



Форма направления сведений о начинаемой научно-исследовательской, опытно-конструкторской и технологической работе гражданского назначения

Номер государственного учета научно-исследовательской, опытно-конструкторской и технологической работы гражданского назначения (далее - НИОКТР)

Дата направления сведений о начинаемой НИОКТР

122040800264-3

08.04.2022

Наименование НИОКТР

"Функционально-ориентированный синтез органических парамагнетиков"

Код (шифр) научной темы, присвоенной учредителем (организацией)

FWUE-2022-0004

Приоритетные направления развития науки, технологий и техники Российской Федерации¹, утвержденные Указом Президента Российской Федерации от 7 июля 2011 г. № 899 «Об утверждении приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и перечня критических технологий Российской Федерации» (Собрание законодательства Российской Федерации, 2011, № 28, ст. 4168; 2015, № 51, ст. 7313) (далее соответственно - Указ Президента Российской Федерации от 7 июля 2011 г. № 899 и перечень)

Науки о жизни

Критические технологии Российской Федерации² согласно перечню, утвержденному Указом Президента Российской Федерации от 7 июля 2011 г. № 899

Технологии получения и обработки функциональных наноматериалов

Приоритетные направления Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации³, утвержденные Указом Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 г. № 642 «О стратегии научно-технологического развития Российской Федерации» (Собрание законодательства Российской Федерации, 2016, № 49, ст. 6887)

а) переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объемов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта;

Научный задел

1. Разработан оригинальный способ получения пространственно затруднённых нитроксильных радикалов пирролидинового ряда J. Org. Chem., 2018, 5392, Molecules 2020, 25(4), 845. Полученные радикалы намного превосходят по устойчивости к восстановлению все известные аналоги. Получены перспективные МРТ-контрасты на основе нитроксильных радикалов и человеческого сывороточного альбумина Molecules 2020, 25(7), 1709. 2. Синтезирован набор pH-чувствительных спиновых меток и зондов на базе 4-амино-2,5-дигидроимидазола, которые оказались весьма удобными как для изучения поверхностей неорганических материалов, так и для измерения внеклеточной pH в живых организмах см. Anal. Chem. 2018, 90 (23), 13938. I Membrane Science V. 604 1 June 2020, 118084. 3. Разработан способ получения стабильных



всесторонней рт в живых организмах, см. *Anal. Chem.*, 2010, 82 (23), 13330; *J. Membrane Science*, v. 604, 1 June 2020, 116684. 3. Разработан способ получения стабильных гибридных феноксил-нитроксильных радикалов на основе производных 4Н-имидазол-3-оксида, проведено систематическое изучение их физико-химических характеристик, включая магнитные свойства, см. *J. Phys. Chem. A*, 2020, 124, 2416. Показано, что полученные радикалы, содержащие в своем составе парагалогенарильную группировку, легко вступают в палладий-катализируемые реакции кросс-сочетания, что открывает путь к получению сопряженных гомо- и асимметричных гетеродирадикалов, имеющих различные типы парамагнитных ядер, которые являются привлекательными функциональными материалами, в частности, для создания компонентов квантового компьютера, см. *RSC Adv.*, 2018, 8, 26099. 4. Найдены удобные в исполнении методы синтеза ряда функциональных ТАМ. Осуществлен молекулярный дизайн и синтез эффективных спиновых меток на основе ТАМ для изучения структурных характеристик олигонуклеотидов и нативных белков методами PELDOR и DQC. Реализованы подходы к получению широкого ряда мультиспиновых систем на основе ТАМ, см. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58, 13271, *Chemistry – A European Journal*, 2020, 26, 2705. 5. Накоплен успешный опыт работы в области синтеза, структурной и функциональной характеристики новых органических парамагнетиков – термически-стабильных халькоген-азотных рi-гетероциклических (халькогенадиазолидильных) анион-радикальных солей (халькоген сера, селен и теллур), см. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, 2018, 1322, *Chemistry – A European Journal*, 2018, 24, 12983. 6. Разработаны новые методы синтеза стабильных органических радикалов, в том числе ранее не известных полифторированных производных. Выполнено крупное исследование, посвященное направленному синтезу и изучению свойств бирадикалов и полирадикалов уникального строения, в том числе спин-меченых графеноподобных материалов. Выявлена фундаментальная взаимосвязь между структурой соединений и величиной, а также знаком обменного взаимодействия, см. *Nature*, 2018, V. 557, 691, *Molecules* 2020, 25(11), 2701. Разработаны методы синтеза высокостабильных спиновых зондов и меток на основе 3-замещённых 2,2,5,5-тетраметилпирролидин-1-оксидов, определены константы скорости их восстановления аскорбиновой кислотой. Полученные спиновые метки предполагается использовать для изучения структуры белково-нуклеиновых комплексов непосредственно внутри живых клеток, а спиновые зонды - в исследованиях окислительно-восстановительного статуса тканей живых организмов *in vivo* с помощью методов МРТ, МРТ усиленной эффектом Оверхаузера и ЭПР-томографии. Изучены превращения (5R(S),6R(S))-6-(гидроксиметил)-2,2-диметил-1-азаспиро[4.4]нонан-1-оксида и его диамагнитных аналогов в условиях реакции Апеля и при обработке метансульфонилхлоридом и обнаружено, что во всех случаях происходит циклизация, которая может сопровождаться спонтанным разрывом C-N с образованием производных азепанового ряда. Разработан метод получения бициклических радикалов 3-оксо-6,8-дизабцикло[3.2.1]-6-октенного ряда. Являясь азааналогами нортропинов, эти радикалы могут стать удобными исходными соединениями для синтеза полифункциональных гидрофильных нитроксидов. Проведено систематическое исследование возможностей современных расчётных методов для предсказания pH-зависимых спектральных параметров нитроксильных спиновых зондов имидазолидинового ряда. Нитроксильные спиновые зонды использованы для изучения самоорганизации ионных жидкостей. Используя спиновые зонды разной полярности удалось показать, что прибавление воды приводит к возникновению неоднородностей – пузырьков, каналов и сетей микрометрового и субмикрометрового размера внутри этой бинарной смеси. Исследование скорости диффузии спиновых зондов разной полярности в ионных жидкостях с алифатическими фрагментами разных размеров показало, что трансляционная диффузия молекул в ионных жидкостях зависит от внутренней организации этих жидкостей, и вовсе не обязательно определяется их макроскопической вязкостью. Синтезированы и охарактеризованы методами ЭПР и ЦВА новые селенадиазолидилы и дихалькогеназолилы. Разработан общий подход к синтезу необычных многоспиновых систем с жестким ферроцен-1,1'-диилзамещенным 1,3-дiazетидин-2,4-дииминовым линкером. Строение полученных соединений подтверждено РСА, а их электрохимические свойства были изучены с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА). Получены новые жидкокристаллические суперпарамагнетики на основе нитроксильных радикалов с фрагментами ионных жидкостей. Проведено систематическое исследование эффективности нитроксильных радикалов различного строения в Оверхаузеровской динамической поляризации ядер и выявлены структурные особенности, позволяющие достичь более высокого усиления при меньшей мощности радиоизлучения. Разработаны методы синтеза тиол-специфичных спиновых меток на основе трис-(тетратиарил)метильных радикалов (ТАМ) и методами импульсного ЭПР измерены расстояния в структуре белков мембраны *E. coli* и изучена обратимая димеризация человеческого сывороточного альбумина. Разработан простой и удобный способ получения фосфонатного производного ТАМ. 1. S.A. Dobrynin, M.S. Usatov, I.F. Zhurko, D.A. Morozov, Yu.F. Polienko, Yu.I. Glazachev, D.A. Parkhomenko, M.A. Tyumentsev, Yu.V. Gatilov, E.I. Chernyak, E.G. Bagryanskaya, I.A. Kirilyuk. A Simple Method of Synthesis of 3-Carboxy-2,2,5,5-Tetraethylpyrrolidine-1-oxyl and Preparation of Reduction-Resistant Spin Labels and Probes of Pyrrolidine Series // *Molecules* 2021, 26(19), 5761. doi:10.3390/molecules26195761 2. Yu.V. Khoroshunova, D.A. Morozov, A.I. Taratayko, S.A. Dobrynin, I.V. Eltsov, T.V. Rybalova, Yu.S. Sotnikova, D.N. Polovyanenko, N.B. Asanbaeva, I.A. Kirilyuk. The Reactions of 6-(Hydroxymethyl)-2,2-dimethyl-1-azaspiro[4.4]nonanes with Methanesulfonyl Chloride or PPh₃-CBr₄ // *Molecules* 2021, 26(19), 6000. doi:10.3390/molecules26196000 3. L.N. Grigor'eva, A.Ya. Tikhonov, K.A. Lomanovich, D.G. Mazhukin. Stable Bicyclic Functionalized Nitroxides: The Synthesis of Derivatives of Aza-nortropinone-5-Methyl-3-oxo-6,8-diazabicyclo[3.2.1]-6-octene 8-oxyls // *Molecules* 2021, 26(10), 3050. doi:10.3390/molecules26103050. 4. B. Sharma, V.A. Tran, T. Pongratz, L. Galazzo, I. Zhurko, E. Bordignon, S.M. Kast, F. Neese, D. Marx. A Joint Venture of Ab Initio Molecular Dynamics, Coupled Cluster Electronic Structure Methods, and Liquid-State Theory to Compute Accurate Isotropic Hyperfine Constants of Nitroxide Probes in Water // *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2021, 17(10), 6366-6386. doi:10.1021/acs.jctc.1c00582 5. M.Yu. Ivanov, Yu.F. Polienko, I.A. Kirilyuk, S.A. Prikhod'ko, N. Yu. Adonin, M. V. Fedin. Peek Inside the Water Mixtures of Ionic Liquids at Molecular Level: Microscopic Properties Probed by EPR Spectroscopy // *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22(21), 11900. doi:10.3390/ijms222111900 6. B.Y. Mladenova Kattinig, N.A. Chumakova, D.R. Kattinig, I.A. Grigor'ev, G. Grampp, A.I. Kokorin. Influence of the Electric Charge of Spin Probes on Their Diffusion in Room-Temperature Ionic Liquids // *The Journal of Physical Chemistry B*, 2021, 125(32), 9235-9243. doi:10.1021/acs.jpbc.1c02493 7. A.Yu. Makarov, Yu. M. Volkova, S. B.



Zikirin, I. G. Irtegov, I. Yu. Bagryanskaya, Yu. V. Gatilov, A. A. Nefedov, A. V. Zibarev. New 3,1,2,4-benzothiaselenadiazines, related π -heterocycles including Herz cations, radicals and molecular complexes, and Bunte salts // *New Journal of Chemistry*, принята к публикации, <https://doi.org/10.1039/D1NJ05979C>. 8. A.V. Zibarev. Chapter 22: Chalcogen-nitrogen heterocyclic radicals, Chalcogen Chemistry: Fundamentals, Advances and Applications, Eds. V. Lippolis, C. Santi, A. L. Braga and E. J. Lenardao. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2022, in press. 9. L. Yu. Gurskaya, Yu. F. Polienko, T. V. Rybalova, N. P. Gritsan, A. A. Dmitriev, M. S. Kazantsev, E. V. Zaytseva, D. A. Parkhomenko, I. V. Beregovaya, G. A. Zakabluk, E. V. Tretyakov. Multispin Systems with a Rigid Ferrocen-1,1'-diylsubstituted 1,3-Diazetidone-2,4-diimine Coupler — A General Approach // *Eur. J. Org. Chem.* 2021. E202101234. doi: 10.1002/ejoc.202101234 10. Yo. Uchida, T. Sakaguchi, Sh. Oki, S. Shimono, Ja. Park, M. Sugiyama, Sh. Sato, E. Zaytseva, D.G. Mazhukin, R. Tamura. Magnetically Manipulable Ionic Liquid Crystals Incorporating Neutral Radical Moiety // *ChemPlusChem*, 2021 doi:10.1002/cplu.202100352 11. P. Fehling, K. Buckenmaier, S.A. Dobrynin, D.A. Morozov, Yu.F. Polienko, Yu.V. Khoroshunova, Yu. Borozdina, P. Mayer, J. Engelmann, K. Scheffler, G. Angelovsk, I.A. Kirilyukю The effects of nitroxide structure upon 1H Overhauser dynamic nuclear polarization efficacy at ultralow-field // *J. Chem. Phys.*, 2021, 155(14), 144203. doi:10.1063/5.0064342 12. A. Joseph, S. Ketter, A. Gopinath, O. Rogozhnikova, D. Trukhin, V. M. Tormyshev, E. G. Bagryanskaya. In Situ Labeling and Distance Measurements of Membrane Proteins in E. coli Using Finland and OX063 Trityl Labels // *Chemistry – A European Journal*, 2021, 27, 2299. DOI: 10.1002/chem.202004606 13. A. Chubarov, A. Spitsyna, O. Krumkacheva, D. Mitin, D. Suvorov, V. Tormyshev, M. Fedin, M.K. Bowman, E. Bagryanskaya. Reversible Dimerization of Human Serum Albumin // *Molecules* 2021, 26(1), 108. doi:10.3390/molecules26010108 14. О.Ю. Порожникова, Д.В. Трухин, Н.Б. Асанбаева, В.М. Тормышев, Простой и удобный метод синтеза многофункционального спинового зонда - фосфонатного производного стабильного радикала трис(тетрагидроарил)метильного ряда. *Журнал органической химии*. 2021. Т. 57. № 6. С. 820-831. DOI: 10.31857/S0514749221060045 15. I.Y. Zhuravleva, A.A. Dokuchaeva, E.V. Karpova, T.P. Timchenko, A.T. Titov, SvS. Shatskaya, Yu.F. Polienko, Immobilized Bisphosphonates as Potential Inhibitors of Bioprosthetic Calcification: Effects on Various Xenogeneic Cardiovascular Tissues // *Biomedicines* 2022, 10(1), 65 doi:10.3390/biomedicines10010065. 16. E.S. Permyakova, P.V. Kiryukhantsev-Korneev, V.A. Ponomarev, A.N. Sheveyko, S.A. Dobrynin, J. Polcak, P.V. Slukin, S.G. Ignatov, A. Manakhov, S.A. Kulinich, D.V. Shtansky. Antibacterial activity of therapeutic agent-immobilized nanostructured TiCaPCON films against antibiotic-sensitive and antibiotic-resistant Escherichia coli strains // *Surface and Coatings Technology*, 2021, 405, 126538. doi:10.1016/j.surfcoat.2020.126538 Тезисы докладов на конференциях, индексируемые РИНЦ 17. И. Журко, С. Добрынин, Ю. Глазачев, И. Кирилюк. Синтез пространственно затрудненных нитроксильных радикалов с использованием реакций циклических α -трет-бутилнитронов с литийорганическими соединениями. Всероссийская научная конференция с международным участием "Современные проблемы органической химии", посвященная 90-летию со дня рождения ак. В. А. Коптюга, 09.06.2021-11.09.2021, Новосибирск, Сборник тезисов, стр. 118. 18. Ю.В. Хорошунова, Д.А. Морозов, И.А. Кирилюк. «Необычные превращения 6-(гидроксиметил)-2,2-диметил-1-азаспиро[4.4]нонанов». Всероссийская научная конференция с международным участием "Современные проблемы органической химии", посвященная 90-летию со дня рождения ак. В. А. Коптюга, 09.06.2021-11.09.2021, Новосибирск, Сборник тезисов, стр. 112. 19. Г.Е. Сальников, А.М. Генаев, С.А. Черкасов, Д.А. Морозов, И.А. Кирилюк. Новая кислотно-катализируемая перегруппировка алкоксиаминов. Всероссийская научная конференция с международным участием "Современные проблемы органической химии", посвященная 90-летию со дня рождения ак. В. А. Коптюга, 09.06.2021-11.09.2021, Новосибирск, Сборник тезисов, стр. 49. 20. С.А. Добрынин, М.И. Роговой, И.А. Кирилюк, Использование реакции гетероциклизации β -аминокетонов и карбонильных соединений в синтезе нитроксильных радикалов пиперидинового ряда. Всероссийская научная конференция с международным участием "Современные проблемы органической химии", посвященная 90-летию со дня рождения ак. В. А. Коптюга, 09.06.2021-11.09.2021, Новосибирск, Сборник тезисов, стр. 70. 21. L.N. Grigor'eva, A.Ya. Tikhonov, K.A. Lomanovich, D.G. Mazhukin, Stable Bicyclic Functionalized Nitroxides: The Synthesis of Derivatives of Aza-nortropinone-5-Methyl-3-oxo-6,8-diazabicyclo[3.2.1]-6-octene 8-oxyls. Всероссийская научная конференция с международным участием "Современные проблемы органической химии", посвященная 90-летию со дня рождения ак. В. А. Коптюга, 09.06.2021-11.06.2021, Новосибирск, Сборник тезисов, стр. 90.

Вид исследования (разработки)

Фундаментальное исследование

Аннотация

Цель научного исследования: Создание новых заряженных и нейтральных органических парамагнетиков с целью углубления имеющихся фундаментальных знаний и представлений об органических веществах с открытой электронной оболочкой и их использования для получения перспективных магнитно-активных молекулярных материалов, а именно: 1. Парамагнитных молекулярных зондов и меток на основе стабильных органических радикалов; 2. Сопряженных многоспиновых органических веществ с сильным обменным взаимодействием с целью построения магнитно-структурных корреляций; 3. Функционально замещенных моно-, би- и полирадикалов для молекулярного дизайна магнетиков, контрастных агентов для МРТ, агентов для динамической поляризации ядер и квантового компьютеринга; 4. Моно-, ди- и тринитроксильных радикалов с различными линкерами, обладающих жидкокристаллическими свойствами или являющихся парамагнитными ионными жидкостями; 5. Радикалов триарилметильного типа, обладающих узким синглетным сигналом в спектре ЭПР и несущих реакционные группы для селективной функционализации



химических и биологических мишеней, для решения биологических, медико-диагностических и материаловедческих задач; б. Органических парамагнитных донорно-акцепторных систем на основе гибридных и (или) гетеродирадикалов (диады и триады), способных к внутри- и межмолекулярным процессам переноса заряда, в качестве молекулярных переключателей или проводников для молекулярной электроники. Актуальность проблемы, предлагаемой к решению в настоящее время органические парамагнетики, т.е. соединения с открытой электронной оболочкой – нейтральные и заряженные радикалы, активно изучаются во всех научно развитых странах мира в фундаментальном и прикладном отношении, в последнем случае – для использования в науке о материалах и биомедицине. В связи с этим, создание новых органических парамагнетиков, в особенности функционально-ориентированных, – актуальная проблема. Актуальность исследования заключается в приложении его результатов к решению широкого спектра мультидисциплинарных задач.

1. Совершенствование методов исследования сложных молекулярных систем, таких как ткани живых организмов и белково-нуклеиново-липидные комплексы, обеспечивающие функционирование тканей на молекулярном уровне, или высокотехнологичные материалы, составляющие основу нанотехнологий, посредством спиновых зондов и методов спиновой химии

2. Развитие химии органических парамагнетиков, в частности, создание на основе уникальных и практически неизученных халькоген-азотных пи-гетероциклических соединений (сера, селен и теллур) новых заряженных (халькогенадиазолиды) и нейтральных (дихалькогеназолилы) органических парамагнетиков плоского строения с целью углубления имеющихся фундаментальных знаний и представлений об органических веществах с открытой электронной оболочкой и их использования для получения перспективных магнитных и электрических функциональных молекулярных материалов.

3. Разработка подходов к получению полифункциональных радикалов трис-(тетрааарил)метильного ряда (ТАМ) с заданными магнитными характеристиками для использования в множественных приложениях в химии, спектроскопии, биологии и материаловедении. Дизайн высокоспиновых систем, сопряженных полирадикалов с сильным обменным взаимодействием между парамагнитными центрами, полирадикалов с парамагнитными центрами разной природы, спин-меченых графеновых структур и квантовых точек, гибридных фуллерен-содержащих магнетиков, высокотемпературных ферро- и ферримагнетиков. Создание жидкокристаллических и ионных парамагнетиков на основе моно и динитроксидов ряда пирролидина и дигидроимидазола, которые благодаря проявлению ими значительного положительного магнитного эффекта в различных мезофазах могут быть востребованы для разработки безметаллических магнитных смарт-материалов. Описание задач, предлагаемых к решению Молекулярный дизайн и синтез устойчивых к восстановлению и водорастворимых нитроксильных радикалов. Разработка методов синтеза нитроксильных радикалов пирролидинового ряда с различными объёмными заместителями в окружении радикального центра. Изучение влияния различных алкильных групп в окружении нитроксильного фрагмента на параметры ЭПР спектров пространственно-затруднённых нитроксильных радикалов и их окислительно-восстановительные свойства. Синтез функциональных спиновых зондов и меток. Разработка новых методов построения би- и полирадикальных структур различного состава, строения и топологии, в том числе тритил-нитроксильных. Эта работа направлена на поиск эффективных агентов, усиливающих сигнал ЯМР (ДПЯ-реагентов (ЯМР с динамической поляризацией ядер), контраст-реагентов для МРТ и т.д.). Такие реагенты нужны для исследования сложных молекулярных систем, включая поверхности различных материалов и биологические макромолекулярные структуры. Дизайн жидкокристаллических парамагнетиков, включая многоспиновые. Разработка способов получения моно- и динитроксидов ряда имидазолина и пирролидина, обладающих ионными жидкокристаллическими свойствами, в т.ч. являющихся парамагнитными ионными жидкостями. Недавними исследованиями было показано, что подобные радикалы образуют ионные жидкокристаллические домены и наносегрегированные слоистые структуры, которые вносят существенный вклад в образование суперпарамагнитных доменов с ферромагнитными свойствами. Такие соединения, как ожидается, смогут использоваться при температуре окружающей среды в качестве безметаллических суперпарамагнитных софт-материалов, таких, как магнитные наноносители для магнитно-направленной доставки лекарств (DDS), видимых с помощью магнитно-резонансной томографии (МРТ), и магнитоэлектрических материалов. Молекулярный дизайн новых халькоген-азотных pi-гетероциклических соединений. Разработка подходов к синтезу новых халькоген-азотных pi-гетероциклических соединений с высоким положительным сродством к электрону – предшественников целевых AP; создание оригинальных новых методов синтеза этих соединений, общих для производных серы, селена и теллура, и их превращение в целевые AP с использованием различных восстанавливающих реагентов; создание оригинальных новых методов синтеза целевых HP, охватывающих производные серы, селена и теллура; выделение синтезированных новых AP (в виде солей различных катионов) и HP в индивидуальном виде и их структурная характеристика методами ЭПР и РСА; экспериментальная и теоретическая характеристика магнитных и электрических свойств синтезированных AP солей и HP и оценка перспектив их использования для создания новых магнитных и электрических функциональных молекулярных материалов. Разработка новых методов получения функциональных производных триарилметильных радикалов (ТАМ). Дизайн спиновых меток на основе ТАМ, необходимых в изучении строения биологических объектов (олигонуклеотидов, белков, липидов) методами импульсной спектроскопии ЭПР. Разработка методов получения принципиально новых мультиспиновых систем на основе ТАМ для их использования в качестве органических магнетиков и материалов для динамической ядерной поляризации. Полученные результаты и материалы обеспечат существенную поддержку фундаментальных и прикладных исследований в области химии и спектроскопии стабильных органических радикалов, структурной биологии и материаловедении. Предполагаемые (ожидаемые) результаты и их возможная практическая значимость (применимость) Предполагаемые результаты: 1. Будет продолжена работа по синтезу нитроксильных радикалов пирролидинового ряда с различными заместителями в положениях 2,3,4 и 5, в том числе, содержащих изотопы. Будут исследованы их спектральные параметры и окислительно-восстановительные свойства. Полученные корреляции структура – свойства помогут создать или выделить из ранее полученного набора соединений наиболее устойчивые к восстановлению радикалы с узкими спектральными линиями. Эти радикалы послужат основой для создания низкомолекулярных спиновых зондов мономолекулярных или биоразлагаемых макромолекулярных полирадикальных структур для исследования



биологических образцов (подопытных животных или изолированных органов) методами ЭПР-томографии, МРТ или МРТ с динамической поляризацией ядер). Кроме того, спиновые метки и бирадикалы на основе устойчивых к восстановлению нитрооксидов будут незаменимы для исследования биохимических процессов внутри живых клеток методами ЭПР/ПЭЛДОР или ЯМР с динамической поляризацией ядер. Будут разработаны удобные методы синтеза нитроксильных радикалов ряда 3-имидазолина с мезогенными заместителями в положениях 2 и 5 гетероцикла, в том числе, содержащих различные линкеры для получения набора парамагнитных ионных жидких кристаллов. Будут исследованы их спектральные параметры, температурные зависимости ЭПР-спектров, магнитные и термические характеристики (ДСК). На основе полученных корреляций структура – свойства будут отобраны наиболее перспективные кандидаты для их дальнейших исследований в качестве магнитных наноносителей для магнитно-направленной системы доставки лекарств. Будет реализован синтез оригинальных новых халькоген-азотных рi-гетероциклических радикалов и ион-радикалов, будет выполнена структурная и функциональная характеристика синтезированных новых парамагнитных соединений и ион-радикальных солей, будут обнаружены новые структурные типы химических соединений. Будет выполнена предварительная оценка практического потенциала новых веществ как функциональных молекулярных магнетиков, в том числе для целей хранения и обработки информации и энергосбережения. Будут разработаны методы функционально-ориентированного синтеза новых триарилметильных радикалов (ТАМ), необходимых в изучении строения биологических объектов (олигонуклеотидов, белков, липидов) методами импульсной спектроскопии ЭПР. Будут найдены подходы к получению на основе ТАМ новых мультиспиновых систем для их последующего использования в качестве органических магнетиков и материалов для динамической ядерной поляризации. Результаты исследований и полученные в результате их проведения материалы обеспечат развитие фундаментальных и прикладных исследований в области химии и спектроскопии стабильных органических радикалов, структурной биологии и материаловедения. Будут разработаны способы получения сопряженных моно- и полирадикалов, высокоспиновых систем с парамагнитными группировками разной природы: нитроксильными, триарилметильными, триазинильными и феноксильными. Будут получены органические полирадикалы с большими энергиями обменных взаимодействий между парамагнитными центрами, спин-меченые графеновые структуры и квантовые точки, а также гибридные фуллерен-содержащие магнетики, высокотемпературные ферро- и ферромагнетики. Будут получены и исследованы парамагнитные структуры (сокристаллы) сточного строения на основе акцепторов и спин-меченых доноров. Будут разработаны подходы к синтезу гибридных феноксил-нитрооксидов ряда хинозалина, имеющих различные функциональные группы в бензольном ядре. Будет проведено исследование молекулярной и кристаллической структуры моно- и полирадикалов, в сотрудничестве с другими организациями будут изучены магнитные свойства полученных многоспиновых структур, в том числе в области сверхнизких температур. Будет всесторонне исследована возможность применения полученных многоспиновых систем для решения задач в физике и материаловедении. Возможная практическая значимость: Применение стабильных радикалов для целей диагностических исследований *in vivo*. Новые методы неинвазивной диагностики, биомедицинских исследований, диагностики материалов. Получение стабильных радикалов, которые способны образовывать ионные жидкие кристаллы, изучение их поведения в магнитном поле с целью экспериментального подтверждения возможности управлять свойствами образца посредством изменения величины и направления магнитного поля. Определение величины магнитных свойств образца в зависимости от строения и структуры, создание новых классов молекулярных устройств. Новые спиновые метки для решения исследовательских задач структурной биологии и химического материаловедения. Развитие методов и подходов к изучению макромолекул и (супра)молекулярных комплексов. Создание новых магнитных материалов: магнитных лент, кристаллов. Управление намагниченностью образца, развитие подходов к созданию на основе органических полирадикалов квантовых компьютеров.

Тематическая (-ие) рубрика (-и) в соответствии с государственным рубрикаторм научно-технической информации (далее - ГРНТИ)

Индекс Универсальной десятичной классификации

31.21.19 : Общие синтетические методы

547.057

Классификатор, разработанный Организацией экономического сотрудничества и развития (далее - ОЭСР)⁴

1.4.1 : Органическая химия

Обоснование междисциплинарного подхода (в случае указания разных тематических рубрик первого уровня ГРНТИ/ОЭСР)

Нет данных

**Ключевые слова**

эффект Оверхаузера	спиновые метки	спиновые зонды	молекулярный дизайн многоспиновых систем	динамическая поляризация ядер	Стабильные органические радикалы
-----------------------	-------------------	-------------------	---	----------------------------------	-------------------------------------

Наименование государственной программы, в соответствии с которой проводится работа⁵

Фундаментальные и поисковые научные исследования

Наименование федеральной целевой программы, в соответствии с которой проводится работа⁶

Нет данных

Наименование межгосударственной целевой программы

Нет данных

Научное и научно-техническое сотрудничество, в том числе международное

Подписано соглашение о консорциуме в рамках проекта ERA.Net RUS Plus 382 по теме Novel nano-sized, biocompatible and stable free radical sensors for continuous in vivo hyperpolarization at ultra-low field MRI, проект заканчивается в 2021 г. Подписано соглашение о сотрудничестве с Томским политехническим университетом по исследованиям в области получения спин-меченых наночастиц, графеновых материалов и высокоспиновых органических соединений. Подписано соглашение о сотрудничестве с Московским государственным университетом им. М.В. Ломоносова, в рамках которого реализуется проект по обзору всех исследований стабильных органических радикалов в России. Партнерами исследователей НИОХ СО РАН при выполнении проекта будут являться зарубежные исследователи проф. И. Бекманн (Университет г. Бремен, ФРГ), проф. И. Варгас-Бака (Университет МакМастер, Канада), проф. Дж. Д. Вуллинс (Университет г. Сент-Эндрюс, Соединенное Королевство), проф. М. Баумгартен (Институт Макса Планка по исследованию полимеров), проф. Д. Люно (Лионский университет имени Клода Бернара) – и отечественные ученые проф. О. А. Ракитин (ИОХ РАН, г. Москва), проф. Н. П. Грицан (ИХКГ СО РАН, г. Новосибирск), проф. С. Н. Конченко (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск), акад. РАН В. И. Овчаренко (МТЦ СО РАН, г. Новосибирск), д. ф. - м. н. Я. Зубавичус (НИЦ Курчатowski институт).

Наименование национального проекта, в соответствии с которым проводится работа

Нет данных

Наименование федерального проекта, в соответствии с которым проводится работа

Нет данных

Работа выполняется в рамках деятельности научно-образовательного центра мирового уровня

Нет данных



Работа выполняется в рамках деятельности научного центра мирового уровня

Нет данных

Работа выполняется центром компетенций Национальной технологической инициативы

Нет данных

Работа выполняется в рамках федеральной научно-технической программы

Нет данных

Работа выполняется в рамках комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла и комплексного научно-технического проекта полного инновационного цикла

Нет данных

Основание проведения НИОКТР ¹⁴	Дата документа	Номер документа
Государственное задание	24.12.2021	15326-03-13-660

Способ определения исполнителя

Сроки выполнения работы:	Дата начала	Дата окончания
	01.01.2022	31.12.2024



Источник финансирования	Планируемый объем финансирования, тыс. рублей	Коды бюджетной классификации
Средства федерального бюджета	86937,000	075 0110 47 4 01 92062 611
Средства бюджетов субъектов РФ		
Собственные средства организаций		
Средства местных бюджетов		
Средства фондов поддержки научной и (или) научно-технической деятельности		
Средства бюджета межгосударственной целевой программы		
Средства хозяйствующих субъектов		
Средства финансово-кредитных организаций		

Количество этапов работы

3

Сведения об этапах НИОКТР (заполняется для каждого из этапов работы отдельно):

Название этапа

этап 2022

Сроки выполнения этапа работы:	Дата начала этапа	Дата окончания этапа
	01.01.2022	31.12.2022



Источник финансирования	Планируемый объем финансирования, тыс. рублей	Коды бюджетной классификации
Средства федерального бюджета	28122,000	075 0110 47 4 01 92062 611
Средства бюджетов субъектов РФ		
Собственные средства организаций		
Средства местных бюджетов		
Средства фондов поддержки научной и (или) научно-технической деятельности		
Средства бюджета межгосударственной целевой программы		
Средства хозяйствующих субъектов		
Средства финансово-кредитных организаций		

Название этапа

этап 2023

Сроки выполнения этапа работы:	Дата начала этапа	Дата окончания этапа
	01.01.2023	31.12.2023

Источник финансирования	Планируемый объем финансирования, тыс. рублей	Коды бюджетной классификации
Средства федерального бюджета	28919,000	075 0110 47 4 01 92062 611
Средства бюджетов субъектов РФ		
Собственные средства организаций		
Средства местных бюджетов		
Средства фондов поддержки научной и (или) научно-технической деятельности		
Средства бюджета межгосударственной целевой программы		
Средства хозяйствующих субъектов		
Средства финансово-кредитных организаций		

**Название этапа**

этап 2024

Сроки выполнения этапа работы:	Дата начала этапа	Дата окончания этапа
	01.01.2024	31.12.2024

Источник финансирования	Планируемый объем финансирования, тыс. рублей	Коды бюджетной классификации
Средства федерального бюджета	29896,000	075 0110 47 4 01 92062 611
Средства бюджетов субъектов РФ		
Собственные средства организаций		
Средства местных бюджетов		
Средства фондов поддержки научной и (или) научно-технической деятельности		
Средства бюджета межгосударственной целевой программы		
Средства хозяйствующих субъектов		
Средства финансово-кредитных организаций		

Общее количество отчетов о НИОКТР, планируемых к подготовке (включая промежуточные)

3

Сведения о Заказчике или Фонде

Организация				
Общероссийский классификатор организационно -правовой формы (далее - ОКОПФ) ¹⁵	Наименование организации	Сокращенное наименование организации	Учредитель (ведомственная принадлежность) ¹⁶	Основной государственный регистрационный номер (далее - ОГРН)
75104 : Федеральные государственные казенные учреждения	МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ	МИНОБРНАУКИ РОССИИ	1322600 : Министерство науки и высшего образования Российской Федерации	1187746579690



Сведения об Исполнителе

Организация				
Общероссийский классификатор организационно - правовой формы (далее - ОКОПФ) ¹⁵	Наименование организации	Сокращенное наименование организации	Учредитель (ведомственная принадлежность) ¹⁶	Основной государственный регистрационный номер (далее - ОГРН)
75103 : Федеральные государственные бюджетные учреждения	ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ НОВОСИБИРСКИЙ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Н. ВОРОЖЦОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК	НИОХ СО РАН	1322600 : Министерство науки и высшего образования Российской Федерации	1025403651921

Сведения о соисполнителях

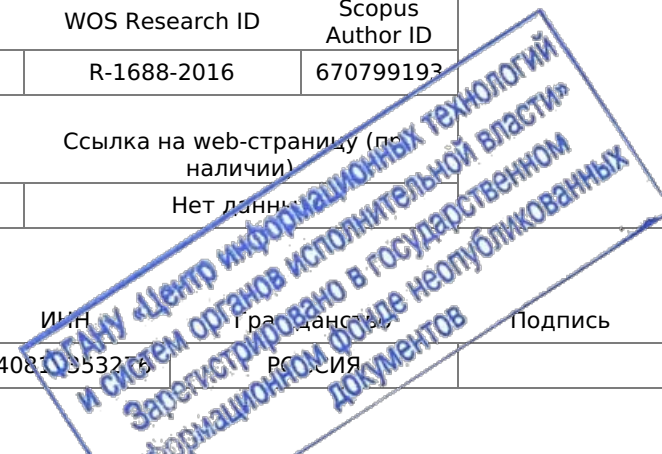
Нет данных

Руководитель работы

Фамилия	Имя	Отчество	Должность	Ученая степень	Ученое звание	Подпись
Кириллюк	Игорь	Анатольевич	Заведующий лабораторией	Кандидат химических наук	Доцент	
СНИЛС	ИНН	Гражданство	Дата рождения	WOS Research ID	Scopus Author ID	
00374115201	540527325010	РОССИЯ	15.08.1962	R-1688-2016	670799193	
Идентификационный номер в системе Российского индекса научного Цитирования (при наличии)			ORCID	Ссылка на web-страницу (при наличии)		
48968			0000-0001-6033-0368	Нет данных		

Руководитель организации-исполнителя

Фамилия	Имя	Отчество	Должность	СНИЛС	ИНН	Гражданство	Подпись
Багрянская	Елена	Григорьевна	Директор	00670954143	54081053276	РОССИЯ	





М.П.