.

Рассчитаны  $^{13}C$  ЯМР спектры комплексов 6-метилурацила с дикарбоновыми (янтарной и фумаровой) кислотами, которые затем сопоставлены со спектрами, полученными в результате эксперимента.

Обнаружено, что наилучшие значения коэффициентов корреляции характерны для тех комплексов, в составе которых кислоты находятся в молекулярном (неионизированном) состоянии. На примере шести комплексных соединений, образованных производными урацила и полифункциональными кислотами, изучена температурная зависимость констант устойчивости (в интервале 296-323 К) и рассчитаны термодинамические параметры комплексообразования. Между значениями  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  наблюдается линейная корреляция (компенсационный эффект), что дополнительно подтверждает одинаковый механизм взаимодействия урацилов с полифункциональными кислотами.

Разработаны методики синтеза комплексных соединений 5-гидрокси-6-метилурацила и 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацила с аскорбиновой и янтарной кислотами, изучена их биологическая активность. Комплексное соединение 5-гидрокси-6-метилурацила с аскорбиновой кислотой проявляет хорошую антигипоксическую активность, а комплексное соединение 5-гидрокси-1,3,6-триметилурацила с янтарной кислотой – антидотную активность.

#### **Модификация неодимовых катализаторов полимеризации диенов при импульсном изменении гидродинамического режима в зоне реакции (проект 14-03-97027, д.х.н. Захаров В.П.)**

Изучены закономерности получения моногидрата хлорида неодима из соответствующего гексагидрата. В процессе подготовки хлорида неодима при атмосферном давлении в токе азота для предотвращения «плавления» гексагидрата необходимо предварительно проводить сушку при температуре 110°C до содержания воды в кристаллогидрате не более 3 моль на 1 моль неодима. В дальнейшем необходимо последующее повышение температуры до 160–180°C и снижение содержания воды до 0,5–0,8 моль на 1 моль неодима.

В условиях вакуума с подачей азота для транспортировки паров воды до остаточного давления 40–60 мм рт. ст. удаление кристаллизационной воды из гексагидрата хлорида неодима до  $H_2O/Nd = 0,5-0,8$  (мол.) происходит при температуре 105–110°C в течение трех часов. Полученный моногидрат хлорида неодима далее использован для приготовления неодимового катализатора.

Однократная циркуляция реакционной смеси в процессе комплексообразования через трубчатый турбулентный аппарат приводит к дроблению частиц исходного хлорида неодима до величины, характерной для суспензии, формирующейся за 4–5 часов при стандартном способе ведения процесса. Снижение размеров частиц спиртового комплекса хлорида неодима способствует увеличению глубины вхождения изопропилового спирта в состав синтезируемого комплекса. Однократное гидродинамическое воздействие на реакционную смесь комплексообразования хлорида неодима с изопропиловым спиртом позволяет синтезировать каталитический комплекс, способный полимеризовать изопрен с начальной скоростью более чем в 2 раза превышающей базовый катализатор.

Изучены кинетические закономерности протекания процесса комплексообразования хлорида неодима с изопропиловым спиртом в условиях ультразвукового облучения реакционной смеси. Ультразвуковое облучение реакционной смеси в течение первой минуты синтеза спиртового комплекса приводит к ускорению взаимодействия изопропилового спирта с хлоридом неодима. В этом случае, по истечении 6 часов объемная доля реакционной смеси, содержащей спиртовой комплекс достигает 43%. При ультразвуковом облучении реакционной смеси наблюдается уменьшение размеров частиц исходного хлорида неодима, что, очевидно, связано с дроблением частиц под действием ультразвуковых колебаний. Это позволяет синтезировать комплекс с более узким распределением по размерам в интервале 5–17 мкм.

Разработан математический аппарат для проведения анализа по выявлению параметров (в частности, компонентного состава реакционной смеси, гидродинамического режима в зоне реакции и др.) на закономерности полимеризации изопрена в присутствии неодимовых катализаторов, модифицированных в турбулентных потоках. Методом решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения идентифицированы различные типы активных центров неодимового катализатора, в том числе, в условиях гидродинамического воздействия на реакционную смесь (тип 1 -  $\ln M = 12.8$ ; тип 2 -  $\ln M = 13.4$ ; тип 3 -  $\ln M = 14.1$ ).

Разработан способ модификации неодимового катализатора за счет многократного гидродинамического воздействия на спиртовой комплекс в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции. Способ позволяет снизить диаметр частиц спиртового комплекса с 0,17 мкм до 0,087 мкм, увеличить содержание изопропилового спирта в комплексе с 2,3 до 2,9, синтезировать полиизопрен с высокими молекулярными массами и узким молекулярно-массовым распределением.

## ИНК РАН

**Реакции ацетиленов с  $\text{EtAlCl}_2$  и эфирами карбоновых кислот, катализируемые  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  – новый путь к синтезу замещенных фуранов (проект 14-03-97028, чл.-корр. РАН, академик АН РБ Джемилев У.М.)**

Разработан универсальный одnoreакторный метод синтеза тетразамещенных фуранов, основанный на новой реакции симметричных ацетиленов с  $\text{EtAlCl}_2$  и эфирами карбоновых кислот в присутствии катализатора  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ .

Изучено влияние структуры исходных мономеров - симметричных ацетиленов и эфиров карбоновых кислот на направление изучаемой реакции и выходы целевых тетразамещенных фуранов.

Выявлено влияние природы растворителя, структуры компонентов катализатора, а также соотношение исходных мономеров на выходы целевых замещенных фуранов.

Предложен вероятный механизм образования замещенных фуранов, согласно которому на ключевой стадии реакции образуются титаноциклопропены, реагирующие в условиях реакции по обеим активным Ti-C связям с эфирами карбоновых кислот с получением диоксатитанациклогептенов. Последние после переметаллирования с помощью  $\text{EtAlCl}_2$  и перегруппировки превращаются в соответствующие 1,4-дионы. В выбранных условиях согласно реакции Пааля-Кнорра последние подвергаются циклизации с образованием соответствующих фуранов.

Осуществлены реакции несимметричных ацетиленов со сложными эфирами карбоновых кислот и  $\text{EtAlCl}_2$ , катализируемой  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  и изучено влияние структуры несимметричных ацетиленов на хемоселективность реакции. Диалкилзамещенные несимметричные ацетилены в этих реакциях селективно образуют замещенные фураны с выходами ~75%. Несимметричные ацетилены с ароматическими, циклоалкильными, гетероциклоалкильными или галогеналкильными заместителями селективно вступают в реакцию со сложными эфирами и  $\text{EtAlCl}_2$  с образованием соответствующих тетразамещенных фуранов при использовании наряду с  $\text{EtAlCl}_2$  треххлористого алюминия ( $\text{AlCl}_3$ ). Осуществлены реакции симметричных и несимметричных ацетиленов с  $\text{EtAlCl}_2$  и эфирами  $\alpha,\omega$ -дикарбоновых кислот под действием катализатора  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  (5 мол.%) в условиях 60 °С, 6 ч., ТГФ. Замещенные ацетилены в реакции с эфирами дикарбоновых кислот с длиной углеводородной цепи между карбоксильными группами более четырех  $\text{CH}_2$ -групп (эфиры пимелиновой, пробковой и азелаиновой кислот) селективно образуют замещенные фураны.

Разработан новый препаративный метод синтеза непредельных циклических C7-C8 кетонов – 2,3-диалкилциклогепт(окт)-2-ен-1-онов, основанный на реакции симметричных и несимметричных ацетиленов с эфирами глутаровой и адипиновой кислот и  $\text{EtAlCl}_2$ , катализируемой  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ .

Обнаружено, что в ряду диалкилциклогепт(окт)-2-ен-1-онов конформеры по положению кетогруппы относительно двойной связи в составе фрагмента  $-(\text{Alk})\text{C}=\text{C}(\text{Alk})-\text{CO}-$  имеют высокий барьер конформационного перехода и в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  различаются при комнатной температуре, а также разделяются с помощью хромато-масс спектроскопии.

**Металлокомплексный катализ в амидировании и цианировании углеводов, галоген углеводов, спиртов и олефинов нитрилами (проект 14-03-97029, д.х.н. Хуснутдинов Р. И.)**

Разработан селективный метод получения диамтан-1-ола – исходного реагента для синтеза N-(диамтан-1-ил)амидов, окислением диамтана 2,3,4,5,6-пентафторнадбензойной кислотой под действием оксо- и пероксо-комплексов молибдена  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{QOH}$ ,  $\text{MoO}(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$ . Найдены предпочтительные соотношения катализатора, реагентов и условий для синтеза диамтан-1-ола с высоким выходом.

Разработан общий метод синтеза карбонитрилов, которые находят применение в качестве растворителей, прекурсоров для получения лекарственных средств, используются как сырье для синтеза синтетической шерсти, капролактама, гексаметилендиамина, формальдегидных смол, пестицидов и пластификаторов взаимодействием карбоновых кислот с ацетонитрилом в  $\text{CCl}_4$  под действием  $\text{VO}(\text{acac})_2$  и  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  при 150-170°C в течение 6 часов.

Разработан эффективный общий метод синтеза норборниламидов [N-(экзо-2-норборнил)ацетамид, N-(экзо-2-норборнил)пропанамид, N-(экзо-2-норборнил)акриламид, N-(экзо-2-норборнил)бензамид] взаимодействием норборнена с различными нитрилами в присутствии воды под действием  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 140-145°C в течение 6 ч.

При взаимодействии норборнадиена с пропионитрилом под действием  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  продуктом его амидирования является N-3-трицикло[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]гептилпропиоамид. Амидирование [2 + 2]-димеров норборнадиена эндо-транс-экзо- и экзо-транс-экзо-пентацикло[8.2.1.1<sup>4,7</sup>0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>]тетрадека-5,11-диенов, содержащих в молекуле 1,7-диеновую систему, проходит исключительно по одной двойной связи, с образованием амидов экзо-конфигурации даже при 10-кратном избытке пропионитрила.

**Новые потенциальные средства химиотерапии рака на основе алкинил-, 1,2,3-триазол- и пиридиндитерпеноидов (проект 14-03-97046, к.х.н. Третьякова Е.В.)**

Разработан эффективный способ цианэтилирования производных дигидрохинопимаровой и малеопимаровой кислот, содержащих гидроксильный и оксиминный фрагменты, акрилонитрилом в присутствии 40% КОН и межфазного катализатора триэтилбензиламмоний хлорида.

На основе превращений цианэтильных производных дигидрохинопимаровой и малеопимаровой кислот впервые осуществлен синтез дитерпеновых гетероциклов с фрагментами 1,2,3,4-тетразола, 1,2,4-оксадиазола и 1,2,3,5-оксатиадиазола.

Взаимодействием хлорангидридов малеопимаровой, дигидрохинопимаровой и фумаропимаровой кислот с пропаргиламином и пропаргиловым спиртом синтезированы новые дитерпеновые терминальные алкины, реакцией которых с формальдегидом и вторичными аминами в присутствии  $\text{CuCl}$  (реакция Манниха) получены новые аминопропаргильные производные диеновых аддуктов левопимаровой кислоты.

Кросс-сочетанием дитерпеновых ацетиленов с *n*-иоднитробензолом по реакции Соногаширы осуществлен синтез первых представителей дизамещенных ацетиленовых производных малеопимаровой и дигидрохинопимаровой кислот.

Разработан селективный одnoreакторный метод синтеза 1,2,3-триазольных производных абиетиновой, дигидрохинопимаровой и малеопимаровой кислот на основе трехкомпонентной реакции сочетания

терминальных ацетиленовых производных дитерпеновых кислот с алкил- и арилгалогенидами и азидом натрия в присутствии CuI (click chemistry).

В Национальном институте онкологии США (National Cancer Institution USA) проведен первичный скрининг противоопухолевой активности *in vitro* синтезированных соединений, в результате которого выявлено соединениелидер – 1,4-дицианэтильное производное метилового эфира дигидрохинопимаровой кислоты, показавшее широкий спектр цитотоксической активности в отношении 25 клеточных линий.

**Каталитическая гетероциклизация  $\alpha,\omega$ -бис-(1,3-аминосульфидов) с аминами – новый универсальный метод конструирования 1,5,3-дителиазепинов, 1,5,3-дителиазоцианов и 1,5,3-дителиазонанов (проект 14-03-97023, д.х.н. Ибрагимов А.Г.)**

Осуществлен синтез (1,5,3-дителиазепан-3-ил)карбоновых кислот мультикомпонентной конденсацией аминокислот, формальдегида, и 1,2-этандитиола в воде при комнатной температуре с высокими выходами. Реакция с использованием оптически-активных аминокислот проходит с сохранением конфигурации исходной аминокислоты.

Разработан метод синтеза *N*-карбоксиметилзамещенных дителиаза- и диоксателиазациклоалканов с выходами 41-76% трехкомпонентной циклоконденсацией аминокислот с формальдегидом и алифатическими  $\alpha,\omega$ -дителиолами. Получены макроциклические алкил 2-(1,5,3-дителиазепан-3-ил)-, алкил 2-(1,11-диокса-4,8-дителиа-6-азациклотридекан-6-ил)-, метил 2-(1,5,8-трителиа-3-азациклодекан-3-ил)-алканоаты и диалкил 2,2'-(1,5,8,11,15,18-гексатиа-3,13-диазациклоикозан-3,13-диил)-диалканоаты с выходами 84–96% рециклизацией насыщенных оксателиацклоалканов с эфирами аминокислот в присутствии катализатора  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Разработан эффективный метод синтеза *N*-замещенных 1,11-диокса-4,8-дителиа-6-азациклотридеканов с выходами 69–94% реакцией рециклизации 1,6,9-триокса-3,12-дителиацклотридекана с ароматическими аминами и хинолинаминами в присутствии катализатора  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Трехкомпонентной реакцией замещенных анилинов с  $\text{CH}_2\text{O}$  и 1,2-этандитиолом при 20 °С получены 1,5,3-дителиазепаны,  $\alpha,\omega$ -дителиолы образуют дителиазацклоалканы, а 3,6-диокса-1,8-октандитиол – диоксателиазацклотридекан в присутствии  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в качестве катализатора.

Осуществлен эффективный метод синтеза 3-арил-3,4-дигидро-2*H*-бензо[*f*][1,5,3]дителиазепинов, 4-арил-2,6-дителиа-4-азабицикло[5.3.1]-ундека-1(11),7,9-триенов и 4,10,16-триарил-2,6,8,12,14,18-гексатиа-4,10,16-триаза-1,7,13(1,4)-трибензоциклооктадекафанов циклоаминометилированием бензолдителиолов *N,N*-бис(метоксиметил)-*N*-ариламинами с участием Sm – содержащих катализаторов.

Разработан одnoreакторный метод синтеза *N*-арилзамещенных 1,15,29-триокса-6,10,20,24,34,38-гексатиа[1.5.1.5.1.5]парацклофанов гетероциклизацией *N,N*-бис(метоксиметил)-*N*-ариламинов с 4,4'-димеркаптодифенилоксидом с участием в качестве катализатора

$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Дитиadiaзациклоалканы проявляют фунгицидный эффект по отношению к микроскопическим грибам.

Методом сорбции в статических условиях изучена комплексообразующая способность бис-1,5,3-дитиазепанов по отношению к ионам палладия(II) и серебра (I) в 0.1–4М азотнокислых и солянокислых растворах.

**Новая методология в синтезе природных и синтетических ацетогенинов и индазолидинов – перспективные лекарственные препараты (проект 14-03-97024, д.х.н. Дьяконов В.А.)**

Разработан эффективный метод синтеза природных ацетогенинов - мурикадиенина, диэпомуриканин и их длинно- и короткоцепочечных аналогов, с применением на ключевой стадии синтеза новой реакции Ti-катализируемого кросс-цикломагнирования алифатических и O-содержащих 1,2-диенов с помощью доступных реактивов Гриньяра.

Впервые показано, что мурикадиенин проявляет умеренную ингибирующую активность *in vitro* по отношению к ключевым ферментам клеточного цикла топоизомеразам I и II $\alpha$ , высокую цитотоксичность к клеткам рака почки HEK293 (IC<sub>50</sub> 0.39  $\mu\text{M}$ ).

Разработан эффективный пятистадийный метод синтеза частично дейтерированного аналога природного ацетогенина - мурикадиенина, основанный на применении новой реакции Ti-катализируемого кросс-цикломагнирования O-содержащих 1,2-диенов и терминальных алифатических 1,2-диенов с помощью EtMgBr с выходом ~60%.

Разработаны оригинальные подходы к синтезу (4Z,8Z)-1-амино-алка-4,8-диенов, а также природных и синтетических индолизидинов на их основе, проявляющих нейропротекторные свойства и представляющих интерес в качестве блокаторов никотиновых ацетилхолиновых рецепторов, препаратов для лечения болезней Альцгеймера и Паркинсона, антидепрессантов.

**ВАЖНЕЙШИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО  
ГНТП «Урал: история, экономика, культура»  
(проекты регионального конкурса РГНФ – РБ «Урал: история,  
экономика, культура»)**

**УГНТУ**

**Эколого-гигиеническая оценка влияния качества воды на здоровье населения крупной городской агломерации (на примере г. Уфы) (проект №15-16-02009, д.х.н. Кантор Е.А.)**

Собрана и обработана информация о методах и примерах сопоставления заболеваемости населения и качества воды. Определены зоны города, отличающиеся потреблением воды определенного качества.

Собрана и обработана информация о качестве воды по обобщенным и индивидуальным параметрам: общая жесткость, мутность, содержание тригалогенметанов, бенз(а)пирена.

Выбраны медицинские показатели (заболеваемости), которые могут определяться качеством воды. Собрана и обработана информация о различных видах заболеваемости по группам населения, являющихся потребителями воды определенного водисточника.

Проведена математическая обработка с использованием метода анализа временных рядов и корреляционно-регрессионного анализа данных о качестве воды по отдельным зонам города.

Выявлены зависимости «заболеваемость населения – качество воды» по отдельным зонам города, характеризующимся постоянством источника поступления воды.

Выявлены возможности проявления долгосрочного влияния качества воды на определенные группы населения. Оценен эколого-гигиенический риск здоровью человека, обусловленный водным фактором.

Подготовлены рекомендации по совершенствованию системы водоснабжения и оздоровлению населения города.

### **По финансированию на содержание учреждения НИТИГ АН РБ**

Разработана технология промышленного производства N-фосфометил-глицина (N-ФМГ) (глифосата) взаимодействием глицина с формальдегидом, установлены химизм и механизмы реакций. Сформирована технологическая последовательность стадий и операций получения N-ФМГ от глицина до конечного продукта с выходом 76%, предложены характеристики его качества.

Предложен двухстадийный метод синтеза 1,4-пиперазин-2,5-диона, который используется в качестве исходного сырья для получения N-ФМГ с выходом более 90 %.

Получен 1,4-дигидроксиметил-пиперазин-2,5-дион – потенциальный полупродукт получения N-ФМГ.

При разработке технологии получения 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты (2,4-Д) хлорированием феноксисукусной кислоты (ФУК) газообразным хлором при комнатной температуре установлено, что примеси (преимущественно монохлорФУК, 2,4-Д, трихлорФУК), не влияют на качество целевого продукта. Фильтрат после выделения 2,4-Д может использоваться многократно для хлорирования ФУК.

Высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ), оптической спектроскопией и хромато-масс-спектрометрией изучен состав продуктов синтеза 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты при хлорировании феноксисукусной кислоты газообразным хлором в воде. Результаты ВЭЖХ анализа использованы для оценки скорости реакции, региоселективности процесса и качества целевого продукта.

В составе фильтратов в водной фазе выявлено наличие не только хлорпроизводных исходного субстрата, что соответствует протекающим при галогенировании последовательно-параллельным реакциям электрофильного замещения, но продуктов, образующихся в результате реализации других

механизмов взаимодействия газообразного хлора и воды с субстратом и интермедиатами целевой реакции. Фильтраты содержат хлорфеноксиуксусные кислоты, а также широкий ряд галогенсодержащих соединений, образующихся в результате деструктивно-окислительных процессов, протекающих параллельно реакциям электрофильного замещения и присоединения хлора.

На опытной установке отработан процесс этерификации 2,4-Д 2-этилгексиловым спиртом в непрерывном варианте при мольном соотношении 1:0,75, что соответствует требованиям для препарата «Октапон-супер». Рецепт этого препарата включает 2,4-Д кислоту в виде 2-этилгексилового спирта и диметилалкиламинной соли. Суммарная массовая доля 2,4-Д кислоты в виде 2-этилгексилового спирта и диметилалкиламинной соли составляет  $56 \pm 2\%$ , из них  $14 \pm 1\%$  масс приходится на 2,4-Д кислоту в виде диметилалкиламинной соли. Оставшаяся кислота (18,43%) нейтрализуется диметилалкиламином.

Методом ИК-спектроскопии изучен процесс взаимодействия 2,4-дихлорфеноксиуксусной и 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислот с диметилалкиламином и установлено строение образующихся комплексов при различном соотношении реагентов кислота-амин в бинарных системах в отсутствие растворителя. Показано, что при взаимодействии кислот с третичным амином образуются молекулярный комплекс с водородной связью  $\text{OH}\dots\text{N}$  и ионная пара в результате перехода протона от кислоты к амину. Молекулярный комплекс и ионная пара в системах 2,4-Д, 2-метокси-3,6-дихлорбензойная кислота с ДМАА находятся в равновесии, которое сдвинуто в сторону ионной пары при эквимолярном соотношении кислота-амин и при избытке ДМАА. В системах с избытком кислоты, образуются ионно-молекулярные комплексы, содержащие несколько молекул кислоты.

Изучены физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики эмульгирующегося концентрата (действующее вещество - 500 г/л, соотношение неонол:анионоактивное ПАВ 3:1, суммарное количество ПАВ - 16%) при использовании комбинации неионогенных и анионоактивных ПАВ, обеспечивающих однородность и стабильность гербицидных препаратов. Разработаны добавки на основе ПАВ и углеводородных органических растворителей.

Исследовано влияние содержания ПАВ и размеров частиц твердой фазы на кинетическую устойчивость гербицидного суспензионного препарата на основе технических метрибузина и ленацила.

УФ-спектрометрией и ВЭЖХ определены растворимости композиций метилового эфира 2-бензимидазолилкарбаминовой кислоты (БМК) с мочевиной и кислотами в воде. Насыщающая концентрация БМК в воде увеличивается симбатно кислотности среды и коррелируется с константами диссоциации кислот, что объясняется преимущественно кислотно-основным характером взаимодействия в системе.

Выявлена высокая гербицидная активность состава на основе трибенуронметила+флорасулам в дозе 0,05 л/га. Ингибирование сырой массы

многолетних сорняков составляет 88,7, однолетних 86,8%. Гербицидный состав обладает широким спектром действия, как против однолетних, так и против многолетних двудольных сорных растений, не токсичен по отношению к пшенице в данной фазе роста, превосходит эталонный препарат «Октапон-экстра». Не выявлено отрицательного фитотоксического воздействия на пшеницу, урожайность составляет 27,7 ц/га, что выше на 14,5% в сравнении с эталоном.

Показана высокая эффективность гербицидного препарата 2,4-Д, концентрат эмульсии (КЭ) в дозе 540 г/л. Ингибирование сырой массы многолетних двудольных сорняков составляет 80,5%, а однолетних двудольных - 81,6%. Отрицательного фитотоксического воздействия на пшеницу не выявлено.

Использование комбинированного гербицидного препарата диметилалкиламина (ДМАА) и солей клетодима и клопиралида обеспечивает снижение засорённости посевов в контроле (на 1 м<sup>2</sup>) однодольными злаковыми сорняками на 84%, двудольными – на 76,5%, из них многолетними на 78,5%, однолетними на 74,5%. Биологическая эффективность исследуемого состава на уровне эталона гербицидного препарата «Лонтрел», а на однолетних двудольных сорняках превышала по ингибированию сырой массы.

Обработка посевов свёклы гербицидной композицией ДМАА соли клопиралида при норме расхода 0,1 л/кг по д.в. 50 г/га уменьшает засорённость посевов двудольными многолетними на 75,9%, однолетними на 73,3% и по ингибированию сорных растений на уровне эталона «Лонтрел» с дозой по д.в. 150 г/га.

Для обработки вегетирующих растений разработаны 8 протравителей семян и 1 фунгицид на основе модификаций БМК, 1 протравитель и 1 фунгицид на основе полисульфида калия, 1 комбинированный протравитель на основе натриевой соли диметилдитиокарбаминовой кислоты и модифицированной БМК.

Показано, что препарат 6100Т – современный гербицид на основе аминных солей 2,4-Д и дикамбы в соотношении 5:1, предназначенный для борьбы с самым широким кругом однолетних и многолетних двудольных сорняков в посевах зерновых культур, в условиях жаркого и засушливого лета, в отсутствие появления «второй волны» сорняков, проявляет рекордно высокую активность. Показатель нормы расхода препарата по д.в. составляет 18 г/га, что превосходит показатели традиционных в данном классе гербицидных составов в 2,5 раза. Для сравнения показатель нормы расхода препарата «Октапон-экстра» 1,4 кг д.в./га.

Апробировано на биологическую активность 22 химических соединения и 7 комбинированных составов (смесей) в качестве протравителей семян и фунгицидов. Определен спектр биологической активности, фитотоксичность, активная доза для применения на зерновых культурах. Разработано 10 формуляций в качестве протравителей семян и

фунгицидов по вегетации. Нарботаны препаративные формы протравителей семян и фунгицидов для вегетационных и полевых испытаний.

В полевых условиях в борьбе с семенной и почвенной инфекцией зерновых культур испытано 14 протравителей семян и 3 фунгицида на эффективность против листостебельных болезней. Изучено влияние протравителей семян и фунгицидов на рост и развитие, а также урожайность зерновых культур. Наибольшую хозяйственную эффективность проявляют 5 протравителей семян и 2 фунгицида. Остальные формуляции перспективны в качестве противогрибковых препаратов, а также как компоненты фунгицидных составов комбинированного действия.

## **СВЕДЕНИЯ О РЕАЛИЗАЦИИ РАЗРАБОТОК НА ПРАКТИКЕ в области медицины, сельского и лесного хозяйства**

### **НИТИГ АН РБ**

#### **Производство химических средств защиты растений, товаров народного потребления**

На опытно-экспериментальном производстве в 2016 г. наработано и поставлено сельскому хозяйству ряда регионов Российской Федерации и Республики Башкортостан химических средств защиты растений, т:

«Октапон-экстра»	1498,32
«Октиген»	62,70
«Октапон-супер»	100,03
«Чисталан-Супер»	47,66
«Эфилон»	5,41

#### **Нарботка товаров народного потребления, т:**

Ингибитор коррозии	17,77
Ингибитор солеотложений	7,23
Бактерицид	3,74
Адгезионная присадка	67,80
Раствор модификатора ASW-20C	57,24
Модификатор ASW-2000	29,94

## НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

В состав Отделения химической технологии и новых материалов наук входят Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений с опытно-экспериментальным производством (НИТИГ АН РБ), научные сотрудники Уфимского института химии РАН (УФИХ РАН), Института нефтехимии и катализа РАН (ИНК РАН), Башкирского государственного университета (БГУ), Уфимского государственного нефтяного технического университета (УГНТУ), Уфимского государственного авиационного технического университета (УГАТУ).

Членов Отделения химической технологии и новых материалов - 26 человек, из них 1 член-корреспондент РАН, 5 академиков АН РБ, 8 членов-корреспондентов АН РБ, 6 почетных академиков АН РБ (5 академиков РАН, 1 академик НАН РК), 2 профессора АН РБ, 1 иностранный член АН РБ.

В 2016 году проведено 4 заседания Экспертного совета по химии, на которых заслушаны и обсуждены научные доклады к.х.н. Понеделькиной И.Ю. «Модифицированные полисахариды: свойства и перспективы практического применения», зам. директора по инжинирингу добычи ООО «РН-УфаНИПИнефть» Телина А.Г. «Современные вызовы нефтепомысловой химии», результаты экспертизы заявок и отчетов проектов ГНТП «Химические технологии, процессы и материалы для промышленности, медицины и сельского хозяйства Республики Башкортостан», РФФИ-РБ «Поволжье» и РГНФ – РБ «Урал: история, экономика, культура» за 2016 г.

Членами Экспертного совета проведена экспертиза научных работ, представленных на конкурс молодых ученых и молодежных научных коллективов на соискание грантов Республики Башкортостан в 2017 г.

В 2016 году проведено 8 Общих собраний, на которых обсуждались следующие вопросы:

- о деятельности академика-секретаря Отделения химической технологии и новых материалов в 2015 г.;
- о деятельности Экспертного совета по химии в 2015 г.
- планы работы Отделения химической технологии и новых материалов;
- планы работы Экспертного совета по химии;
- о создании междисциплинарного совета АН РБ по нефтепромысловой химии;
- памяти академика АН РБ Гимаева Р.Н.;
- о выборах членов АН РБ;
- о подготовке всероссийской научно-практической конференции «Практические аспекты нефтепромысловой химии»;
- о научном сотрудничестве с учеными Республики Беларусь;
- презентация монографии академика РАН Г.А. Толстикова

«Наполнение души»;

- академику АН РБ, чл.-корр. РАН Джемилеву У.М. 70 лет;
- о кандидатурах на научное звание «Профессор АН РБ»;
- о допуске к участию в выборах члена-корреспондента АН РБ;
- о кандидатурах в почетные академики АН РБ;
- о составе комиссии по выборам члена-корреспондента АН РБ;
- о конкурсе научных работ молодых ученых и научных коллективов на соискание грантов Республики Башкортостан;
- о финансово-хозяйственной и научно-организационной деятельности НИТИГ АН РБ в 2016 г.;
- о плане проведения конференций в 2017 г.;
- о плане издания монографий на 2017 г.

Члены Отделения участвуют в работе специализированных советов по присуждению ученых степеней докторов и кандидатов наук УфИХ РАН, ИНК РАН, БашГУ, УГНТУ - г. Уфа.

Под руководством членов Отделения химикой технологии и новых материалов в 2016 г. защищены 2 кандидатские диссертации.

### **Международные научные связи, сотрудничество с регионами**

Проводятся совместные работы в области медицинской химии с Национальным институтом рака США, Институтом органической, фармацевтической и медицинской химии университета г. Перуджа (Италия), Государственным инженерным университетом Армении, Исследовательским Центром прикладной химии при Университете естественных наук Вьетнамского национального университета (г. Хошимин, Социалистическая Республика Вьетнам), Кокшетауским государственным университетом им. Ш. Уалиханова (г. Кокшетау, Республика Казахстан), Институтом химии НАН Республики Молдова (г. Кишинев), с ГУ НИИ эпидемиологии и микробиологии министерства здравоохранения Республики Беларусь (г. Минск), Институтом химии растительных веществ НАН Республики Узбекистан (г. Ташкент).

Заключено соглашение о научном сотрудничестве с Институтом и физиологии растений и экологии Китайской академии наук (г. Шанхай, КНР).

Совместно с Автономным университетом штата Коауила (Мексика) осуществляются исследования по изучению ингибиторов ферментов, выделенных из экстрактов растительного происхождения и их химических производных.

Проводятся совместные работы в области истории химии и разработки нефтяных месторождений с учеными Академий Наук Республики Таджикистан (г. Душанбе) и Академией наук Республики Казахстан (г. Астана).

С Азербайджанской государственной академии нефти (г. Баку), Северо-Казахстанским государственным университетом (Республика Казахстан) и с Национальным техническим университетом «Харьковский

политехнический институт» (Украина) проводятся научно-исследовательская и научно-методическая работы в области органической и биорганической химии.

Развивается сотрудничество с Санкт-Петербургским государственным университетом и Северо-Казахстанским государственным университетом (Республика Казахстан) в области органической и биорганической химии.

Совместно с учеными ИОХ им. Зелинского (г. Москва), ИНЭОС (г. Москва), Новосибирского ИОХ СО РАН, Института физической и органической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, кафедры органической химии МГУ им. М.В. Ломоносова,

ИГХТУ (г. Иваново), кафедрой органической химии ЯрГУ им. П.Г. Демидова (г. Ярославль), НИИ Биомедхимии РАМН (г. Москва), ФГБУ НИИ гриппа МЗ (г. Санкт-Петербург) осуществляются работы в области медицинской химии.

### **Публикации, изобретательская деятельность, участие в конференциях**

Наименование	Монографии	Статьи в заруб. журн.	Статьи в отечест. журн.	Патенты	Тезисы докладов		
					Межд.	Межрегион.	Рег.
РФФИ-РБ «Поволжье»	1	18	31	11	13	71	-
РГНФ-РБ «Урал»	-	-	1	-	5	-	6
НИТИГ АН РБ	-	-	9	6	9	2	-
Члены АН РБ	6	28	37	19	18	65	-
ИТОГО	7	46	78	36, из них 6 патенты АН РБ	45	138	6

### **Государственные премии, награды, звания**

Академик АН РБ Абдрахманов И.Б. награжден орденом Салавата Юлаева.

Академик АН РБ Кунакова Р.В. награждена Знаком отличия «За самоотверженный труд в Республике Башкортостан»

## **ПЕРЕЧЕНЬ ГРАНТОВ РОССИЙСКИХ И МЕЖДУНАРОДНЫХ ФОНДОВ ПОДДЕРЖКИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ЧЛЕНАМИ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В 2016 г.**

### **Российский фонд фундаментальных исследований**

1. Новое в синтезе гибридных молекул на основе стероидов и цикленасыщенных кислот — путь к современным противоопухолевым препаратам (чл.-корр. РАН, академик АН РБ Джемилев У.М.).
2. Катализаторы на основе редкоземельных и переходных металлов, в том числе закрепленные на поверхности микро-мезопористых и мезопористых металлосиликатов в направленном синтезе макроциклических гетерокарбоциклов — современные противомаларийные, противопаразитарные, антибактериальные и противоопухолевые препараты (чл.-корр. РАН, академик АН РБ Джемилев У.М.).
3. Издание научного труда "Органические и неорганические гипогалогениты в органическом синтезе" (чл.-корр. РАН, академик АН РБ Джемилев У.М.).
4. Механизмы образования, структура и свойства биологически активных комплексов пиримидиновых оснований и полифункциональных кислот» (академик АН РБ Мустафин А.Г.).
5. Структурно-ориентированный дизайн и синтез новых карбааналогов простаглицлина (член-корр. АН РБ Мифтахов М.С.).
6. Разработка перспективных противоопухолевых агентов на основе новых изостеров эпотилонов D и B (д.х.н. Валеев Ф.А.).
7. Развитие методологии синтеза хиральных соединений среднего и большого размеров цикла на основе левоглюкозенона в направлении омега-алкилированных лактонов и их трансаннулярные реакции в синтезе карбоциклических природных соединений и аналогов (д.х.н. Валеев Ф.А.).
8. Поиск и создание новых противовирусных препаратов на основе изоиндолиновых структур и алленов ((академик РАН, почетный академик АН РБ Юнусов М.С.).

### **Федеральная целевая научно-технические программа «Развитие фармацевтической и медицинской промышленности Российской Федерации на период до 2020 года и дальнейшую перспективу»**

1. Доклинические исследования нового антиаритмического лекарственного средства на основе алкалоида лаппаконитина (академик РАН, почетный академик АН РБ Юнусов М.С.).

### **Грант Министерства образования и науки Российской Федерации в сфере научной деятельности**

1. Молекулярный дизайн, способы получения и биологическая активность новых потенциальных лекарственных препаратов (академик АН РБ Мустафин А.Г.).

### **Программы фундаментальных исследований Президиума РАН**

1. Подходы в конструировании биоактивных структур (чл.- корр. АН РБ Мифтахов М.С.).
2. Леголюкозенон в синтезе цитотоксических лактонов и элеутезидов (д.х.н. Валеев Ф.А.).
3. Направленная модификация природных терпеноидов и алкалоидов с целью создания новых биологически активных соединений академик РАН, почетный академик АН РБ Юнусов М.С.).
4. Разработка эффективных регио- и стереоселективных методов получения полифункциональных ди-, тетрагидропиридинов и 1,3-гексагидропиримидинов, обладающих противоопухолевой и гипотензивной активностями (чл.-корр. АН РБ Докичев В.А.).

### **Программы фундаментальных исследований отделений РАН по направлениям наук (ОХНМ РАН)**

1. Карбеноиды алюминия в циклопропанировании функционально-замещенных олефинов: синтетические возможности и механизм (чл.-корр. РАН, академик АН РБ Джемилев У.М.).
2. Введение 3-метилиндольного фрагмента в урацильные производные. Разработка метода, механизм реакции (академик РАН, почетный академик АН РБ Юнусов М.С.).
3. Отработка метода получения нового экологически безопасного диспергента для ликвидации последствий разлива нефти на морской поверхности (чл.-корр. АН РБ Докичев В.А.).
4. Поиск веществ с противовоспалительной и ноотропной активностью среди неприродных N-алкилированных аминокислот и их производных (академик РАН, почетный академик АН РБ Юнусов М.С.).

### **Грант Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ НШ-2136.2014.3**

1. Комплексный катализ органических и металлоорганических реакций — современные лекарственные препараты, материалы для базовых отраслей промышленности и специальной техники (чл.-корр. АН РБ, академик АН РБ Джемилев У.М.).

### **Российский научный фонд**

1. Разработка и изучение молекулярных механизмов действия нового поколения малотоксичных таргетных противоопухолевых лекарственных препаратов на основе природных и синтетических 5Z,9Z-диеновых кислот (чл.-корр. РАН, академик АН РБ Джемилев У.М.)
2. Получение, изучение структуры и свойств эффективных наноразмерных металлсодержащих катализаторов для повышения глубины переработки тяжелых нефтей и тяжелых нефтяных остатков (академик АН РБ Мустафин А.Г.).

3. Модифицированные карбапенемы, небелковые аминокислоты и их конъюгаты (член-корр. АН РБ Мифтахов М.С.).
4. Дизайн, синтез и изучение зависимости структура-противовирусная активность производных природных терпеноидов и гетероциклов как противогриппозных агентов (академик РАН, почетный академик АН РБ Юнусов М.С.).
5. Создание высокотехнологичных методов и эффективных «зеленых» реагентов для разработки и эксплуатации нефтегазовых месторождений Крайнего Севера и Арктической зоны (чл.-корр. АН РБ Докичев В.А.).
6. Создание и усовершенствование эффективных регио- и стереоселективных методов синтеза карбо- и гетероциклических соединений из нефтехимического сырья и получение полифункциональных реактивов, реагентов и малотоннажных продуктов, замещающих зарубежные аналоги (чл.-корр. АН РБ Злотский С.С.).