

XXIX

Международная Чугаевская конференция по координационной химии

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Казань, 23-27 июня 2025 года

УДК 54-386:54.02:54.05:542.8:542.9:546.65:548.737
ББК 24.12,6
Д 22

XXIX Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Казань, 2025): тезисы докладов. – Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, 2025. – 449 с.

В сборнике представлены тезисы докладов **XXIX Международной Чугаевской конференции по координационной химии,** проходившей в Казани с 23 по 27 июня 2025 года.

Издательство «Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».
420088, Казань, ул. Академика Арбузова, 8.

ISBN 978-5-6050079-6-8

© ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, 2025
© ИОФХ им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, 2025
© Макет, оформление Бурилов О.А., 2025

ОРГАНИЗАТОРЫ

Конференция проводится под патронажем
Раиса Республики Татарстан Минниханова Рустама Нургалиевича

ПРЕЗИДЕНТ КОНФЕРЕНЦИИ

Кузнецов Николай Тимофеевич, академик РАН (Москва)

СО-ПРЕДСЕДАТЕЛИ ОРГКОМИТЕТА

Минниханов Рифкат Нургалиевич, академик АН РТ, президент АН РТ (Казань)
Синяшин Олег Герольдович, академик РАН (Казань)
Жижин Константин Юрьевич, член-корреспондент РАН (Москва)
Калачев Алексей Алексеевич, член-корреспондент РАН (Казань)
Карасик Андрей Анатольевич, член-корреспондент РАН (Казань)

ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА

Абзалилова Лейсан Рахимовна, вице-президент АН РТ (Казань)
Алдошин Сергей Михайлович, академик РАН (Черноголовка)
Анаников Валентин Павлович, академик РАН (Москва)
Антипин Игорь Сергеевич, член-корреспондент РАН (Казань)
Белецкая Ирина Петровна, академик РАН (Москва)
Егоров Михаил Петрович, академик РАН (Москва)
Еременко Игорь Леонидович, академик РАН (Москва)
Горбунова Юлия Германовна, академик РАН (Москва)
Зиганшин Марат Ахмедович, член-корреспондент АН РТ (Казань)
Иванов Владимир Константинович, академик РАН (Москва)
Калмыков Степан Николаевич, академик РАН (Москва)
Кукушкин Вадим Юрьевич, академик РАН (Санкт-Петербург)
Минкин Владимир Исаакович, академик РАН (Ростов-на-Дону)
Сагдеев Ренад Зиннурович, академик РАН (Новосибирск)
Трифонов Александр Анатольевич, член-корреспондент РАН (Москва)
Федин Владимир Петрович, академик РАН (Новосибирск)
Федюшкин Игорь Леонидович, академик РАН (Нижний Новгород)
Цивадзе Аслан Юсупович, академик РАН (Москва)
Чарушин Валерий Николаевич, академик РАН (Екатеринбург)
Чупахин Олег Николаевич, академик РАН (Екатеринбург)

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА

Еременко Игорь Леонидович, академик РАН (Москва)

УЧЕНЫЕ СЕКРЕТАРИ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА

Бузанов Григорий Алексеевич, кандидат химических наук (Москва)
Хаматгалимов Айрат Раисович, доктор химических наук, профессор АН РТ (Казань)

ЧЛЕНЫ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА

Белкова Наталия Викторовна, доктор химических наук, профессор РАН (Москва)

Брылев Константин Александрович, доктор химических наук, профессор РАН (Новосибирск)

Будникова Юлия Германовна, доктор химических наук (Казань)

Буслаева Татьяна Максимовна, доктор химических наук, профессор (Москва)

Вацадзе Сергей Зурабович, доктор химических наук, профессор РАН (Москва)

Волошин Ян Зигфридович, член-корреспондент РАН (Москва)

Грачева Елена Валерьевна, доктор химических наук, профессор (Санкт-Петербург)

Жижин Константин Юрьевич, член-корреспондент РАН (Москва)

Карасик Андрей Анатольевич, член-корреспондент РАН (Казань)

Конченко Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор (Новосибирск)

Милаева Елена Рудольфовна, доктор химических наук, профессор (Москва)

Мусина Эльвира Ильгизовна, доктор химических наук (Казань)

Пискунов Александр Владимирович, член-корреспондент РАН (Н. Новгород)

Сидоров Алексей Анатольевич, доктор химических наук (Москва)

Соколов Максим Наильевич, доктор химических наук, профессор РАН (Новосибирск)

Яхваров Дмитрий Григорьевич, член-корреспондент РАН (Казань)



ПЛЕНАРНЫЕ

ИСКУССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ В ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ: ОТ РУТИННЫХ ЗАДАЧ К ОЦИФРОВКЕ НАУЧНОЙ ИНТУИЦИИ

Анаников В.П.

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН,
Ленинский проспект 47, Москва; http://AnanikovLab.ru
**e-mail*: val@ioc.ac.ru

Современные подходы к применению искусственного интеллекта (ИИ) в химии можно условно разделить на три уровня, отражающие возрастающую степень сложности и вовлечённости исследователя [1].

Первый, наиболее доступный и уже ставший рутинным — это использование готовых больших языковых моделей (LLM). Эти модели успешно применяются для автоматизации широкого круга задач: переводов научных текстов, анализа литературных источников, структурирования информации, составления отчётов и первичного анализа. Всё, что можно выразить в текстовой форме - можно делегировать LLM, что существенно ускоряет научную работу.

Второй уровень требует от исследователя программных навыков — это разработка собственных решений на языке Python для обработки химических данных. Здесь речь идёт о работе с изображениями с электронных микроскопов, спектрами ЯМР и масс-спектрами, данными хроматографии и другими экспериментальными источниками. Такой подход позволяет создавать специализированные алгоритмы, адаптированные под конкретные задачи лаборатории, и существенно расширяет возможности анализа данных [2-4].

Третий и наиболее сложный уровень — это попытка оцифровать интуицию и мышление химика [5]. Это направление включает разработку алгоритмов, способных действовать в сложных, слабо структурированных пространствах химических знаний и данных. Такие системы должны не просто анализировать информацию, но и выстраивать стратегии исследования, делать выбор между альтернативами, распознавать скрытые закономерности — то есть в определённой мере воспроизводить творческую составляющую научного мышления. Это направление находится в зачаточной стадии, но именно оно открывает перспективы создания интеллектуальных помощников нового поколения, способных стать полноценными участниками научного поиска.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 25-13-00387.

ЛИТЕРАТУРА

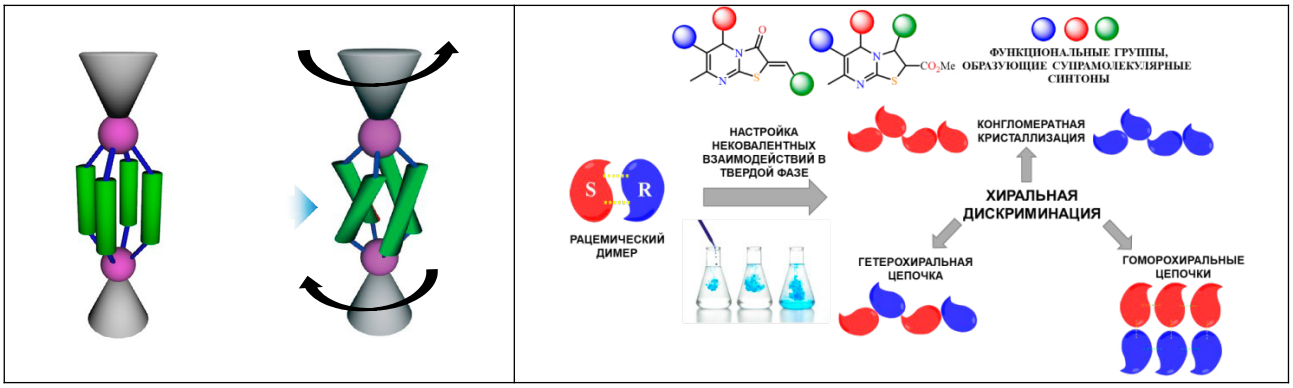
[1] Ananikov, V.P. Top 20 Influential AI-Based Technologies in Chemistry. *Artificial Intelligence Chemistry*, **2024**, 100075. https://doi.org/10.1016/j.aichem.2024.100075
[2] Boiko, D.A.; Kozlov, K.S.; Burykina, Yu.V.; Ilyushenkova, V.V.; Ananikov, V.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 32, 14590-14606. https://doi.org/10.1021/jacs.2c03631
[3] Kozlov K.S., Boiko D.A., Burykina J.V., Ilyushenkova V.V., Kostyukovich A.Yu., Patil E.D., Ananikov V. P. , *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 2587. https://doi.org/10.1038/s41467-025-56905-8
[4] Holicheva, A.A., Kozlov, K.S., Boiko, D.A., Kamanin M.S., Provotorova D.V., Kolomoets N.I., Ananikov V.P., *npj Biofilms and Microbiomes*, **2025**, 11, 16. https://doi.org/10.1038/s41522-025-00647-4
[5] Tyrin A.S., Boiko D.A., Kolomoets N.I., Ananikov V.P., *Chem. Sci.*, **2025**, 16, 6895. https://doi.org/10.1039/D4SC07320G

АБСОЛЮТНЫЙ АССИМЕТРИЧЕСКИЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ СИНТЕЗ – ИНЖЕНЕРИЯ ЭНАНТИОМОРФНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Антипин И.С., Овсянников А.С., Агарков А.С., Соловьева С.Е., Литвинов И.А.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова,
ФИЦ Казанский научный центр РАН,
e-mail: iantipin54@yandex.ru

На примере производных метациклофанов и тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов продемонстрирована возможность осуществления абсолютного ассиметрического супрамолекулярного синтеза в кристаллической фазе за счет настройки нековалентных межмолекулярных взаимодействий, которая приводит исключительно к образованию оптически активных продуктов из ахиральных или рацемических прекурсоров.



Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной ФИЦ КазНЦ РАН для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

РОЛЬ АГРЕГАЦИИ В ПРОЯВЛЕНИИ АКТИВНОСТИ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ

Горбунова Ю.Г.[1-3]

[1]ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т., 31, корп.4
[2] ИОНХ им. Н.С. Курнакова, 119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т., 31
[3]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1
yulia@igic.ras.ru

Фотодинамическая терапия онкологических заболеваний и бактериальных инфекций (ФДТ) является одним из высокотехнологических методов медицинской помощи, включенных в программу государственных гарантий бесплатного оказания гражданам медицинской помощи в РФ. В основе метода лежит использование фотосенсибилизаторов, способных к селективному накоплению в опухолях с генерацией активных форм кислорода под действием света. Среди сенсибилизаторов особое внимание привлекают тетрапиррольные макроциклы природного и синтетического происхождения [1].
В данном докладе будет рассмотрено текущее состояние химических аспектов применения методов и подходов к разработке фотосенсибилизаторов нового поколения, Отдельное внимание будет уделено роли агрегации и получении наноструктурированных ансамблей и гибридных материалов как драйвера новых подходов в применении фдт и комбинированных методов лечения онкологических заболеваний и бактериальных инфекций [2-9]. Недавно было показано, что такие ансамбли на основе замещенных фталоцианинов успешно могут применяться для тераностики и применения ФДТ в том числе в условии гипоксии клеток [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Koifman O.I. et al. *Macroheterocycles* **2022**, *15* (4), 207.
2. Bunin D.A. et al. *Dyes and Pigments*, **2022**, *207*, 110768.
3. Kolesnikov I.E. et al. *Sensors and Actuat. A: Phys.*, **2022**, 347, 113917.
4. Bunin D.A. et al., *Biophys. Rev.*, **2023**, 15 983–998.
5. Batishchev O.V. et al. *Front. Molec. Bioscien.,* **2023**, *10,* 1192794.
6. Safonova E.A. et al. *Molecules*, **2023**, *28*, 1094.
7. Safonova E.A. et al. *Dyes and Pigments*, **2024**, *225,* 112095.
8. Bunin D.A. et al., *J. Med. Chem.,* **2025***, 68,* 658.
9. Safonova E.A. et al. *Dalton Trans.*, **2025**, doi:10.1039/d5dt00808e.
10. Liu H. et al. *Nat. Comm.*, **2025**, *16*, 326.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-13-00479

ЗАДАЧИ ХИМИИ В ЗАМЫКАНИИ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА

Калмыков С.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносва, Москва, Россия

НОВЫЕ КЛАССЫ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ: НЕТИПИЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛ-ЛИГАНД И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ

Любов Д.М.[1,2], Селихов А.Н.[1,2], Богачёв М.А.[1], Ермолин И.Д.[1], Закария Х.[1], Вологжанина А.В.[2], Айсин Р.Р.[2], Трифонов А.А.[1,2]

[1]Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.
[2]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, 28
trif@iomc.ras.ru

Синтезированы смешанно-лигандные сэндвичевые комплексы TPPLnCp* (Ln = Y, Tb, Dy, Ho, Er), координированные 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринатным (TPP) и пентаметилциклопентадиенильным (Cp*) лигандами. Соединения имеют линейную структуру с углами $Cp^*_{Centr}–Ln–TPP_{Centr}$, близкими к 180°. TPPLnCp* устойчивы в аэробных условиях и сублимируются в вакууме без разложения (>290°C, ~$5\cdot10^{-2}$ Торр). Соединения Tb^{3+}, Dy^{3+} и Er^{3+} проявляют свойства индуцированных полем мономолекулярных магнитов (SMM).

Реакции $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ с 3,6-ди-трет-бутил-1,8-бис(фенилэтинил)-9H-карбазолом приводят к образованию дибензопенталеновых комплексов [(μ^2-η^5:η^5;κ^2-N,C-Pn)$Ln_2(THF)_4$] (Ln = Y, Dy, Er), в которых два катиона Ln^{3+} связаны дианионным дибензопенталеновым фрагментом по μ-анти-η^5:η^5-типу. Комплексы Dy и Er оказались истинными SMM.

Синтезированы первые комплексы щелочного металла с η^2-координированным алкеном ($Carb^{2,4,6\text{-}iPr}$)Li(η^2-L) (L=1-октен, циклогексен). В случае 1,5-гексадиена реакция приводит не к диеновому, а к биядерному комплексу с μ-η^2:η^2-мостиковым диеновым лигандом. При координации на катион Li^+ удлинения двойной связи не наблюдается, однако смещение полосы колебания C=C на 63-75 $см^{-1}$ в спектрах КР алкеновых комплексов по сравнению с исходным алкеном свидетельствует о её существенной активации. При перекристаллизации из циклогексана алкены в ($Carb^{2,4,6\text{-}iPr}$)Li(η^2-L) замещаются, что приводит к образованию комплекса с алканом ($Carb^{2,4,6\text{-}iPr}$)Li(κ^2-C_6H_{12}). Расстояния Li···H 1,660 и Li···C 2,098 Å свидетельствуют об анагостических взаимодействиях Li···H с C_6H_{12}. Расчеты с использованием теории QTAIM показали, что взаимодействие металл-лиганд имеет электростатическую природу. Энергии взаимодействий Li-L составляют ~3 ккал/моль для алкена; ~4 ккал/моль для C_6H_{12}.

В комплексах M[3,6-tBu_2-1,8-$(RC{\equiv}C)_2$Carb]$_2$(THF)n (R=$SiMe_3$, n=0, M=Ca, Yb; R=Ph, n=0, M=Yb; n=1, M=Ca), содержащих структурный мотив M(η^2-C≡C)$_4$, методами РСА и спектроскопии КР в кристаллическом состоянии установлено наличие нетипичных для щелочно- и редкоземельных металлов M(II) η^2-взаимодействий со связью C≡C. Эти взаимодействия сохраняются и в растворе. Анализ распределения электронной плотности методом QTAIM выявил, что эти взаимодействия имеют электростатическую природу и характеризуются довольно малой энергией связи (2–5 ккал/моль).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-13-00275.

СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ И КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Федин В.П.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 3.
cluster@niic.nsc.ru

В докладе будут рассмотрены результаты изучения функциональных свойств металл-органических координационных полимеров (МОКП). Такие соединения рассматриваются как перспективные для получения соединений включения и изучения фотохимических превращений гостевых молекул в полостях пористого каркаса. МОКП и композиты на их основе также перспективны для разработки оптических [1] и электрохимических сенсоров.

Получены семейства пористых МОКП, которые сохраняют структуру каркаса при включении или замене гостевых молекул. Межмолекулярные контакты типа гость-хозяин определяют ориентацию гостевых молекул, что позволяет проводить реакции, например, фотодимеризации с образованием только одного продукта. Мониторинг химических превращений гостевых молекул в пористых каркасах с использованием РСА позволяет разрабатывать высокоселективные процессы синтеза и получать структурную информацию об уникальных промежуточных соединениях и продуктах реакций [2].

При фотополимеризации молекул P_4, инкапсулированных в пористый МОКП на основе индия(III), получено соединение включения с двойной спиральной цепью, состоящего из звеньев [P_8]. Соединение включения $(P_8)_n$@In-МОКП является стабильным на воздухе полупроводником с шириной запрещенной зоны 2,3 эВ, что актуально для разработки сенсоров и фотокатализаторов. $(P_8)_n$@In-МОКП демонстрирует 10-кратное увеличение конверсии при фотоокислении красителя метилового оранжевого по сравнению с исходным In-МОКП [3].

Низкая электропроводность МОКП существенно ограничивает их использование для разработки электрохимических сенсоров. В условиях гидротермального синтеза получен новый гибридный материал Cd-МОКП@Ti_3C_2, обладающий высокой стабильностью и электропроводностью. Электрод, модифицированный МОКП@MXene материалом, продемонстрировал высокую чувствительность (сверхнизкий предел обнаружения, 2,46 нМ) для определения рутина с помощью дифференциальной импульсной вольтамперометрии. Другой гибридный материал Cd-МОКП@MoS_2 с большой удельной площадью поверхности и высокой электропроводностью был использован для быстрого, высокочувствительного и высокоселективного определения ацетаминофена и дофамина. Эти исследования расширяют возможности для получения новых композитов на основе МОКП для разработки электрохимических сенсоров [4, 5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I. et al. *Adv. Mat*. **2024**, 36, 2311939.
2. Demakov P.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P. *Chem. Commun*., **2023**, 61, 9380-9383.
3. Sapchenko S.A., Belosludov R.V. et al. *Nature Commun.*, **2025**, 16, 1578.
4. Zhang Y., Chen W. et al. *Chem. Eng. J*., **2025**, 507, 160597.
5. Zhang Y., Gao E., Fedin V.P., *Chem. Eng. J.*, **2024**, 498, 155469.

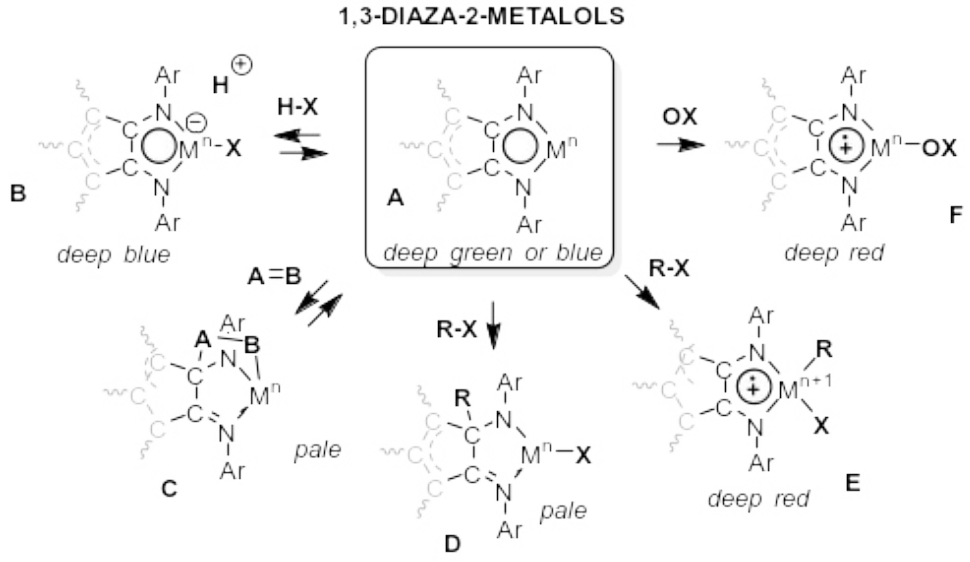
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 19-73-20087.

1,3-DIAZA-2-METALOLS

Igor L. Fedushkin

G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Tropinina 49, Nizhny Novgorod, 603950, Russian Federation;
E-mail: igorfed@iomc.ras.ru

Reduction of acenaphthene-1,2-diimines, 1,2-$(ArN{=}C)_2C_{12}H_6$, with metals (e.g. Li, Mg, Al, Ga, Sn) affords five-membered heterocycles – 1,3-diaza-2-metalols (DAMs). Conjugation of p_z orbitals of the five atoms in the ring in these compounds provides for the formation of 6e π system. The properties of DAMs differ significantly from those of acyclic metal bisamides, $(R_2N)_2M$, as well as of metal-free imidazols. In contrast to the bisamides, all the DAMs (**A**, **B**, **E** and **F**) are intensively colored. Some of them, e.g. **E** and **F**, reveal also absorption in the NIR region. A characteristic reaction of DAMs is (2+4) cycloaddition. In the course of this process the conjugation within the cycles is destroyed. As a result, the products, e.g. **C** and **D** are only slightly colored.



All the DAMs represent highly reactive species.

The study has been supported by the Russian Science Foundation (project 24-13-00369).



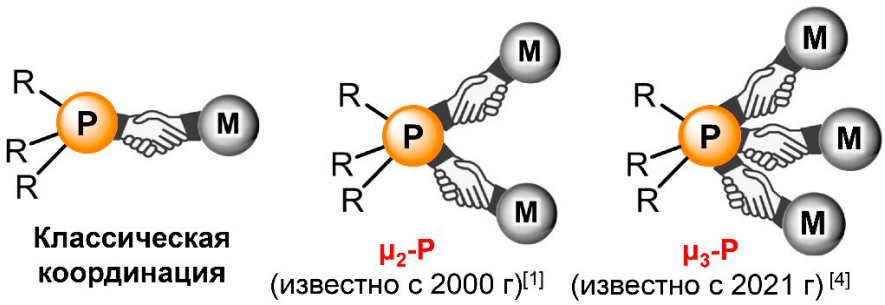
ПРИГЛАШЕННЫЕ

НЕКЛАССИЧЕСКАЯ КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ, АРСИНОВ И СТИБИНОВ: РЕДКИЕ ПРИМЕРЫ μ_2- И μ_3-КООРДИНАЦИИ

Артемьев А.В., Баранов А.Ю.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия
chemisufarm@yandex.ru

Третичные фосфины играют огромную роль в координационной химии и катализе. Долгое время считалось, что эти соединения выступают лишь в роли P-монодентатных лигандов, координируясь к одному атому/иону металла. Однако в начале 1990-х годов эта парадигма была сломлена фактом открытия нескольких комплексов Rh(I)[1] и Pd(I)[2], в которых наблюдается μ_2-мостиковая координация третичных фосфинов. С тех пор было синтезировано еще несколько десятков фосфиновых комплексов с таким типом координации [3]. Примеры μ_3-координированного атома фосфора (R_3P) были недавно обнаружены в комплексах Cu(I) [4].



В докладе рассматриваются примеры соединений с μ_2- и μ_3-мостиковой координацией фосфинов и их “тяжелых” аналогов – арсинов и стибинов. Также обсуждаются функциональные свойства этих соединений и роль μ_2- и μ_3-P лигандов в координационной химии и катализе.

ЛИТЕРАТУРА

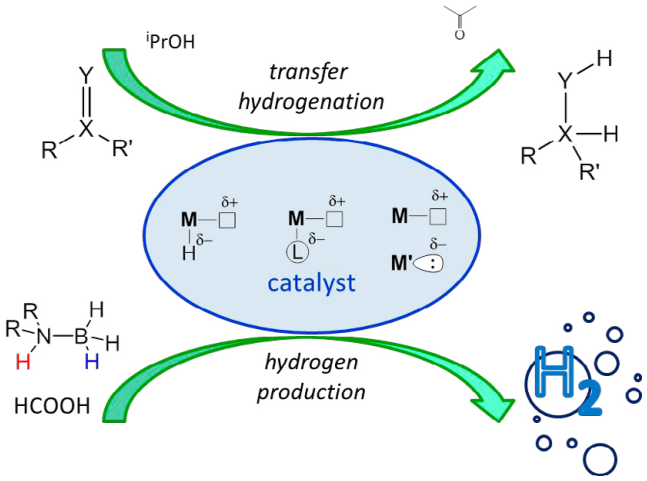
1. Pechmann T., Brandt C.D., Werner H., *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2000**, *39*, 3909.
2. Sauthier M., Le Guennic B., Deborde V., Toupet L., Halet J.-F., Rèau R., *Angew. Chem. Int. Ed*., **2001**, *40*, 228.
3. Werner H., *Angew. Chem. Int. Ed*., **2004**, *43*, 938.
4. Baranov A.Y., Pritchina E.A., Berezin A.S., Samsonenko D.G., Fedin V.P., Belogorlova N.A., Gritsan N.P., Artem'ev A.V., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 12577.

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ИОНОВ ВОДОРОДА С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Белкова Н.В.[1]

[1] *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова 28*
nataliabelk@ineos.ac.ru

Бифункциональные катализаторы, имеющие кислотный и основный центр в пределах одной молекулы или же в разных, демонстрируют хорошую эффективность в различных каталитических процессах, например, (де)гидрирования, дегидросочетания, изомеризации алкенов и т. д.. Ключевыми интермедиатами этих каталитических процессов, включающих активацию или выделение водорода, перенос протона (H^+) или гидрид-иона (H^-), являются гидриды переходных металлов и элементов главных групп, [MH]. В докладе будут рассмотрены механистические особенности и роль нековалентных взаимодействий в кооперативной активации H_2, дегидрировании жидких органических носителей водорода [1-3] и гидрировании/ гидрофункционализации кратных связей [4-5], катализируемых моно- или биметаллическими системами.



ЛИТЕРАТУРА

1. Osipova E.S., Gulyaeva E.S., Gutsul E.I., Kirkina V.A., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Rossin A., Peruzzini M., Epstein L.M., Belkova N.V., Filippov O.A., Shubina E.S. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 3682-3692.
2. Osipova E.S., Sedlova D.V., Gutsul E.I., Nelyubina Y.V., Dorovatovskii P.V., Epstein L.M., Filippov O.A., Shubina E.S., Belkova N.V. *Organometallics* **2023**, *42*, 2651-2660.
3. Некрасов Р.И., Пеганова Т.А., Кальсин А.М., Белкова Н.В., *Коорд. химия* **2024**, *50*, 394-401.
4. Sedlova D.V., Osipova E.S., Gutsul E.I., Godovikov I.A., Filippov O.A., Shubina E.S., Belkova N.V. *Mendeleev Commun.* **2024**, *34*, 192-194.
5. Nekrasov R.I., Peganova T.A., Strelkova T.V., Gutsul E.I., Filippov O.A., Belkova N.V., Kalsin A.M., *ChemCatChem* **2025**, *17*, e202401692.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-13-00517.

СИНТЕЗ И ПРИКЛАДНЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА И РЕНИЯ

Брылев К.А.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, д. 3.
brylev@niic.nsc.ru

Металлам VI и VII группы периодической системы присуща склонность к образованию шестиядерных кластерных комплексов с общей формулой $[\{M_6(m_3\text{-}L^i_8)\}L^a_6]^n$, где L^i и L^a – внутренние и внешние (апикальные) лиганды соответственно (Рисунок 1). Наибольшее развитие к настоящему моменту получила химия октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. Комплексы на основе кластерных ядер $\{Mo_6L^i_8\}^{4+}$ (L^i = Cl, Br или I) и $\{Re_6L^i_8\}^{2+}$ (L^i = S или Se) люминесцируют в красной и ближней инфракрасной областях спектра с микросекундными временами жизни эмиссии. Четырнадцать ковалентно связанных тяжелых атомов в кластерных ядрах обусловливают их высокую рентгеновскую контрастность. Связанные с кластерным ядром неорганические и/или органические апикальные лиганды L^a могут быть замещены либо модифицированы, что сказывается на физико-химических свойствах.

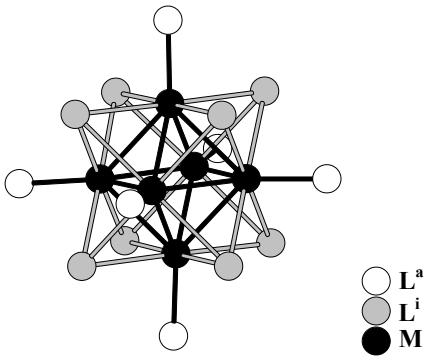


Рис. 1. Строение шестиядерных кластерных комплексов $[\{M_6(\mu_3\text{-}L^i)_8\}L^a_6]$

Такие комплексы могут представлять практический интерес дли биомедицинских и технологических приложений (фотодинамическая терапия и биовизуализация, кластерные комплексы как рентгеновские контрастеры и компоненты люминесцентных материалов, фотокатализ, сенсорика…).

Некоторые подробности о синтезе, строении и свойствах различных октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения, а также материалов на их основе будут представлены в докладе.

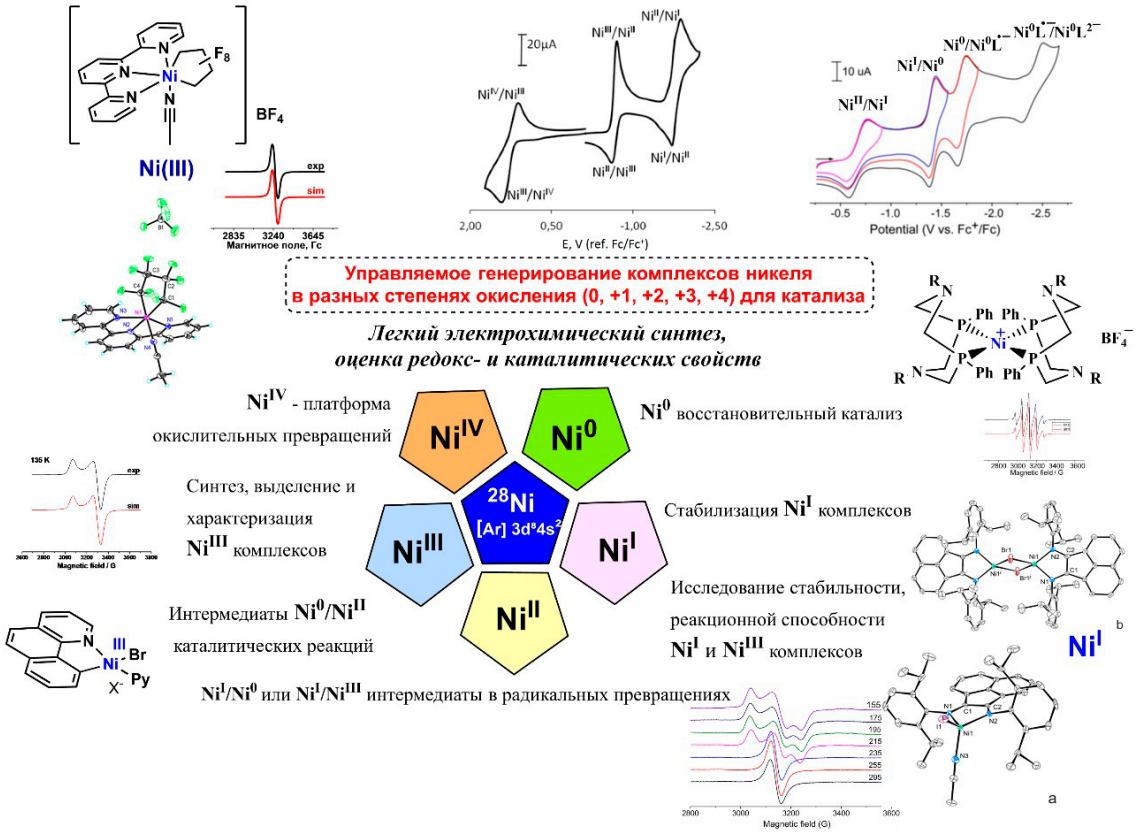
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 19-73-20196-П.

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ В НЕОБЫЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Будникова Ю.Г.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
ФИЦ Казанский научный центр, Казань, Россия
420088, Россия, г.Казань, ул.Арбузова, 8
olefindirector@gmail.com

Использование электрохимической генерации и регенерации активных форм катализаторов в органических реакциях в последние годы приобретает все большее значение как в плане новых возможностей для органического синтеза, так и для более глубокого изучения реакций переноса электрона, разрыва связей, замещения, присоединения и других. Большой диапазон доступных потенциалов в электросинтезе позволяет синтезировать ранее неизученные и трудно достижимые традиционными методами органические структуры и комплексы металлов, путем многоэлектронных редокс-процессов (окисления, либо восстановления). Чтобы понять, как использовать неблагородные, более распространенные в природе металлы в катализе, требуется более детальное знание закономерностей реакционной способности менее устойчивых парамагнитных редокс состояний ключевых интермедиатов. Особый интерес связан с фундаментальной химией никеля в необычных степенях окисления (+1, +3, +4), поскольку именно они выступают активной формой катализатора во многих реакциях образования новых химических связей. Так, получены и использованы в катализе различных реакций комплексы никеля в низших или высших степенях окисления – от 0 до +4, некоторые выделены и охарактеризованы, в том числе методом РСА.



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-13-00026.

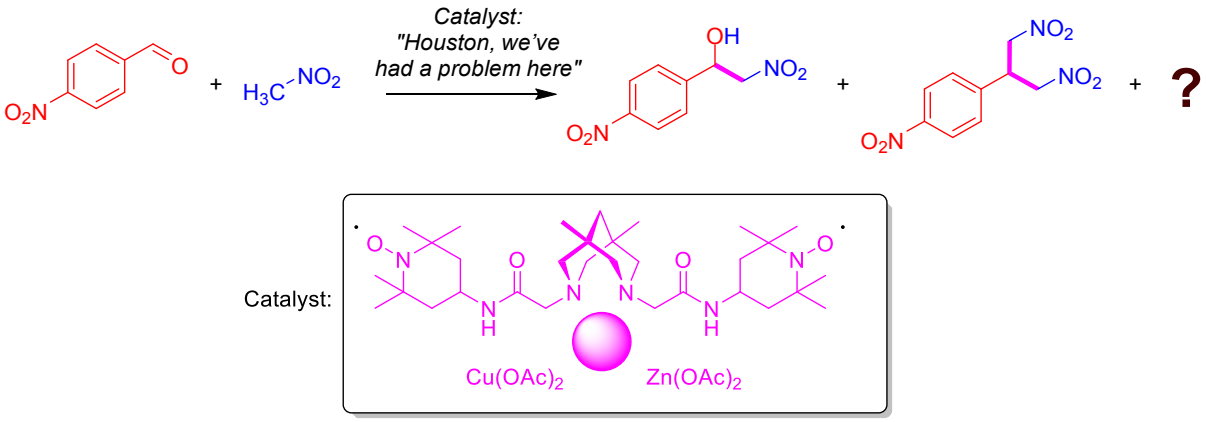
НОВЫЕ ДЕТАЛИ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ АНРИ, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ СОЛЯМИ И КОМПЛЕКСАМИ МЕДИ И ЦИНКА

Закиров А.М., Третьяков Е.В., Вацадзе С.З.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Ленинский проспект, д. 47, Москва, Россия

vatsadze@ioc.ac.ru

Изучение каталитических реакций *in operando* методами является одним из актуальных направлений развития современной науки о катализе. Мы предлагаем использовать катализаторы (в том числе органические молекулы, способные катализировать различные реакции и/или служить компонентом металлокомплексного катализатора) с введенными в них специальными *репортерными группами*. Последние должны представлять собой чувствительные к прохождению реакции фрагменты молекулы катализатора, способные передавать изменения, происходящие в реакционной смеси, внешнему наблюдателю с помощью какого-либо из спектральных методов (см, например, первый пример ЭПР-мониторинга реакции Михаэля с помощью спин-меченого катализатора [1]; синтез и структура самих катализаторов [2-4]).



В данном сообщении речь пойдет о новых направлениях, которые сопровождают классическую реакцию Анри [5] при катализе биспидинами, солями металлов и их совместными комплексами, включая спин-меченые катализаторы. Будут обсуждены условия реакций и их влияние на состав продуктов, а также возможности мониторинга реакций с помощью спектроскопии ЯМР и ЭПР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермаков М.О., Медведько А.В., Закиров А.М., Третьяков Е.В., Вацадзе С.З. *Изв. АН. Сер. хим.,* **2025**, *74,* 6, принято в печать.
2. Закиров А.М., Медведько А.В., Трошин И.И., Третьяков Е.В., Вацадзе С.З. *Изв. АН. Сер. хим.,* **2024**, *73*, 5, 1253.
3. Медведько А.В., Ермаков М.О., Вацадзе С.З. *Изв. АН. Сер. хим.,* **2024,** *73*, 5, 1460.
4. Медведько А.В., Закиров А.М., Миняев М.Е., Третьяков Е.В., Вацадзе С.З. *Журн. структур. хим.,* **2025***, 66*, 3, 645.
5. Можайцев Е.С., Пономарев К.Ю., Патрушева О.С. и др. *ЖОрХ*, **2020**, *56*, 11, 1969

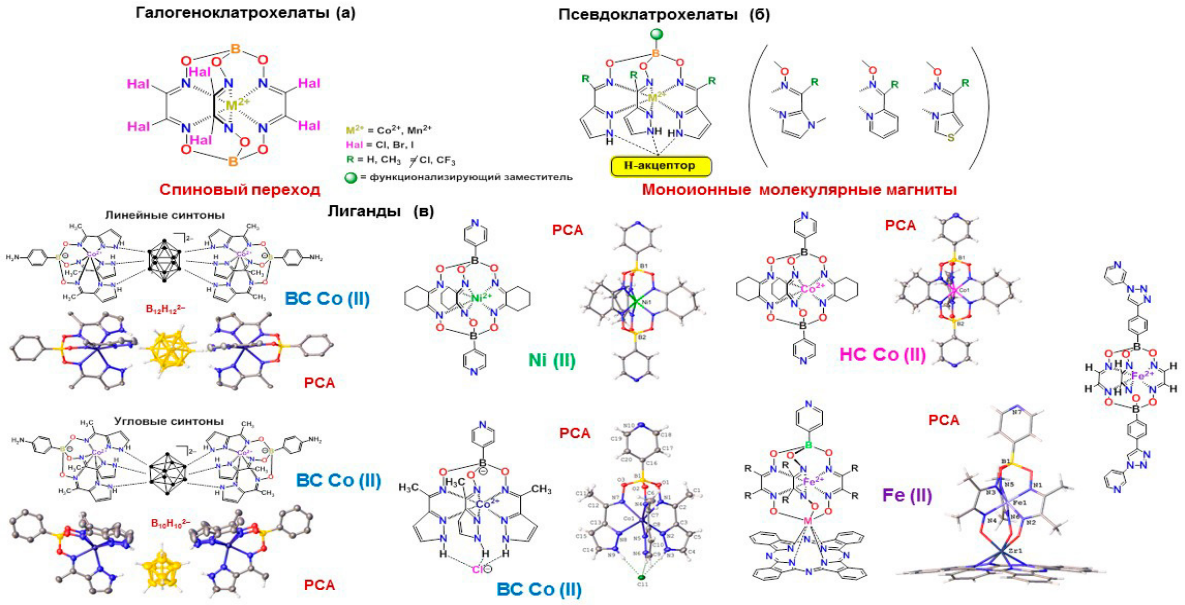
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-73-00122.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНИТНЫЕ УСТРОЙСТВА И МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КЛЕТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ СО СПИНОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ ИЛИ МОЛЕКУЛЯРНЫМ МАГНЕТИЗМОМ

Волошин Я.З., Жижин К.Ю., Белов А.С.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
119991 Россия, г. Москва, Ленинский пр. д.31
voloshin@igic.ras.ru

Обладающие необычно высокой химической устойчивостью макробициклические трис-диоксиматы металлов (клатрохелаты) в течение значительного промежутка времени не рассматривались в качестве потенциально перспективных магнитно-активных молекулярных систем поскольку низкоспиновое состояние их инкапсулированного иона металла стабилизируется сильным полем квазиароматического инкапсулирующего лиганда. Использование лигандов с сильными электроноакцепторными заместителями в их хелатирующих α-диоксиматных фрагментах (Схема, **а**) позволяет существенно уменьшить их силу поля и реализовать спиновые переходы. Высокопарамагнитные клеточные комплексы 3d-металлов {в т.ч., моноионные молекулярные магниты с рекордными характеристиками} были получены используя инкапсулирование иона металла бор-содержащими трис-гетероциклооксиматными лигандами (Схема, **б**). Они имеют тригонально-призматическую геометрию и высокую аксиальную анизотропию магнитной восприимчивости. Ключевой стадией при создании практически-важных систем на их основе является осуществленный синтез (псевдо)клатрохелатных лигандов (Схема, **в**) и мономеров. Они являются перспективными элементами молекулярных магнитных устройств и металло(со)полимерных гибридных органо-неорганических материалов для спинтроники, хранения информации, логических ячеек и молекулярных компьютеров, а также высокопарамагнитных зондов для МРТ-диагностики и структурной биологии.



Схема

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ D-π-A ЛИГАНДЫ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Грачёва Е.В.

Институт химии, С.Петербургский государственный университет, С.Петербург, Россия
198504, Россия, г. С.Петербург, Университетский пр., д. 26
e.grachova@spbu.ru

Дизайн лигандов, представляющих собой D-π-A системы на основе фосфорсодержащих групп для последующего конструирования эффективных металлорганических триплетных D-π-A люминофоров на основе комплексов переходных металлов, представляет собой новое направление в химии координационных соединений. При этом фосфорсодержащая группа выступает не в роли донорного сайта, а в роли основы для электроноакцепторного фрагмента. Такая группа может быть конвертирована в катион фосфония или фосфиноксид, последующее присоединение которого через π-сопряженный линкер к группе, обладающей электронодонорными свойствами, приводит к созданию системы D-π-A. При фотовозбуждении такой D-π-A системы в ней реализуется внутримолекулярный перенос заряда. Использование электронодонорной группы в качестве сайта лиганда, в свою очередь, позволяет синтезировать целевой комплекс.

В докладе обсуждается дизайн, синтез и разнообразие фотофизических свойств комплексов Pt(II),[1–4] Au(III)[5] и Au(I)[6] с D-π-A лигандами, несущими электроноакцепторные фосфорсодержащие группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Paderina A., Slavova S., Petrovskii S., Grachova E. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 18056–18068.
2. Paderina A., Sizova A., Grachova E. *Chem. – A Eur. J.* **2024**, *30*, e202402242.
3. Paderina A., Slavova S., Tupikina E., Snetkov D., Grachova E. *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 17548–17560.
4. Snetkov D., Luginin M., Gerasimova T., Paderina A., Grachova E. *Inorg. Chem.* **2025**, 10.1021/acs.inorgchem.4c05525.
5. Luginin M., Snetkov D., Sizova A., Paderina A., Sizov V., Grachova E. *Dalton Trans.* **2025**, *54*, 2950–2963.
6. Petrovskii S., Paderina A., Sizova A., Grachova E. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 5123–5133.

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Вычислительный центр» и при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-13-00024, https://rscf.ru/en/project/24-13-00024/

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ БИС(АРИЛИМИНО)АЦЕНАФТЕНОВ И РОДСТВЕННЫХ ЛИГАНДОВ

Ромашев Н.Ф.[1], Бакаев И.В.[1,2], Бардина Е.Э.[1], Комлягина В.И.[1,2], Шапошников Н.О.[1,2], Чехов Е.В.[1,2], Гукова А.К.[1,2], Седых Е.С.[1,2], Фоменко Я.С.[1], Гущин А.Л.[1]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 3.
[2]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1
gushchin@niic.nsc.ru

Химия редокс-активных бис(арилимино)аценафтенов (BIAN) и комплексов металлов на их основе является быстроразвивающейся областью с 1990-х годов. Ключевыми особенностями этого класса органических соединений являются химическая стабильность и структурная жесткость, что предрасполагает их к хелатированию ионов металлов, а также стереоэлектронная настраиваемость заместителей R и повышенная способность принимать электроны (Рис. 1). Редокс неинноцентное поведение лигандов BIAN широко востребовано в металлокомплексном катализе. Комплексы металлов первого переходного ряда на основе BIAN являются наиболее изученными объектами [1]. Напротив, химия комплексов благородных металлов (за исключением палладия и платины) остается малоразработанной областью.

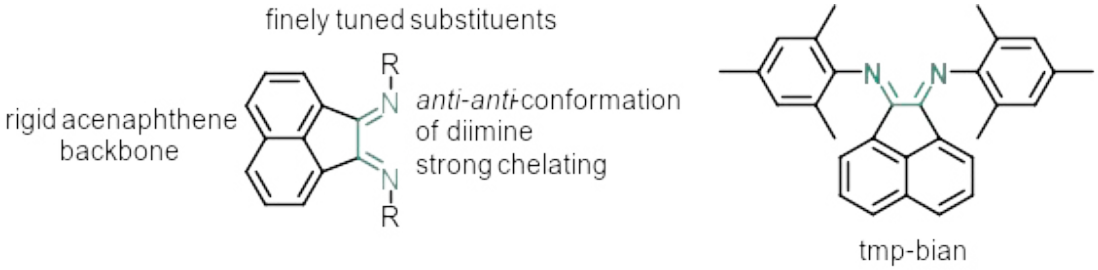


Рис.1. Общий вид бис(арилимино)аценафтенов

В данной работе представлены недавние результаты, полученные в научной группе А.Л. Гущина, в области синтеза и исследования комплексов платиновых металлов, серебра и золота на основе лигандов класса BIAN и их структурных аналогов. В работе обсуждаются методы синтеза, структурные особенности, электрохимические и магнитные свойства, а также противоопухолевая активность [1-4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Fomenko I.S., Romashev N.F., Gushchin A.L. *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, *514*, 215845.
2. Komlyagina V.I., Bakaev I.V., Romashev N.F., Gushchin A.L. *Chem. – an Asian J.*, **2025**, e202401455.
3. Bakaev I.V., Komlyagina V.I., Ulantikov A.A., Romashev N.F., Gushchin A.L. *New J. Chem.*, **2024**, *48*, 18456-18464.
4. Komlyagina V.I, Romashev N.F., Besprozvannykh V.K. et al. *Inorg. Chem.*, **2023**, *62*, 11541-11553.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-73-10014.

КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ КАК ИНИЦИАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛОВ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Карлов С.С.[1]

[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1, стр. 3

s.s.karlov@chemistry.msu.ru

В настоящее время биоразлагаемые полимеры циклических сложных эфиров, такие как полилактид и поликапролактон (и другие), являются одними из наиболее эффективных альтернатив классическим полимерам на основе альфа-олефинов в области упаковки (так как несут меньший ущерб окружающей среде благодаря заметно более быстрому разложению), а также в различных областях медицинского применения в качестве шовного материала, каркасов для тканевой инженерии, средств доставки лекарств с контролируемым высвобождением. Основным методом получения этих полимеров является полимеризация с раскрытием цикла (ROP, ring opening polymerization) циклического мономера под действием инициатора, представляющего собой комплекс металла. Определяющую роль для характеристик процесса полимеризации, и для характеристик получаемого полимера играет структура, комплекса, и, в частности, структура лиганда. Именно благодаря варьированию структуры лиганда можно осуществить «точную настройку» инициатора, оптимизировать условия процесса полимеризации, менять характеристики продукта. В настоящее время разработаны и применятся в промышленности технологии получения «базовых» биоразлагаемых полимеров: полилактид, поликапролактон, полигликолид, триметиленкарбонат и их сополимеры. В подавляющем большинстве случаев в качестве инициатора используется бис(октоноат) олова (2+).

Однако нерешенными остаются несколько вопросов: а) синтез гомополимеров на основе других циклических мономеров, в том числе содержащих дополнительные функциональные группы - часто стандартный инициатор, Sn(Oct)2, оказывается в этом случае неэффективным; б) получение статистических сополимеров циклических сложных эфиров - в большинстве случаев сополимеризация приводит к образованию блок- или градиентных сополимеров из-за разных скоростей реакций полимеризации мономеров; в) использование инициаторов на основе нетоксичных металлов. Следовательно, разработка новых инициаторов ROP остается актуальной задачей. В докладе проанализированы существующие эффективные металлсодержащие инициаторы гомо- и сополимеризации различных комбинаций циклических сложных эфиров и их аналогов, в том числе и найденные в работах автора с коллегами [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Mankaev B.N., Karlov S.S. Materials, 2023, 80, 6682.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 20-13-00391 и гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по крупному научному проекту по приоритетным направлениям научно-технологического развития (грант № 075-15-2024-553).

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ, ХЕМИГЕКСАФИРАЗИНОВ, ГЕКСААЗАТРИФЕНИЛЕНОВ И СПИРОПИРАНОВ С ПАРАМАГНИТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Конарев Д.В.[1], Шестаков А.Ф.[1], Осипов Н.Г.[1], Фараонов М.А.[1], Михайленко М.В.[1], Романенко Н.Р.[1], Назаров Д.И.[1], Собов П.А.[1]

[1]ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия
142432, Россия, г. Черноголовка, пр-т. акад. Семенова, д. 1.
konarev3@yandex.ru

Структуры, содержащие парамагнитные ионы металлов и анион-радикальные органические лиганды, могут показывать магнитные переходы, перенос заряда с металла на лиганд, обратимые переходы в высокоспиновое состояние и моноионный магнетизм. Восстановление порфирина и хемигексафиразина никеля(II) приводит к образованию никеля(I) (S = 1/2) в соединениях $\{Криптанд(Cs^+)\}\{Ni^I(TPP^{2-})\}^-$ и $\{Криптанд(Cs^+)\}_2\{Ni^{II}_2Ni^IO(Hhp^{5-})\}^{2-}$. Увеличение магнитного момента наблюдается в обоих соединениях из-за переноса заряда с металла на лиганд или перехода Hhp^{5-} в триплетное состояние. Соединение $\{Криптанд(K^+)\}_2\{Co^{II}Co^I_2O(Hhp^{\bullet 4-})\}^{2-}$ содержит парамагнитные ионы Co^{II} и тетраанион-радикал хемигексафиразина $Hhp^{\bullet 4-}$. Увеличение магнитного момента в интервале 100-300 K и появление нового широкого ЭПР сигнала связано с переносом электрона с Co^I на $Hhp^{\bullet 4-}$ и образованием $\{(Co^ICo^{II}_2O)^{3+}(Hhp^{5-})\}^{2-}$ с триплетным макроциклом Hhp^{5-} [1]. Комплексы гексаазатрифениленов с высокоспиновыми Co^{II} (S = 3/2) и Fe^{II} (S = 2) с разным числом координированных ионов металлов и зарядом лиганда демонстрируют уникальные магнитные свойства. В биядерных анион-радикальных соединениях обнаружен гигантский обмен металл-лиганд, который приводит к стабилизации высокоспинового состояния уже при 300 K. В зависимости от обмена M-M, спины металлов могут упорядочиваться параллельно или антипараллельно [2]. Комплексы с фотохромными спиропиранами $\{Co^{II}(hfac)_2 \cdot MNSP\}$ и $(TBA^+)\{(TMI\text{-}NPS)_2 \cdot La^{III}I_4\}^-$ (La = Dy, Tb) показывают свойства моноионных магнитов. В обоих случаях для металлов наблюдается искаженная октаэдрическая геометрия. Соединение с Dy показывает медленную магнитную релаксацию в нулевом поле с барьером перемагничивания U_{eff} = 470 $см^{-1}$ и магнитным гистерезисом при 0.5-8 K. Медленная магнитная релаксация для соединения Tb наблюдается только в магнитном поле и без магнитного гистерезиса [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Nazarov D.I., Kuzmin A.V., Islyaikin M.K., Ivanov E.N., Shestakov A.F., Faraonov M.A., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev, D.V. *New J. Chem.*, **2025**, *49*, 1631-1639.
2. Mikhailenko M.V., Ivanov V.V., Faraonov M.A., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Breslavskaya N.N., Timokhina E.N., Otsuka A., Yamochi H., H. Kitagawa, Konarev D.V., *Inorg. Chem. Front.,* **2024**, *11*, 7563-7575.
3. Osipov N.G., Faraonov M.A., Kuzmin A. V., Khasanov S.S., Dmitriev A.A., Gritsan N.P., Denisov N.N., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V., *Inorg. Chem. Front.,* **2025**, *12*, 2092-2102.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Регистрационный номер 124013100858-3).

СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ СО СВЯЗЯМИ МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ: УСПЕХИ, ПРОБЛЕМЫ И ВАРИАНТЫ ИХ РЕШЕНИЯ

Конченко С.Н.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, д. 3.
konch@niic.nsc.ru

Создание молекулярных комплексов, сочетающих в одной молекуле 4*f*-, *d*- и/или *p*-металлы является одним из мировых трендов современной химии координационных соединений лантаноидов. Особый интерес представляют соединения, в которых лантаноид и *d*- и/или *p*-металл непосредственно связаны друг с другом или находятся на расстоянии, допускающем наличие связи.

Несмотря на большой интерес к таким соединениям, их «библиотека» на сегодняшний день довольно скудна, что связано с рядом проблем, возникающим при их синтезе.

В данном сообщении сделан обзор результатов нашего коллектива и других исследовательских групп в области синтеза соединений со связями лантаноид(Ln)-металл, в рамках следующих подходов:

1) использование нейтральных *p*-металлсодержащих лигандов и координационно ненасыщенных комплексов Ln;
2) использование анионных *d*- и/или *p*-металлсодержащих лигандов и катионных комплексов Ln;
3) использование реакций кислотно-основного типа: *d*- и/или *p*-металлсодержащие кислоты и комплексы Ln с основными лигандами;
4) использование окислительно-восстановительных реакций: *d*- и/или *p*-металлсодержащие окислители и Ln-комплексы-восстановители;
5) использование лигандов, имеющих донорные атомы разной «жесткости» для «стягивание» металлов на расстояние связи.

На основании анализа представленных результатов сделаны выводы о перспективности использования разных синтетических подходов и предложены варианты их дальнейшего развития.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-13-00199.

ПОДХОДЫ К НАСТРОЙКЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) С ФОСФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Мусина Э.И., Стрельник И.Д., Карасик А.А.

[1]*Институт органической и физической химии им.А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*
420088, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8.
elli@iopc.ru

Химия люминесцентных комплексов переходных металлов в течение последних десятилетий привлекает все возрастающее внимание вследствие широких возможностей применения данных соединений в различных областях – фотохимии, оптоэлектронике, сенсорике. При этом большие усилия прилагаются для поиска доступных люминесцирующих систем, основанных на недорогих переходных металлах, в частности меди(I). Фотофизические свойства комплексов меди (I) определяют их применение в самых разных областях, наиболее известными из которых являются оптоэлектроника, где комплексы меди используются в качестве эмиттеров [1], фотокатализ, где комплексы меди выполняют роль фотосенсибилизаторов и фотокатализаторов [2, 3], а также в сенсибилизированных красителем солнечных элементах [4]. Среди большого количества синтезированных люминесцентных комплексов фосфиновые комплексы меди(I) занимают значительное место благодаря способности фосфинов стабилизировать координацию иона меди. Известно, что тип и структура лиганда в комплексах меди(I) могут определять механизм, контролирующий их люминесценцию (внутрилигандный, перенос заряда с металла на лиганд, перенос заряда на растворитель, перенос заряда с лиганда на лиганд, кластерцентрированный, а также смешанные механизмы). В докладе будут представлены основные подходы к настройке эмиссионного поведения комплексов меди(I) с циклическими фосфиновыми лигандами, основанные на вариации электронных и структурных свойств за счет экзоциклических заместителей, дополнительных донорных центров как в молекуле самого фосфинового лиганда, так и в составе со-лигандов, а также природы противоиона и растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beaudelot J., Oger S., Peruško S., Phan T.-A., Teunens T., Moucheron C., Evano G., *Chem. Rev.*, **2022**, *122*, 16365-16609
2. Lu Y.-J., Dai N.-N., Li M.-H., Tian W.-Ch., Li Q., Wang Zh.-J., Tang K., Wei W.-T. *Adv. Synth. Catal.* **2024**, *366*, 4000–4016
3. Corte´ P.A.F., Marx M, Trose M., Beller M. *Chem. Catalysis*, **2021**, 1, 298-338.
4. Fagnani F., Colombo A., Dragonetti C., Roberto D. *Molecules*, **2024**, 29, https://doi.org/10.3390/molecules29010006

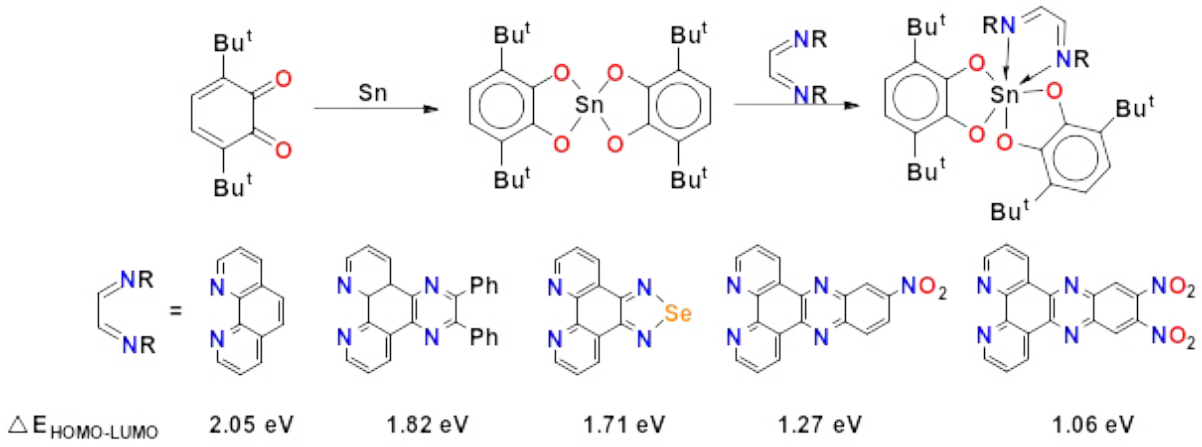
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-43-00125.

ДИЗАЙН И ТОНКАЯ НАСТРОЙКА ХАРАКТЕРИСТИК ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ХРОМОФОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Пискунов А.В.[1]

[1]*Институт металлоорганической химии растворов им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия*
603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49.
pial@iomc.ras.ru

Современные разработки в области органической электроники все чаще востребуют так называемые «пуш-пульные» хромофорные соединения, содержащие органические донорные и акцепторные фрагменты, связанные между собой посредством сопряженных π-мостиков (D-π-A). Такие красители активно используются в дизайне различных люминофоров и нелинейно-оптических материалов, а также для создания оптических преобразователей энергии - органических фотовольтаических ячеек и светоизлучающих диодов. Альтернативный подход к химическому конструированию подобных пигментов — это координационные соединения, включающие одновременно донорные и акцепторные лиганды, связанными через катион-комплексообразователь (D-M-A). Сборка таких хромофоров осуществляется методами координационной химии, что позволяет быстро получать серии соединений и точно настраивать энергию граничных орбиталей. Диапазон рабочих длин волн электромагнитного излучения при этом может охватывать УФ, видимую и ближнюю ИК-области.



В докладе сообщается о молекулярном дизайне координационных соединений, включающих донорные катехолатные и акцепторные дииминовые лиганды. Рассматривается стратегия настройки энергии переноса заряда лиганд - лиганд посредством модификации координационного полиэдра, варьирования электронных характеристик органических лигандов и выбора природы комплексообразователя. В качестве объектов исследования выступают представители ряда переходных и непереходных металлов, что позволяет продемонстрировать универсальность и эффективность предложенных подходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-13-00351-П.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИХ ЭФФЕКТОВ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ТИПА АРЕН-ПЕРФТОРАРЕН В ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИЯДЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сидоров А.А.[1], Шмелев М.А[1]., Еременко И.Л[1].

[1] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31*

sidorov@igic.ras.ru

Для пентафторбензоатных, 2.3,4,5- и 2,3,5,6-тетрафторбензоатных, 2,4- и 3,5-динитробензоатных комплексов Cd, Ln и гетерометаллическихкх Cd-Ln соединений показало, что при сочетании с этими анионами N-донорных гетероциклических лигандов, анионов бензойной, 2-фуранкарбоновой и нафтойной кислот формируются необычные молекулярные комплексы или координационные полимеры с чередованием ароматических фрагментов, имеющих электроноакцепторные и электронодонорные заместители. Это могут быть бесконечные внутримолекулярные стопки, расположенные вдоль цепи координационного полимера и напоминающие структуры сокристаллов аренов с перфтораренами или биядерные или тетраядерные молекулярные комплексы, в которых формируются сэндвичевые, «сплюснутые» структуры из одного ароматического фрагмента с электроноакцепторными заместителями и одного – с электронодонорными. Для объяснения причин образования различных структур оказались полезны наши исследования равновесия между биядерными двухмостиковыми и четырехмомтиковыми комплексами кадмия с N-донорными лигандами. На основании квантовохимических расчетов был предложен механизм формирования пентафторбензоатных (pfb) и 2,3,5,6-тетрафторбензоатных (4Htfb) координационных полимеров $[Cd(phen)(OOCR)_2]_n$ и 2,3,4,5-тетрафторбензоатных комплексов с хинолином и 1,10-фенантролином $[Cd_2(H_2O)_2(L)_2(6Htfb)_4]$, «сплюснутый» биядерный фрагмент, которых был стабилизирован дополнительной координацией молекул воды.

Кроме формирования стопочных структур для комплексов с анионами пентафторбензоойной, тетрафторбензойных, и динитробензойных кислот наблюдалось нетипичное для большинства карбоксилатов поведение. В качестве примера можно указать на то, что гетерометаллические соединения, обычно устойчивые к действию многократных избытков хелатирующих лигандов разрушались даже при действии на них бензола. С неароматическими N- и O-донорными лигандами химия пентафторбензоатов, тетрафторбензоатов и динитробензоатов вполне тривиальна. С учетом этих наблюдений к структурообразующим эффектам следует относить не только формирование стопочных структур, характерных для сокристаллов арен-перфторарен, но и образование соединений с нетипичным для других карбоксилатов строением или образование каким-либо металлом нетипичных для него карбоксилатных комплексов.

Работа при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-73-10192.

ПЕРФТОРАРИЛТИОЛАТЫ МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА: КОМПЛЕКСЫ И КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Соколов М.Н.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

caesar@niic.nsc.ru

Одним из важнейших интерфейсов в материаловедении является взаимодействие металл-халькогенолят. Связь M–ER позволяет формировать (i) самоорганизующиеся монослои (SAM), (ii) функционализированные наночастицы и кластеры и (iii) молекулярные комплексы и координационные полимеры. Металлы, обычно используемые в этих семействах, относятся к типу “монетных металлов» (Cu, Ag, Au). Образуемые ими халькогеноляты представляют интерес из-за их возможного использования в качестве излучателей света, полевых транзисторов, фотопроводников, фотонных отражателей и датчиков. Молекулярные комплексы или координационные полимеры на основе халькогенолятов можно разделить на два семейства: (i) комплексы на основе халькогенолятов металлов(I) с дополнительными лигандами (линкерами) L $[M_x(ER)_y(L)_z]_n$, и (ii) нейтральные полимерные халькогеноляты: $[M(ER)]_n$ [1].

В докладе обсуждается синтетический потенциал перфторированных арил тиолатов металлов $[MSAr^f]$ (M = Cu, Ag, Au; Ar^f представляет собой фторированный арильный фрагмент, такой как фенил или бифенил) в создании координационных полимеров различной размерности. Реакции $[CuSAr^f]$ с пиридинами (py) дают либо димеры $[Cu_2(SAr^f)_2(py)_4]$, либо бесконечные цепочки $[Cu(SAr^f)(py)_n]$ (n = 1,2). Реакции $[AgSAr^f]$ с пиридинами (L = py, 2-Mepy, 3-Mepy, 4-Mepy и др.) приводят к координационным полимерам $[AgSAr^f(L)]$, которые характеризуются аргентофильными взаимодействиями (Ag…Ag 3,0-3,2 Å) и люминесцентным поведением (температурно-чувствительное излучение при 450 – 550 нм). Структура $[AgSAr^f(L)]$ основана на гофрированных лентах, полученных путем слияния двух соседних цепей ..Ag-S-Ag-S… с терминальными N-донорными лигандами на каждом атоме Ag. Они термически устойчивы и могут использоваться для роста кристаллических пленок $[AgSAr^f]$ и Ag_2S на различных поверхностях. Размерность может быть дополнительно увеличена путем введения политопных азиновых линкеров.

Реакции $HSAr^f$ (SAr^f = SC_6F_5, SC_6F_4-CF_3) с Au^I дают полимерные тиолаты $[Au(SAr^f)]$, имеющие сложную полимерную природу с аурофильными взаимодействиями. Перекристаллизация из пиридина приводит к превращению в комплексную соль $[Au(py)_2][Au(SAr^f)_2]$, в структуре которой линейные катионы $[Au(py)_2]^+$ объединяются с линейными анионами $[Au(SAr^f)_2]^-$ через короткие аурофильные взаимодействия Au···Au в бесконечные цепи.

Были проведены квантово-химические расчеты для оценки прочности металлофильных и координационных взаимодействий, а также для изучения зонной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Veselska O., Demessence A. *Coord. Chem. Rev*. **2018**, *355*, 240-270.

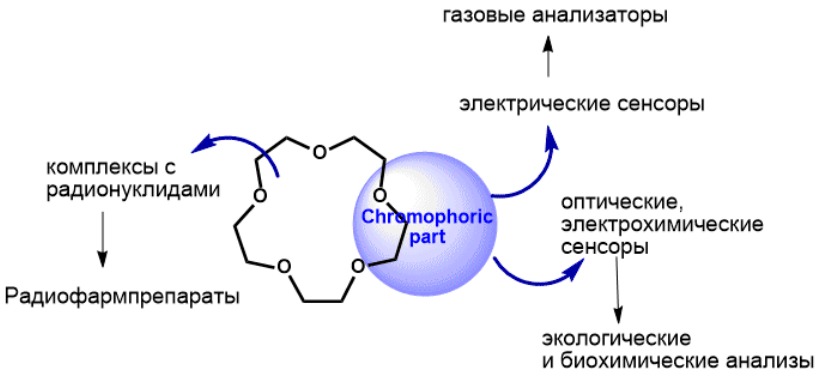
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-13-00319.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КРАУН-СОЕДИНЕНИЙ

Федорова О.А., Зубенко А.Д., Панченко П.А., Устимова М.А., Токарев С.Д., Федоров Ю.В.

[1]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия*
119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28.
fedorova@ineos.ac.ru

Краун-соединения способны связывать катионы металлов различной природы, что обуславливает их применение в качестве катион-связывающих фрагментов в различных функциональных системах. В настоящем докладе представлены исследования, демонстрирующие области применения краун-эфиров при сочетании их с хромофорными фрагментами различной природы. Так, введение в состав макроциклических соединений подходящих хелатирующих групп приводит к получению хелаторов для радионуклидов, которые могут быть введены в состав раодиофармпрепаратов.



Сочетание краун-соединений с хромофорными фрагментами ведет к оптическим, электрохимическим сенсорам. Оптические сенсорные системы находят применение в качестве компонент сенсорных материалов для устройств мониторинга окружающей среды. Комбинация краун-соединений и электрохимически активных фрагментов приводит к аналогам ион-селективных электродов. Флуоресцентные сенсоры на биогенные катионы металлов используются для анализа катионов в клеточной среде. Сочетание макроциклических фрагментов с фрагментом фотосенсибилизатора применяется для создания низкотемпературных, селективных газовых сенсоров. Во всех видах аналитических устройств селективность определяется составом и размером макроциклического фрагмента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 21-73-20158-П.

ГАЛОГЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОСТПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: ЗОННАЯ ИНЖЕНЕРИЯ В ИНТЕРЕСАХ БЕССВИНЦОВОЙ ФОТОВОЛЬТАИКИ

Шевельков А.В.[1]

[1]*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1
shev@inorg.chem.msu.ru

Эффективность светопоглощающих галогенплюмбатов уже превысила 25%, что востребовано современной фотовольтаикой [1], однако токсичность соединений свинца вызывает сомнения в перспективах свинцовой фотовольтаики и заставляет искать аналоги среди галогенидных комплексов других постпереходных металлов, содержащих неподеленную ns^2 пару [2]. Очевидное решение заменить свинец на гораздо менее токсичное олово не привело к успеху из-за малой химической стабильности производных Sn^{2+} [3]. Гораздо большей устойчивостью при низкой токсичности обладают комплексы трехвалентных сурьмы и висмута, которые обсуждаются в настоящей работе.

Базовым условием для работы фотогальванических материалов является эффективность поглощения света. Она максимальна при ширине запрещенной зоны E_g = 1.3-1.5 эВ, тогда как для галогенидных комплексов сурьмы и висмута характерна ширина запрещенной зоны более 2 эВ [4]. Следовательно, центральной задачей становится разработка методов уменьшения ширины запрещенной зоны до приемлемых значений.

В настоящей работе рассматриваются несколько стратегий оптимизации ширины запрещенной зоны галогенидных комплексов сурьмы и висмута. К ним относятся: 1) конденсация анионов MI_6^{3-} (M = Sb, Bi); 2) связывание анионов с помощью водородных и галогенных связей; 3) соединений анионов линкерами $I_2(Br_2)$ или I_n^- в двух- и трехмерные полимеры; 4) создание внутрищелевых состояний. Будут показаны возможности и недостатки каждой из стратегий, обсуждены перспективы полученных комплексов с шириной запрещенной зоны 1.3-1.5 эВ как светопоглощающих материалов и показаны направления дальнейшего развития этих стратегий.



Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры $(C_5N_2H_{14})_2\{[Sb_2I_{10}](I_2)\}$, показывающий соединение биоктаэдров $[Sb_2I_{10}]$ молекулами I_2 [5]

ЛИТЕРАТУРА

1. Leong, W.L., et al. *Adv. Mater*. **2016**, *28*, 2439–2445.
2. Parmar, S., et al. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 7262–7265.
3. Zhu, Z., et al. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1703800.
4. Shestimerova T.A., et al. *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 87–94.
5. Bykov A.V., et al. *Int J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 2201.

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А21-121011590082-2.

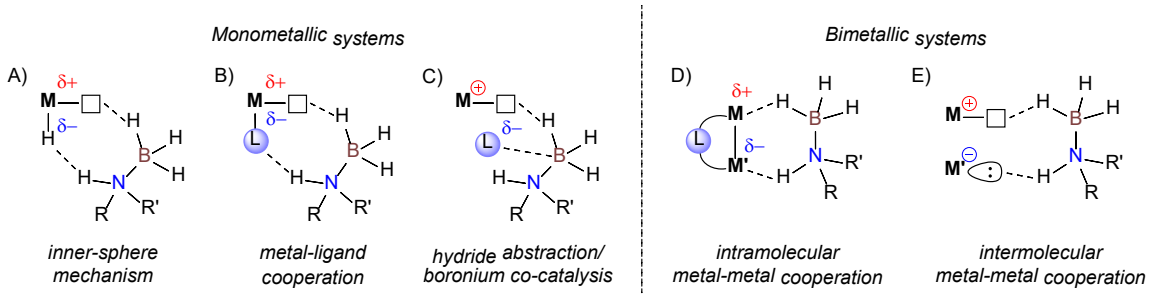
THE INTRIGUING WORLD OF NONCOVALENT INTERACTIONS AND CATALYTIC AMINE-BORANES DEHYDROGENATION

Shubina E.S., Filippov O.A.[1]

[1] *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, INEOS RAS, 119334, Moscow, Vavilova str. 28, Russia*
shu@ineos.ac.ru

Our achievements in this area include diverse acid-base interactions of transition metal and main group element hydrides, which ultimately determine their activity in stoichiometric and catalytic processes such as (de)hydrogenation, dehydrocoupling, alkene isomerization, and could be used for fine-tuning of metal hydride properties [1].

Amine-boranes are considered as promising materials for hydrogen storage systems due to their availability, easy handling and elevated hydrogen content. Formation of dihydrogen bonded (DHB) adduct NH…HB promotes H_2 evolution for amine-boranes. Several types of mechanisms for NH and BH bonds activation by TM complexes are known leading to amine-boranes dehydrogenation (Scheme 1) and will be considered in the lecture. Non-covalent interactions are the driving force in these processes. Particular attention will be paid to intermolecular cooperative activation of amine-boranes. DHB between two transition metal hydrides also results in H_2 evolution and formation of bimetallic complexes $[LM(CO)_2(\mu\text{-}CO)\cdots M'(PCP)]$ [2]. In these complexes two transition metal-based building units do not interact directly but act as a Lewis acid and a Lewis base, cooperatively splitting the N–H and B–H bond in amine-boranes without changing the metals' oxidation state (Scheme 1E).[3] In the case of manganese(I) complexes the intermolecular activation of amine-boranes is realised through novel cooperative action of [MnH] base and $[Mn]^+$ Lewis acid [4]. At that the Lewis acid and base can be generated from one precursor - $L_2Mn(CO)_3X$, yielding the record catalytic activity for BH_3NHMe_2 when L_2 = bis(NHC) [4].



Scheme 1.

REFERENCES

1. Belkova N.V., Filippov O.A., Shubina E.S. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1464-1470.
2. Kirkina V.A., Rossin A., Belkova N.V., Chierotti M.R., Epstein L.M., Filippov O.A., Gobetto R., Gonsalvi L., Lledos A., Shubina E.S., Zanobini F., Peruzzini M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 1367–1370.
3. Osipova E.S., Gulyaeva E.S., Gutsul E.I., Kirkina V.A., Pavlov A.A., Nelyubina Y.V., Rossin A., Peruzzini M., Epstein L.M., Belkova N.V., Filippov O.A., Shubina E.S. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 3682-3692.
4. Gulyaeva E.S., Osipova E.S., Kovalenko S.A., Filippov O.A., Belkova N.V., Vendier L., Canac Y., Shubina E.S., Valyaev D.A. *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 1409-1417.

This work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant number 24-13-00283).

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТНОГО ФОСФОРА

Яхваров Д.Г.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
420088, Россия, Казань, ул. Арбузова, д. 8
yakhvar@iopc.ru

Разработка новых каталитически активных материалов является одним из приоритетных направлений развития современной химической науки. В этой связи, некоторые аллотропные модификации элементного фосфора, такие как белый фосфор и аналог графена черный фосфор, представляют большой интерес, так как являются перспективными материалами для получения активных катализаторов различных химических и фотоэлектрохимических процессов, а также для создания электронных устройств, обладающих уникальными электронными свойствами [1,2].

В настоящей лекции будут рассмотрены новые возможности использования белого и черного фосфора для создания наноразмерных катализаторов процессов выделения молекулярного водорода и восстановления углекислого газа [3,4], а также представлен механизм и основные интермедиаты процесса раскрытия тетраэдра белого фосфора, включая металлокомплексы, содержащие трансформированную молекулу P_4 в координационной сфере [5,6], и высокореакционноспособные фосфорсодержащие производные, существование которых ранее было предсказано лишь теоретически и которые были использованы как синтоны в синтезе новых фосфорорганических соединений, недоступных ранее классическими методами [7,8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Gafurov Z.N., Kagilev A.A., Kantyukov A.O., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *438*. № 213889.
2. Kuchkaev A.M., Lavate S., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Srivastava R., Yakhvarov D.G. *Energy Technology*, **2021**, № 2100581.
3. Kuchkaev A.M., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Saparina S.V., Gnezdilov O.I., Klimovitskii A.E., Ziganshina S.A., Nizameev I.R., Asanov I.P., Brylev K.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *Int. J. Mol. Sci*,. **2023**, *24*, № 3095.
4. Kuchkaev A.M., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Saparina S.V., Gnezdilov O.I., Klimovitskii A.E., Ziganshina S.A., Nizameev I.R., Vakhitov I.R., Dobrynin A.B., Stoikov D.I., Evtugyn G.A., Sinyashin O.G., Kang X., Yakhvarov D.G. *Nanomaterials*, **2023**, *13*, № 826.
5. Yakhvarov D., Barbaro P., Gonsalvi L., Carpio S.M., Midollini S., Orlandini A., Peruzzini M., Sinyashin O., Zanobini F. *Angew. Chem. Int. Ed*., **2006**, *45*, 4182-4185.
6. Kuchkaev A.M., Kuchkaev A.M., Khayarov Kh.R., Zueva E.M., Dobrynin A.B., Islamov D.R., Yakhvarov D.G. *Angew. Chem. Int. Ed*., **2022**, № e202210973.
7. Yakhvarov D., Caporali M., Gonsalvi L., Latypov Sh., Mirabello V., Rizvanov I., Sinyashin O., Stoppioni P., Peruzzini M., Schipper W. *Angew. Chem. Int. Ed*., **2011**, *50*, 5370-5373.
8. Gorbachuk E., Badeeva E., Gubaidullin A., Samigullina A., Voloshina A., Sapunova A., Hey-Hawkins E., Sinyashin O., Yakhvarov D. *ChemPlusChem*, **2020**, *85*, 958-962.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-13-00427.



КЛЮЧЕВЫЕ

МЕДЬМЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНЫ: ОСОБЕННОСТИ САМОСБОРКИ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ, КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Биляченко А.Н.,[1] Рагимов К.

[1]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия*
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28
bilyachenko@ineos.ac.ru
[2]*Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан*
23 AZ1148, Азербайджан, Баку, ул. З. Халилова, 23

Каркасные полиядерные металлосилсесквиоксаны [1-2] – интенсивно исследуемый класс элементоорганических соединений. Соединения этого типа демонстрируют исключительное разнообразие составов, структур и свойств, что во многом определяется возможностью получения гетеролигандных производных за счет комплексообразования с дополнительными органическими лигандами.

Влиятельным фактором структурообразования каркасных металлосилсесквиоксанов является природа заместителя при атоме кремния, в частности, нашей группой исследовано необычное поведение метилзамещенных соединений – эффекты (а) инкапсулирования, (б) комплексообразования с хелатирующими лигандами, (в) формирования надмолекулярных систем [3-4]. В докладе будут представлены актуальные результаты исследования медьметилсилсесквиоксанов

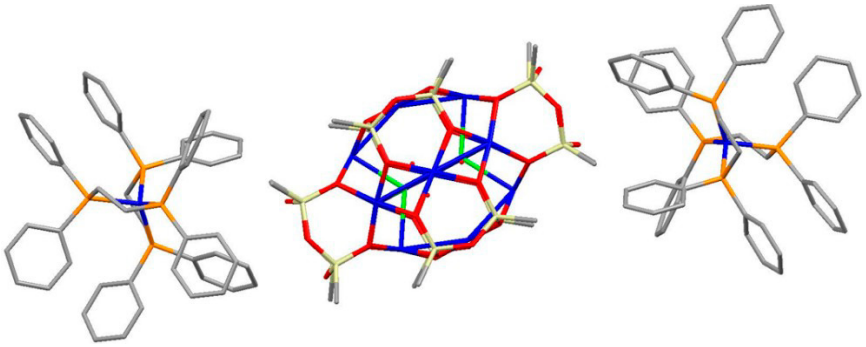


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса медьметилсилсесквиоксана с dppe

ЛИТЕРАТУРА

1. Levitsky M.M., Zubavichus Y.V., Korlyukov A.A., Khrustalev, V.N., Shubina E.S., Bilyachenko A.N. *J. Clust. Sci.* **2019**, *30*, 1283–1316.
2. Bilyachenko A.N., Reis Conceição N., Guedes da Silva M.F.C, Mahmudov K.T., Shul'pin G.B., Pombeiro A.J.L. Synthesis and Applications in Chemistry and Materials, **2024**, *11*, 245-279 (book chapter).
3. Bilyachenko, A.N., Arteev I.S., Khrustalev V.N., Zueva A.Yu., Shul'pina L.S., Shubina E.S., Ikonnikov N.S., Shul'pin G.B. *Molecules*, **2023**, *28*, 1211.
4. Bilyachenko A.N., Khrustalev V.N., Arteev I.S., Shul'pina L.S., Ikonnikov N.S., Kirillova M.V., Shubina E.S., Kirillov A.M., Kozlov Y.N., Lobanov N.N., Ragimov K.G., Sun D. *Inorg. Chem.*, **2024**, *63*, 20404-20414.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-13-00250**.**

ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Дыбцев Д.Н.[1], Дубских В.А.[1], Лысова А.А.[1], Самсоненко Д.Г.[1], Коваленко К.А.[1], Федин В.П.[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3.

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются одной из наиболее динамичных областей современной химии. Одновременное использование различных органических лигандов существенно увеличивает структурную и функциональную вариативность продуктов. Помимо обязательных мостиковых лигандов, которые связывают полиядерные металлокомплексы (блоки) в периодичный каркас, хелатные молекулы могут определять строение этих блоков, а также топологию координационной сетки. Одновременное использование нескольких мостиковых лигандов позволяет регулировать степень взаимопрорастания каркасов, размер и форму каналов, а также модифицировать пористую структуру различными функциональными группами (Рис. 1).

В докладе будут представлены недавние результаты по синтезу серий пористых МОКП на основе разных типов органических лигандов, проанализировано их влияние на структурные параметры, адсорбционные и другие функциональные свойства пористых каркасов [1-3].

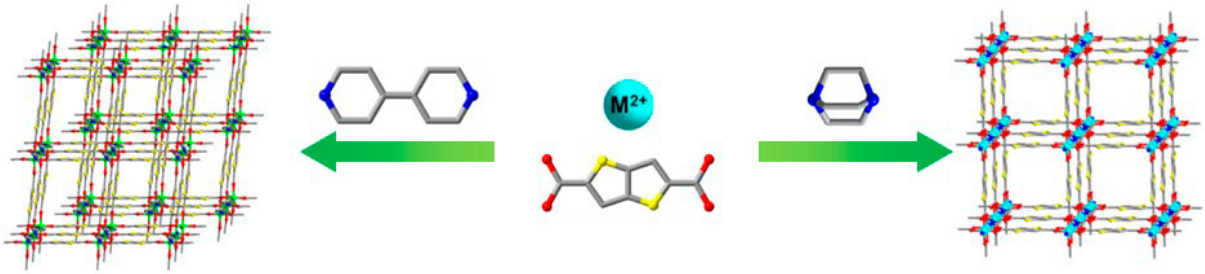


Рис. 1. Влияние длины мостикового лиганда на взаимопрорастание МОКП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dubskikh V.A., Lysova A.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. *Dalton Trans.*, **2024**, *53*, 16654.
2. Dubskikh V.A., Kolosov A.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G., Lavrov A.V., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P. *Molecules*, **2023**, *28*, 2139.
3. Dubskikh V.A., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. *Nanomaterials*, **2022**, *12*, 4281.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-13-00310.

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ ФДТ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ: СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Жданова К.А.[1], Бортневская Ю.С.[1], Захаров Н.В.[1], Усанев А.Ю.[1], Савельева И.О.[1], Карпеченко Н.Ю.[1,2], Брагина Н.А.[1]

[1]МИРЭА – Российский Технологический Университет, Институт Тонких Химических Технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 119571, пр-кт Вернадского, 86
[2]ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина» Минздрава России, Москва, Россия, 115522, Каширское ш., 23,
zhdanova_k@mirea.ru

В последние десятилетия метод фотодинамической терапии (ФДТ) привлек внимание благодаря своей неинвазивности, низким уровнем побочных эффектов и низкой системной токсичности, а также незначительной лекарственной устойчивостью. Преимущества ФДТ привели к прорыву в лечении поверхностных опухолей и многих неопухолевых заболеваний. К недостатку ФДТ можно отнести недостаточное накопление фотосенсибилизаторов (ФС) в опухоли, а также ее гипоксия в глубине тканей.

Порфирины выполняют ряд важнейших функций в природе (гемоглобин, миоглобин, хлорофилл, цитохромы). Биомедицинское применение порфиринов и родственных молекул широко изучалось в контексте ФДТ. Однако поглощение порфиринов в красной области является недостаточным. В данной работе предложены синтетические подходы, которые позволили существенной расширить поглощение мезо-арилпорфиринов в ближней ИК-области.



Полученные *мезо*-арилпорфирины являются удобными молекулярными платформами, на основе которых были получены конъюгаты с лигандами-ингибиторами фактора роста эндотелия (Эрлотиниб™, Дазатиниб™), 2-дезокси-D-глюкозой (ингибитор окислительного фосфорилирования). Для полученных соединений исследованы фотохимические свойства, агрегационное поведение. Биологическая активность in vitro полученных конъюгатов в 3-50 раз превышала активность соединений-сравнения (хлорин е6).

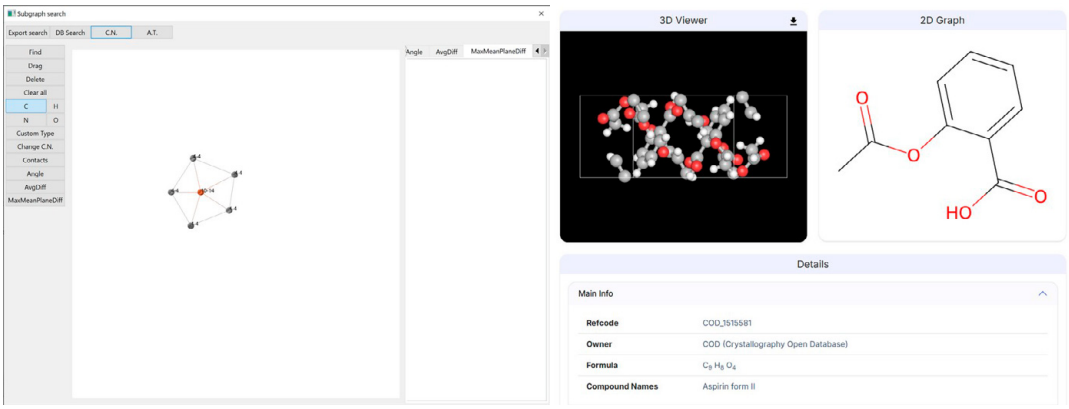
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-73-10176.

СОЗДАНИЕ СТРУКТУРНЫХ БАЗ ДАННЫХ НА ОСНОВЕ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА ASID

Корлюков А.А.[1], Буйкин П.А.[1,2] , Володин А.Д.[1], Романенко А.Р.[1]

[1]ФБГУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28., стр. 1
[2] ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31
alex@xrlab.ineos.ac.ru

Внедрение цифровых технологий в химию и материаловедение должно обеспечить их быстрое качественное развитие, однако эти процессы сдерживаются трудностями с созданием цифровой экосистемы из-за высоких расходов на создание и поддержание инфраструктуры и недостатком квалифицированных кадров и программных решений отечественной разработки. Одним из важных этапов цифровой трансформации является создание баз данных и удобных инструментов работы с ними. Авторами создан программный комплекс ASID, направленный на создание баз данных, объединяющих информацию о кристаллической структуре с программными решениями, позволяющими ввод/вывод данных и их анализ с помощью графической оболочки пользователя (десктопная версия для рабочих станций, рис. 1а) и веб-интерфейса (для более слабых компьютеров, рис. 1б).в



а) б)

Рис. 1. а) Создание запроса для поиска металлоценов ; б) результат поиска с использованием веб-интерфейса

В докладе будут рассмотрены вопросы создания структурных баз данных, особенности представления структур координационных соединений, реализация поисковых запросов (в частности, поиск по подграфам структур), обработка разупорядоченных структур для ввода в базу, а также выполнено сравнение с существующими коммерческими и свободными программными решениями иностранной разработки. Будет показано, что программный комплекс ASID не только позволит создавать структурные базы данных как индивидуальным исследователям так и научным коллективам, но может стать основой для цифровой платформы, обеспечивающей автоматизацию химических исследований.

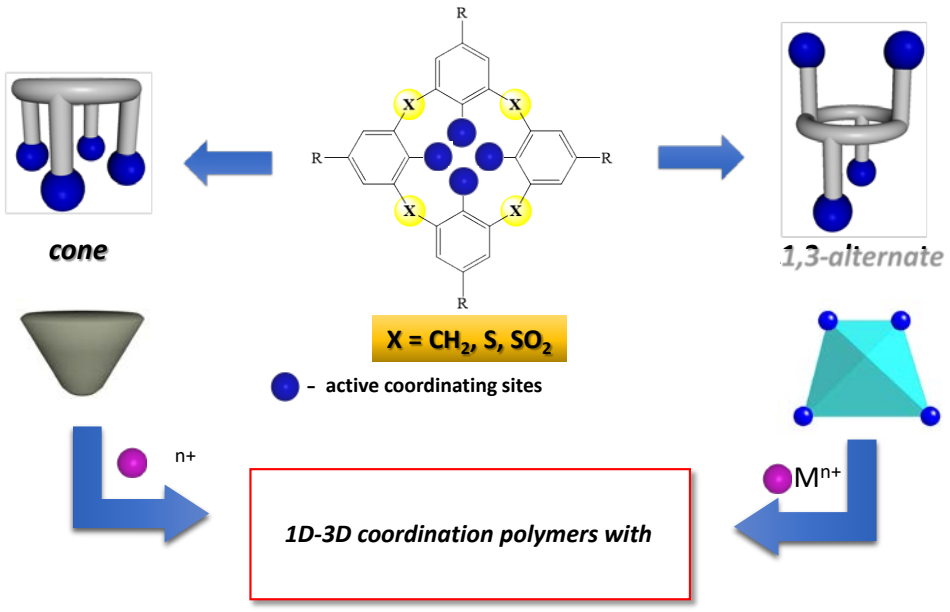
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 20-13-00241.

(THIA)CALIX[4]ARENES AS VERSATILE BUILDING BLOCKS FOR RATIONAL DESIGN OF 0D-3D COORDINATION COMPOUNDS WITH TARGETED PROPERTIES

Ovsyannikov A.S.,[1,2] Solovieva S.E.,[1,2] Antipin I.S. [1,2]

[1]*Kazan Federal University, 420008, Kazan, Kremlevskaya 18 str.*
[2]*A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC RAS, 420088, Kazan, Arbuzova str. 8*
e-mail: osaalex2007@rambler.ru

(Thia)calix[4]arenes (Scheme 1), adopted in the *cone* or *1,3-alternate* conformation are versatile molecular building blocks that are widely used in coordination supramolecular chemistry to create functional crystalline materials.[1-2] This work reports on the basic approaches, aimed to control the crystalline self-organization of (thia)calix[4]arene based 3d-/4f- coordination compounds, in order to construct supramolecular coordination compounds able to display tunable magnetic, luminescence properties or intrinsic porosity.[3-9] The principal factors, influencing on the spontaneous self-assembly of 1D-3D coordination polymers, discrete 3d/4f clusters or coordination cages based on the use of (thia)calix[4]arenes as well as the structure–property relation will be discussed.



Scheme 1

REFERENCES

1. Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. *et al*, *Coord. Chem. Rev*. **2017**, 352, 151.
2. Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. *et al*, *Coord. Chem. Rev*., **2024**, 513, 215846.
3. Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. *et al*, *RSC Adv*. **2020**, 10, 11755.
4. Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. *et al*, *New J. Chem*. **2024**, 48, 203.
5. Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. *et al*, *Chem. Commun*. **2022**, 58, 13628.
6. Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. *et al*, *Nanoscale*, **2025**, 17, 1980-1989.
7. Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. *et al*, *CrystEngComm*, **2024**, 26, 6789-6795
8. Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. *et al*, *EurJIC*, **2022**, e202200464.
9. Ovsyannikov A.S., Strelnikova I.V., Solovieva S.E., Antipin I.S. *et al*, *EurJIC*, **2025,** 28, e202400581

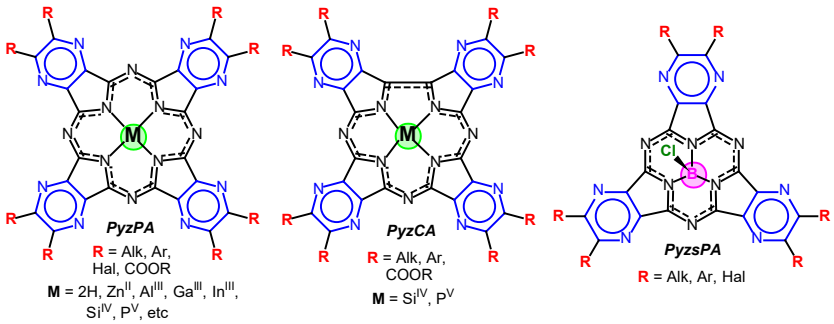
This work was supported by Russian Science Foundation (grant № 19-73-20035).

КОМПЛЕКСЫ ПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНОВ И ИХ АНАЛОГОВ С СОКРАЩЕННЫМ МАКРОЦИКЛОМ

Стужин П.А.[1]

[1]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*
153000, Россия, г. Иваново, Шереметевский пр-т, 7

Комплексы аналогов фталоцианинов, содержащие конденсированные пиразиновые фрагменты вместо бензольных колец активно изучаются в качестве перспективных функциональных материалов [1,2]. В докладе представлены и обсуждаются результаты исследования комплексов *p*- и *d*-металлов с тетрапиразинопорфиразинами (*PyzPA*) [3-7], и впервые полученных в нашей лаборатории их аналогов с сокращённым макроциклом тетрапиразинокорролазинов фосфора (V) кремния(IV) (*PyzCA*) [8-11] и трипиразиносубпорфиразинов бора(III) (*PyzsPA*) [12-15].



Аннелирование пиразиновых фрагментов значительно повышает электронное сродство макроцикла, которое может быть еще увеличиться при периферическом галогенировании и введении неметаллов в координационный центр.

Продемонстрированы возможности применения комплексов пиразин-аннелированных порфиразиноидов в качестве акцепторов в органической электронике, флуоресцентных сенсоров и фотосенсибилизаторов для биомедицины, а также в качестве строительных блоков для пористых органических каркасных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Donzello, M. P., Ercolani, C., … Stuzhin, P.A. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *309*, 107.
2. Novakova, V., Donzello, M. P., …. Stuzhin, P. A. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *361*, 1.
3. Hamdoush, M., Ivanova, S. S., …Stuzhin, P. A. *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, *444*, 81.
4. Stuzhin, P. A., Malyasova, A. S., et al. *Dyes and Pigments*, **2017**, *139*, 509-516.
5. Finogenov, D. N., Lazovskiy, D. A., et al. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2023**, *27*, 1618.
6. Chufarin, A. E., Skvortsov, I. A., et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2024**, *452*, 115564.
7. Finogenov D.N., Faraonov M.A., et al. *New Journal of Chemistry*, **2024**, *48*, 10067
8. Ivanova, S. S., Moryganova, Yu., et al. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2014**, *18*, 875.
9. Ivanova, S.S., Salnikov, et al. *Dalton Transactions* **2022**, *51*, 1364-1377.
10. Lazovskiy, D. A., Skvortsov, I., et al. *Dalton Transactions*, **2022**, *51*, 5687-5698.
11. Lazovskiy D.A., Danilenko A.A., Stuzhin P.A. *J. Porph. Phthalocyanines*, **2024**, *28*, 691.
12. Stuzhin, P. A., Skvortsov, I. A., et al. *Dyes and Pigments*, **2019**, *162*, 888-897.
13. Skvortsov, I. A., Kovkova, U. P., et al. *Dyes and Pigments* **2021**, *185*, 108944
14. Kovkova, U., Skvortsov, I. A., et al. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2023**, *27*, 600.
15. Nikitin I. A., Snopova Yu. A., Stuzhin P. A. *Macroheterocycles*, **2024**, *17*, 241-246.

Study was supported by Russian Science Foundation (project 23-43-00136).

ДИЗАЙН СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛАТОВ МЕДИ(I) И СЕРЕБРА(I)

Титов А.А., Смольяков А.Ф., Филиппов О.А., Шубина Е.С.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Россия, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.
tit@ineos.ac.ru

Пиразолатные комплексы меди(I) и серебра(I) представляют собой обширный класс координационных соединений, демонстрирующих структурное и функциональное разнообразие. Ключевой особенностью трехъядерных пиразолатных комплексов является их способность к образованию металлофильных взаимодействий в твердой фазе, обусловленная плоской геометрией трехчленных металлоциклов. Подобные взаимодействия играют одну из ключевых ролей в фотофизическом поведении, способствуя формированию эксимерных состояний. Как кислоты Льюиса, данные комплексы образуют супрамолекулярные агрегаты с основаниями различной геометрии,[1] что открывает пут к функциональным материалам [2]. В настоящее время выделяют две основные стратегии модификации таких систем: использование межмолекулярных взаимодействий (металл-металл, π-металл), введение дополнительных координационных центров (P-, N-содержащие лиганды).

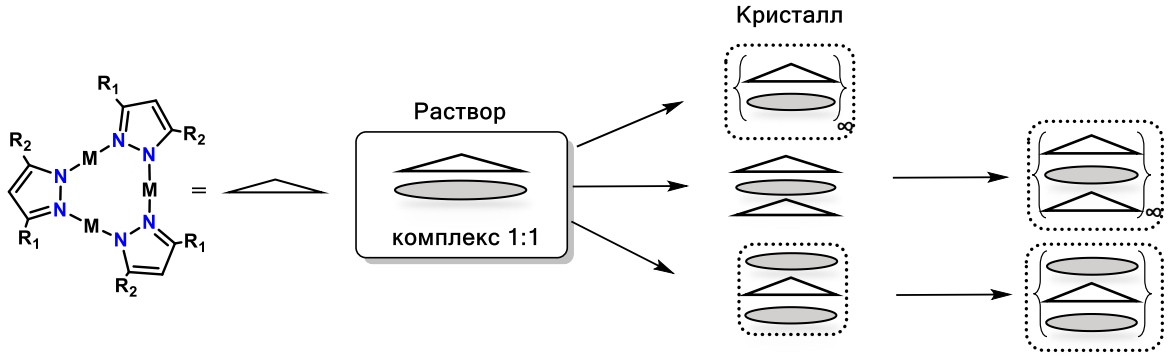


Схема 1. Основные пути формирования межмолекулярных комплексов циклически пиразолатных комплексов.

Особый интерес представляет способность пиразолатных комплексов к структурной реорганизации при введении дополнительных лигандов, что позволяет создавать новые типы супрамолекулярных архитектур с уникальными характеристиками. В докладе будут представлены наши результаты по исследованию межмолекулярных комплексов пиразолатов меди(I) и серебра(I) с основаниями различных типов и структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 19-73-20262)

ЛИТЕРАТУРА

1. Olbrykh A., Yakovlev G., Titov A.; Shubina E. *Crystals* **2025,** *15*, 115.
2. Olbrykh A. P., Tsorieva A. V., Korshunov V. M., Smol'yakov A. F., Godovikov I. A., Korlykov A. A., Taydakov I. V., Titov A. A., Filippov O. A., Shubina E. S. *Inorg. Chem. Front.* **2025**, *12*, 812-820.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В АСПЕКТЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Хризанфоров М.Н.[1,2]

[1] ИОХ им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинский пр-кт, д. 47
[2]ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань ул. Арбузова, д. 8
khrizanforovmn@ioc.ac.ru

Современная электрохимия уже давно вышла за рамки сугубо инструментального аналитического подхода и сегодня представляет собой мощный, по-настоящему междисциплинарный инструмент. Она не только позволяет детально характеризовать тонкие редокс-процессы, протекающие в органических молекулах и металлокомплексах, но и служит надёжной предиктивной платформой для проектирования функциональных материалов самого разного назначения.

В ходе настоящего исследования проведена всесторонняя электрохимическая диагностика металлокомплексов и органических фрагментов, иммобилизованных на углеродных подложках различной природы. Определены энергии ВЗМО/НСМО, рассчитаны донорно-акцепторные параметры, а также выявлены их взаимосвязи с электронными эффектами лиганда и составом координационного окружения. Методика экспресс-скрининга позволила сопоставить ключевые электрохимические характеристики с цитотоксическим потенциалом соединений, что дало возможность оперативно отсеивать малообещающие структуры и фокусироваться на активных кандидатах с перспективой противоопухолевого применения.

Дополнительно выполнены каталитические испытания в четырёх фундаментально важных реакциях электрохимической энергетики и «зелёного» синтеза — выделения водорода (HER), выделения кислорода (OER), электрохимического восстановления углекислого газа (CO_2RR) и фиксации азота с образованием аммиака (N_2RR). Для каждой системы сформированы «профили активности», позволяющие связать каталитические показатели с геометрией активных центров, степенью дефектности и природой внедрённых гетероатомов.

Особое внимание уделено анализу структурно-свойственных корреляций: показано, что графеноподобные слоистые структуры и пористые углеродные матрицы обеспечивают существенно различающиеся пути массового и электронного транспорта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khrizanforov M.N., Samorodnova A.P., et al., *Materials Reports: Energy*, **2025**, Accepted.

Работа выполнена за счет гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан.



УСТНЫЕ

АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ РОЛИ ЛИГАНДОВ

Абдульмянов А.Р., Кочетков А.Е.

Самарский университет, Самара, Россия
443086, г. Самара, Московское шоссе, д. 34.
abdulmyanov.ar@ssau.ru

Для упрощения анализа кристаллохимической роли лигандов нами был разработан программный код на языке *Python*, позволяющий осуществлять автоматический поиск лигандов в кристаллических структурах, извлекаемых из *cif*-файлов, определять их типы координации, рассчитывать характеристики атомов-комплексообразователей и их связей с донорными атомами лиганда. Программный код состоит из следующих модулей:

1. «Поиск, расчет, фрагментация» - считывает *cif*-файлы, выполняет поиск лигандов и центральных атомов, для которых рассчитывает объемы полиэдров Вороного-Дирихле (**ПВД**), длины связей с донорными атомами и телесные углы соответствующих им граней **ПВД**. Найденные кристаллохимически разные лиганды сохраняются в формате **mol*. Модуль использует библиотеки *pymatgen* [1], *rdkit* [2], *openbabel* [3], *pandas* [4].
2. «Очистка и подготовка данных» - формирует *csv*-файл с дополнительными данными из *mol*-файлов, удаляет лиганды с ошибками, выполняет стандартизацию молекул и создает набор в формате **sdf*. Модуль использует библиотеки *pandas* [4], *rdkit* [2], *mayachemtools* [5].
3. «База лигандов» - сервис, написанный на *Django*, формирует базу данных лигандов, закрепляя информацию о молекулах, представляющих один и тот же лиганд, за уникальной записью, соответствующей найденному лиганду. Модуль рассчитывает средние значения и стандартные отклонения объема **ПВД**, длин связей, телесных углов, а также определяет типы координации лигандов. Модуль использует библиотеки *pandas* [4], *rdkit* [2].

Для проверки работы кода из *Crystallography Open Database* [6] были получены все структуры, содержащие молекулы карбамида. Установлено, что наиболее распространены комплексы с Ni(II) (35,8%), на втором месте комплексы с Mn(II) (20,8%). 92% от всех найденных молекул карбамида проявляют монодентатный тип координации (M^1) через атом O, а для 8% установлен бидентатно-мостиковый тип координации (B^2), где донорные свойства проявляет и атом N, координируясь к Fe(III). Наиболее короткие связи O-Me и N-Me характерны для комплексов Cr(III) и Fe(III): r(Cr(III)−O) = 1,967(8)Å, r(Fe(III)−O) = 1,992(7)Å, r(Fe(III)−N) = 1,965(22)Å. В случае комплексов карбамида с Me(II) (где Me = Mn, Co, Ni, Cu) средние длины связей превышают 2Å.

Разработанный код может быть использован в кристаллохимическом анализе и автоматизированном сборе баз данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shyue Ping Ong et al. *Computational Materials Science*, **2013**, *68*, 314–319.
2. RDKit: Open-source cheminformatics. https://www.rdkit.org
3. Hutchison et al. *J. Cheminf*, **2011**, *3*, 33.
4. Wes McKinney. *Proceedings of the 9th Python in Science Conference*, **2010**, *445*, 56-61.
5. Manish Sud. *J. Chem. Inf. Model*, **2016**, *56*, 2292–2297.
6. Gražulis S. et al. *Nucleic Acids Research*, **2012**, *40*, D420-D427.

БИС-ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ir(III), НЕСУЩИЕ ДИФЕНИЛФОСФОРИЛЬНЫЕ ГРУППЫ: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Абрамова Е.О., Грачёва Е.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
198504, Россия, г. Санкт-Петербург, г. Петергоф, Университетский пр. 26.
evgeniya.abramova@spbu.ru

Фосфоресцентные комплексы переходных металлов вызывают большой интерес среди исследователей, в частности, в связи с их потенциальным применением в органических светоизлучающих диодах (OLED). Перспективными кандидатами на эту роль являются циклометаллированные комплексы Ir(III) благодаря своим фотофизическим характеристикам, термо- и фотостабильности, а также настраиваемой люминесценции [1]. В последнее время популярной стратегией по улучшению характеристик OLED устройств стало введение в состав комплекса функциональных групп, способствующих переносу заряда. Одной из таких групп является дифенилфосфорильная ($Ph_2P=O$), которая повышает способность к транспорту электронов [2].

В настоящей работе были разработаны новые органические лиганды на основе бипиридина, несущие две дифенилфосфорильные группы в разных положениях. Полученные соединения были использованы в качестве дииминных лигандов (N^N) для синтеза комплексов Ir(III) с различными циклометаллированными (HC^N) лигандами (Рис. 1). Была проведена характеризация целевых комплексов, а также изучены их фотофизические свойства.

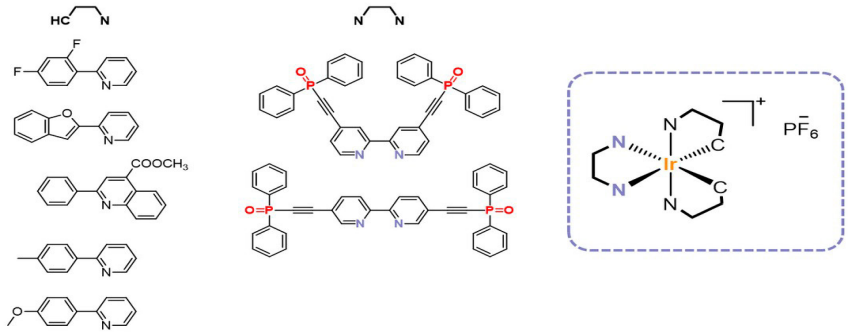


Рис. 1. Структура комплексов Ir(III), синтезированных в данной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mao, H.-T. et al. *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, 9979–9987.
2. Song, W.-L. et al. *Inorg. Chem.*, **2019**, *58 (20)*, 13807-13814.

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Криогенный отдел».

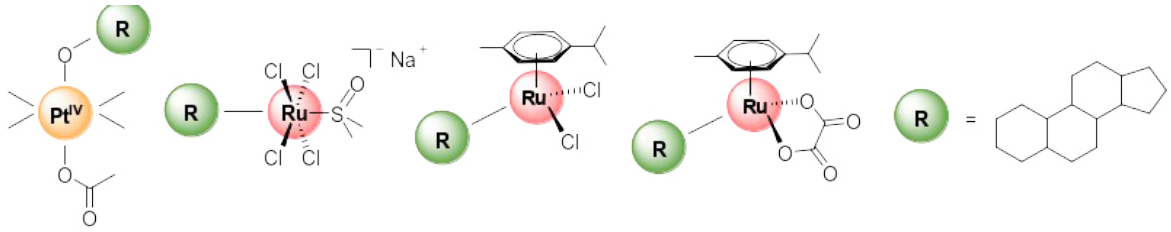
ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ И РУТЕНИЯ С ЛИГАНДАМИ СТЕРОИДНОГО ТИПА

Антонец А.А., Спицына Е.В., Милаева Е.Р., Назаров А.А.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1
antonets.anastasia,a@gmail.com

При разработке новых противоопухолевых агентов одним из перспективных подходов дизайна является создание гибридных структур, объединяющих в одной молекуле два активных центра. Особое место занимают металлсодержащие соединения, в которых один из активных центров представлен металлом с известной противоопухолевой активность, например, платиной или рутением.

В данной работе металлсодержащие центры основаны на структурах известных препаратов Pt(II), применяющихся в клинической практике, таких как цисплатин и оксалиплатин. В качестве рутениевых центров использовались комплексы Ru(II) типа RAPTA и Ru(III) типа NAMI. В качестве второго активного центра использовались органические лиганды стероидного типа, которые могут способствовать лучшему проникновению в клетку и увеличению активности за счет взаимодействия с другими мишенями.



Полученные соединения были охарактеризованы с использованием методов ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, циклической вольтамперометрии и элементного анализа.

С использованием МТТ-теста оценивалась противоопухолевая активность полученных соединений на наборе клеточных линий, включающем в себя как раковые, так и не раковые клеточные линии. Соединения рутения продемонстрировали активность в диапазоне микромолярных концентраций, в то время как активность соединений платины оказалась выше активности цисплатина.

Дальнейшее изучение антипролиферативной активности соединений рутения проводилось с использованием метода привитальной фиксации пролиферации опухолевых клеток на клетках линии аденокарциномы простаты человека [1]. Для выяснения механизма действия всех полученных соединений методом проточной цитометрии исследовалась их способность индуцировать апоптоз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Antonets A.A., Spitsyna E.V., Tyurin V.Yu, Mazur D.M., Yakovlev D.S., Babkov D.A., Pshenichnikova M.S., Spasov A.A., Milaeva E.R., Nazarov A.A. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2025**, *262*, 112754.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-63-00016.

ВЛИЯНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ АГРЕГАЦИИ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Антонова Э.В., Кинжалов М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, РФ
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9
st055686@student.spbu.ru

Комплексы платины(II), широко применяемые в области оптической биовизуализации, химического и биологического сенсинга, а также фотодинамической терапии злокачественных новообразований, характеризуются высокой стабильностью, лёгкостью структурной модификации и эффективной люминесценцией при комнатной температуре в широком спектральном диапазоне видимого света [1]. Их биологические и фотофизические характеристики зависят не только от молекулярного строения, но и от супрамолекулярных взаимодействий, формирующих различные типы агрегатных состояний. Полиморфизм указанных комплексов может вызывать значительные вариации свойств, однако управление процессом формирования различных полиморфных модификаций затруднено вследствие многообразия межмолекулярных взаимодействий типа комплекс-комплекс и комплекс-растворитель, происходящих при кристаллизации. Вместе с тем способность плоских комплексов платины(II) формировать специфичные нековалентные π-π-контакты способствует повышению их аффинности к биологическим молекулам.

В работе исследована серия комплексов платины(II) [(ppy)PtCl(CNR)] с арилизоцианидами, содержащими галогенидные заместители (R = C_6H_4-2-I 1, C_6H_4-4-I 2, C_6H_3-2-F-4-I 3, C_6H_3-2,4-I_2 4, C_6H_4-C≡C–Ph 5) [2, 3]. Для соединений 1–4 были получены полиморфные кристаллы ($1^{I}/1^{II}$, $2^{I}/2^{II}$, $3^{I}/3^{II}$ и 4/4·$CHCl_3$), характеризующиеся супрамолекулярной упаковкой за счет образования галогенных I···Cl–Pt связей между соседними молекулами комплекса. Введение внешнего донора галогенной связи (1,4-DITFB) привело к образованию аддукта 5·½(1,4-DITFB) с зигзагообразной структурой, стабилизированной аналогичными I···Cl–Pt галогенными связями между комплексом и 1,4-DITFB. Однако в случае комплексов 1–4 кристаллизация с внешними донорами галогенной связи приводила к образованию отдельных кристаллов комплексов и доноров галогенной связи. Использование планарных изоцианидов привело к дополнительным межмолекулярным взаимодействиям между π-дырочной областью изоцианогруппы и металлоцентром, а также к металлофильным Pt···Pt контактам. Образование галогенных связей и нековалентных контактов с металлоцентром привело к повышению жёсткости структуры, уменьшению колебательной релаксации и повышению квантового выхода фотолюминесценции в 24 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kinzhalov M.A., Grachova E.V. and Luzyanin K.V. *Inorg. Chem. Front.* **2022**, *9*, 417–439.
2. Sokolova E.V., Kinzhalov M.A. et al. *ACS Omega*, **2022**, *7*, 34454–34462.
3. Antonova E.V., Kinzhalov M.A. et al. *Inorganics*, **2023**, *11*, 403.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 25-13-20028) и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ В ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСАХ РЕНИЯ

Асанов И.П., Федоренко А.Д., Бердюгин С.Н., Асанова Т.И.

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева, Новосибирск, Россия
630090. Россия, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3
asan@niic.nsc.ru

Большой интерес к молекулярным магнитным материалам связан с возможностью создания устройств хранения информации с очень высокой плотностью, оптических переключателей и в медицинских приложениях. Одними из перспективных материалов для применения в области молекулярного магнетизма являются галогенидные комплексы Re(IV). Для получения соединений, сохраняющих магнитное состояние до высоких температур, важнейшим этапом является переход к анализу свойств отдельных структурных блоков, образующих синтезированные комплексы, таких как пространственное строение и характер межатомных контактов отдельных магнитных центров в комплексах; энергетическое положение и парциальный атомный состав ВЗМО и НСМО комплексов; распределения интегральной электронной и спиновой плотности в комплексах; влияние суперобменного взаимодействия между компонентами обменных кластеров. Проведенные исследования показали, что в октаэдрических комплексах 5d металлов значительное влияние на электронную структуру и магнитные свойства оказывают замещение катионов и большая величина спин-орбитального взаимодействия [1].

В работе проведено изучение магнитных свойств и электронной структуры октаэдрических гексахлоридных комплексов Re(IV) при замещении аммоний-катиона на тетрааммминный катион $[M(NH_3)_4]^{2+}$, M = Pd, Pt. С помощью спектроскопии рентгеновского поглощения на краях Re $L_{1,2,3}$, и Cl K изучено распределение парцильной электронной плотности на атомах металла и лигандов, а методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии измерена полная плотность состояний в валентной зоне Для молекулярных модельных структур выполнялся теоретический анализ электронной структуры в различных приближениях и проведены расчеты для твердого тела.

Получена информация о влиянии спин-орбитального взаимодействия на искажение октаэдрического окружения Re. Исследовано влияние катионного эффекта на магнитные свойства галогенидных комплексов Re(IV),. установлены корреляции параметров электронной структуры с магнитными свойствами комплексов рения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федоренко А.Д., Асанов И.П., Асанова Т.И., Васильченко Д.Б., Николенко А.Д. *Изв. РАН. сер. физ.,* **2023**, *87,* 738-746.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-22-00228.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРОВ СОСТАВА $Re_4Q_4(CN)_{12}$

Ахмадеев Б.С. [1], Пронин А.С.[2], Миронов Ю.В.[2], Мустафина А.Р.[1]

[1]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия, 420088, ул. Академика Арбузова, дом 8
[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск, Россия 630090, Проспект Академика Лаврентьева, дом 3
bulat_ahmadeev@mail.ru

МР-томография с дополнительным контрастном является эффективным способом диагностики заболеваний на ранних стадиях. Применяемые в настоящее время контрастные агенты импортируются из различных стран, и обладают токсическим эффектом, а также низкой релаксационной эффективностью. Поэтому необходима разработка отечественных, безопасных контрастных агентов.

В работе представлены тетраядерные кластеры состава $[R_4Q_4(L)_{12}]$ (Q=S, Se, Te, As, AsO) как строительные блоки для создания MOF-подобных ультрамалых парамагнитных наночастиц, содержащих Mn(II). Показана роль структуры и состава кластера на формирование наночастиц. В частности выявлено, что в кластере $[Re_4As_2(AsO)_2(CN)_{12}]$ в координации участвуют как AsO-, так и CN-группы, кластеры $[Re_4Te_4(CN)_{12}]$ образуют наночастицы с большим выходом. Для полученных наночастиц изучены коллоидные и парамагнитные свойства в водных растворах и растворах, моделирующих плазму крови.

Mn(II)-содержащие наночастицы на основе кластера $[Re_4S_4(CN)_{12}]$ проявили наибольшую релаксивность (12,7 $мМ^{-1}с^{-1}$), которая в 3 раза выше, чем для коммерчески доступных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-13-00010-П.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ Ln(III)-V(IV) С ХЕЛАТНО-МОСТИКОВЫМИ АНИОНАМИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Бажина Е.С., Шмелев М.А., Гоголева Н.В., Бабешкин К.А., Васильев П.Н., Ефимов Н.Н., Кискин М.А., Еременко И.Л.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., д. 31.
bazhina@igic.ras.ru

Направленный синтез мономолекулярных магнитов (single-molecule magnets, SMM) является одним из наиболее активно развивающихся направлений современной координационной химии. Изучение SMM может стать ключом к созданию сверхкомпактных устройств хранения информации и квантовых компьютеров, поскольку динамика намагниченности этих веществ, в отличие от классических магнитов, имеет исключительно молекулярное происхождение. Сильные спин-спиновые обменные взаимодействия между ионами 3d и 4f металлов позволяют снижать квантовое туннелирование намагниченности в таких системах, что является основной причиной поиска подходов к синтезу гетерометаллических 3d-4f SMM [1–3].

В данной работе получена и исследована серия координационных соединений Ln^{III}-V^{IV} (Ln = Dy, Er, Yb) с анионами замещенных аналогов малоновой кислоты, образующих устойчивые бисхелатные «блоки» с атомом ванадия.

Соединения, формирующиеся в системах M^{I}-Ln^{III}-V^{IV} с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты (H_2cbdc), содержат фрагменты $[Ln(VO)_2(cbdc)_4(H_2O)_8]^-$ (для M = Na – Ln = Dy, Er, Yb; для M = K, Rb, Cs – Ln = Dy) или $[Ln(VO)(cbdc)_2(H_2O)_8]^+$ (M = K, Ln = Er, Yb), связанные между собой ионами щелочных металлов в полимерные или молекулярные структуры. Выявлено, что радиус иона s-элемента M^{I}, вводимого в реакцию в составе соли кислоты, оказывает влияние не только на кристаллическую структуру соединения, но и на геометрические характеристики образующих ее {LnV}-фрагментов.

Замена гидроксидов щелочных металлов на Bu_4NOH в системе с циклопропан-1,1-дикарбоновой кислотой (H_2cpdc) позволила выделить кристаллы ионных соединений, образованных изолированными фрагментами $[Ln(H_2O)_8]^{3+}$ и $[VO(cpdc)_2(H_2O)]^{2-}$, а введение 18-краун-6 (18C6) в реакции с K_2(Bumal) (H_2Bumal – бутилмалоновая кислота) привело к кристаллизации соединений, содержащих изолированные трехъядерные анионы $[Ln(VO)_2(Bumal)_4(H_2O)_8]^-$ и катионы $[K(18C6)(H_2O)]^+$.

По данным магнетохимических измерений ряд Ln^{III}-V^{IV} соединений продемонстрировали медленную релаксацию намагниченности при приложении внешнего магнитного поля. Проведен анализ влияния геометрии структурных {LnV}-фрагментов и координационного окружения иона Ln^{III} на динамические магнитные характеристики полученных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dey A., Acharya J., Chandrasekhar V. *Chem. Asian J.*, **2019**, *14*, 4433-4453.
2. Peng Y., Powell A. K. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *426*, 213490.
3. Shukla P., Das S., Bag P., Dey A. *Inorg. Chem. Front.*, **2023**, *10*, 4322-4357.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ С МОНО(АРИЛГИДРАЗИНО)АЦЕНАФТЕНОНАМИ

Бакаев И.В.[1], Чехов Е.В.[1,2], Гукова А.К.[1,2], Комлягина В.И.[1], Журенок А.В.[3], Улантиков А.А.[1], Ромашев Н.Ф.[1], Козлова Е.А.[3], Гущин А.Л.[1]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3.
[2]Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск ул. Пирогова, д. 1.
[3]ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.
bakaev@niic.nsc.ru

Моноарилгидразиноаценафтеноны (Ar-mhan) являются новым классом лигандов в координационной химии. Реакционная способность Ar-mhan в качестве лигандов в координационной химии остается практически не исследованной: известно лишь ограниченное количестве примеров комплексов 3d металлов; первые примеры комплексов платиновых металлов были получены усилиями нашего исследовательского коллектива [1]. Кроме того, наличие протяженной π-системы, хромофорной группировки NN, а также присущей для данного класса соединений редокс-активности потенциально позволяет использовать координационные соединения с Ar-mhan в системах фотосенсибилизации, а также для создания на их основе каталитических систем.

В данной работе при взаимодействии $RhCl_3•3H_2O$ с Py-mhan. в различных условиях были получены комплексные соединения (X)[Rh(Py-mhan)Cl_3], где X = $HPy\text{-}mhan^+$(**1**), NBu_4^+(**2**) [2]. Реакции $RhCl_3•3H_2O$ с аналогичным лигандом (FPy-mhan) приводят к образованию нейтральных комплексов [Rh(ROH)(FPy-mhan)Cl_2], где R = Et(**3**), Me(**4**).

На ЦВА комплекса **2** наблюдается необратимый процесс восстановления, в результате которого образуется комплекс [Rh(Py-mhan)(CH_3CN)](**5**), который удалось выделить и охарактеризовать. На ЦВА **5** наблюдается два обратимых процесса обусловленных восстановлением Py-mhan.

Эксперименты по измерению активности комплексов **2** и **4** в процессах фотокаталитического восстановления CO_2 выявили, что комплекс **2** демонстрирует более высокую эффективность, чем комплекс **4**. Также отмечается, что увеличение ω(Rh) в образце комплекса **2** приводит к доминированию метана среди продуктов химического превращения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bakaev I.V., Romashev N.F., Komlyagina V.I., Samsonenko D.G., Gushchin A.L. *New J. Chem.*, **2023**, *47*, 18825-18834.
2. Bakaev I.V., Komlyagina V.I., Ulantikov A.A., Romashev N.F., Gushchin A.L. *New J. Chem.*, **2024**, ***48***, 18456-18464.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-73-10014.

ПОЛИДЕНТАТНЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ (ФОС). РАСПОЗНАВАНИЕ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ, БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Баулин В.Е.[а,б], Цебрикова Г.С.[б], Бездомников А. А.[б], Коваленко О.В.[б], Баулин Д.В. [б], Иванова И.С. [б], Пятова Е.Н. [б], Рогачева Ю.И.[а], Лапшина М.А.[а], Цивадзе А.Ю.[б]

[а] *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., Северный проезд, д. 1, Россия*

[б] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук, 119071, Москва, Ленинский проспект 31, Россия*

Фундаментальные проблемы молекулярного распознавания органическими лигандами катионов промышленно значимых (литий и РЗЭ) и биологически активных металлов (Fe^{2+}/Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} и др.) тесно связаны с созданием ион-селективных инновационных материалов и с разработкой новых средств для терапии и диагностики ряда социально значимых заболеваний, обладающих повышенной эффективностью и минимальным проявлением побочных эффектов.

Фосфорорганические соединения (ФОС) широко используются в органической и медицинской химии и в промышленных технологиях, в частности, производные фосфоновых кислот, имеющие связь С-Р, рассматриваются как устойчивые к действию расщепляющих фосфаты ферментов, синтетические биоизостеры природных аминокислот и пептидов.

Одним из современных подходов к поиску новых лекарственных средств является синтез, изучение физико-химических и биологических свойств координационных соединений органических соединений (лигандов) с биологически значимыми металлами. Варьирование структуры органического лиганда и природы металла позволяет менять физико-химические и биологические свойства координационных соединений и разрабатывать новые, более эффективные лекарственные препараты, с меньшим проявлением побочных эффектов

Полидентатные ФОС, в частности 2-фосфорилфенолы (фосфорильные аналоги салициловой кислоты, хорошо известного хелатирующего и биологически активного соединения) и фосфорилподанды (ациклические аналоги краун-эфиров) являются весьма перспективными лигандами для связывания катионов различных металлов. Качественное и количественное изменение координирующих центров, конформационной жесткости молекулы и варьирование заместителей при Р=О группе открывает возможности для направленной модификации комплексообразующих свойств и, как следствие биологических свойств ФОС.

В докладе представлены результаты современных фундаментальных исследований в области органического, неорганического синтеза, изучения процессов связывания катионов металлов современными физико-химическими методами (ИК-, ЯМР-, электронной спектроскопии и РСА-анализа) и биологии (изучение острой токсичности, анальгетической, противовоспалительной и противоопухолевой активности, накопления и локализации в опухолевых клетках, а также примеры их практического применения в экстракционных и сорбционных технологиях извлечения редких металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер соглашения 075-15-2024-534.

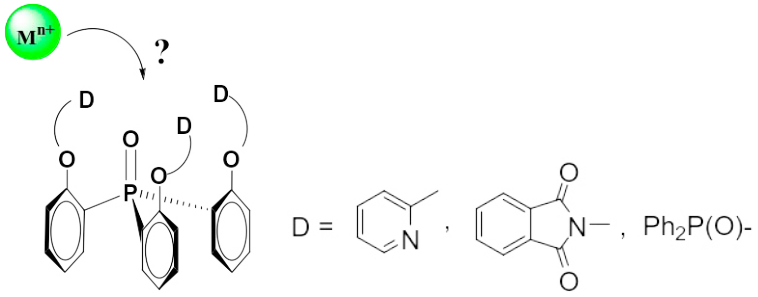
НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТРИПОДАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ С *d*- И *f*-ЭЛЕМЕНТАМИ

Баулина Т.В., Кудрявцев И.Ю., Вологжанина А.В., Пасечник М.П., Матвеева А.Г., Брель В.К.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119991 Россия
zaq@ineos.ac.ru

Триподальные политопные лиганды на трифенилфосфиноксидной платформе привлекают внимание исследователей благодаря их комплексообазующим свойствам и возможности синтеза новых функциональных материалов, обладающих ценными каталитическими, люминесцентными, магнитными и др. свойствами. В настоящей работе были синтезированы новые триподальные фосфиноксиды модифицированные функциональными группами с N- и O-донорными атомами. Были изучены их координационные свойства по отношению к *d*- и *f* –элементам. Получены их комплексы с лантанидами и актинидами. Методами ЯМР и ИК спектроскопии и РСА изучена структура лигандов и их комплексов в твердом виде и в растворе.

Изучены экстракционные свойства лигандов с различной длиной линкера по отношению к лантанидам и актинидам. Изучена флуоресценция некоторых комплексов полученных фосфиноксидов.



ЛИТЕРАТУРА

1. Baulina T.V., Kudryavtsev I.Yu., Pasechnik M.P., Matveeva A.G., Vologzhanina A.V., Brel V.K. *Russ. J. Gen. Chem.* **2025**, *95*, 363-373
2. Matveeva A.G., Pasechnik M.P., Aysin R.R., Baulina T.V., Vologzhanina A.V., Godovikov I.A., Matveev S.V., Kudryavtsev I.Yu., Fedorov Y.V., Dorovatovskii P.V., Minyaev M.E., Brel V.K. *Polyhedron* **2025**, *265*, 117280.
3. Matveeva A.G., Pasechnik M.P., Aysin R.R., Bykhovskaya O.V., Matveev S.V., Baulina T.V., Kudryavtsev I.Yu, Turanov A.N., Karandashev V.K., Brel V.K. *Russ. J. Coord. Chem.,* **2024**, *50*, 145-155.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-00276-25-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ИНЭОС РАН.

ФАКТОРЫ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ Т1-КОНТРАСТИРОВАНИЕ И БИОСОВМЕСТИМОСТЬ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Бебякина А.П.[1], Степанов А.С.[2], Бочкова О.Д.[1,2], Мустафина А.Р.[2]

[1]Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
[2]НИИ «Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН», Казань, Россия
apbebyakina@gmail.com, AnPBebyakina@kpfu.ru

Широкое применение гадолиний-содержащих контрастирующих агентов для МРТ зачастую ограничено их высокой нефротоксичностью. Актуальной тенденцией является замена ионов гадолиния на соединения марганца как более биогенного элемента. Использование для этих целей архитектуры наночастиц диоксида кремния (SiO_2) открывает широкие возможности, позволяя варьировать состав частиц как на стадии их получения, так и в процессе постсинтетической модификации.

Известно, что наночастицы, содержащие на поверхности силанольные группы (-Si-OH), оказывают цитотоксическое воздействие при введении в кровь. Так, они провоцируют гемагглютинацию и гемолиз, способны оказывать необратимое воздействие на структуру нативных белков. Актуальной задачей становится модификация поверхности наочастиц диоксида кремния с целью увеличения биосовместимости и снижения токсического эффекта.

Функционализация поверхности SiO_2 достигается двумя путями: ковалентная химическая модификация путем прививания функциональных групп (амино-, меркапто-, карбокси- и т.д.) и нековалентная модификация путем сорбции природных или синтетических полимеров (белков, полиэлектролитов, полиэтилегликоля, полиэтиленимина и т.д.).

В рамках данной работы отражено влияние ковалентной и нековалентной модификации контрастных агентов на их биосовместимость и значения релаксивности. В ходе работы было исследовано воздействие условий модификации и природы вводимых поверхностных функциональных групп на цито- и гемотоксичность, были определены ключевые факторы, влияющие на T_1-контрастирование марганецсодержащих наночастиц диоксида кремния.

Полученные функциональные материалы были охарактеризованы рядом физико-химических (АСМ, ПЭМ, ДРС, электрофорез, ИК-, УФ-спектроскопия, метод совмещенного ДСК/ТГ анализа), биологических (цитотоксичность, гемагглютинация, контрастирующая способность) и других методов.

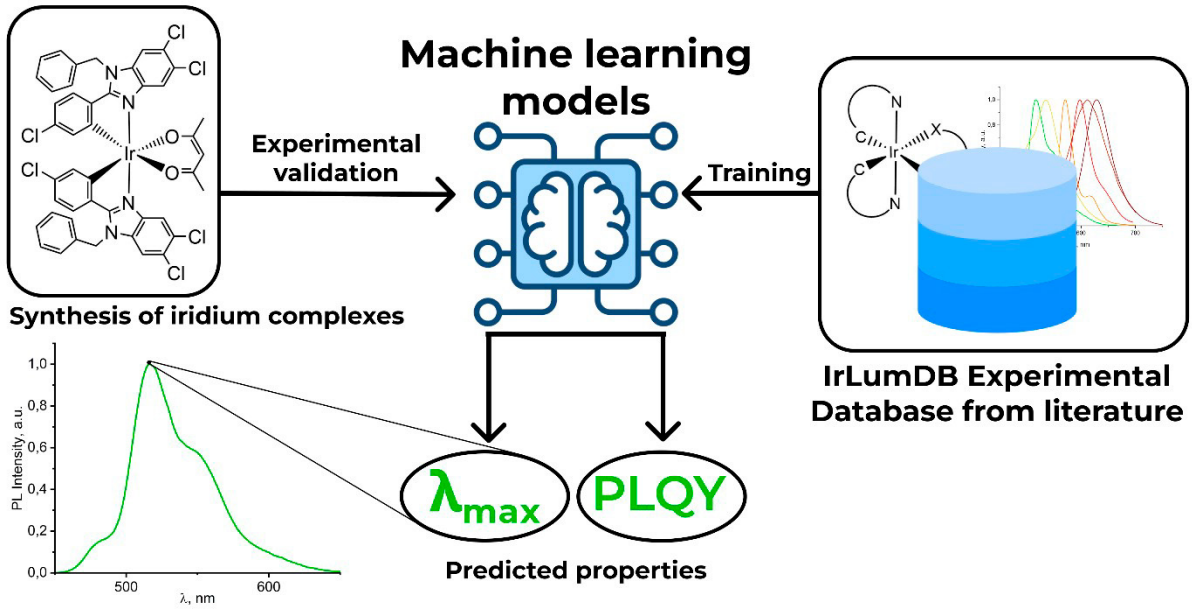
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-13-00010-П.

РАЦИОНАЛЬНЫЙ ДИЗАЙН КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С ПРИМЕНЕНИЕМ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Татарин С.В., Краснов Л.В., Беззубов С.И.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия
119071, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31.
bezzubov@igic.ras.ru

Собрана база данных оптических характеристик (максимумы люминесценции, квантовые выходы, времена жизни возбужденного состояния) более 1200 различных бис-циклометаллированных комплексов иридия(III). На основе полученной базы разработаны алгоритмы машинного обучения, позволяющие с хорошей точностью предсказывать оптические свойства комплексов или классифицировать их по квантовому выходу. Это может найти непосредственное применение в создании эффективных люминесцентных материалов на основе комплексов иридия.



Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-73-10232.

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ И ИХ КОМПОЗИТЫ С ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ ДОПАНДАМИ В МИКРОФЛЮИДНЫХ КАНАЛАХ: ОРИЕНТАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ И СВОЙСТВА

Безруков А.Н.[1], Галяметдинов Ю.Г.[1,2]

[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет 420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68.
[2]Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7
a.bezrukov.knrtu@yandex.ru

Микрофлюидные устройства и системы «лаборатория-на-чипе» на их основе предоставляют новые возможности для регулирования свойств надмолекулярно-организованных сред на основе жидких кристаллов (ЖК) и их композитов с люминесцентными допандами. Уникальные условия в микроканалах обуславливают фундаментальный и практический интерес к изучению ориентационного поведения и оптических свойств данных сред для разработки перспективных микротехнологических решений для задач молекулярной диагностики, фотоники и биомедицины [1].

В докладе обсуждаются результаты систематических исследований ориентационных и оптических свойств ряда термотропных нематических ЖК и лиотропных ЖК и их композитов с люминесцентными допандами (квантовыми точками, углеродными наноточками и комплексами лантаноидов) в микрофлюидных каналах [2,3]. Результаты получены комплексом методов, позволяющих изучать данные системы как непосредственно в микроканалах, так и в «макроскопических» условиях (поляризационная и флуоресцентная микроскопия, Рамановская микроскопия, спектрофотометрия и спектрофлуориметрия, моделирование в пакете Matlab).

Установлено, что совокупность пристеночных и динамических эффектов и позволяет осуществлять управляемые переходы между гомеотропной и планарной ориентацией молекул термотропных ЖК и регулировать преимущественную ориентацию ламеллярной и гексагональной мезофаз в лиотропных ЖК относительно оси микроканала. Получены количественные зависимости между скоростью среды и оптическими свойствами изученных систем. Показаны возможности регулирования ориентации молекул ЖК в пристеночной области в присутствии ориентирующих агентов, представленных полимерами, ПАВ и реакционными средами на их основе. Изучено влияние геометрии микроканала, температуры и магнитного поля на свойства ЖК-сред в статических и динамических условиях.

Выявленные эффекты открывают дополнительные возможности управления ориентационным поведением надмолекулярно-организованных сред в специфических условиях микроканалов и создания устройств типа «лаборатория-на-чипе» для задач молекулярной диагностики и биомедицины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shankar S., Souslov A.; Bowick M. J., Marchetti M. C., Vitelli V. *Nature Reviews Physics* **2022**, 4 (6), 380-398.
2. Bezrukov A., Galeeva A., Krupin A., Galyametdinov Y. *Int. J. Mol. Sci.* **2024**, 25 (10), 5520.
3. Bezrukov A., Galyametdinov Y. *Micromachines*, **2023,** *14 (5)*, 990.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-33-00354.

ОКСИКИСЛОТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТИТАНА(IV), ЦИРКОНИЯ(IV) И ДИСПРОЗИЯ(III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Безрядин С.Г.[1], Чевела В.В.[2], Айсувакова О.П.[3], Иванова В.Ю.[2]

[1]Филиал РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина в г. Оренбурге, Оренбург, Россия 460047, Россия, г. Оренбург, ул. Юных Ленинцев, д. 20
[2]Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, РТ, Россия 420008, Россия, Казань, улица Кремлевская, 29/1,
[3]Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия 117198, Россия, г. Москва ул.Миклухо-Маклая, д. 6
sergbezryadin@mail.ru

Состояние комплексов элементов IVB группы с оксикарбоксилатными лигандами представляет значительный интерес при описании координационной химии растворов. Несмотря на значительное число исследований, остаются мало изученными гетероядерные оксикислотные комплексы титана(IV), циркония(IV) и РЗЭ.

Методом потенциометрического титрования в сочетании с математическим моделированием нами изучены системы $TiCl_4$ – лимонная кислота, титанил сульфат – лимонная кислота, сульфат циркония(IV) – лимонная кислота и Ti(IV) : d(dl) - винная кислота для соотношений металл : лиганд 1:1, 2:3, 1:2 и 1:3 в среде аргона. Во всех изученных системах были найдены комплексы эквимолярного состава различной ядерности (1:1, 2:2, 3:3, 4:4, 6:6). Среди комплексов состава 1:1 найдены протонированные моноцитраты (TiH_3L^{3+}, $TiHL^{+}$, $ZrHL^{+}$), а также гидроксоцитратные комплексы $[M(OH)_2Cit]^{2-}$, $[M(OH)_2Cit]^{3-}$, $[M(OH)_4Cit]^{4-}$ (где M -Ti, Zr). Ион Ti(IV) образует также форму, содержащую полностью диссоциированный лиганд (TiL^0). Наличие целого ряда комплексных форм различной степени ядерности по-видимому объясняется как свойствами лиганда, так и тенденции ионов-металлов-комплексообразователей к агрегации частиц в растворах. Способность цитрат-ионов к образованию полиядерных комплексных может объясняться связываем цитратных остатков с ионами металлов через α-гидроксил. При наличии трехкратного избытка лимонной кислоты в цитратных растворах, содержащих как ионы Ti(IV) так и Zr(IV), обнаружено образование форм состава 1:3. Для системы цирконий (IV) - лимонная кислота найдены также полиядерные формы, включающие димерные фрагменты 2:6.

В системах Ti(IV) : d(dl) - винная кислота в кислой среде стереоспецифично образуются комплексы $[Ti(dH_3Tart)]^{3+}$, $[Ti_4(dHTart)_3(dTart)]^{3+}$, $[Ti_2(dH_3Tart)_2(dH_2Tart)_4]^{2-}$ и dl-тетрамер $[Ti_4(HTart)_4)]^{4+}$, в щелочной среде - dl-тетрамеры состава 4:8 $[Ti_4(HTart)(Tart)_7]^{15-}$ и $[Ti_4(Tart)_8]^{16-}$.

Методом ЯМрелаксации изучено комплексообразование в системах Ti(IV) : Dy(III) : лимонная кислота и Ti(IV) : Dy(III) : d(dl) - винная кислота при соотношении реагентов 1:1:2, 1:1:4 и 1:1:6 в области значений pH 1-10.5. Гетероядерные комплексы в цитратных и тартратных растворах образуются во всей области значений pH. В присутствии лимонной кислоты Ti(IV) и Dy(III) образуют только моноядерные формы, тогда как в виннокислых растворах мономеры существуют в равновесии с димерами.

Методом DFT (программа PRIRODA) рассчитаны геометрические параметры и полные энергии структур ряда комплексов титана(IV), железа(III) в водном растворе с учетом второй координационной сферы.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ГАЛОГЕНИДОВ ЦИНКА(II) И МАРГАНЦА(II) С АРИЛФОСФИНАМИ

Берёзин А.С.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, д. 3.
berezin@niic.nsc.ru

Были получены фотолюминесцирующие соединения галогенидов марганца(II) и цинка(II) с трифенилфосфиновыми и (трифенилфосфин)оксидными органическими фрагментами.

Полученные органо-неорганические тетрагалогенманганаты(II) с общей формулой $[Ph_3PH]_2[MnX_4]$ (Ph_3PH – трифенилфосфоний, X = Cl, Br, I) проявляют люминесцентные свойства с эмиссией в видимой области спектра ($\lambda_{макс} \approx 520$ нм), обусловленной запрещёнными *d-d* переходами в ионе Mn(II). Наличие переноса протона в возбужденном состоянии от органического катиона к аниону (PH…X) за счёт нековалентных взаимодействий обуславливает проявление нелинейных оптических свойств, таких как двухфотонное поглощение с эмиссией более высокоэнергетического фотона. Тетрагалогенцинкаты(II) – соединения с ионом цинка(II) $[Ph_3PH]_2[ZnX_4]$ – проявляют более сложную, многополосную, люминесценцию в диапазоне от среднего ультрафиолетового до видимого света, обусловленную как переходами внутри органического фрагмента, так и переходами с переносом заряда между катионом и анионом. Вышеуказанные нелинейные оптические свойства проявляются только для хлоридного соединения, в то время как не наблюдаются при тех же условиях для бромидного и иодидного соединений.

Близость ионного радиуса металлов и параметров кристаллических ячеек для соединений $[Ph_3PH]_2[MX_4]$ (M = Zn, Mn) с одинаковым галогенид-ионом позволила получить твердые растворы замещения по типу $[Ph_3PH]_2[Zn_xMn_{1-x}X_4]$ с хлорид- и бромид-анионами. Формирование локальных искажений при замещении иона металла приводит к нелинейной зависимости квантового выхода люминесценции и ширины запрещенной зоны от концентрации замещающего металла. Стоит отметить, что и магнитные свойства зависят нелинейно.

При окислении в «мягких» условиях органического фрагмента серии вышеуказанных соединений происходит образование молекулярных координационных соединений с общей формулой $[M(Ph_3PO)_2X_2]$ (M = Zn, Mn). В отличие от прямого синтеза соединений с использованием (трифенилфосфин)оксида, такой подход позволил получить ранее неизвестные полиморфные модификации с отличающимися оптическими и люминесцентными свойствами.

Проведённые квантово-химические расчёты в дополнение к вышеуказанным экспериментальным исследованиям свойств соединений позволили предположить механизмы их необычного оптического поведения и выявить закономерности по типу «структура-свойства».

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-73-01102.

НЕЙТРАЛЬНЫЕ СПИН-КРОССОВЕР КОМПЛЕКСЫ Fe(III) НА ОСНОВЕ ЛИГАНДА ТИОСЕМИКАРБАЗОНА ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Благов М.А.[1], Спицына Н.Г.[1], Лобач А.С.[1], Симонов С.В.[2], Зорина Л.В.[2], Захаров К.В.[3], Васильев А.Н.[3]

[1]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
142432, Россия, г. Черноголовка, Московская обл., проспект Академика Семенова, д. 1.
[2]Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия
142432, Россия, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2
[2]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1
max-blagov@mail.ru

Нейтральные комплексы железа(III) $[Fe^{III}(Hthpy)(thpy)]\cdot H_2O$ (**1**) и $[Fe^{III}(Hthpy)(thpy)]$ (**2**) на основе лиганда тиосемикарбазона пировиноградной кислоты (H_2thpy) синтезированы и охарактеризованы с помощью комплекса взаимодополняющих аналитических подходов [1]. Кристаллические структуры **1** и **2** определены впервые при температурах 150, 350 К и 150, 295 К, соответственно. Кристаллическая упаковка **1** имеет моноклинную P21/n симметрию, а упаковка **2** – триклинную $P\bar{1}$. Согласно dc магнитным измерениям для **1** происходит полный резкий спин-кроссовер с температурой полуперехода $T_{1/2}$= 340 К и петлей гистерезиса в 45 К в диапазоне температур 300–363 К, тогда как для **2** также реализуется резкий спиновый переход с $T_{1/2}$= 226 К и петлей гистерезиса в 8 К в диапазоне температур 210–240 К, что хорошо согласуется с данными гамма-резонансной спектроскопии (рис.1). Проведенные квантово-химические расчеты в программе Gaussian09 промоделировали фрагменты кристаллических структур **1** и **2** в двух спиновых состояниях, а также выявили путь магнитного обмена между ионами Fe(III).

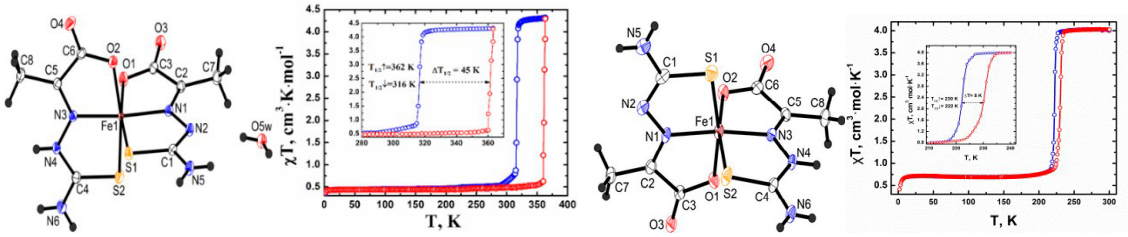


Рис. 1. Асимметричная единица при 150 К и *dc* магнитные измерения для **1** (слева) и **2** (справа).

ЛИТЕРАТУРА

1. Blagov M.A., Akimov A.V., Lobach A.S., Zorina L.V., Simonov S.V., Zakharov K.V., Vasiliev A.N., Spitsyna N.G. *Dalton Trans.*, **2025**, *80*, 346-356.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. рег. 124013100858-3. При выполнении работы использовалась приборная база ЦКП и ВЦ ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) С АНИОНАМИ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АНАЛОГОВ

Блинов Д.О.[1], Матюхина А.К.[1], Воронина Ю.К.[1], Ефимов Н.Н.[1], Зорина-Тихонова Е.Н.[1], Кискин М.А.[1], Еременко И.Л.[1]

[1]Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., д. 31.
daniil.blinou@igic.ras.ru

Гетерометаллические координационные соединения переходных металлов, включающие в свой состав атомы щелочных и щелочноземельных металлов, обладают набором различных фундаментальных свойств. Для построения таких систем одной из важнейших задач является подбор лигандов. Решением поставленной задачи может быть использование лигандов, строение которых можно менять путем введения в их состав различных заместителей (алкильных, арильных или функциональных). В качестве таких лигандов можно использовать анионы дикарбоновых кислот, в частности, анионы малоновой кислоты. Варьирование заместителей в ее метиленовом фрагменте, а также введение в состав реакционной смеси ионов различных щелочных или щелочноземельных металлов, влияют на кристаллическую упаковку образующихся соединений и их свойства, в т.ч. магнитные. На данный момент имеется большое количество данных по синтезу, структурным особенностям и магнитным свойствам соединений переходных металлов с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов [1], но малонатные комплексы железа(III) являются малоисследованными.

В настоящей работе представлены результаты по синтезу, исследованию строения и магнитных свойств новых координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов – диметилмалоновой, этилмалоновой, циклопропан- и циклобутан-1,1-дикарбоновой [2, 3]. Исследовано влияние вводимых в реакционную смесь ионов щелочных, щелочноземельных металлов или их комбинации на состав и строение образующихся соединений [3]. Для отдельных соединений были проведены магнетохимические исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бажина Е.С., Гоголева Н.В., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л., *Журн. структ. химии*, **2019**, *60*, 893–920.
2. Блинов Д.О., Зорина-Тихонова Е.Н., Воронина Ю.К., Кискин М.А., Еременко И.Л., *Коорд. химия*, **2022**, *48*, 483–488.
3. Blinou D.O., Zorina-Tikhonova E.N., Voronina J.K., Shmelev M.A., Matiukhina A.K., Vasilyev P.N., Efimov N.N., Alexandrov E.V., Kiskin M.A., Eremenko I.L., *CrystGrowthDes*, **2023**, *23*, 5571–5582.

КОНФОРМАЦИОННО ЖЕСТКИЙ КАРБАЗОЛЬНЫЙ ГЕТЕРОЦИКЛ – ПЕРСПЕКТИВНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НИЗКОКООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕСОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Богачев М.А.[1], Селихов А.Н.[1], Трифонов А.А.[1,2]

[1]Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, 603137, Н. Новгород, ул. Тропинина 49
[2]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119334, Москва, ул. Вавилова 28

Низкокоординационные комплексы щелочных металлов являются перспективными объектами в металлоорганическом синтезе, координационной химии а также в катализе в силу наличия вакантных координационных сайтов [1]. Однако, вследствие предрасположенности таких производных к образованию координационных связей, а также к различной степени агрегации, обеспечение кинетической стабилизации металлу играет ключевую роль. Карбазольная платформа кажется многообещающей для синтеза низкокоординационных комплексов щелочных металлов за счет некоторых ее свойств, таких как монодентатность, донорный характер аниона, отсутствие путей для внутримолекулярной CH-активации [2]. Таким образом, в данной работе было разработано и синтезировано два новых суперобъемных карбазольных лиганда (tBu)$_2$CarbHAr$_2$ (Ar = **a** 1,3,5-iPr$_3$Ph, **b** 1,3,5-Cy$_3$Ph).

На базе данных лигандов были получены комплексы щелочных металлов. Уникальные электронно-акцепторные свойства продемонстрировал комплекс лития в случае с карбазолом содержащим триизопропилфенильные заместители. Реакция лиганда в присутствии избытка алкиллитиевых реагентов, таких как n-BuLi, t-BuLi и $LiCH_2Si(CH_3)_3$, приводит к их координации на металл, а в случае MeLi, образуются сольваты, с координированными на металл алканами и олефинами, выступающими средой проведения реакции (Рис 1.). Данные комплексы проявляют каталитическую активность в реакциях гидросилилирования/деароматизации N-гетероциклов, давая продукты 3-х кратного присоединения по связям Si-H различных $ArSiH_3$.

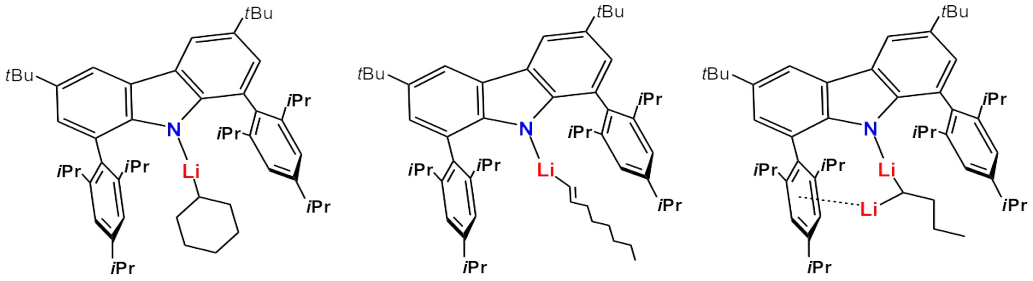


Рис 1. Литиевые комплексы

ЛИТЕРАТУРА

1. Hanusa T.P. In *Comprehensive Coordination Chemistry II*. McCleverty J.A., Meyer T.J.; Elsevier: Oxford, U.K., **2004**; Vol. 3, Chapter 1, p 1.
2. Coombs N.D., Stasch A., Cowley A., Thompson A.L., Aldridge S., *Dalton Trans.*, **2008**, 332-337.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-73-10148.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ НЕПТУНИЯ С ТЕТРАДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Борисова Н.Е.[1], Крот А.Д.[1], Матвеев П.И.[1], Федосеев А.М.[2,]

[1]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1
[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина, Москва, Россия
119071, Россия, г. Москва Ленинский проспект, д. 31, к. 4
Borisova.nataliya@gmail.com

В кислых водных средах нептуний имеет три валентных состояния: Np^{IV}, Np^{V} и Np^{VI} в химических формах Np^{4+}, NpO_2^+ и NpO_2^{2+}. Эти формы нептуния различаются по своей экстракционной способности: NpO_2^+ является неэкстрагируемой формой, в то время как Np^{4+} и NpO_2^{2+} имеют относительно высокое сродство к органическими лигандам. На основании закономерностей извлечения нептуния и данных УФ-вид спектроскопии долгое время считалось, что нептуний в процессе извлечения диспропорционирует из Np^{V} в пару Np^{IV} и Np^{VI} в растворах азотной кислоты.

Методами ЯМР и EXAFS/XANES установлено, что в случае экстракционного комплексообразования нептуния с тетрадентатными лигандами единственным механизмом является окисление Np^{V} до Np^{VI} в водном растворе, с последующим переходом иона нептуния в органическую фазу в виде комплекса. Проведена серия экспериментов по комплекссобразованию Np^{IV}, Np^{V} и Np^{VI} с тетрадентатными лигандами в ацетонитриле и нитробензоле, что позволило установить строение комплексов в растворах, а также в органических фазах экстракционных систем методом ЯМР. При извлечении Np^{V} в органическую фазу, в последней обнаружены только комплексы Np^{VI}.

Установлены структуры для серии комплексов Np^{VI}, а также структуры смешанновалентных полиядерных кластеров нептуния $Np^{V,VI,V}$ с тетрадентатными N,O-донорными лигандами (см. рис.)

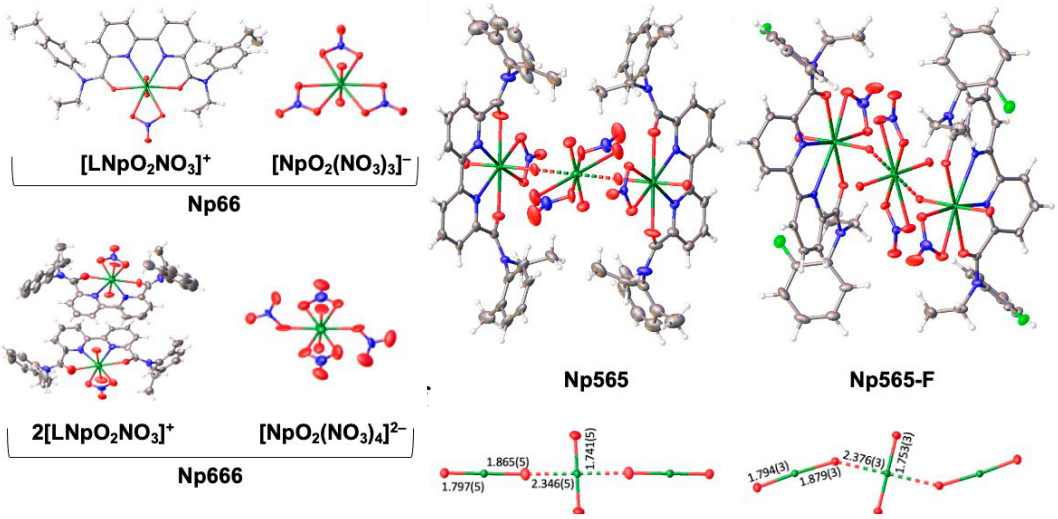


Рис. Кристаллические структуры катионной и анионной частей комплексов Np66, Np565, Np565-F и Np666, а также схема катион-катионных взаимодействий.

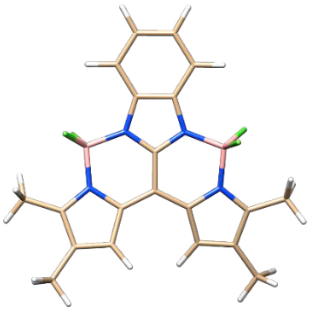
Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования № 075-15-2024-534.

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНОЕ И КОМПЬЮТЕРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ BOIMPY

Бочаров П.С.[1], Ксенофонтов А.А.[1], Березин М.Б.[1], Антина Е.В.[1]

[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия*
153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1.
bochpavl@gmail.com

Поиск флуорофоров, интенсивно поглощающих и испускающих в красной области спектра, является важной задачей, поскольку такие соединения могут быть использованы для флуоресцентной биовизуализации. Обеспечить высокое разрешение биоизображений помогут соединения, интенсивно поглощающие и излучающие низкоэнергетические фотоны, способные достаточно глубоко проникать через кожные покровы и другие биоткани. Одними из популярных красителей, наделенных прекрасными фотофизическими свойствами, хорошей флуоресцентией и относительной простотой структурной модификации, стали BODIPY. Однако, большинство BODIPY производных (например, aza-BODIPY, ms-aza-BODIPY, олиго-BODIPY) характеризуются либо относительно небольшим красным сдвигом максимумов полос поглощения и испускания, либо существенный батохромный сдвиг сопровождается сильным тушением флуоресценции красителя по сравнению с исходным BODIPY (закон «энергетической щели»). В поисках удачного сочетания интенсивных поглощения и испускания в области фототерапевтического окна, нами был получен представитель нового класса флуоресцентных красителей с расширенным контуром π-сопряжения - ms-бензимидазол-4,4′,5,5′-тетраметилдипиррометен бис(дифторборат) или BOIMPY. Подобрана методика синтеза, исследованы особенности молекулярного строения и основные фотофизические характеристики BOIMPY.



BOIMPY был получен в соответствии с методикой, описанной в [1, 2] и частично адаптированной авторами. С использованием DFT/TDDFT анализа (ωB97X-D/def2-TZVP) установлены особенности геометрического строения и природа спектрально-люминесцентных свойств BOIMPY. По сравнению с BODIPY, BOIMPY, обладая расширенной π-системой, характеризуется длинноволновым поглощением (605 – 612 нм) и испусканием (610 – 624 нм), слабо чувствительными к полярности растворителя. Не смотря на значительный красный сдвиг спектров поглощения и флуоресценции, BOIMPY обладает сравнительно высокими квантовыми выходами флуоресценции (0.42 – 0.63) в растворах благодаря жесткости молекулярной структуры, Перспективные фотофизические свойства синтезированного BOIMPY открывают возможности для его дальнейшей структурной модификации, например, посредством галогенирования, с целью увеличения красного сдвига спектров, а также эффективности интеркомбинационной конверсии и генерации синглетного кислорода. Подобная модификация поможет существенно расширить возможные области применения флуорофоров BOIMPY класса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Freese T., Patalag L.J., Merz J.L., Jones P.G., Werz D.B. *J. Org. Chem.*, **2021**, *86*, 3089–3095.
2. Ksenofontov A.A., Berezin M.B., Bocharov P.S., Khodov I.A., Miloshevskaya O.V., Antina E.V. *J. Fluoresc.,* **2025**

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-73-00006 (https://www.rscf.ru/project/24-73-00006/).

РАЗРАБОТКА СТРАТЕГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ МАРГАНЦА(II) И ОБЛАДАЮЩИХ ВЫСОКИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ T_1-РЕЛАКСИВНОСТИ

Бочкова О.Д.[1,2], Бебякина А.П.[2], Степанов А.С.[1], Мустафина А.Р.[1]

[1]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
[2]Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, Россия
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18
o.d.bochkova@mail.ru

В настоящее время всё более привлекательными становятся наноархитектуры на основе наночастиц диоксида кремния и ионов марганца(II) с точки зрения их использования в качестве T_1-контратсных агентов. Использование наночастиц диоксида кремния одобрено FDA, а ионы марганца(II) являются альтернативой токсичным ионам гадолиния(III). Существует большое количество примеров, когда ионы марганца закреплены на поверхности наночастиц диоксида кремния в виде комплексов или ионов. Значения T_1-релаксивности для таких частиц невелики около 5.8 $мМ^{-1}сек^{-1}$. Примеров успешного включения комплексов или ионов марганца(II) в наночастицы диоксида кремния не так много. Обычно процесс включения ионов марганца в степени окисления +2 осложняется тем, что процесс происходит в сильно щелочной среде, где соединения марганца(II) легко подвергаются гидролизу с последующим окислением до оксидов марганца(III) и (IV). Кроме того, полученные наночастицы диоксида кремния должны обладать замедленным выходом ионов марганца(II) из наночастиц диоксида кремния в раствор и высокими значениями T_1-релаксивности.

Нами был предложен подход, позволяющий включать в поверхностный слой наночастиц диоксида кремния ионы марганца(II) без их заметного окисления. При этом выход ионов марганца(II) из наночастиц диоксида кремния в нейтральной среде и в среде, имитирующей сыворотку крови, незначителен. Значения T_1- и T_2-релаксивности составили 55.1 и 67.5 $мМ^{-1}сек^{-1}$. Эти значения близки к одним из самых высоких значений релаксивностей известных из литературы.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-13-00010-П.

КОМПЛЕКСЫ НИТРОЗОРУТЕНИЯ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ N-ДОНОРНЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

Бровко А.О.[1] Костин Г.А.[1] Яковлев И.А.[1]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева 3
e-mail: bro@niic.nsc.ru

Координационные соединения, в своем составе имеющие нитрозогруппу (NO^+) обладают уникальными фотохимическими свойствами. В растворе под действием света определенной длины волны возможно высвобождение малой молекулы-медиатора оксида азота (II), участвующей в таких биологических процессах, как формирование иммунного ответа, рост и подавление роста злокачественных опухолей, сужение и расширение кровеносных сосудов. Высвобождение NO под действием света дает возможность таргетированного воздействия, в результате чего возможно применение таких соединений в фотодинамической терапии рака. В кристаллической структуре под действием света определенной длины волны возможно образование 3 различных связевых изомеров: основное состояние – GS (M-NO), метастабильное состояние 1 – MS1 (M-ON), метастабильное состояние 2 – MS2 (M-(η^2-NO)). Возможность перехода связевых изомеров друг в друга, а также, наличие у них характеристичных спектров поглощения являются перспективными основами для создания молекулярных переключателей, а также устройств хранения данных на основе голографии.

Нитрозокомплексы рутения, содержащие в координационной сфере N-донорные лиганды, являются наиболее устойчивыми и обладают наибольшим потенциалом для дальнейшего применения в растворе и в твердом теле.

Разработана методика синтеза и выделения комплексов $[RuNO(NH_3)_2(bpy)(NO_3)](NO_3)_2$, $[RuNO(NH_3)_2(bpym)(NO_3)](NO_3)_2$, $[RuNO(NH_3)_2(phen)(NO_3)](NO_3)_2$ из общего предшественника $[RuNO(NH_3)_2(NO_3)_3]$ и соответствующего бидентатного лиганда. Получен комплекс $[RuNOLCl_2]$ из $K_2[RuNOCl_5]$, в котором лиганд L – бис(2-пиридилкарбонил)имид является продуктом гидролиза tptz по триазиновому циклу, однако реакция tptz с трихлоридом рутения происходит с образованием $[Ru(tptz)Cl_3]$. Состав полученных соединений был установлен и подтвержден при помощи рентгенофазового, рентгеноструктурного и элементного анализа. Детектирование метастабильных состояний в твердом теле происходило благодаря ИК-спектроскопии. Для части соединений определены температуры распада и физико-химические параметры (энергия активации и предэкспоненциальный множитель) методами низкотемпературной ИКС и ДСК. Фотовысвобождение NO в растворе показано благодаря одновременной записи серии ИК- и УФ-спектров при работе системы проточных кювет, рассчитан квантовый выход превращения. При помощи масс-спектрометрии продемонстрировано изменение качественного состава раствора после облучения.

Авторы благодарны Куратьевой Н.В. за проведение рентгеноструктурного анализа, Пищуру Д.П. за съемку кривых ДСК, а также ЦКП ИНХ СО РАН за проведение ЭА, РФА, РСА и съемку масс-спектров.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГИБРИДНЫХ ГАЛОВИСМУТАТОВ: ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ И СВЯЗЬ С ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Буйкин П.А.[1,2], Котов В.Ю.[1,2]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Россия, 119991, Москва, Ленинский пр. 31*
[2]*Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", Россия, 101000, Москва, ул. Мясницкая, 20*
peterzzz@mail.ru

Гибридные галометаллаты представляют интерес для научных исследований благодаря своим уникальным свойствам. Эти соединения находят применение в различных областях в качестве светопоглощающих материалов, фотодетекторов и др. [1]. Гибридные галовисмутаты являются одним из представителей данного класса соединений, не токсичны и проявляют высокую гидролитическую стабильность. Кристаллическая структура гибридных галовисмутатов и, в частности, строение галовисмутат-анионов напрямую влияет на их физико-химические свойства. В рамках данной работы нами было получено и структурно охарактеризовано более 150 новых галовисмутатов N-гетероциклических катионов, изучены принципы формирования кристаллических структур гибридных галовисмутатов, а также связь между структурой полученных соединений и их оптическими свойствами.

Статистический анализ 229 кристаллических структур иодовисмутатов, основанный на квантово-химических расчётах прочности связей Bi-I, показал, что суммарная энергия шести связей в полиэдре $\{BiI_6\}$ остаётся практически неизменной, составляет 64±2 ккал/моль и не зависит от геометрии аниона и температуры. Это означает, что кристаллическая структура и форма иодовисмутат-аниона в гибридных иодовисмутатах определяется совокупностью межмолекулярных взаимодействий в кристалле. Данная особенность галовисмутатов осложняет целенаправленный синтез соединений с заданной структурой аниона [2].

Изучение связи между кристаллической структурой и оптическими свойствами гибридных галовисмутатов показало, что значение оптической ширины запрещенной зоны (E_g) соединений может определяться как величиной сродства к электрону органического катиона, так и строением галовисмутат-анионов. В большинстве изученных соединений величина E_g определяется поглощением, связанным с переносом заряда p-Hal (Br, I) → 6p-Bi. Было показано, что при образовании 1D-цепей наблюдается понижение значений E_g относительно соединений с изолированными галовисмутат-анионами. Наибольшее понижение E_g наблюдается для соединений с линейными 1-D цепями $[BiX_5]_n^{2n-}$ (X = Br, I). Выдвинуто предположение, что низкие значения E_g и эффективный транспорт зарядов вдоль направлении цепи достигается за счет образования сопряженных неорганических цепей. Показано, что катионы с высоким сродством к электрону способны участвовать в переносе заряда p-Hal (Br, I) → π-система катиона вместо p-Hal (Br, I) → 6p-Bi, существенно понижая значения E_g соединений. Такие системы образуются редко и зачастую гидролитически нестабильны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Attique S., Ali N., Ali S., et al. *Adv. Sci.,* **2020**, 7(13), 1903143
2. Kotov V.Y., Buikin P.A., Ilyukhin A.B., et al. *Mendeleev Commun.*, **2021**, 31(2), 166–169

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВИСМУТА(III) И СУРЬМЫ(III) С ЦИКЛИЧЕСКИМИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЭМИССИИ И НАСТРОЙКА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Быков А.В.[1], Шестимерова Т.А.[1], Гончаренко В.Е.[2,3], Метлин М.Т.[2], Тайдаков И.В.[2], Кузнецов А.Н.[1], Шевельков А.В.[1]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия, 119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1, стр. 3
[2]Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53
[3]Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия, 101000, Россия, г. Москва, ул. Мясницкая, д.20
bykov.andrey.sw@gmail.com

Настраиваемость люминесцентных характеристик органо-неорганических галогенидных комплексов постпереходных элементов (Sn^{2+}, Pb^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}) в сочетании с недорогими методами синтеза делает эти соединения привлекательными материалами для создания продвинутых белых светодиодов, ИК-эмиттеров, рентгеновских сцинтилляторов, фотодетекторов и других оптоэлектронных устройств. Уникальность светоизлучающих свойств гибридных галогенометаллатов предопределяется стереоактивностью неподеленной электронной ns^2-пары у центрального атома металла и в наибольшей степени проявляется в комплексах с низкой (0D, 1D) размерностью анионной подструктуры. Хотя значения люминесцентных характеристик галогенидных комплексов варьируются в широком диапазоне, до сих пор взаимоотношения «структура-свойство» остаются систематически не исследованными.

Руководствуясь требованиями экологичности и высокой стабильности к потенциальным материалам, в качестве объектов исследования нами выбраны хлоридные и бромидные комплексы висмута(III) и сурьмы(III) с катионами предельных циклических диаминов – пиперазинием ($PipeH_2^{2+}$) и гомопиперазинием ($HpipeH_2^{2+}$), играющих структуронаправляющую роль за счет формирования водородных связей N-H···X (X = Cl, Br). Нами показано, что характерная картина фотолюминесценции (ФЛ) по механизму самозахваченного экситона (STE) с одной широкой полосой эмиссии наблюдается в целом ряде соединений с изолированными биоктаэдрическими анионами $[M_2X_{10}]^{4-}$ (M = Bi, Sb). Формирование коротких контактов X···X в анионной подструктуре приводит к появлению второй полосы эмиссии в более коротковолновой части спектра, которая связана с возникновением состояния свободного экситона (FE).

В 1D-галогеноантимонатах(III) $(HpipeH_2)_3\{Sb_2X_9\}_2$ высокая степень искажения координационного окружения Sb(III), превосходящая таковую в большинстве 0D-хлороантимонатов(III), приводит к STE-эмиссии, характерной для 0D-размерных аналогов. В бромидном комплексе также наблюдается вторая полоса ФЛ в ближней ИК области (880 нм), вероятно, относящаяся к излучению из дефектных состояний. Наличие двух типов эмиссионных центров с разными КЧ(Sb) в 0D-галогеноантимонатах(III) $(PipeH_2)_5(H_3O{\cdot}H_2O)[SbX_6][SbX_5]_2(X)_4$ приводит к многополосной ФЛ сильно зависимой от длины волны возбуждения и температуры. В работе отдельное внимание уделяется выявлению взаимосвязи между структурными параметрами и фундаментальными характеристиками экситонной эмиссии, а также способов их регулирования.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА, МЕДИ И ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИЙ СОЧЕТАНИЯ

Вашурин А.С.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 31.
vashurin@igic.ras.ru

Актуальность разработки новых катализаторов для окисления тиолов обусловлена широким применением дисульфидных соединений в фармацевтике, органическом синтезе и биотехнологиях [1, 2], а также необходимостью создания экологически безопасных и энергоэффективных технологий. Современные исследования показывают, что структурная модификация катализаторов, например, на основе металлофталоцианинов и использование металлоорганических каркасов (MOF, ZIF) открывают новые возможности для повышения селективности и активности катализаторов, а также для управления их физико-химическими свойствами [3-5].

В рамках данного исследования были разработаны новые методы синтеза и модификации предшественников на основе которых получены металлофталоцианины с различными периферическими заместителями, что позволило получить широкий ряд катализаторов на основе *d*-металлов. Показано, как структурные особенности макроциклов, а также природа мостиковых атомов (O, S, N) влияют на каталитическую активность этих соединений в реакциях окисления тиолов до дисульфидов и на их спектрально-люминесцентные свойства соединений.

Далее в работе синтезированы и охарактеризованы металлоорганические каркасы (MOF, ZIF) на основе железа, кобальта и меди, обладающие высокой площадью поверхности и развитой микропористостью [6]. Эти материалы показали эффективность в качестве сорбентов для ионов металлов и платформ для создания твердофазных катализаторов. На основе данных платформ была получена серия новых катализаторов, включающих комплексы кобальта, меди и палладия, а также палладиевые наночастицы.

Полученные материалы показали высокую каталитическую активность и стабильность в реакциях окислительного сочетания тиолов и в реакциях Сузуки-Мияура, обеспечивая высокую конверсию и селективность даже при мягких условиях. Для всех новых материалов определены кристаллическая структура, спектральные, сорбционные и каталитические характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lee M.H., Yang Z., Lim C.W., Lee Y.H., Dongbang S., Kang C., Kim J.S. *Chem. Rev.,* **2013**, *113*, 5071.
2. Trujillo M., Alvarez B., Radi R. *Free Radical Research,* **2016**, *50,* 150.
3. Zhang Y., Yu X., Hou Y., Liu C., Xie G., Chen X. *Mol. Catal.,* **2024**, *555*, 113851.
4. Wang Q., Astruc D. *Chem. Rev.,* **2019**, *120*, 1438.
5. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Averin A.D. et al. *Macroheterocycl.,* **2020**, *13*, 311.
6. Karaseva A.A., Diallo A., Filippov D.V., Vashurin A.S. *ChemChemTech*., **2025**, *68*, 77.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-73-10158.

ИЗУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ СЕМЕЙСТВА КОМПЛЕКСОВ $\{Mo_6I_8\}$ С H_2O И OH-ЛИГАНДАМИ

Вегнер М.В.[1], Берёзин А.С.[1], Воротников Ю.А.[1], Шестопалов М.В.[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, д. 3.
marchuk@niic.nsc.ru

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена состава $[\{Mo_6I_8\}L_6]^n$ (L – внешний лиганд органической/неорганической природы) привлекают внимание исследователей благодаря своим интересным свойствам, таким как люминесценция в красной и ближней ИК-области с высокими временами жизни и квантовыми выходами, рентгеноконтрастность, а также способствование процессу генерации активных форм кислорода. Соединения с такими свойствами могут быть полезны для применения в биологии, медицине, фотовольтаике, катализе и др.

В литературе отмечается кластер-центрированный характер люминесценции октаэдрических комплексов, однако точный механизм этого процесса до сих пор не определён. В некоторых работах показано, что на люминесценцию оказывает влияние межкластерное расстояние в комплексных соединениях, а также электроноакцепторность внешних лигандов, однако влияние данных факторов исследовалось на небольшой выборке комплексов. Семейство комплексов $\{Mo_6I_8\}$ с H_2O и OH^--лигандами является удобным объектом для изучения влияния данных параметров, поскольку они обладают различным набором межкластерных расстояний, а также их лигандное окружение возможно варьировать путем изменения pH среды.

В данной работе получена серия нейтральных комплексов $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_2(OH)_4]\cdot nH_2O$ (n = 2, 12, 14), и катионных $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_4(OH)_2](An)_2\cdot nH_2O$ (An = NO_3^-, n = 3; An = OTs^-, n = 2, OTs^- – п-толуолсульфонат), $[\{Mo_6I_8\}(H_2O)_6](An)_4\cdot nH_2O$ (An = NO_3^-, n = 2; An = OTs^-, n = 0). Сравнение люминесценции твердых образцов показало, что увеличение расстояний между ядрами кластеров, а также количества электроноакцепторных лигандов (H_2O) приводит к увеличению квантового выхода и времени жизни люминесценции. Для каждого соединения были записаны спектры эмиссии в температурном диапазоне от 300 до 77 К. Анализ полученных данных показал наличие многокомпонентной эмиссии для указанных соединений. Стоит отметить, что при понижении температуры наблюдается разгорание люминесценции, при этом вклады компонент спектра перераспределяются.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 19-73-20109.

СИНТЕЗ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА ИЗ ПРОПИЛЕНОКСИДА И CO_2: ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА MOF-808 (Zr, Hf, Ce)

Вергун В.В.[1], Исаева В.И.[1], Лукоянов И.А.[2]

[1]*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*
119991, Россия, г. Москва, пр. Ленинский, д. 47.
[2]*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.
polubrat@mail.ru

Изучены каталитические свойства металлорганических каркасов MOF-808 на основе 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты и катионов Zr(IV), Hf(IV) и Ce(IV) в реакции синтеза пропиленкарбоната (ПК) из CO_2 и оксида пропилена (ПО). MOF-808(Zr, Ce, Hf) материалы были получены сольвотермическим методом (СТ) и в условиях СВЧ-активации реакционной массы (СВЧ). Согласно полученным данным СВЧ метод позволял получать MOF-808(Zr, Ce, Hf) материалы с большим выходом по сравнению с СТ методом. Метод синтеза влиял на текстурные свойства материалов. Удельная поверхность MOF-808(Zr и Hf) образцов, полученных СВЧ методом была ниже по сравнению с образцами, полученными СТ методов. Для MOF-808(Ce) образцов наблюдалась обратная зависимость.

Реакция синтеза ПК была изучена при 80°C, начальном давлении CO_2 0.8 МПа, загрузке катализатора 3.6 масс.% (в расчете на ПО) в присутствии TBABr (MOF-808/TBABr 1/1 масс./масс.) в течение 5 ч. В присутствии всех изученных материалов основным продуктом был ПК с селективностью 99%. Показано, что каталитические свойства MOF-808 зависят от метода синтеза и источника металла (рис. 1).

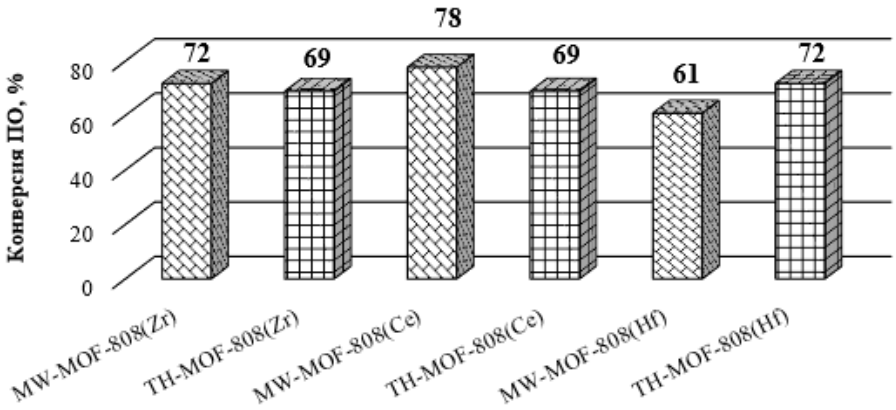


Рис. 1. Сравнение каталитических свойств МОК

Конверсия ПО в присутствии образцов MOF-808(Zr), MOF-808(Ce) и MOF-808(Hf), полученных сольвотермическим методом, слабо различается между собой. В тоже время, получение образцов в условиях СВЧ-активации реакционной массы, влияет на их каталитическую активность, которая снижается в ряду MOF-808(Ce) > MOF-808(Zr) > MOF-808(Hf). Низкая активность MOF-808(Hf) связана с резким снижением удельной поверхности до 11.5 $м^2/г$. Высокую активность MOF-808(Ce) можно объяснить восстановлением Ce(IV) до Ce(III) в ходе синтеза, что следует из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Появление Ce(III) приводит к высокому выходу пропиленкарбоната (77%).

СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА(III) С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ N,N- И N,O-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Виноградова К.А.[1], Тайгина М.Д.[1,2], Нафиков М.Д.[1,2], Рахманова М.И.[1], Наумов Д.Ю.[1], Гущин А.Л.[1]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, д. 3
[2] Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1
kiossarin@mail.ru

Глобальное развитие цифровых устройств привело к тому, что OLED-технологии получили колоссальное развитие во всем мире. Используемые матрицы в OLED-дисплеях могут иметь различные архитектуры: матрицы с комбинацией «красных-зелёных-синих» пикселей (RGB-матрица), с матрицы с белой задней панелью (излучающая белым светом) и субтрактивными фильтрами, которые преобразуют белый свет в «красные-зелёные-синие» пиксели, и с матрицей с единой синей задней панелью и флуоресцентными эмиттерами, которые преобразуют «синюю» эмиссию в другие цвета. Две из трёх описанных архитектур критически зависят от «темно-синих» эмиттеров. Для генерации излучения в синей области спектра используются флуоресцентные эмиттеры с небольшим стоксовым сдвигом, например, сопряжённые органические молекулы, или комплексы Zn^{2+}, Al^{3+} с органическими лигандами. Увеличения квантовой эффективности можно добиться за счет дизайна фосфоресцентных эмиттеров, для которых квантовая эффективность электролюминесценции может достигать 100 %. Один из вариантов увеличения квантовой эффективности металл-органических комплексов, которые люминесцируют за счёт внутрилигандных переходов, это «сделать» их тоже триплетными эмиттерами, например, применив эффектом «тяжёлого атома». Введение в систему тяжёлого атома приводит к тому, что запрещённые синглет-триплетные переходы в органических молекулах становятся более разрешёнными, и молекула может демонстрировать фосфоресценцию. Для реализации вышеописанного подхода в этой работе будут синтезированы полидентатные N,O- и N,N-донорные лиганды на основе диазинов (рис. 1) и комплексы La^{3+} на их основе, полученные соединения будут характеризоваться различными физико-химическими методами, ожидается, что они будут обладать фотолюминесценцией в твёрдом состоянии.

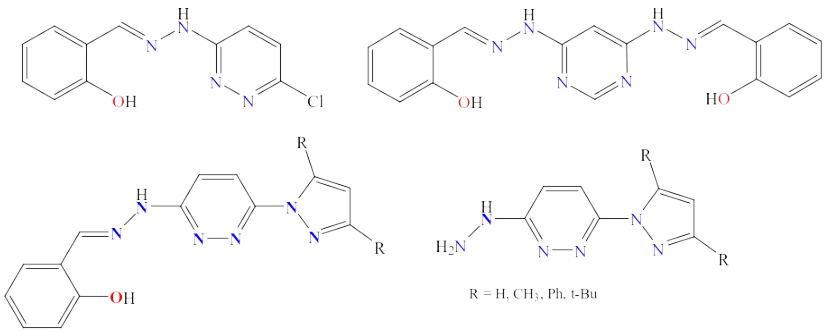


Рис.1. N,O- и N,N-донорными лиганды, использованные для синтеза комплексов La(III)

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-13-00200.

КЛЮЧЕВАЯ РОЛЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО π-СТЭКИНГА В СТАБИЛИЗАЦИИ НОВОГО СТРУКТУРНОГО МОТИВА КОМПЛЕКСОВ Fe(III) НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ОСНОВАНИЙ ШИФФА НА ПЛАТФОРМЕ *О*-КСИЛИЛЕНДИАМИНА

Володин П.А.[1], Шутилов И.Д.[2], Овсянников А.С.[2], Французова Л.В.[2], Герасимова Д.П.[2]
Пятаев А.В.,[1] Хаматгалимов А.Р.,[2] Соловьева С.Е.[2], Антипин И.С.[1]

[1]*Казанский (Приволжский) федеральный университет*
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1
[2] *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН*
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
pavel.volodin.12@gmail.com

Бис-хелатные N_2O_2-донорные лиганды – основания Шиффа саленового/салофенового ряда, широко применяемые соединения в координационной химии для получения функциональных комплексов *3d*-металлов (молекулярные магниты, спин-кроссовер материалы, катализаторы и т.д.) [1-3]. На данный момент в литературе существует три основных структурных мотива комплексов, в которых N_2O_2- координационный центр всегда связывается с одним ионом $M^{II/III}$ внутри своей полости.

В данной работе впервые продемонстрирован подход, основанный на рациональном дизайне N_2O_2-донорных *бис*-хелатных лигандов на основе *о*-ксилилендиамина с целью стабилизации нового мотива комплекса Fe(III) с соотношением M/L=2/1 за счёт межмолекулярного π-стэкинга. Показано, что использование *о*-ксилиленовой платформы способствует повышению конформационной жёсткости лиганда, что в совокупности с контролем энергетической щели приводит к возникновению относительно сильного π-стэкинга между салицилиденовыми фрагментами, ведущего к стабилизации комплекса с увеличенными координационными возможностями, за счёт увеличения размера координационного цента. Структура полученных комплексов была установлена и подтверждена с помощью различных физических методов анализа, включая монокристальный РСА, ^{57}Fe Мёссбауэровскую спектроскопию, а также DFT расчёты.

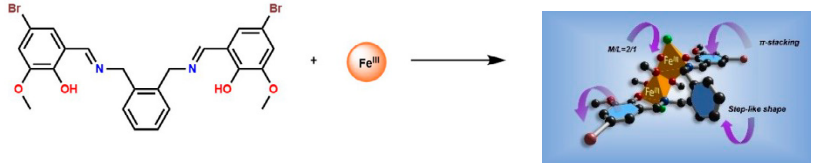


Рис. 1. π-стэкинг стабилизация нового структурного мотива комплекса Fe(III) с M/L=2/1 на основе N_2O_2-донорных *бис*-хелатных оснований Шиффа на платформе *о*-ксилилендиамина

ЛИТЕРАТУРА

2. Tan J., Sun X., Qi X., Zhan S., *Inorg. Chem. Commun*. **2022,** 146, 110053.
3. Vallavoju R., Kore R., Parikirala R., Subburu ., Gade R., Kumar V., Raghavender R., Chetti P., Pola S, *Photochem.* **2023**, 3, 274-287.
4. Hahn P., Ullmann S., Klose J., Peng Y., Powell A., Kersting B., *Dalton Transactions*, **2020**, 49, 10901-10908.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-73-10139.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПЕНТАГАЛОГЕНИДОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРОЙ

Воробьёва А.А.[1,2], Болталин А.И.,[3] Васильчикова Т.М.[2], Волкова О.С.[2], Лысенко К.А.[3]

[1]Высшая школа экономики, 101000, Москва, Россия
[2]Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
[3]Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
vorobyova.anna9@mail.ru

В современной физике конденсированного состояния большой интерес представляет изучение свойств Ван-дер-Ваальсовых магнетиков. Реализация дальнего ферромагнитного порядка в двумерных Ван-дер-Ваальсовых соединениях в сочетании с их богатыми электронными и оптическими свойствами может привести к появлению новых практически значимых приложений. Двумерные Гейзенберговские системы не могут сформировать магнитоупорядоченную фазу при конечной температуре, однако тепловым флуктуациям может противостоять магнитная анизотропия, которая, как известно, возрастает при переходе от 3d к 5d металлам, что делает представителей групп 4d- и 5d- перспективными в плане поиска двумерных упорядоченных систем. Пентагалогениды 4d – 5d металлов состава $MHal_5$ (*M* = Nb, Ta, Mo и др.; *Hal* = Br, Cl) известны довольно давно, однако кристаллическая структура большинства представителей семейства и, в особенности, свойства таких соединений до сегодняшнего дня остаются малоизученными. Кристаллическая структура ряда пентагалогенидов изотипна и содержит изолированные димеры $\{[Hal_4M](\mu\text{-}Hal)_2[MHal_4]\}$, связанные между собой галогенными связями с образованием трехмерного каркаса. На примере $MoCl_5$ показано, что данные соединения склонны к полиморфизму [1, 2].

В настоящей работе представлен синтез, исследование кристаллической структуры, термодинамических и резонансных свойств полиморфных модификаций хлорида и бромида вольфрама(V), хлорида рения(V) и хлорида молибдена(V), а также ряда замещенных по металлу и галогену соединений. Расчеты на основе первых принципов позволили оценить параметры обменного взаимодействия для исследуемых соединений.

В измерениях намагниченности полиморфов пентабромида вольфрама(V) и хлорида молибдена(V) установлено формирование ферромагнитно упорядоченных состояний, что проявляется как Бриллюэновский рост приведенной намагниченности и масштабированием полевых зависимостей намагниченности по методу Белова – Аррота. Полиморфные модификации пентахлорида рения(V) демонстрируют образование антиферромагнитно упорядоченных состояний, наблюдаемых в магнитной восприимчивости на постоянном и переменном токе и в удельной теплоемкости [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Beck J., Wolf F. *Acta Cryst.,* **1997**, *B53,* 895-903.
2. McGuire M. A., Pandey T., Mu S., et al. *Chem. Mater.,* **2019**, *31*, 8, 2952.
3. Vorobyova A.A., Boltalin A.I., Tsymbarenko D.M., et al. *Mater. Chem. Phys.,* **2025,** *332*, 130215.

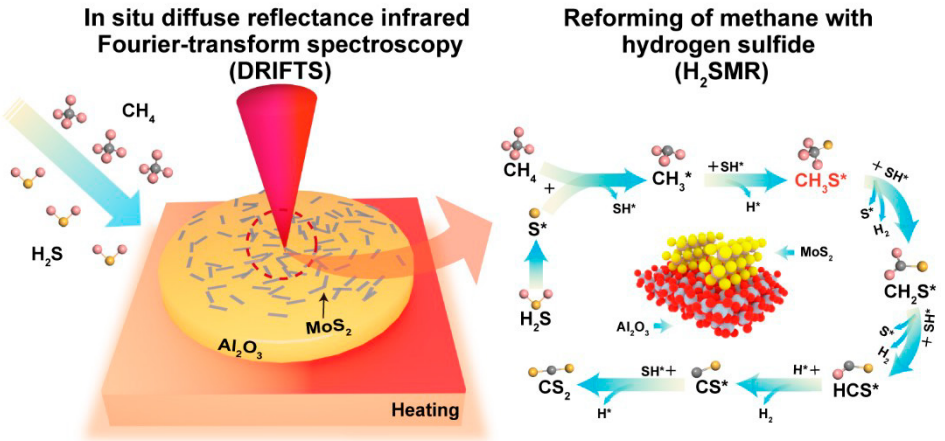
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-12-00028.

ELUCIDATING THE CRITICAL ROLE OF CH_3S^* INTERMEDIATES IN SYNERGISTIC METHANE-HYDROGEN SULFIDE REFORMING OVER Mo/Al_2O_3 CATALYSTS

Wu Jundao [1, 2], Huang Zeai [1*], He Zhen [1], Zairov Rustem [2, 3], He Xiaoting [1], Huang Yue [1], Fu Mengyao [1], Yuan Chengdong [4], Sinyashin Oleg G. [3] and Zhou Ying [1*]

[1]State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation and School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China
zeai.huang@swpu.edu.cn, yzhou@swpu.edu.cn
[2]Institute of Chemistry, Kazan Federal University, Kremlevskaya Str. 18, 420008 Kazan, Russia
[3]Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, 8 Arbuzov Str., 420088 Kazan, Russia
[4]Department of Petroleum Engineering, Kazan Federal University, Kazan, 420008, Russia

Methane (CH_4) and hydrogen sulfide (H_2S) reforming (H_2SMR) is a promising strategy for producing valuable sulfur-carbon compounds and hydrogen without emitting CO_2. However, the underlying mechanisms of CH_4 and H_2S interactions remain poorly understood, hindering the development of effective catalysts. In this study, we investigate the catalytic behavior of Mo/Al_2O_3 to explore the synergistic conversion pathways of CH_4 and H_2S in H_2SMR. At 1173 K for 0.5 hours, the catalyst achieved CH_4 and H_2S conversion rates of 63.7% and 59.2%, respectively, with corresponding production rates of H_2 and CS_2 at 688.8 μmol g^{-1} min^{-1} and 444.3 μmol g^{-1} min^{-1}. Notably, the catalyst maintained stable performance for 5 hours, unlike pure methane cracking reactions, which saw a significant drop in CH_4 conversion from 43.6% to 14.3%. Using in situ diffuse reflectance infrared Fourier-transform spectroscopy (DRIFTS) coupled with alternating CH_4/H_2S exposure experiments, we identified that CH_3S^* intermediates play a crucial role in the formation of CS_2. These findings provide new insights into the H_2SMR reaction mechanisms and lay the foundation for designing more stable, sulfur-resistant catalysts with longer operational lifetimes. This intermediate-driven mechanism resolves previous debates on CH_4-H_2S interactions and offers valuable strategies for optimizing catalytic systems.



REFERENCES

1. Wu J., Huang Z., He Z., Zairov R., He X., Huang Y., Fu M., Yuan C., Sinyashin O.G., Zhou Y., *J. Catal.* 2025, 448, 116168.

This work was supported by the grant from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for large scientific projects in priority areas of scientific and technological development (075-15-2024-646).

P,S-БИДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ В АСИММЕТРИЧЕСКОМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗЕ

Гаврилов К.Н., Луканьков А.И., Васильев Р.М., Гаврилов В.К.

Рязанский государственный университет имени С. А. Есенина
390000, Россия, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46.
rsu.chem@gmail.com

В последнее десятилетие гетеродонорные лиганды представляют собой широко используемый класс индукторов хиральности, поскольку разные электронные и стерические свойства соответствующих гетероатомов являются мощными факторами стереоконтроля в процессах металлокатализа. Это также способствует оптимизации катализаторов, поскольку оба донорных центра могут быть независимо модифицированы.

Введение в состав фосфорсодержащего хирального индуктороа S-донорного центра открывает новые возможности, поскольку *P,S*-лиганды обладают следующими важными качествами: а) выраженной хелатообразующей способностью, обусловленной высоким сродством тиоэфирного атома серы к мягким ионам-комплексообразователям; при этом после координации с металлом атом серы становится асимметрическим; б) различающимися электронными эффектами P- и S-донорных центров, поскольку тиоэфирные лиганды являются слабыми σ-донорами и слабыми π-акцепторами, то время как фосфорсодержащие соединения демонстрируют хорошие как π-акцепторную, так и σ-донорную способности, варьирующие в достаточно широком диапазоне; в) разным *транс*-эффектом различных по своей природе донорных центров; г) различающимися стерическими требованиями P- и S-донорных центров, поскольку сульфидный атом серы с двумя заместителями создает меньшие пространственные затруднения, чем атом фосфора с тремя заместителями; д) C_1-симметрией, благоприятствующей асимметрической индукции на стадии ключевого каталитического интермедиата; е) высокой химической устойчивостью тиоэфирной группы.

Обобщены и систематизированы последние достижения в области каталитических исследований, их синтетических приложений, а также определены приоритетные направления будущих исследований в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Margalef J., Pamies O., Pericas M.A., Diéguez M. *Chem. Commun*., **2020**, *56*, 10795- 10808.
2. Margalef J., Biosca M., de la Cruz Sanchez P., Faiges J., Pamies O., Diéguez M. *Coord. Chem. Rev*., **2021**, *446*, 214120.
3. Gavrilov K.N., Chuchelkin I.V., Gavrilov V.K., Zheglov S.V., Firsin I.D., Trunina V.M., Borisova N.E., Bityak Y.P., Maloshitskaya O.A., Tafeenko V.A., Zimarev V.S., Goulioukina N.S. *Organometallics*, **2023**, *42*, 1985-1996.
4. Gavrilov K.N., Chuchelkin I.V., Firsin I.D., Trunina V.M., Gavrilov V.K., Zheglov S.V., Fedorov D.A., Tafeenko V.A., Zamilatskov I.A., Zimarev V.S., Goulioukina N.S., *Org. Biomol. Chem*., **2024**, 22, 538-549.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 19-13-00197.

НОВЫЙ КЛАСС ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ЦИАНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА

Гайфулин Я.М., Литвинова Ю.М., Брылев К.А.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, д. 3
gaifulin@niic.nsc.ru

Октаэдрические кластерные комплексы молибдена и рения демонстрируют яркую фосфоресценцию в красном и ближнем ИК диапазонах при возбуждении УФ- или рентгеновским излучением [1]. Ранее было показано, что цианидные кластерные анионы $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$ могут включаться в кристаллическую структуру координационных полимеров с катионными комплексами переходных металлов с получением очень стабильных соединений, сохраняющих люминесцентные и окислительно-восстановительные свойства кластера [2]. Открытие цианидного кластерного комплекса $[\{Mo_6I_8\}(CN)_6]^{2-}$ [3] побудило нас исследовать возможность получения функциональных координационных полимеров на его основе. Методом самосборки в растворе была получена серия кристаллических координационных полимеров на основе анионов $[\{Mo_6I_8\}(CN)_6]^{2-}$ и катионов Ag+, координированных фосфиновыми лигандами. Было обнаружено, что все они обладают яркой люминесценцией в твердом теле. В частности, квантовый выход фотоэмиссии достигает 0,33, а световыход рентген-индуцированной эмиссии достигает 14000 фотонов/МэВ, что сравнимо с классическими неорганическими сцинтилляторами. Полимеры продемонстрировали отличную устойчивость к гидролизу, нагреванию, воздействию атмосферного кислорода и фотооблучению. Кроме того, оказалось, что новые вещества крайне устойчивы к радиации, что делает их перспективными для применения в сцинтилляционных приложениях.

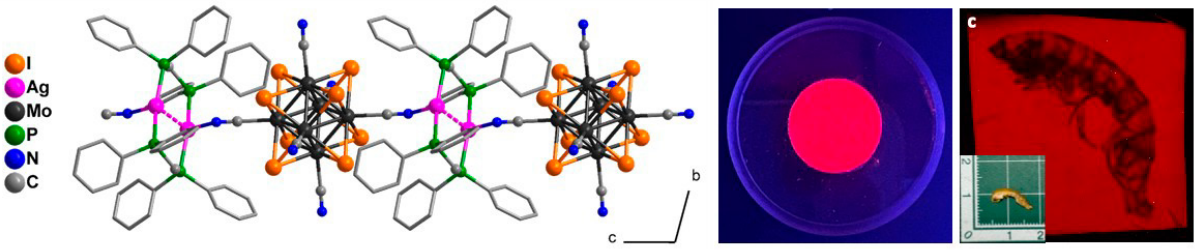


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры координационного полимера $[\{Ag_2(dppm)_2\}\{Mo_6I_8\}(CN)_6]$, его фотоэмиссия при возбуждении ультрафиолетовым излучением, а также сцинтилляционный экран для рентгеновской визуализации, изготовленный на основе этого полимера (слева направо).

ЛИТЕРАТУРА

1. Akagi S., Fujii S., Kitamura N. *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 1131-1139.
2. Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., van Leusen J., Korolkov I.V., Fedin V.P., Mironov Y.V. *Inorg., Chem.,* **2018**, *57*, 2072-2084.
3. Pronin A.S., Yarovoy S.S., Gayfulin Y.M., Ryadun A.A., Brylev K.A., Samsonenko D.G., Eltsov I.V., Mironov Y.V. *Molecules*, **2020**, *25*, 5796.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 19-73-20196-П.

КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА(II) С ТРИМЕТИЛАЦЕТАТ-АНИОНАМИ И 4,4’-ЗАМЕЩЕННЫМ 2,2’-ДИПИРИДИЛОМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ДЛЯ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА

Гоголева Н.В.[1], Семилетов А.М.[2], Чиркова А.А.[1], Шмелев М.А.[1], Теплоногова М.А.[1], Кискин М.А.[1], Сидоров А.А.[1], Еременко И.Л.[1]

[1] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., д. 31

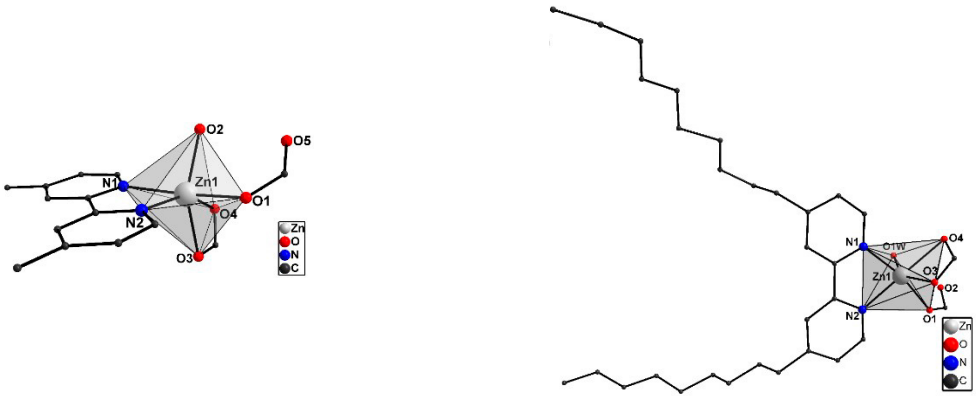
[2] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

119071, Россия, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4

gogolevanv@inbox.ru

В качестве компонентов составов для защиты поверхностей металлов используются как органические соединения, так и соли или оксиды тяжелых металлов. Сочетание способности ингибирования коррозии и фотолюминесценции перспективно для создания полифункциональных соединений. Варьирование как металла, так и структурных гидрофобных фрагментов в составе лигандов координационных соединений позволяет изменять свойства получаемых на их основе покрытий [1].

При взаимодействии триметилацетата $[Zn(piv)_2]_n$ и Xbpy в гексане были закристаллизованы комплексы $[Zn(Xbpy)(piv)_2]$ и $[Zn(Xbpy)(piv)_2(H_2O)]$ (Xbpy = mbpy, 4,4’-диметил-2,2’-дипиридил (**1**), или nbpy, 4,4’-динонил-2,2’-дипиридил (**2**)). Выдерживание пластины сплава АД31 под раствором $[Zn(Xbpy)(piv)_2(H_2O)]$ в EtOH приводит в случае nbpy к появлению на поверхности супергидрофобного слоя (угол смачивания 158°), а для mbpy поверхность остается гидрофильной. По данным SEM и EDX на поверхности пластины присутствуют частицы, содержащие цинк: для **1** определяются отдельные кристаллиты, для **2** присутствуют скопления сферических частиц размерами около 200 нм. По данным электрохимических испытаний показано, что защитные свойства возрастают в ряду $[Zn(piv)_2]_n$ <nbpy<**2**<**1**.



а б

Рис. 1. Строение комплексов **1** (а) и **2** (б) (H и трет-бутильные фрагменты не показаны).

ЛИТЕРАТУРА

1. Vithana V.P., Guo Z., Deacon G.B., Junk P.C. *Molecules,* **2023**, *28*, 5515.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-23-00726.

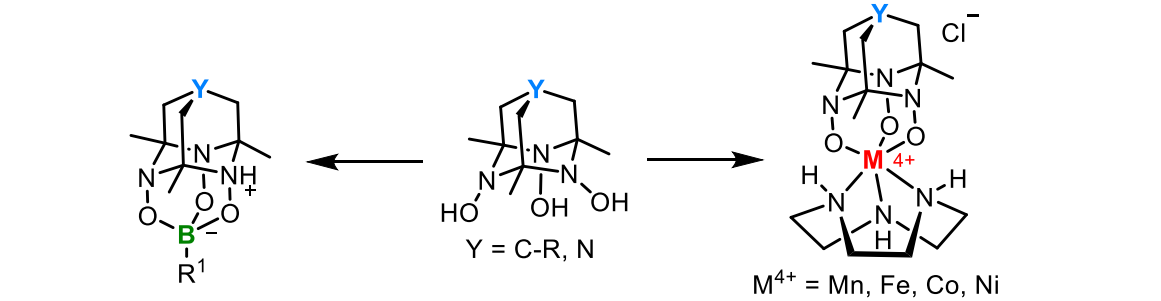
ДИАМАНТАНЫ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИС-ГИДРОКСИЛАМИНОВ КАК РЕАГЕНТЫ ДЛЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОГО И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАТАЛИЗА

Голованов И.С.[1], Синюшин К.И.[1,2], Поспелов Е.В.[1], Сухоруков А.Ю. [1, 2]

[1] Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47.
[2] РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1
cell-25@yandex.ru

Жесткая трехмерная структура диамантана представляет собой перспективный мультивалентный скаффолд для дизайна молекул самого различного функционального назначения. Так, нами был синтезирован ряд ат-комплексов бора диамантановой структуры, на основе каркасных 1,3,5-тригидрокси-1,3,5-триазинов, и продемонстрированы возможности использования таких соединений в качестве перехватчиков бороновых кислот или защищенных производных арилбороновых кислот в реакциях C,C-кросс-сочетания, катализируемых соединениями палладия (Схема) [1].

Кроме того нам удалось получить несколько ранее неизвестных металлокаркасных структур, с ионом 3d-металла в высокой степени окисления (+4). Нами предложено объяснение факторов, обуславливающих такую стабилизацию и показано, что данные комплексы обладают высокой каталитической активностью в реакциях аэробного окисления S-H связей, а также в реакциях окисления активированных C-H связей, в присутствии *m*CPBA (Схема) [2].



Схема

ЛИТЕРАТУРА

1. Golovanov I.S., Mazeina G.S., Nelyubina Y.V., Novikov R.A., Mazur A.S., Britvin S.N., Tartakovsky V.A., Ioffe S.L., Sukhorukov A.Yu. *J. Org. Chem.*, **2018**, *83*, 9756-9773.
2. Golovanov I.S., Leonov A.V., Lesnikov V.K, Pospelov E.V., Frolov K.V., Korlyukov A.A., Nelyubina Y.V., Novikov V.V., Sukhorukov A.Yu. *Dalton Trans.*, **2022**, *51*, 4284-4296.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-00157.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ, ОБЛАДАЮЩИХ БИЯДЕРНОЙ СТРУКТУРОЙ И СЕЛЕКТИВНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЛАНТАНИДОВ ПО КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОЗИЦИЯМ

Гончаренко В.Е.[1,2], Поликовский Т.А.[2,3], Тайдаков И.В.[2], Белоусов Ю.А.[2,4]

[1]Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия
101000, Россия, г. Москва, ул. Мясницкая, д. 20.
[2]Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва Ленинский пр-т, д. 53
[3]Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия
141700, Россия, г. Долгопрудный, Институтский пер-к, д. 9
[4]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1
vegoncharenko@hse.ru

Обнаружено, что реакция неорганических солей лантанидов с 1-(1-метил-1H-пиразол-3-ил)-4,4-трифтор-1,3-бутандионом (HL) приводит к образованию биядерных комплексов состава $[Ln_2(L)_6]$ (Рис. 1). Показано, что в таких системах координация органического лиганда осуществляется, помимо атомов кислорода бета-дикетонатного фрагмента, атомами азота пиразольного заместителя. В результате образуются несимметричные биядерные комплексы, в которых координационные числа лантанида составляют 10 и 8. Помимо этого, в условиях нестехиометрии Ln:HL возможно получение комплексов вида $[Ln_2(L)_5Cl]$, $[Ln_2(L)_5(NO_3)(MeOH)]$, $[Ln_2(L)_5(TFA)(H_2O)]$.

Таким образом, для подобных систем возможно распределение разноименных редкоземельных ионов по позициям из-за различия в радиусах этих ионов, что применимо для создания люминесцентных материалов с двумя излучательными центрами, а также материалов для хранения информации в квантовых компьютерах [1].

В работе были синтезированы моно- и гетерометаллические β-дикетонаты европия вида $[Ln^1Ln^2(L)_6]$, где Ln^1 = La, Eu; Ln^2 = Eu, Tm; и изучены их люминесцентные свойства.

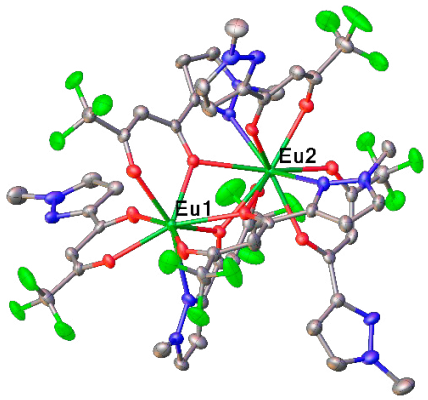


Рис. *1*. Структура комплекса $[Eu_2L_6]$

ЛИТЕРАТУРА

1. Luis, F., Alonso, P.J., Roubeau, O. et al. *Commun Chem*, **2020**, *3*, 176.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-13-00399.

ДИМЕРНЫЕ И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА С *t*BuXPhos

Горбачук Е.В.[1], Михайлов М.А.[2], Тагильцев К.А.[2], Соколов М.Н.[2], Яхваров Д.Г.[1]

[1]ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
420088, Россия, Казань, ул. Арбузова, д. 8
[2]Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, д. 3
gorbachuk__elena@mail.ru

Октаэдрические кластерные комплексы $[M_6X_8L_6]^{2-}$, где M = Mo, W; X = Br, I; L = органический или неорганический анион, проявляют красную фосфоресценцию с высокими квантовыми выходами [1,2]. На настоящий момент актуальной задачей является систематическое изучение влияния лигандов различной природы на их физико-химические свойства с дальнейшими перспективами применения в биомедицинских приложениях [3]. Ранее было показано, что в реакциях $[M_6X_8L_6]^{2-}$ с солями и комплексами металлов нежелательным процессом является образование полимерных производных $[M_6X_8L_6]_n$, что значительно усложняет кристаллизацию и характеризацию продуктов. В данной работе получены новые комплексы серебра 1:1 с объемным лигандом Бухвальда *t*BuXPhos (2-ди-*трет*-бутилфосфино-2′,4′,6′-триизопропилбифенил): [*t*BuXPhos–Ag(OTf)(CH_3CN)] (OTf = CF_3SO_3), [(*t*BuXPhos–AgN_3)$_2$] и [(*t*BuXPhos–Ag(BTA))$_2$] (BTA = бензотриазолат $C_6H_4N_3$), которые могут образовывать комплексы с кластерным ядром $\{Mo_6I_8\}$, предотвращая процесс полимеризации. В реакции [*t*BuXPhos–Ag(OTf)(MeCN)] с $Na_2[Mo_6I_8(BTA)_6]$ получен интенсивно люминесцирующий комплекс $[Mo_6I_8$(*t*BuXPhos-Ag-BTA)$_6](OTf)_4$ (Рис. 1).

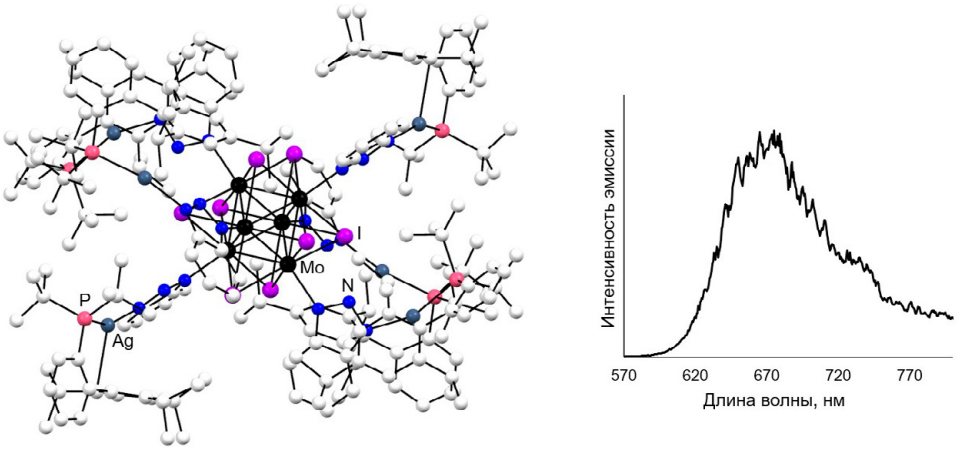


Рис. 1. Строение и спектр эмиссии кластерного катиона $[Mo_6I_8$(*t*BuXPhos-Ag-BTA)$_6]^{4+}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mikhailov M.A., Brylev K.A., Abramov P.A., Sakuda E., Akagi S., Ito A., Kitamura N., Sokolov M.N. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8437-8445.
2. Kirakci K., Kubát P., Dušek M., Fejfarová K., Šícha V., Mosinger J., Lang K. *Eur. J. Inorg. Chem*. **2012**, 3107-3111.
3. Mikhaylov M.A., Berezin A.S., Sukhikh T.S., Sheven' D.G., Kompankov N.B., Sokolov M.N., Tagiltsev K.A. *J. Struct. Chem.* **2025**, *66*, 87-96.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-13-00427.

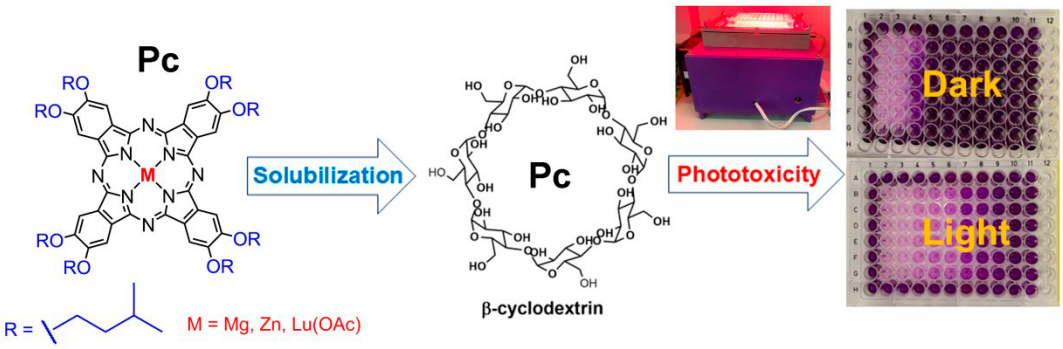
ИЗОАМИЛОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ФТАЛОЦИАНИНОВ: СИНТЕЗ, СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ, ФОТОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ IN VITRO

Горбунова Е.А.[1], Агранат А.С.[1], Дубинина Т.В.[1]

[1]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1
lena.kuzmina94@gmail.com

Тетрапиррольный молекулярный остов широко применяется в фотодинамической терапии (ФДТ) (*Фотолон, Фотодитазин, Pc4, Фотоцианин*) - современном малоинвазивном методе лечения онкологических заболеваний. Фталоцианины, в отличие от своих порфириновых и хлориновых аналогов обладают высокой фотохимической стойкостью, а также интенсивным поглощением на границе видимой и ближней ИК области (600-700 нм), где высока прозрачность биологических тканей. Наиболее просты в получении и стабильны фталоцианины с гидрофобными функциональными группами, наличие таких заместителей также способствует высокой мембранотропности. Растворимость в воде может быть достигнута за счет солюбилизации - внедрения фотосенсибилизаторов в «контейнеры»-переносчики.

Объектами настоящего исследования являются изоамилокси-замещенные фталоцианины. Наличие алкокси-групп в структуре фталоцианина способствует повышению растворимости в органических растворителях, а также увеличению их сродства к мембранам клеток, содержащим жирные кислоты. Комплексы фталоцианинов получены темплатным методом из соответствующего фталонитрила и солей металлов в присутствии 1,8-диазабицикло [5.4.0.] ундец-7-ена (ДБУ) в качестве основания. Исходный 4,5-*бис*(изоамилокси)-фталонитрил получен алкилированием пирокатехина, электрофильным бромированием при помощи N-бромсукцинимида и цианированием по Розенмунду-Брауну.



Для целевых комплексов изучены фотохимические свойства. Определены квантовые выходы генерации синглетного кислорода (максимальный Φ_Δ ((*i*-AmO)$_8$PcZn) = 0.53) и флуоресценции (максимальный Φ_f ((*i*-AmO)$_8$PcMg) = 0.48). Показана способность полученных комплексов к генерации супероксид анион-радикала. Получены солюбилизированные формы в виде комплексов состава 1:1 с циклодекстринами. Продемонстрировано наличие фотодинамического эффекта *in vitro* для линий клеток MCF7, A431, WI38 и HCT116. При высокой темновой цитотоксичности (IC_{50}>100μM), значения на свету достигали IC_{50}=2 μM.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-73-00062.

СИНТЕЗ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА N-ГЕТЕРОЦИЛИЧЕСКОГО СТАННИЛЕНА $Me_2Si(NMes)_2Sn$

Горохова В.Н.[1,2], Сухих Т.С.[2], Конченко С.Н.[2], Пушкаревский Н.А.[2]

[1]*Новосибирский государственный университет Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск ул. Пирогова, д. 1
[2] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3
v.gorokhova1@g.nsu.ru

N-гетероциклические станнилены являются тяжелыми аналогами соответствующих карбенов с оловом в качестве донорного атома. Станнилены обладают интересной и разнообразной реакционной способностью. Они могут выступать как нуклеофилы и электрофилы, внедряться по связям и активировать малые молекулы. Интерес к станниленам как к лигандам обусловлен их амфотерностью по Льюису (Схема 1). Также станниленовые комплексы металлов имеют потенциал для применения в катализе. Мы выбрали для исследования станнилены с силановым мостиком (X = Me_2Si), потому что варьирование заместителей у атома азота (R) у них является более простой синтетической задачей, чем для углеродных аналогов. Эти заместители определяют стерические свойства станнилена как лиганда.

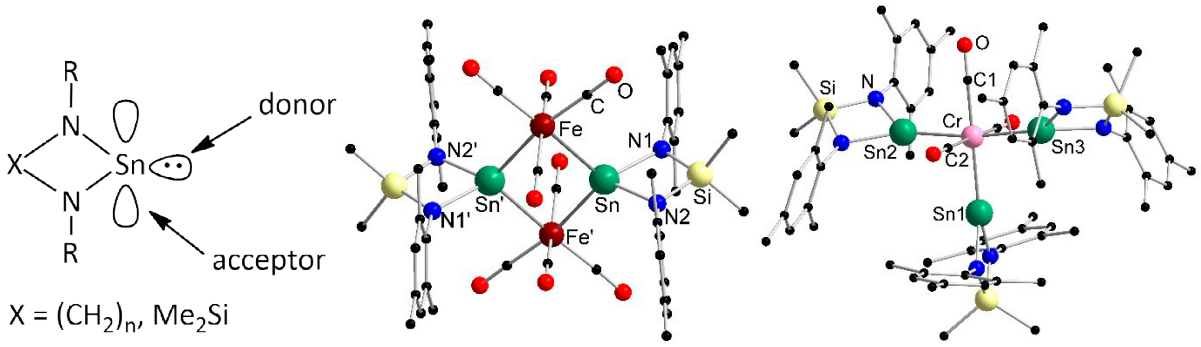


Схема 1. Общая формула N-гетероциклического станнилена, молекулярное строение описываемых комплексов железа и хрома (по данным РСА)

Была разработана методика получения нового N-гетероциклического станнилена $Me_2Si(NMes)_2Sn$, основанная на реакции трансаминирования без использования растворителя. Были исследованы его координационные свойства на примере реакциий с комплексами переходных металлов первого ряда: хромом, железом, никелем. В результате работы было получено три новых станниленовых комплекса: гомолептический комплекс никеля $[Ni\{Sn(NMes)_2SiMe_2\}_4]$, смешаннолигандные комплексы $[Fe(CO)_4(Sn(NMes)_2SiMe_2)_2]$ и $[Cr(CO)_3\{Sn(NMes)_2SiMe_2\}_3]$. Геометрия полученных комплексов сравнивалась с известными комплексами-аналогами, содержащими станнилен с трет-бутильными заместителями (R = ^{t}Bu). Получение структурно подобных комплексов с другими заместителями у атома азота позволяет сравнивать их донорные свойства и определять влияние стерического фактора на геометрию комплекса. По структурным и спектроскопическим данным, в полученных комплексах станниленовые лиганды проявляют донорные свойства, сравнимые с трифенилфосфином. Продолжается исследование координационной способности данного станнилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-13-00199.

КООПЕРАТИВНЫЕ КОНТАКТЫ M1−Hal1...Hal2−M2 (M1 И M2 – АТОМЫ МЕТАЛЛОВ, Hal1 И Hal2 – АТОМЫ ГАЛОГЕНОВ) В КРИСТАЛЛАХ ОРГАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Гринева О.В.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Россия 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр 3
ovg@phys.chem.msu.ru

В [1] были представлены первые результаты статистического анализа расстояний M1−Hal1...Hal2−M2 в кристаллах органометаллических соединений, выполненного на основе Кембриджского банка структурных данных (CSD [2]), при этом были рассмотрены только гомомолекулярные кристаллы (NRes = 1) с ограниченными комбинациями M и Hal (Hal1 = Hal2 и M1 = M2).

Настоящее исследование расширено на гетеромолекулярные кристаллы (NRes > 1) (рис. 1). В большинстве выборок ограничение на комбинации M и Hal было сохранено, однако рассмотрено и несколько примеров с произвольным сочетанием Hal1, Hal2, M1 и M2.

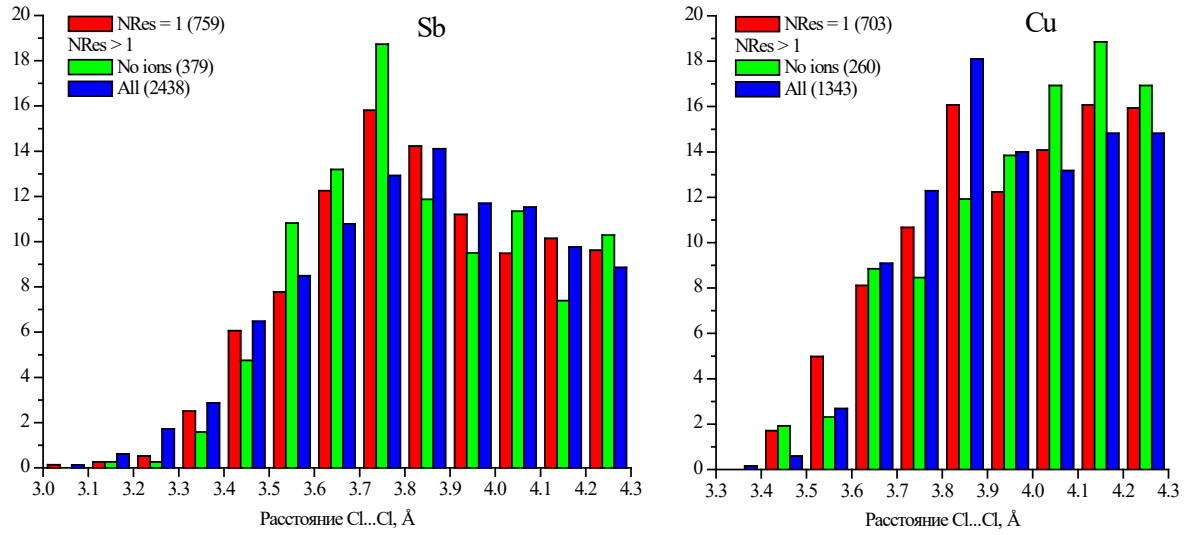


Рис. 1. Гистограммы распределения расстояний M−Cl...Cl−M до 4.3 Å в кристаллах с M = Sb и Cu в зависимости от числа частиц, образующих кристалл, и присутствия ионов. В скобках приведено количество расстояний в конкретной выборке; по оси ординат указана доля расстояний в определенном интервале значений (%) по отношению к этим величинам.

Важной частью данной работы является использование предложенной в [3] методики выявления кооперативных контактов Hal...Hal в кристаллах и анализа Hal-агрегатов для изучения органометаллических соединений в зависимости от NRes и присутствия ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grineva O.V. *Int. J. Mol. Sci.*, **2023**, *24*, 11911.
2. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, **2016**, *72*, 171–179.
3. Гринева О.В., Зоркий П.М. *Журн. физ. химии*, **2000**, *74*, 1937–1943.

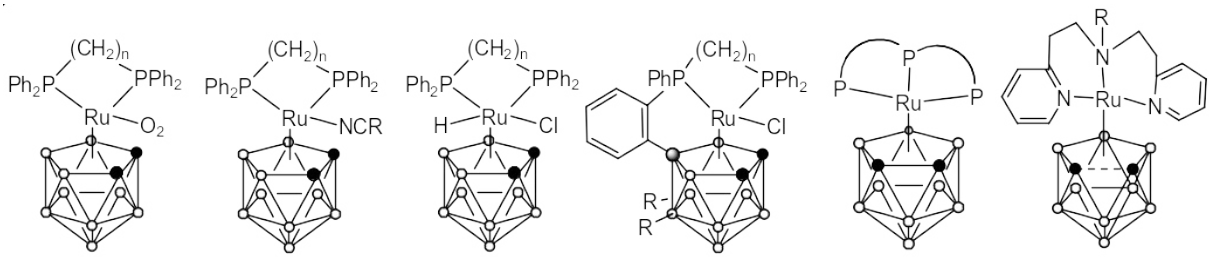
КАРБОРАНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ *КЛОЗО*-СТРОЕНИЯ: РАЗНООБРАЗИЕ СТРУКТУР И ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Гришин И.Д.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
603022, Россия, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23.
grishin_i@ichem.unn.ru

В работе представлены результаты исследований в области химии карборановых кластеров рутения на основе C_2B_9-*нидо*-карборанового лиганда. Изолобальность по отношению к циклопентадиенил-аниону, высокая электронодонорная способность, а также широкие возможности модификации за счет введения заместителей к атомам бола и углерода делает *нидо*-карборановый лиганд удобными блоком для разработки новых координационных соединений, обладающих ценными свойствами. Подобные кластеры нашли применение в медицине и катализе.

В ходе представленных исследований разработаны синтетические подходы к карборановым комплексам рутения (II)-(IV) с хелатными дифосфиновыми лигандами. Установлена возможность образования ковалентных связей между дифосфиновым и карборановым лигандами, приводящая к повышению устойчивости соединений. Методом циклической вольтамперометрии показана обратимость переходов Ru(II)-Ru(III), установлена взаимосвязь между структурой комплекса и величиной окислительно-восстановительного потенциала. Показано, что введение заместителей в нижний пояс карборановой корзины приводит к снижению потенциала окисления комплекса, что создает благоприятные перспективы для их применения в катализе.



Получены карборановые кластеры рутения с тридентантными фосфиновыми и аминопиридиновыми лигандами. Показано, что комплексы с азотсодержащими лигандами существуют в так называемой *псевдоклозо*-конформации, характеризующейся разрыхлением связи C-C в карборановом лиганде. Получен и структурно охарактеризован ряд карборановых комплексов рутения, содержащих координированную молекулу кислорода. На основе полученных соединений разработаны каталитические системы, позволяющие проводить контролируемую радикальную полимеризацию широкого круга метакриловых мономеров, приводя к полимерам с заданными молекулярно-массовыми характеристиками [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Князева Н.А., Гришин И.Д. *Высокомолек. Соед. Сер. Б.*, **2024**, *66*, 14-22.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет – 2030».

СИНТЕЗ (η^6-АРЕН)ХРОМТРИКАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОНДЕНСИРОВАННЫХ БИГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Гришина Н.Ю., Сазонова Е.В., Ушакова П.С., Гришин А.В., Чекушина А.С.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
603022, Россия, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23
zarovkinan@mail.ru

Бензопроизводные N,N-, N,O- и O,O-содержащих гетероциклических соединений - 1,3-бензодиоксолы, 1,3-бензодиоксаны, гидрохиноксалины, 1,3- и 1,4-бензоксазины - были исследованы в качестве аренсодержащих лигандов, пригодных для получения хромтрикарбонильных π-комплексов. Реакции координации отмеченных лигандов протекали под действием $Cr(NH_3)_3(CO)_3$ в среде кипящего диоксана и приводили к образованию соответствующих (η^6-арен)хромтикарбонильных комплексов, которые были выделены в чистом виде и охарактеризованы УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопией, масс-спектрометрией, ВЭЖХ и РСА (рис.1).

Показано, что реакции с участием несимметрично замещенных лигандов приводили к образованию смеси диастереомерных продуктов, получение которых обусловлено *экзо*- или *эндо*-атакой хромтрикарбонильной группы на фениленовый фрагмент лиганда (рис. 1а,б) . Установлено, что фенильные заместители, содержащиеся в боковой цепи гетероциклических колец, также могли выступать в качестве подходящего для координации хромтрикарбонильной группы ароматического фрагмента (рис.1в,г).

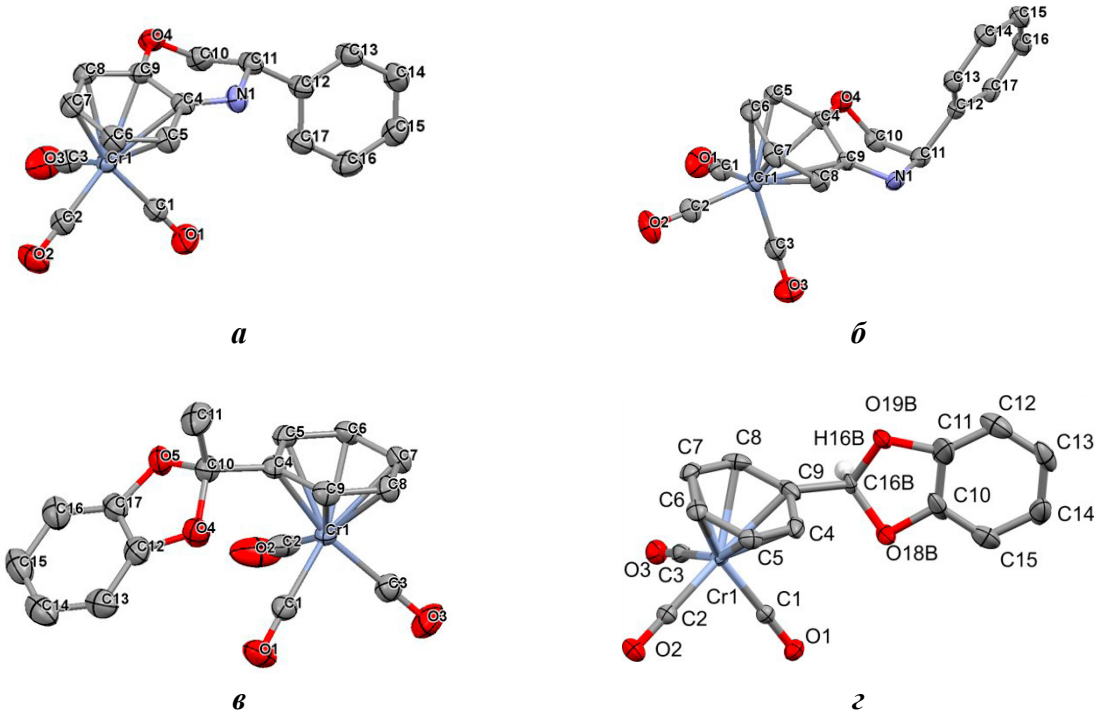


Рис. 1. Молекулярные структуры (η^6-арен)хромтикарбонильных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет - 2030».

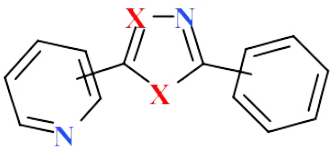
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3d-МЕТАЛЛОВ С ПИРИДИЛАЗОЛАМИ

Гусев А.Н. [1], Брага Е.В. [1], Замниус Е.А.[1], Лисичников А.Е.[1],
Захаров К.С.[1], Кискин М.А. [2]

[1]Крымский федеральный университет имени В.И.Вернадского, Симферополь, Россия
295007, Россия, г. Симферополь, просп. Вернадского, д. 4.
[2] Институт общей и неорганической химии имени им. Н.С. Курнакова Российской академии наук , Москва, Россия
119991, Москва, Ленинский проспект, 31
galex0330@rambler.ru

Комплексные соединения 3d-металлов являются наиболее распространенными объектами исследования координационной химии. При создании высокоэффективных фотолюминесцентных материалов, данные соединения заметно уступают комплексам металлов семейства платины и лантанидов. Однако в последнее время, за счет удачного подбора органических лигандов, удалось получить и для данных комплексов высокие показатели эффективности люминесценции, что в сочетании с низкой стоимостью и большой распространенностью в земной коре 3d-металлов делает их все более перспективными объектами создания новых оптических материалов на их основе.

В докладе приводятся результаты исследования представительной серии координационных соединений Mn(II), Cu(I) и Zn(II) с пиридилпроизводными азолов следующего строения.



X - NH, O

Синтез комплексов осуществлялся как традиционными, так и сольвотермальными методами. Строение в кристаллах для большинства соединений подтверждено данными РСА. Среди комплексов были обнаружены анионные и молекулярные комплексы различной ядерности (моно-, би-, три- тетраядерные и полимерные).

Фотолюминесцентные свойства исследованы в твердом состоянии. Комплексы демонстрируют высокоэффективную эмиссию в видимой области спектра (комплексы цинка – синяя область, комплексы марганца – синяя и зеленая, комплексы меди – от зеленой к красной). Квантовый выход при комнатной температуре достигает 75 %, а при температурах жидкого азота ≈100 %. Комплексы меди демонстрируют эмиссию по TADF-механизму. Кроме того многие образцы демонстрируют заметную механочувствительную люминесценцию и полупроводниковые свойства.

Высокая эффективность люминесценции в сочетании с термической стабильностью позволяет получать качественные тонкие пленки на базе данных соединений, генерирующие, при подходящем подборе вспомогательных слоев, электролюминесценцию с яркостью до 4500 Кд/м^2, что делает их перспективной альтернативой существующим дорогостоящим фосфоресцентным эмиттерам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-22-20022

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ С АЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Демаков П.А.[1], Абашеева К.Д.[1], Овчинникова А.А.[1], Дыбцев Д.Н.[1], Федин В.П.[1]

[1]Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3

Лиганды, содержащие алифатический углеродный скелет, занимают особое место в химии металл-органических каркасов. Низкие фотоактивность и химическая реакционная способность предельных углеводородных цепей могут приводить к повышению стабильности координационной сетки в условиях, приближенных к операционным: продолжительное действие солнечного света, окислители, биологические среды. Для многих видов алифатических скелетов доступен синтез из возобновляемого сырья. Адсорбционные, термические, динамические свойства МОКП с предельными лигандами во многом кардинально отличаются от их более распространенных ароматических аналогов [1]. В то же время, химия металл-органических каркасов с такими линкерами изучена значительно их аналогов на основе «ароматических» мостиков и на данный момент находится в стадии активного развития.

Исследован ряд структурно гибких металл-органических каркасов на основе конформационно подвижных алициклических лигандов, демонстрирующих обратимые переходы, газоадсорбционные свойства и прозрачность в УФ диапазоне [2,3]. Активированный каркас $[Zn_2(chdc)_2(dabco)]$ адсорбирует до 125 $см^3 \cdot г^{-1}$ паров бензола, что превосходит большинство известных значений для микропористых МОКП

Получен ряд высоколюминесцентных металл-органических каркасов РЗМ(III) с алициклическими мостиками, демонстрирующих интенсивную люминесценцию [4], сенсорные свойства [5,6] и зависимость цвета эмиссии от длины волны возбуждающего света [7]. Структурная динамика соединений $[Sm_2(phen)_2(NO_3)_2(chdc)_2]$ под влиянием растворителя является химическим способом варьирования цвета их люминесценции [8].

Получен ряд ионных металл-органических каркасов на основе 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан-N,N’-диоксида (odabco). Соединения демонстрируют обратимое замещение анионов и гостевых молекул, что представляет интерес в селективном связывании опасных субстратов [9] и в фотохимических приложениях [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Demakov P.A. *Polymers*, **2023**, *15*, 2891.
2. Demakov P.A. *et al*. *Inorg. Chem.,* **2020**, *59*, 15724–15732.
3. Demakov P.A. *et al*. *Inorganics*, ***2023****, 11,* 259.
4. Demakov P.A. *et al*. *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 11899–11908
5. Demakov P.A. *et al*. *Molecules*, **2021**, *26*, 5145.
6. Ovchinnikova A.A. *et al*. *Crystals*, **2024**, *14*, 1026.
7. Demakov P.A. *et al*. *Inorganics*, **2022**, *10*, 163.
8. Vasileva A.A. *et al*. *Dalton Trans.*, **2025**, *54*, 641–648.
9. Abasheeva K.D. *et al*. *Nanomaterials*, **2023**, *13*, 2773.
10. Abasheeva K.D. *et al*. *Inorg. Chim. Acta*, **2024**, *572*, 122288.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 19-73-20087.

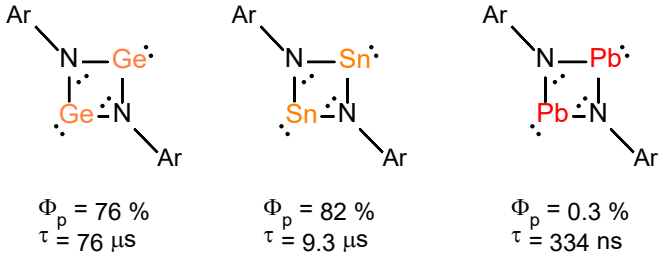
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЭМИТТЕРЫ НА ОСНОВЕ ИМИДОВ Ge(II), Sn(II) И Pb(II)

Додонов В.А.[1], Кушнерова О.А.[1], Крюченкова А.А.[1], Мельникова В.А.[1]

[1]Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия, 603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
dodonov@iomc.ru

В докладе сообщается о первых представителях новой серии соединений, $[ArNE]_2$ E = Ge [1], Sn[2], Pb[3], ^{R1,R2}Ar (Ar = 2,6-((4-$R^1C_6H_4)_2$CH)-4-R^2-C_6H_2; R^1 = H, Me, tBu; R^2 = Me, Cl, CF_3), обладающих интенсивной смешанной металл-центрированной фосфоресценцией и фосфоресценцией с переносом заряда лиганд-металл с абсолютными квантовыми выходами и временами жизни превосходящими ранее описанные аналоги.

В докладе суммированы спектроскопические, кинетические данные, данные о строении вещества в рамках рентгеноструктурного анализа и теории функционала плотности. Обсуждается механизм фосфоресценции соединений и потенциальные применения для устройств OLED и термометрии. Кроме этого, сообщается о ключевых химических свойствах частиц $[ArNE]_2$.



ЛИТЕРАТУРА

1. Dodonov V.A., Kryuchenkova A.A., Ilyichev V.A., Zhao Y. *Chem. Comm.*, **2025**, *under review*
2. Kushnerova O.A., Ilyichev V.A., Rumyantsev R.V., Somov N.V., Xu W., Zhao Y., Dodonov V.A. *Chem. Sci.*, **2025**, *under review*.
3. Kushnerova O.A., Ilyichev V.A., Rumyantsev R.V., Somov N.V., Xu W., Zhao Y., Dodonov V.A. *Chem. Eur. J.*, **2025**, *under review*

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-73-10150.

ЛЕТУЧИЕ КОМПЛЕКСЫ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ Ti-СОДЕРЖАЩИХ ИМПЛАНТАТОВ

Доровских С.И.[1,2], Викулова Е.С[1]., Сергеевичев Д.С.,[2] Морозова Н.Б.[1,2], Жеравин А.А.[2]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр-т. акад. Лаврентьева, д. 3.
[2]ФГБУ «НМИЦ имени академика Е.Н. Мешалкина» Минздрава России, Новосибирск,
630055, Россия, г. Новосибирск, ул. Речкуновская, 15
reter16@yandex.ru

Газофазные методы, такие как метод химического осаждения из газовой фазы MOCVD широко востребованы для синтеза функциональных материалов для медицинских приложений [1]. В качестве материалов для функционализации поверхности Ti-содержащих имплантатов рассматриваются гетероструктуры, содержащие в составе антибактериальный агент Ag в комбинации с драгоценными металлами Au, Ir, Pt. Данные гетероструктуры интересны с точки зрения возможности контроля динамики выделения серебра с поверхности имплантатов за счет контакта Ag и драгоценного металла (эффекта гальванопары) [2]. Применение метода MOCVD сопряжено с необходимостью развития химии летучих комплексов драгоценных металлов и исследованием их физико-химических свойств.

Бета-дикетонатные комплексы Ag, Au, Pt, Ir являются одними из удобных прекурсоров, обладающих приемлемой летучестью и относительно невысокой устойчивостью паров. В настоящей работе модифицированы методики синтеза летучих комплексов и проведена верификация их термических свойств. В рамках MOCVD с использованием прекурсоров [Ag(cod)(hfac)], $(CH_3)_2$Au(thd), Pt$(acac)_2$ и Ir(cod)(acac) проведена функционализация современных образцов Ti-содержащих имплантатов пленочными гетероструктурами, состоящими из подслоя Au, Ir, Pt, на поверхность которого нанесены наноматериалы Ag: Ag/Ir, Ag/Pt, Ag/Au. Исследовано биоцидное действие гетероструктур, установлено влияние металлического подслоя на антибактериальную активность, оценена динамика растворения серебра. Показано, что активность гетероструктур Ag/Ir и Ag/Pt обусловлена высокими скоростями высвобождения Ag+, что приводит к быстрому (2–4 ч) ингибированию роста *P. aeruginosa*. В случае гетероструктур типа Ag/Au ингибирование роста *P. aeruginosa* и *S. aureus* происходило медленнее (от 6 ч), а антибактериальная активность, по-видимому, была обусловлена вкладом двух агентов (ионов Ag+ и Au+). По данным исследования цитотоксичности in vitro было установлено, что все исследуемые гетероструктуры не проявляют токсических эффектов (жизнеспособность клеток > 95–98%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Basova T.V., Vikulova E.S., Dorovskikh S.I., Hassan A., Morozova N.B. *Materials & Design*, **2021**, *204*, 109672.
2. Köller M., Bellova P, Javid S.M., Motemani Y, Khare C, Sengstock C, Tschulik K, Schildhauer T.A., Ludwig A.A. *Mater. Sci. Eng. C,* **2017**, *74*, 536–541.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-15-00328.

КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(I) С АЛКИНИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ТРЕТИЧНЫЙ ФОСФИНОКСИД: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Драчева Е.Д., Падерина А.В., Лугинин М.Е., Снетков Д.А., Грачёва Е.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
198504, Россия, г. Санкт-Петербург, г. Петергоф, Университетский пр. 26.
st097976@student.spbu.ru

В настоящий момент одной из активно развивающихся областей металлорганической химии является дизайн комплексных соединений переходных металлов, демонстрирующих электролюминесценцию [1]. Алкинильные комплексы золота(I) являются потенциальными кандидатами для применения в качестве допантов эмиссионного слоя OLED [2]. Одним из способов дизайна этих соединений является введение функциональных групп на периферию лигандного окружения. В качестве такой группы нами был выбран третичный фосфиноксид. Введение фосфиноксидной группы, обладающей электроноакцепторными свойствами, в комбинации с −C≡CH группой, обладающей электрондонорными свойствами, приводит к получению D-π-A системы, в которой при фотовозбуждении реализуется перенос заряда. Варьирование π-сопряженного линкера позволяет настраивать фотофизические свойства полученных комплексных соединений.

В данной работе получены гетеролептические фосфин-алкинильные и гомолептические бис-алкинильные комплексы золота(I), содержащие на периферии лигандного окружения третичный фосфиноксид. В работе описывается синтез этих соединений, а также их фотофизические свойства, которые зависят от природы π-сопряженного линкера.

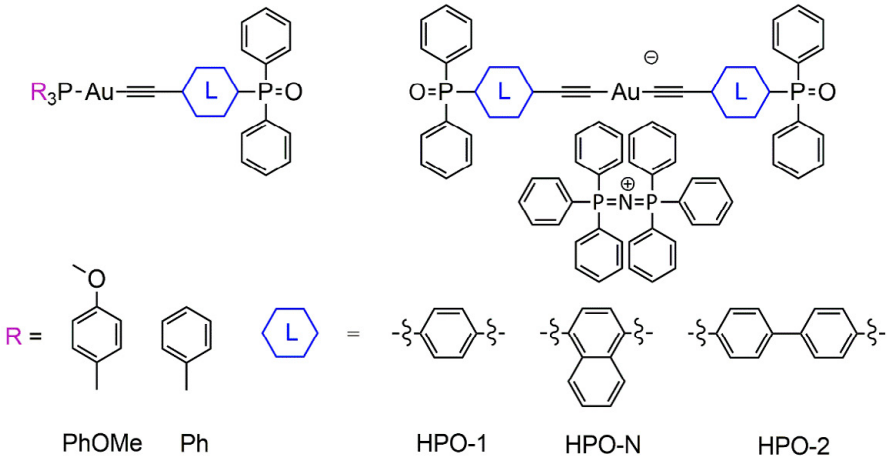


Рис.1. Схематическое изображение структуры комплексов золота(I)

ЛИТЕРАТУРА

1. LugininM., Snetkov D., Sizova A., Paderina A., Sizov V., Grachova E., *Dalton Trans.*, **2025**, *54*, 2950-2963.
2. Lima J.C., Rodriguez L., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5442-5456.

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсного центра Научного парка СПбГУ и при поддержке гранта Российского научного фонда 24-13-00024, https://rscf.ru/en/project/24-13-00024/

ГЕТЕРО-АННЕЛИРОВАННЫЕ ПОРФИРАЗИНЫ И СУБПОРФИРАЗИНЫ: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ И ЛЮМИНОФОРЫ

Дубинина Т.В.,[1] Белоусов М.С.,[1] Иванова М.М.,[1] Еремеев Р.О.,[1] Антаньязов М.Р.,[1] Бурцев И.Д.,[2] Маркова А.А.,[2] Кузьмин В.А.[2]

[1]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1
[2]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия
119334, Россия, г. Москва ул. Косыгина, д. 4
dubinina.t.vid@gmail.com

Тетра и трипиррольные фотосенсибилизаторы находят широкое применение в медицине и в органической электронике: для тераностики онкологических заболеваний и фотокатализа, в качестве фотоактивных слоев солнечных батарей, оптических ограничителей мощного лазерного излучения. Введение гетероциклических фрагментов создает дополнительные сайты модификации структуры, а также позволяет настраивать оптические, фотофизические и фотохимические характеристики. В рамках настоящего исследования синтезированы пиразин-аннелированные субпорфиразины бора и порфиразины цинка с высокой фотостабильностью за счет электронодефицитного пиразинового фрагмента. Получены новые π-расширенные аналоги порфиразинов, аннелированные карбазольными, пиридобензимидазольными и хиноксалиновыми фрагментами с интенсивным поглощением и флуоресценцией в области высокой прозрачности биологических тканей (600-900 нм).

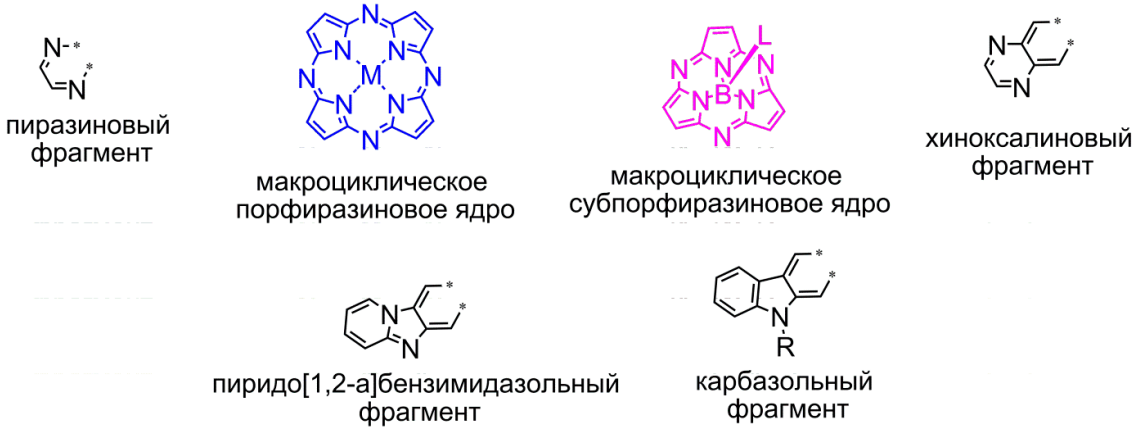


Рис.1. Строение целевых фотосенсибилизаторов тетра и трипиррольного типа.

Определены фотохимические характеристики: квантовые выходы синглетного кислорода, кинетические параметры для триплетных состояний. Полученные соединения проявили себя как эффективные фотосенсибилизаторы с выходами генерации синглетного кислорода вплоть до Φ_{Δ}=0.60. Для пиридобензимидазол- и карбазол-аннелированных порфиразинов, а также пиразин-аннелированных субпорфиразинов продемонстрировано наличие *in vitro* вплоть до субмикромолярных значений фотоцитотоксичности (IC_{50}=0.33μM) при достаточно низкой темновой цитотоксичности (IC_{50}>50μM). Полученные результаты говорят о перспективности дальнейших исследований данных соединений в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-73-10076.

ДИЗАЙН И ТОНКАЯ НАСТРОЙКА СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Дубских В.А.[1], Лысова А.А.[1], Дыбцев Д.Н.[1]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева 3, e-mail: dubskikh@niic.nsc.ru

Находясь на стыке неорганической, органической, координационной, физической химии и материаловедения, химия металл-органических координационных полимеров (МОКП) является одной из самых динамических областей современной науки и будет продолжать оставаться актуальной еще многие годы. Использование различных карбоксилатных и N-донорных лигандов, а также ионов или кластеров металлов, обеспечивает возможность тонко настраивать структуру и свойства координационных полимеров [1,2].

Получены координационные полимеры на основе дикарбоновых кислот и ионов переходных металлов. Для усложнения архитектур получаемых МОКП использовались N-донорные лиганды. Структуры всех соединений установлены с помощью монокристального рентгеноструктурного анализа. Химический и фазовый составы определены набором физико-химических методов.

Для соединений на основе линейных строительных блоков {Cd_7} (рисунок 1) обладающих открытой пористой структурой и свободным объемом ~50%, было проведено исследование влияния различных гостевых молекул на люминесцентные свойства. В качестве субстратов были выбраны простые ароматические молекулы с электронобогатой (тиофен), электрононейтральной (бензол) и электронодефицитной (пиридин) π-системами, которые способны влиять на электронную структуру мостиковых лигандов в структуре каркасов и приводить к изменениям характеристик люминесценции МОКП.

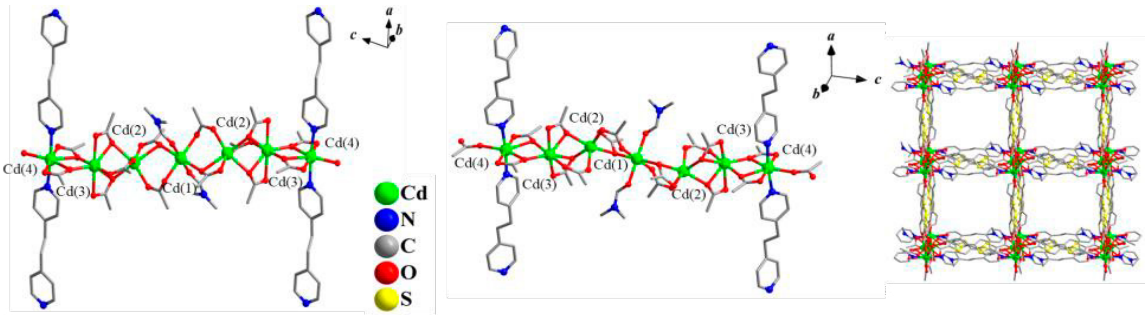


Рис. 1. Дискретная цепочка {Cd7} (слева), фрагмент непрерывной цепочки (в центре) и вид МОКП вдоль каналов (справа).

ЛИТЕРАТУРА

1. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *43*, 17260–17269.
2. Dubskikh V.A., Kolosov A.A., Lysova A.A., Samsonenko D.G., et al. *Molecules*, 2023, **28**, 2139.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-13-00310.

КООРДИНАЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР ЕВРОПИЯ(III) С ПРОИЗВОДНЫМ 2,1,3-БЕНЗОКСАДИАЗОЛА В КАЧЕСТВЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СЕНСОРА НА ДИГИДРОАРСЕНАТ-АНИОН

Дудко Е.Р.[1,2], Потапов А.С.[1,2]

[1]Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1
[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
dudko_er@mail.ru

В последнее время, ввиду бурного технологического развития, проникновение в окружающую среду биологически активных и загрязняющих веществ, опасных для человека, стало существенной проблемой. В связи с этим, важным направлением в исследованиях является разработка высокоэффективных, селективных и простых в использовании сенсоров, способных к детектированию и определению концентраций загрязняющих веществ в различных средах. Использование люминесцентных МОКП в качестве таких сенсоров позволяет создать многоразовые тест-системы для быстрого обнаружения, которые возможно использовать даже в домашних условиях.

На основе лиганда – 4,7-ди(4-карбоксипиразол-1-ил)-2,1,3-бензоксадиазола (H_2L_O) и ионов европия(III) был получен МОКП – $\{[Eu_2(H_2O)_6(L_O)_3]\cdot 3H_2O\}_n$. Его кристаллическая структура была определена методом РСА, фазовая и химическая чистота подтверждены методами РФА и элементного анализа. Для твердого образца были записаны спектры возбуждения и эмиссии, определен квантовый выход (9 %). Также для суспензии МОКП был изучен люминесцентный отклик на присутствие в растворе различных аналитов – катионов металлов и анионов. Соединение демонстрирует увеличение интенсивности люминесценции в присутствии ионов Al^{3+}, Ga^{3+}, а также дигидрофосфат- и дигидроарсенат-анионов (Рис. 1). Для дигидроарсенат-анионов был определен предел обнаружения, который составил 0,076 мкмоль/л, а также изучено время отклика и конкурентное детектирование в присутствии посторонних ионов. Также были изготовлены тест-полоски, позволяющие проводить экспресс-тесты для определения наличия катионов этих металлов в анализируемых пробах.

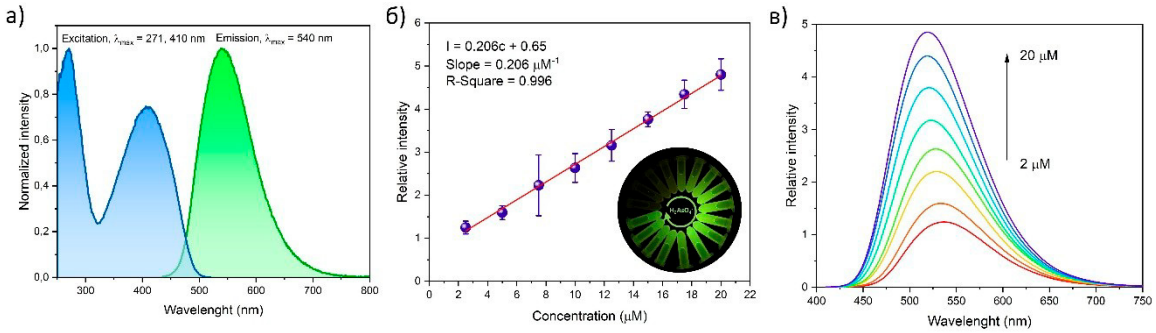


Рис. 1. Спектры возбуждения и эмиссии $\{[Eu_2(H_2O)_6(L_O)_3]\cdot 3H_2O\}_n$ (а), спектры эмиссии и аппроксимация зависимости интенсивности люминесценции от концентрации $H_2AsO_4^-$ в растворе (б, в).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-43-00017.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ *d*- И *f*-МЕТАЛЛОВ С АНТРАЦЕНСОДЕРЖАЩИМИ ФОСФАЗАНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Дурицын Р.В.[1,2], Савков Б.Ю.[2], Конченко С.Н.[1,2]

[1]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1
[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, д. 3
r.duritsyn@g.nsu.ru

Химия координационных соединений *d*- и *f*-металлов с лигандами, сочетающими несколько функциональных свойств является одним из актуальных трендов современной координационной химии. Нами разработан синтез нового фосфазанового лиганда H_2NPN (схема 1), содержащего антраценовые заместители. Антраценовый фрагмент имеет протяженную π-систему и структурную жёсткость, он сочетает фотофизическую и редокс активность. Комбинация этих свойств позволяет надеяться, что от комплексов с таким лигандом возможно ожидать проявления эффектов, связанных с «переключением» магнитных свойств за счёт фотофизического воздействия и, наоборот, изменения люминесцентных свойств в зависимости от процессов, связанных с переносом электрона.

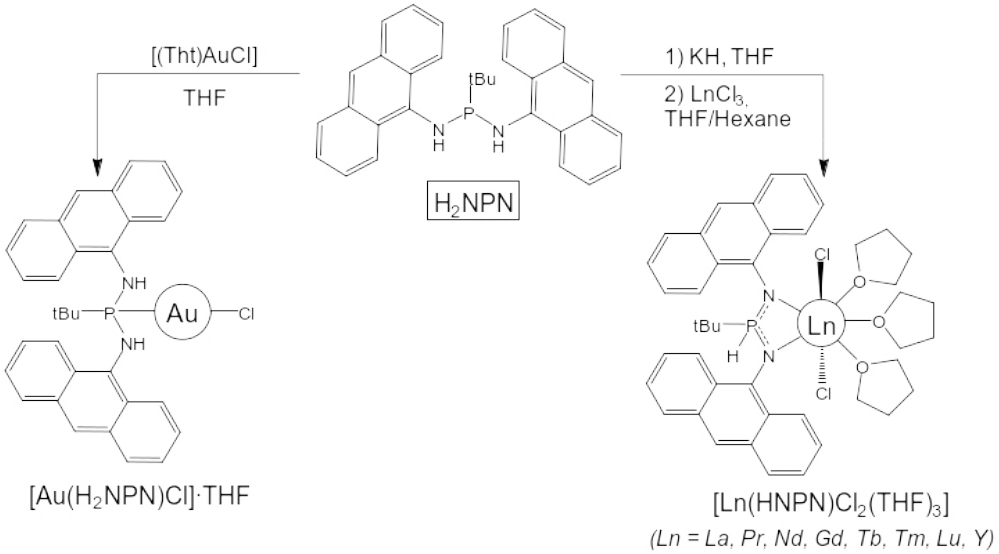


Схема 1. Структура лиганда H_2NPN и его координационное поведение в реакциях с [(Tht)AuCl] и галогенидами лантаноидов.

В данной работе изучены реакции H_2NPN с [(Tht)AuCl] (Tht = тетрагидротиофен) и генерируемых *in situ* солей депротонированной формы $[HNPN]^-$ с галогенидами лантаноидов. Установлено, что взаимодействие H_2NPN с [(Tht)AuCl] приводит к комплексу $[Au(H_2NPN)Cl]\cdot THF$, в котором H_2NPN координирован к золоту атомом фосфора. Реакциями солей $[HNPN]^-$ с хлоридами лантаноидов получен ряд новых координационных соединений $[Ln(HNPN)Cl_2(THF)_3]$ (Ln = La, Pr, Nd, Gd, Tb, Tm, Lu, Y), в которых лиганд координирован к лантаноиду атомами азота, а анионный лиганд $[HNPN]^-$ имеет PH-таутомерную форму (схема 1). Структуры всех соединений подтверждены методом рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-13-00199.

АГРЕГАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ЭМИССИЯ КОМПЛЕКСОВ Pt(II) И Au(III) В БЛОК-СОПОЛИМЕРНЫХ МИЦЕЛЛАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Дурова Е.В.[1], Туник С.П.[1], Кисель К.С.[1]

[1]*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия*
198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетский пр., д. 26.
st068755@student.spbu.ru

Люминесцентный биоимиджинг с использованием фосфоресцентных координационных соединений, проявляющих эффект агрегационно-индуцированной эмиссии (AIE), представляет значительный интерес благодаря уникальным фотофизическим свойствам таких соединений. В данном контексте особенно интересны комплексы Pt(II) и Au(III), обладающие выраженной склонностью к агрегации благодаря их плоско-квадратной структуре. На сегодняшний день одним из перспективных методов солюбилизации таких эмиттеров для их дальнейшего применения в биомедицинских исследованиях выступает RAFT сополимеризация соединений с водорастворимыми биосовместимыми полимерами.[1] [2]

В рамках настоящей работы были получены новые фосфоресцентные комплексы Pt(II) и Au(III) с пинцерными N^N^C и C^N^C лигандами и монодентатными изонитрильным и алкинильным лигандами, содержащими полимеризуемую стирольную функцию (рис. 1). С помощью RAFT полимеризации были получены водорастворимые блок-сополимеры комплексов с поливинилпирролидоном.

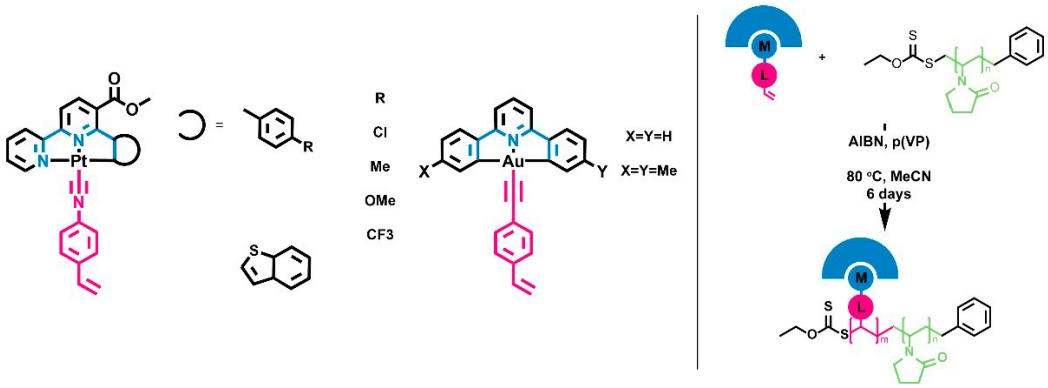


Рис. 1. Комплексы Pt(II) и Au(III), схема синтеза блок-сополимеров.

Изучение фотофизических свойств комплексов в растворе дихлорметана показало тенденцию к образованию агрегатов только для одного из полученных соединений, тогда как их блок-сополимеры в водных растворах образуют межмолекулярные (мицеллярные) агрегаты демонстрирующие эффект AIE с типичным батохромным сдвигом эмиссии и увеличением квантового выхода фосфоресценции, что указывает на перспективы их применения в люминесцентном биоимиджинге.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shilov R.A. et al. *Aggregate*, **2024**, 6.
2. Shilov R.A. et al. *Opt. Mat.*, **2024**, 157, 116317.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №24-13-00084.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОЛОВА(IV) ЛЕСТНИЧНОГО ТИПА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ПЕРОКСОЛИГАНДАМИ

Егоров П.А., Медведев А.Г., Приходченко П.В.

Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия, 119071, г. Москва Ленинский проспект, д. 31к1
pavel-p1998@mail.ru

Органические пероксиды — это важный класс соединений, находящих широкое применение в качестве инициаторов радикальной полимеризации и окислителей в органическом синтезе. Вместе с тем органические пероксиды характеризуются повышенной опасностью и требуют строго регламентированных условий хранения, перевозки и эксплуатации [1], поэтому представляется актуальным поиск путей их стабилизация, в том числе, за счет кристаллизации в составе комплексов с различными металлами. Кроме того, координационные соединения с органическими пероксолигандами сочетают в себе свойства кислот Льюиса и мягких окислителей, что открывает возможности для их использования в качестве однокомпонентных окислительных систем. Так было показано, что асимметрическое эпоксидирование гомоаллиловых спиртов может осуществляться с использованием CmOOH или tBuOOH и хирального комплекса ванадия (V) (1 моль %) при комнатной температуре с высокими выходами и ее до 99% [2]. Синтез координационных соединений органических пероксидов с металлом, таким как олово, позволяет значительно повысить их стабильность, снизить опасность обращения и обеспечить возможность получения этих соединений в твёрдом виде, что удобно для их применения в органическом синтезе и материаловедении.

Ранее были изучены условия комплексообразования в растворе и охарактеризованы два новых комплекса олова с пероксолигандами: $Ph_3Sn(OOtBu)$ и $Ph_3Sn(OOCm)$. Ключевыми факторами, определяющими успешное образование этих комплексов, являются: наличие основания в системе, обеспечивающего депротонирование органического гидропероксида; избыток гидропероксида и отсутствие воды в реакционной системе [2].

В данной работе впервые синтезированы полядерные комплексы олова с кумил- и трет-бутил пероксидами: $[\{SnMe_2\}\{SnMe_2(OOCMe_2Ph)\}(\mu_2\text{-}OOCMe_2Ph)(\mu_3\text{-}O)]_2$, $[\{SnMe_2\}\{SnMe_2(OOCMe_3)\}(\mu_2\text{-}OOCMe_3)(\mu_3\text{-}O)]_2$, $[\{SnBu_2\}\{SnBu_2(OOCMe_2Ph)\}(\mu_2\text{-}OOCMe_2Ph)(\mu_3\text{-}O)]_2$, $[\{SnBu_2\}\{SnBu_2(OOCMe_3)\}(\mu_2\text{-}OOCMe_3)(\mu_3\text{-}O)]_2$. Комплексы с диметилоловом были получены путём взаимодействия Me_2SnCl_2 с органическим гидропероксидами в присутствии KOH, а комплексы с дибутилоловом были получены взаимодействием Bu_2SnO с органическими гидропероксидами при кипячении. Соединения охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа (по данным на монокристалле и порошке), термического анализа, ИК- спектроскопии и спектроскопии на ядрах ^{119}Sn.

ЛИТЕРАТУРА

1. Uhl A., Bitzer M., Wolf H., et al., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Weinheim, Germany: Wiley, **2018**, 1–45.
2. Zhang W., Yamamoto H. *J Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129(2)*, P. 286-7.
3. Medvedev A.G., Sharipov M.Y., Grishanov D. A. et al., *Mendeleev Commun.*, **2022**, *32*, 57–59.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-13-00426-П.

АМБИВАЛЕНТНОСТЬ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ И НУКЛЕОФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОЦЕНТРА В КОМПЛЕКСАХ ПЛАТИНЫ(II) С ХЕЛАТИРУЮЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Елисеева А.А.[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
199034, Россия, г. *Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9*
a.a.eliseeva@spbu.ru

Нуклеофильные свойства Pt^{II} металлоцентра по отношению к донорам σ/π-дырок были обнаружены нами в случаях формирования галогенных I···Pt [1] и халькогенных связей [2], а также взаимодействий π-дырка···{PtS_4} [3] с участием атома металла в аддуктах дитиокарбаматных комплексов [$Pt(S_2CNEt_2)_2$] и [$Pt(S_2CN(CH_2)_n)(PPy)$] (PPy – 2-фенилпиридин; n = 4, 6) с халькоген- и галогензамещёнными перфтораренами.

В продолжение этих исследований проведена серия сокристаллизаций дитиокарбонатных комплексов платины(II) [$Pt(S_2COR)_2$] (R = Et, ^{i}Pr) с иод- и бромзамещёнными перфтораренами, в результате которой были получены соответствующие кристаллические аддукты. Методами РСА в структурах сокристаллов были обнаружены контакты с участием металлоцентра: (*i*) бифуркатные галогенные связи I···(Pt,S) (Рисунок 1a) и (*ii*) взаимодействия π-дырка···металл, где Pt^{II} выступает в качестве нуклеофила, а также (*iii*) семикоординационные связи Pt···S (Рисунок 1b) с участием металлоцентра. Природа наблюдаемых контактов была подтверждена квантово-химическими расчётами DFT с применением ряда методик (QTAIM, ELF, MEP, ED/ESP_{min}).

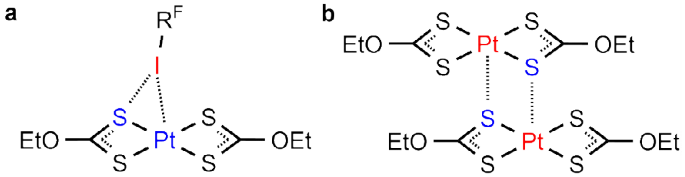


Рис. 1. Галогенные связи I···(Pt,S) (*a*) и семикоординация Pt···S (*b*) с участием металлоцентра.

Показано, что Pt^{II} металлоцентр способен проявлять амбивалентный характер и функционировать как в качестве нуклеофила, образуя I···Pt галогенные связи, так и в качестве слабого электрофила, участвуя в Pt···S семикоординации. На примере этилдитиокарбонатного комплекса платины(II) продемонстрирована возможность управления электрофильно-нуклеофильным балансом металлоцентра посредством подбора соответствующего донора нековалентных взаимодействий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zelenkov L.E., Eliseeva A.A., Baykov S.V., Suslonov V.V., Galmés B., Frontera A., Kukushkin V.Yu., Ivanov D.M., Bokach N.A. *Inorg. Chem. Front.*, **2021**, *8*, 2505–2517.
2. Busygina A.A., Eliseeva A.A., Rozhkov A.V., Ivanov D.M., Gomila R M., Frontera A., Bokach N.A., Kukushkin V. Yu. *Cryst. Growth Des.*, **2024**, *24*, 10235–10246.
3. Zelenkov L.E., Eliseeva A.A., Baykov S.V., Ivanov D.M., Sumina A.I., Gomila R.M., Frontera A., Kukushkin V.Yu., Bokach N.A. *Inorg. Chem. Front.*, **2022**, *12*, 2869–2879.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № № 24-73-00055.

СТРУКТУРА, ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ, ЛАБИЛЬНОСТЬ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГОМО- И ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С АМИНОКИСЛОТАМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ N-ДОНОРАМИ

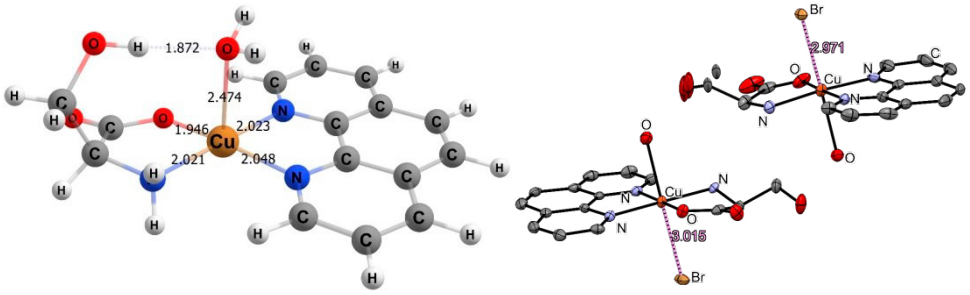
Ермолаев А.В.[1], Гилязетдинов Э.М., Серов Н.Ю.[1], Бухаров М.С.[1], Штырлин В.Г.[1]

[1] Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, г. Казань, Россия
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 18.

Создание высокоэффективных лекарств путем комбинирования соединений с известными свойствами — перспективное направление в биохимии и медицине. Особый интерес представляют комплексы меди(II), которые регулируют биологические процессы и накапливаются в раковых клетках. Известно, что комплексы меди(II) с 1,10-фенантролином способны связываться с ДНК и окислять её [1]. Для снижения токсичности нами предложено использовать природные аминокислоты в качестве дополнительных лигандов. Разработка таких препаратов требует детального изучения их свойств, а выявление взаимосвязей между структурой и активностью комплексов открывает возможности для создания более эффективных терапевтических средств.

В данном исследовании методами pH-метрии, ЭПР, ЯМР-релаксации, РСА и математического моделирования с помощью программ STALABS, EasySpin и ORCA [2-4] определены термодинамические параметры и характеристики гомо- и гетеролигандных комплексов в бинарных и тройных системах медь(II) – ароматические N-доноры – аминокислоты. Эксперименты проводились в 0.15 M NaCl при 37.0 °C. В результате установлены структуры комплексов в растворе и твёрдой фазе (пример на Рис. 1), а также оценена их противораковая активность.

Анализ результатов выявил закономерности между природой лигандов, стабильностью комплексов и их структурами в растворе и твёрдой фазе, что открывает возможности для прогнозирования свойств новых перспективных соединений.



(а) (б)

Рис. 1. Структуры комплексов $[Cu(Phen)(Ser)(H_2O)]^+$ (а) и $[Cu(Phen)(L\text{-}Ser)(H_2O)]Br$ (б).

ЛИТЕРАТУРА

1. Thederahn T.B., Kuwabara M.D., Larsen T.A., Sigman D.S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989,** *111*, 4941-4946.
2. Shtyrlin V.G., Gilyazetdinov E.M., Serov N.Yu., Pyreu D.F., Bukharov M.S., Krutikov A.A., Aksenin N.S., Gizatullin A.I., Zakharov A.V. *Inorg. Chim. Acta.*, **2018**, *477,* 135-147.
3. Stoll S., Schweiger A. *J. Magn. Reson.*, **2006**, *178*, 42-55.
4. Neese F. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, **2012**, *2*, 73-78.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ И МЕДИ ИЛИ СЕРЕБРА

Ермолаев А.В.[1], Миронов Ю.В.[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3*
ermolaev@niic.nsc.ru

Систематическое изучение кластерных халькогенидных цианокомплексов рения $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$ и $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) привело к получению большого числа новых соединений с различной геометрией и свойствами. Интерес к данным кластерным комплексам обусловлен их физико-химическими свойствами, такими как высокая устойчивость к термическим и химическим воздействиям, возможность образования координационных полимеров и супрамолекулярных ансамблей. Показано, что такие цианокомплексы являются удобными «строительными блоками» для конструирования новых координационных соединений с заданной геометрией и свойствами, обусловленными, в том числе, особенностями кластерного ядра [1–5]. Недавно получены пниктогенидные цианокомплексы рения обладающие высоким отрицательным зарядом [6]. Такие соединения интересны, например, как новые ионные проводники в композитных электролитах [7]. Совсем недавно получен первый пример координационного полимера на основе $[Re_4As_2S_2(CN)_{12}]^{6-}$ и катионных комплексов серебра [8]. В структуре наблюдается 5 кристаллографически независимых атома Ag, координационное числа у которых 3, 4, 5.

В работе обсуждаются результаты синтеза новых координационных соединений на основе тетраэдрических и октаэдрических кластерных комплексов рения с комплексными катионами меди (I) и серебра (I). Новые соединения синтезировали в гидротермальных условиях при 150 °C с использованием в качестве прекурсоров: $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$, $[Re_6Q_8(OH)_6]^{4-}$, *транс*-$[Re_6S_8(CN)_2(OH)_4]^{4-}$, *транс*-$[Re_6S_8(CN)_4(OH)_2]^{4-}$, *транс*-$[Re_6Se_8(CN)_4(OH)_2]^{4-}$, $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$, $[\{Re_4As_2S_2\}(CN)_{12}]^{6-}$, CuCN, AgCN, bpy (2,2′-бипиридил), 4,4′-bpy (4,4′-бипиридил), dpe (1,2-ди(4-пиридил)этилен). Полученные координационные соединения исследовали набором физико-химических методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. *Polyhedron*, **2015**, *102*, 417-423.
2. Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Brylev K.A., Kitamura N., Mironov Y.V. *J. Molec. Struct*., **2018**, *1173*, 627-634.
3. Ермолаев А.В., Миронов Ю.В. *Коорд. химия*, **2022**, *48*, 745-751.
4. Ермолаев А.В., Миронов Ю.В. *Журн. структур. химии*, **2022**, *63*, 96059.
5. Ermolaev A.V., Mironov Y.V. *Polyhedron*, **2023**, *231*, 116266.
6. Pronin, A.S., Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. *J. Cluster Sci.*, **2019**, *30*, 1253-1257.
7. Li H.-Y., Ermolaev A.V., Pronin A.S., Zheng J., Huang H., Zhang H., Li L., An B.-G, Mironov Y.V., Sun C. *Inorg. Chem. Front.* **2024**, *19*. 6199-6680.
8. Ермолаев А.В., Li H.-Y., An B.-G, Миронов Ю.В. *Журн. структур. химии*, **2025**, *66*, 143988.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-13-00081.

POTASSIUM PHOSPHIDES – SIMPLE AND ACCESSIBLE CATALYSTS FOR INTERMOLECULAR HYDROPHOSPHINATION

Ermolin I.D.[1], Lyubov D.M.[1], Cherkasov A.V.[1], Trifonov A.A.[1,2]

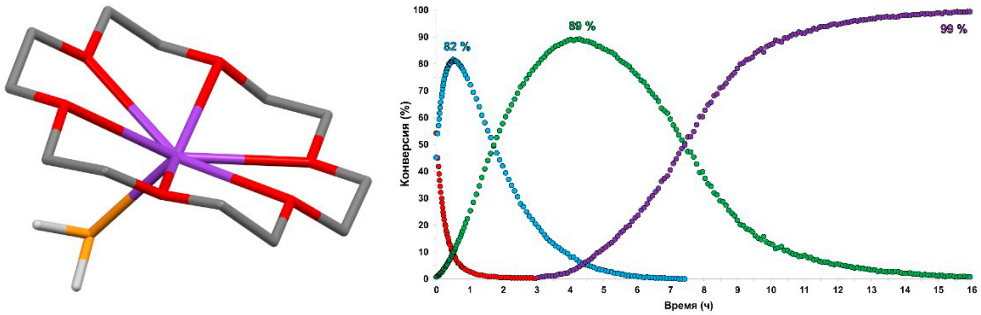
[1] *Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, G. A. Razuvaev, 49 Tropinina str., 603950 Nizhny Novgorod, GSP-445, Russia*

[2] *Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, A. N. Nesmeyanov, 28 Vavilova str., 119334 Moscow, GSP-1, Russia*

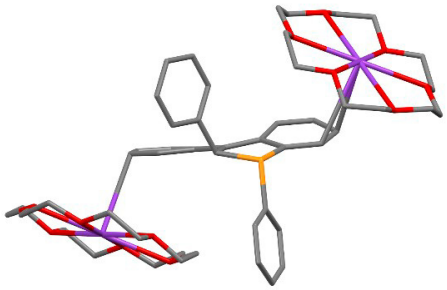
ilya.ermolin.2001@mail.ru; luboffdm@rambler.ru

A simple and effective catalysis of intermolecular hydrophosphination reactions based on accessible potassium derivatives with 18-crown-6 (18-cr-6) has been developed. A series of isolable potassium phosphide complexes [K(18-cr-6)($PH_{2-n}R_n$)], which are true catalysts for hydrophosphination reactions, were synthesized starting from commercially available sililamide K[$N(SiMe_3)_2$] and appropriate phosphine (secondary R_2PH (R = Ph, Cy), primary ($PhPH_2$) and even PH_3) in the presence of 18-crown-6. According to XRD data the structure of potassium phosphides depends on the steric hindrance of phoshpine. Thus [K(18-cr-6)(PCy_2)] and [K(18-cr-6)(PH_2)] adopts a monomeric structure, while [{K(18-cr-6)}$_2$(PPh_2)][PPh_2], [K(18-cr-6)(HPPh)]$_\infty$ are dimers or coordination polymers respectively due to coordination of phosphide anions simultaneously with two K^+ cations.

The obtained complexes demonstrated high catalytic activity in the intermolecular addition of secondary and primary phosphines, as well as PH_3 to styrenes, giving exclusively anti-Markovnikov addition products. A study of the kinetic patterns of these reactions showed that the proposed catalysts make it possible to achieve record rates among all known metal complexes based on both transition and non-transition metals.



In the study of stoichiometric reactions of phosphide complexes **1–3** with PhC≡CPh for the purpose of establishing the structure of the intermediates of these reactions, an unusual 2,3-dihydro-1H-phosphoindole was isolated, which is formed as a result of successive reactions of phosphination of the triple bond C≡C and subsequent hydroarylation of the double bond C=C by *ortho*-CH bond of PPh_2 group.



This work was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 23-13-00323).

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ ПО ДАННЫМ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ

Жабанов Ю.А., Ерошин А.В., Погонин А.Е., Кузьмин И.А., Вьялкин Д.А., Петрова У.А., Князева А.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
153000, Россия, г. Иваново, Шереметевский пр. 7.
zhabanov@gmail.com

Перспективным направлением при создании новых материалов на основе макроциклических соединений является молекулярный дизайн структурных аналогов порфиринов с заданным строением координационного центра и периферии макроцикла и управлением физико-химическими свойствами новых соединений. Для комплексного изучения структуры и энергетики макрогетероциклических соединений использован набор теоретических и экспериментальных методов. Состав пара и термодинамические характеристики макрогетероциклических соединений определены методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Геометрическое и электронное строение свободных молекул изучено теоретически с помощью квантово-химических расчетов.

В настоящей работе проведено масс-спектрометрическое исследование возможности процесса конгруэнтного перехода в газовую фазу комплексов октапропилпорфиразината дифторида кремния SiF_2Pr_8Pz, этиопорфирината-I дифторида кремния SiF_2EtioP-I, а эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава газовой фазы, определены энтальпии сублимации этих комплексов. В случае SiF_2Pr_8Pz было определено давление пара и энтропия сублимации. Эксперименты выполнены на масс-спектрометре МИ-1201, модифицированном для термодинамических исследований.

С целью установления закономерностей влияния заместителей и природы атома-комплексообразователя на строение и спектры были проведены квантово-химические расчеты геометрического и электронного строения молекул порфиразинов и их комплексов с элементами IVA группы в степени окисления +4: $X(OH)_2Pz$ (X=Si, Ge, Sn, Pb), XY_2Pz (X=Si, Ge, Sn, Pb; Y=F, Cl, Br). Оптимизация геометрии с последующим расчетом частот гармонических колебаний проводились методом теории функционала плотности (DFT) в приближении PBE0 в сочетании с базисным набором def2-TZVP. Также проведены TDDFT расчеты в приближении CAM-B3LYP/def2-TZVP в целях моделирования электронных спектров поглощения рассмотренных комплексов. Методами квантовой химии выполнено исследование геометрического и электронного строения молекулы окта(4-пропилфенокси)фталоцианина и его металлокомплексов с Al(III), Ga(III) и In(III). Оптимизация геометрических параметров с последующим расчетом частот гармонических колебаний была проведена методом DFT в приближении CAM-B3LYP в комбинации с базисом def2-TZVP для атомов C и H и def2-TZVPD для O, N, Cl, Al, Ga, In. Кроме того, остовная электронная оболочка In(III) была описана с помощью псевдопотенциала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-73-10107.

СОЗДАНИЕ НОВЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ БНЗТ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ ОПУХОЛЕЙ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТ

Жданов А.П.[1], Жижин К.Ю.[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31.
zhdanov@igic.ras.ru

^{10}B-нейтронозахватная терапия БНЗТ стала одобренным ВОЗ методом лечения злокачественных образований в 2020 году. На данный момент единственным соединением, имеющим официальный статус лекарственного препарата для БНЗТ, является 4-бороно-фенилаланин (BPA), главным недостатком которого является низкая растворимость в водных средах, а массовая доля бора в молекуле составляет менее 5%. Кластерные анионы бора и их замещенные производные позволяют существенно увеличить содержание бора в конечной молекуле препарата. В этой связи основным направлением развития химии кластерных анионов бора на данный момент является поиск новых препаратов, которые смогут обеспечивать селективное накопление бора в опухолевых тканях.

В случае 4-бороно-фенилаланина (BPA) основными переносчиками препарата в клетки являются белки системы large neutral amino acid transporter (LAT), преимущественно LAT1. Участок связывания рецептора распознает наличие и взаимное расположение консервативных α-амино и α-карбоксильных группы в молекуле субстрата. Ввиду данных особенностей строения рецептора в работе рассмотрены производные кластерных анионов бора на основе природных и синтетических аминокислот.

Получена серия борилированных амидинов на основе клозо-додекаборатного аниона и аминокислот, содержащих аминогруппу в боковой цепи общей формулы общей формулы $[B_{12}H_{11}NHC(NH(CH_2)_nCH(NH_3)COOH)CH_3]$, где n = 2, 3, 4. Показано, что перспективное соединение $[B_{12}H_{11}NHC(NH(CH_2)_2CH(NH_3)COOH)CH_3]*3H_2O$ демонстрирует низкую токсичность (LD_{50} в диапазоне от 150 до 300 мг/кг) и отличную растворимость, а также демонстрирует селективное поглощение в экспериментальной меланоме у лабораторных мышей (соотношение T/N оставалось >3 до 60 мин после инъекции, с максимальным T/N 6,2±2,8 через 45 минут).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-73-20103.

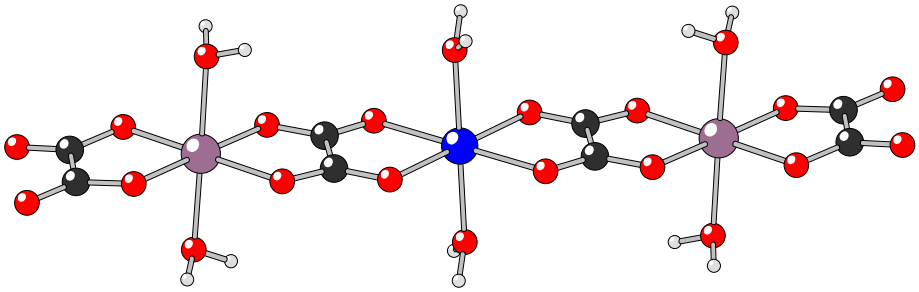
ДВОЙНЫЕ ОКСАЛАТЫ РОДИЯ И ИРИДИЯ С ПОЗДНИМИ 3d-МЕТАЛЛАМИ

Задесенец А.В.[1], Гаркуль И.А.[1], Зайцева Т.В.[2]

[1]Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, д. 3.
[2]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск ул. Пирогова, д. 1
zadesenets@niic.nsc.ru

В работе представлены двойные оксалаты родия и иридия с двухвалентными катионами 3d-металлов эмпирического состава и $M^1_2M^2(C_2O_4)_4{\cdot}xH_2O$ (M^1=Rh, Ir; M^2=Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Соединения рассматриваются как удобные предшественники биметаллических наносплавов, которые, в свою очередь, способны проявлять каталитические свойства в различных процессах. Они представляют собой координационные соединения, где лигандами выступают оксалат-ионы и молекулы координационной воды. Такой набор лигандов обеспечивает высокую растворимость в воде (H_2O) и легкое восстановление металлов в элементарное состояние ($C_2O_4^{2-}$) при термическом разложении.

В твердом виде все соединения кристаллизуются в виде трёхъядерных линейных гетерометаллических молекулярных комплексов с атомом неблагородного металла в центре.



Термические свойства соединений изучались в трех типах атмосфер: инертной (He), восстановительной (H_2) и окислительной (O_2). При разложении в инертной и окислительной атмосферах сначала происходит обезвоживание соединений, после чего сразу начинается быстрое и одновременное восстановление обоих металлов. В результате продуктом является их твердый раствор (He) или металл-оксидный композит (O_2) как продукт последующего окисления неблагородного компонента. В атмосфере водорода восстановление благородного металла начинается одновременно с обезвоживанием, из-за чего получение гомогенного биметаллического продукта в некоторых случаях требует дополнительного отжига.

Для некоторых систем были получены нанесенные каталитические и испытаны в реакции паровой конверсии углеводородов (Rh) и в процессе электрокаталитического восстановления кислорода (Ir).

ЛИТЕРАТУРА

1. Zadesenets A.V., Garkul I.A., Filatov E.Y., Sukhikh A.S., Plyusnin P.E., Urlukov A.S., Uskov S.I., Potemkin D.I., Korenev S.V. *Int. J. Hydr. Energy*. **2023**, *82*. 611-623.
2. Garkul I.A., Zadesenets A.V., Filatov E.Y., Baidina I.A., Plyusnin P.E., Urlukov A.S., Potemkin D.I., Korenev S.V. *Int. J. Hydr. Energy*. **2023**, *48*, 22428-22438.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СОЛЕЙ $[PtL_4](NO_3)_2$, СОДЕРЖАЩИХ ПИРИДИН И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ (L)

Зазуля А.Е.[1,2], Васильченко Д.Б.[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, просп.. Академика Лаврентьева, д. 3.
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2
a.zazulya@g.nsu.ru, d.vasilchenko@g.nsu.ru

Азидные комплексы *транс,транс*-$[PtL_2(N_3)_2(OR_1)(OR_2)]$ (L = пиридин (py) и замещенные пиридины, $OR_{1,2}$ = остаток карбоновой кислоты или гидроксил) активно применяются в экспериментальных методах фотодинамической противораковой терапии [1]. Высокий интерес к этим соединениям вызван их способностью восстанавливаться под действием света в соединения Pt(II), которые непосредственно обладают противораковой активностью. Использование *транс,транс*-$[PtL_2(N_3)_2(OR_1)(OR_2)]$ в качестве пролекарств (pro-drugs) позволяет осуществить более селективную доставку лекарственной формы и снизить общетоксическое действие соединений Pt(II). В настоящее время для получения азидных комплексов платины(IV) руководствуются методом Дхары, включающим в себя стадию индуцированной солями серебра акватации [2], что приводит к образование взрывоопасного азида серебра, осложняя процесс синтеза и затрудняя его масштабирование.

В данной работе представлен альтернативный маршрут синтеза комплексов *транс,транс*-$[PtL_2(N_3)_2(OR_1)(OR_2)]$, основанный на анации катионных комплексов $[PtL_4]^{2+}$ азид-анионом, последующем окислении образующихся комплексов $[PtL_2(N_3)_2]$ и, при необходимости, модификации аксиальных гидроксильных групп *транс,транс*-$[PtL_2(N_3)_2(OH)_2]$. Обнаружен эффективный фотохимический метод синтеза солей $[PtL_4](NO_3)_2$ (L = py, 3-,4-Mepy, 3-NH_2COpy, 3-,4-EtO_2Cpy), позволяющий осуществить превращение быстро и эффективно при комнатной температуре с высоким выходом. Для комплексов $[PtL_4]^{2+}$ (L = py, 3-,4-Mepy) изучена кинетика анации азид-анионом, определены параметры образования переходных состояний, значения которых были сопоставлены с рассчитанными методом DFT. Несмотря на сопоставимое *транс*-влияние указанных лигандов и азид-аниона, в результате замещения образуются преимущественно *транс*-изомеры $[PtL_2(N_3)_2]$.

Наглядной иллюстрацией эффективности предложенного подхода стал полный синтез комплекса *транс,транс*-$[Pt(py)_2(N_3)_2(OH)$(Succ-NH-TEMPO)], содержащего TEMPO-радикал (Succ = остаток сукцинат-аниона), с выходом по платине практически вдвое превышающим таковой для представленных в литературе методик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shaili E. et al. *Chem. Sci. Royal Society of Chemistry*, **2019**, *10*, 8610–8617.
2. Dhara S.C. *Indian J. Chem*, **1970**, *8*, 193–194.
3. Lewis N. A. et al. *Inorganic chemistry*, **2017**, *56*, 9781-9793.

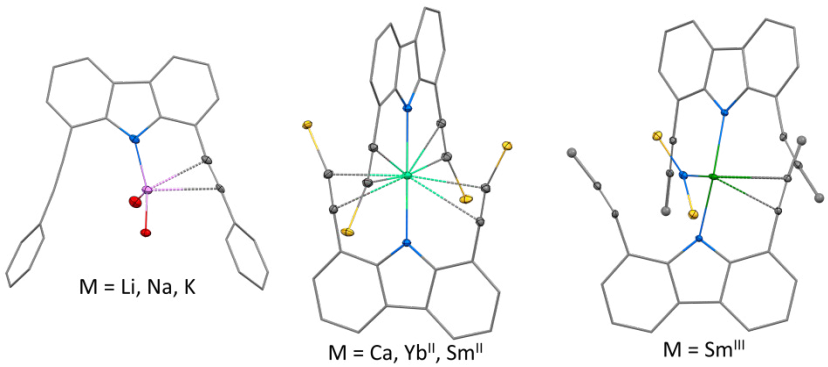
ALKYNE COMPLEXES OF S- AND F-METALS BASED ON 1,8-BIS(ETHYNYL)CARBAZOLES

Zakaria H.A.[1], Lyubov D.M.[1], Trifonov A.A.[1,2]

[1] *Institute of Organometallic Chemistry of Russian Academy of Sciences, G. A. Razuvaev, 49 Tropinina str., 603950 Nizhny Novgorod, GSP-445, Russia*
[2] *Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, A. N. Nesmeyanov, 28 Vavilova str., 119334 Moscow, GSP-1, Russia*
hamzazakor@gmail.com; luboffdm@rambler.ru

Metal-alkyne coordination is proposed as a first elementary step in various metal-catalyzed alkyne transformations. In contrast to d-transition metals, for which the back donation from metal's d-orbitals to unbonding orbitals of the substrate provides stability of alkyne complexes and at the same time activates C≡C bond, the lack of filled d-orbitals in alkali, alkaline-earth and rare-earth metal ions suggests a different mechanism of alkyne activation. The growing involvement of these metals organometallics into various stoichiometric and catalytic reactions of acetylenes (hydrogenation and hydroelementation) emphasizes the importance of study of the nature of M acetylene bonding.

To implement the nonconventional coordination of s- and f-element ions with triple C≡C bond we use 1,8-bis(ethynyl)substituted carbazoles, in which the acetylene groups are covalently bonded directly to the heterocyclic backbone. A series of low-coordination carbazolide complexes of Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Yb^{2+}, Sm^{2+}, and Sm^{3+} were synthesized and structurally characterized [1,2]. The nature of the bond in η^2-complexes of acetylenes with ions of s- (Li, Na, K, Ca^{2+}) and f-metals (Yb^{2+}, Sm^{2+}/Sm^{3+}) has been established. Experimental and calculation methods have shown that, unlike d-transition metals, the interaction of the C≡C triple bond with the metal ion has an electrostatic nature and is characterized by relatively low energy (2–5 kcal/mol). The obtained result makes a significant contribution to understanding the activation of the C≡C bond by ions of s- and f-metals and the possibilities of their use in catalysis of acetylenes' transformations and obtaining practically significant compounds.



ЛИТЕРАТУРА

1. Lyubov D.M., Zakaria H., Nelyubina Y.V., Aysin R.R., Bukalov S.S., Trifonov A.A. *Chem. Eur. J.*, **2024**, *30*, e202303533.
2. Zakaria H., Lyubov D.M., Aysin R.R., Nelyubina Y.V., Bukalov S.S., Trifonov A.A. *Mendeleev Commun.*, **2025**, *35*, 310–313.

This work was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 23-13-00323).

ОКСО-ИМИДНЫЙ ГЕТЕРОМЕТАТЕЗИС: НА ПУТИ К БОЛЕЕ ПРАКТИЧНЫМ КАТАЛИЗАТОРАМ

Зарубин Д.Н.[1], Бушков Н.С.[1], Румянцев А.В.[1], Пичугов А.В.[1], Жижко П.А.[1]

[1]*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия*
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28.
zaroubine@ineos.ac.ru

Оксо-имидный гетерометатезис, реализуемый посредством металлокомплексного катализа, является одним из наиболее практически значимых направлений в области метатезиса гетероолефинов и гетероалленов и нацелен на разработку оригинального общего подхода к формированию кратных связей X=N (X = C, S, N) исходя из соответствующих оксо-субстратов (Схема 1a) [1]. Использование методологии *SOMC* (*Surface Organometallic Chemistry*) позволило создать иммобилизованные на SiO_2 катализаторы на основе имидов титана, не имеющие эффективных гомогенных аналогов, которые вывели реакцию оксо-имидного гетерометатезиса в целом на качественно новый прикладной уровень [2-5]. Однако труднодоступность подобных материалов стимулирует активный поиск более простых и практичных катализаторов. В качестве таковых нами предложен промышленный оксид вольфрама (VI) [6] и коммерчески доступный тетраамид титана [7], иммобилизованные на SiO_2, которые открывают доступ к широкому кругу имидинов, амидинов, имидатов, иминов карбо- и гетероциклических, а также металлоорганических кетонов (Схема 1b, c).

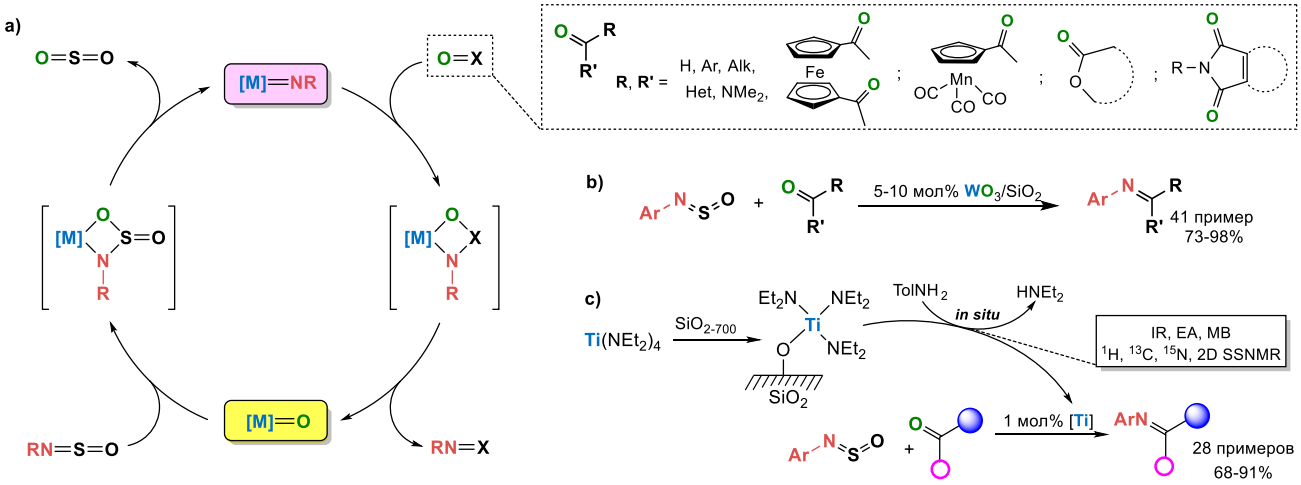


Схема 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhizhko P.A., Bushkov N.S. et al. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *448,* 214112.
2. Zhizhko P.A. , Pichugov A.V. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10879–10882.
3. Pichugov A.V., Bushkov N.S. et al. *Organomet. Chem.*, **2019**, *887*, 1-4.
4. Zhizhko P.A., Pichugov A.V., et al. *Organometallics*, **2020**, *39*, 1014-1023.
5. Rumyantsev A.V., Pichugov A.V. et al. *Chem. Comm.*, **2021**, *57*, 2625-2628.
6. Bushkov N.S., Rumyantsev A.V. et al. *ChemPlusChem*, **2024**, *89*, 8, e202400029.
7. Rumyantsev A.V., Bushkov N.S. et al. *Dalton Trans.*, **2024**, *53*, 4976-4983.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 19-73-10163.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ ($Mn^{II,III}$, $Fe^{II,III}$, Co^{II}, Ni^{II})

Зорина-Тихонова Е.Н.[1], Матюхина А.К.[1], Блинов Д.О.[1], Новикова В.А.[1], Ефимов Н.Н.[1], Кискин М.А.[1], Еременко И.Л.[1]

[1] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., д. 31
ezorinatikhonova@igic.ras.ru

Координационные соединения малоновой кислоты и ее замещенных аналогов занимают особую нишу среди комплексов, построенных на основе анионов дикарбоновых кислот. Малоновая кислота – это первая дикарбоновая кислота, имеющая заместители при атоме углерода, соединяющем карбоксильные группы, поэтому, варьируя заместители, можно оказывать влияние на строение получаемых соединений. Наши исследования посвящены соединениям 3*d*-металлов ($Mn^{II,III}$, $Fe^{II,III}$, Co^{II}, Ni^{II},) с анионами замещенных малоновых кислот, которые могут выполнять функцию хелатирующих, хелатно-мостиковых или мостиковых лигандов, что отражается в многообразии полученных комплексов полимерного строения и полиядерных молекулярных соединений [1-3].

Значительная часть полученных координационных соединений полимерного строения построена на основе анионного фрагмента, в котором с атомом переходного металла связано два или три аниона замещенной малоновой кислоты, каждый из которых образует шестичленный хелатный цикл. За счет связывания таких металлсодержащих O-донорных лигандов катионами переходных, щелочных или щелочноземельных металлов получены комплексы цепочечного, слоистого и каркасного строения.

Использование дополнительных *N*-донорных лигандов или атомов *s* и *f*-элементов являются дополнительным фактором, оказывающим влияние как на строение координационных соединений 3d-металлов с анионами замещенных малоновых кислот, так и на свойства, в частности магнитные. Зачастую в таком случае наблюдается формирование координационных полимеров различной размерности.

Изучение магнитных свойств полученных соединений показало для ряда комплексов наличие медленной магнитной релаксации.

ЛИТЕРАТУРА

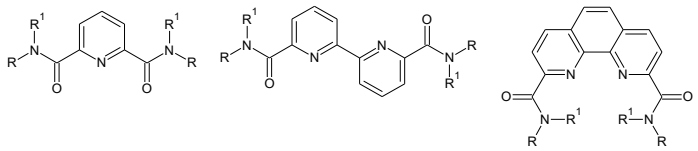
1. Blinou D.O., Zorina-Tikhonova E.N., Voronina J.K., Shmelev M.A., Matiukhina A.K., Vasilyev P.N., Efimov N.N., Alexandrov E.V., Kiskin M.A., Eremenko I.L., *CrystGrowthDes*, **2023**, *23*, 5571–5582.
2. Matiukhina A.K., Zorina-Tikhonova E.N., Blinou D.O., Svetogorov R.D., Vasilyev P.N., Efimov N.N., Kiskin M.A., Eremenko I.L. *J. Mag. Magn. Mat.*, **2025**, *614*, 172650.
3. Zorina-Tikhonova E.N., Matiukhina A.K., Korlyukov A.A., Goloveshkin A.S., Babeshkin K.A., Efimov N.N., Alexandrov E.V., Kiskin M.A., Eremenko I.L., *CrystEngComm*, **2025**, DOI: 10.1039/D4CE01319K.

ЭКСТРАГЕНТЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ f-ЭЛЕМЕНТОВ С АЛЬТЕРНАТИВНЫМИ БИПИРИДИЛАМИДАМ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ И КОРАМИ – КОМПЛЕКСЫ С ЛАНТАНОИДАМИ И ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНИДОВ

Иванов А.В., Борисова Н.Е., Бровкова М.В., Битанова В.А., Матвеев П.И.

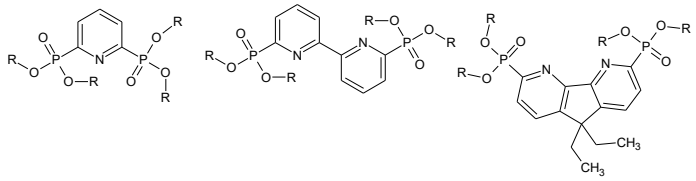
Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

В последние 15-20 лет активно исследуются O,N-лиганды на основе диамидов 2,6-пиридиндикарбоновой, 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой и 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислот [1-3]:

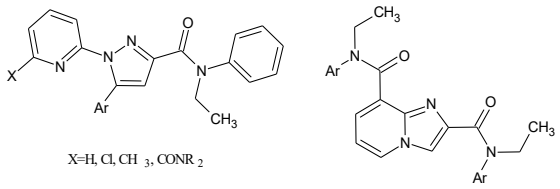


Нами активно исследуются новые типы комплексообразователей, структурно родственные этим диамидам, в которых варьируются заместители при гетероциклических фрагментах и сами гетероциклы.

Так, хорошо зарекомендовали себя бис-фосфонаты ряда пиридина и бипиридила. Интересны также бис-фосфориламиды такого типа. Получены комплексы таких лигандов с лантаноидами, проведены первичные экстракционные исследования на паре америций-европий.



Альтернативными гетероциклическими корами выбраны соединения на основе пиразола и имидазопиридина:



Получены комплексы с соответствующими лигандами, в которых металлами-комплексообразователями выступают лантаноиды, уран, торий. Экстракционные тесты показали, что коэффициент разделения для подобных соединений в паре америций-европий находится на уровне 10-12, что делает их перспективными объектами исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aluapyshev M., Babain V., Smirnov I., Sadrin A. *Czechoslovak Journal of Physics*, **2006**, 56, Suppl. D469-475
2. Alyapyshev M., Babain V., Borisovab N., Eliseev I, Kirsanovc D., Kostin A., Legin A., Reshetova M., Smirnova Z. *Polyhedron*, **2010**, 29, 1998–2005
3. Makrlнka E., Vaňura P., Seluckэ P., Babain V., Alyapyshev M., Dar'in D. *J. Mol. Liq.,* **2017**, 237, 490–495.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 25-23-00141).

СОКРИСТАЛЛЫ ИОДИДОВ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ С ИОДИДНЫМИ ДИАЛКИЛЦИАНАМИДНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ПЛАТИНЫ(II)

Иванов Д.М.[1]

[1]*Институт химии СПбГУ, Университетская наб., д.7–9, Санкт-Петербург, 199034, Россия*
d.m.ivanov@spbu.ru

В последние годы всё большее внимание уделяется галогенным связям (ГС) – σ-дырочным взаимодействиям, которые можно описать как аналог водородных связей, в которых функцию атома водорода выполняет атом галогена. Они уже нашли своё применение в нековалентном катализе, биохимии и материаловедении. Среди типичных доноров галогенных связей – иодорганические соединения, в которых атом иода связан с углеродом или азотом [1].

В рамках данного исследования было показано, что в качестве доноров галогенных связей или, иными словами, I-центрированных кислот Льюиса могут выступать также и иодиды *p*-элементов – GeI_4, SnI_4, AsI_3 и SbI_3. Соответствующие определению ГС взаимодействия вида M–I···I–Pt (M = Ge, Sn, As, Sb) были зафиксированы в сокристаллах этих иодидов (Рис. 1) с иодидными диалкилцианамидными комплексами платины(II) общей формулы *транс*-$[PtI_2(NCNR_2)_2]$ ($R_2 = Me_2$, $(CH_2)_4$, $(CH_2)_5$) [2]. Кроме этих взаимодействий, для сокристаллов с иодидами пниктогенов были также зафиксированы взаимодействия I–M···I–Pt и I–M···Pt, которые могут быть проинтерпретированы как пниктоген-центрированные σ-дырочные взаимодействия с иодидными лигандами и металлом, а также ГС As–I···Pt. Все взаимодействия были исследованы с помощью сочетания данных РСА и последующих квантово-химических расчётов.

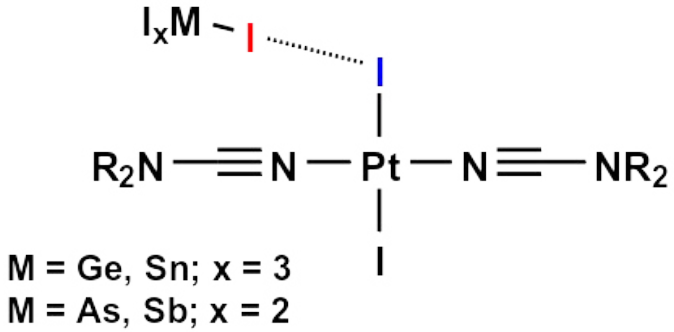


Рис. 1. Схема образования ГС M–I···I–Pt.

ЛИТЕРАТУРА

1. Desiraju G.R., Ho P.S., Kloo L., Legon A.C., Marquardt R., Metrangolo P., Politzer P., Resnati G., Rissanen K. *Pure Appl. Chem.*, **2013**, *85*, 1711–1713.
2. Черанёва А.М., Зеленков Л.Е., Байков С.В., Изотова Ю.А., Иванов Д.М., Бокач Н.А., Кукушкин В.Ю. *Inorg. Chem.*, **2024**, *63*, 14943–14957.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-73-10021.

НАПРАВЛЕННЫЙ ДИЗАЙН НОВЫХ МАГНИТОАКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ Dy(III) И Er(III)

Иова А.А.[1], Стрельникова Ю.В.[1], Овсянников А.С.[2], Исламов Д.Р.[2], Губайдуллин А.Т.[2], Литвинов И.А.[2], Соловьева С.Е.[1,2], Антипин И.С.[1,2]

[1]Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29
[2]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д.8
aa.iova@mail.ru

Координационные соединения на основе лантанидов привлекают особое внимание благодаря способности сочетать в себе различные свойства, а именно молекулярный магнетизм [1], люминесценция [2], каталитическая активность [3]. Молекулярные магнетики (SMM) представляют собой, как правило, металлорганические соединения, способные сохранять свою намагниченность на молекулярном уровне в течение длительного времени в отсутствие внешнего магнитного поля [4].

В качестве лигандов для создания молекулярных магнетиков на основе 4f-элементов могут выступать макроциклические производные - (тиа)каликс[4]арены [5]. Наличие предорганизованной молекулярной платформы, высокая синтетическая доступность и возможность модификации как «верхнего», так и «нижнего» ободов (тиа)каликс[4]аренов позволяет осуществлять контроль над искажением координационной сферы металла и, таким образом, влиять на магнитные свойства образуемых комплексов.

В данной работе представлен синтез 1,3-замещённых по «нижнему» ободу производных (тиа)каликс[4]аренов, содержащих *бис*-хелатные N,O-донорные заместители (Рис. 1). В результате комплексообразования полученных соединений с катионами Dy^{III} и Er^{III} получены новые моноядерные комплексы. Изучение магнитных свойств показало, что комплекс [**CA2c**-Dy] проявляет свойства молекулярного магнетика в области 2-10 K в отсутствии воздействия внешним DC магнитным полем.

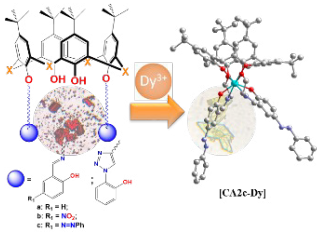


Рис. 1. Синтез комплексов на основе полученных лигандов с катионами Dy(III).

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen C.P., Wang Y.F., Qin P. *Inorg. Chim. Acta*, **2023**, *547*, 121343.
2. Hasegawa M., Ohmagari H., Tanaka H. *J. Photochem. Photobiol. C.*, **2022**, *50*, 100484.
3. Qiao Y., Schelter E. J. *Acc. Chem. Res.*, **2018**, *51*, 2926-2936.
4. Shao D., Wang X. Y. Chin. J. Chem., **2020**, *38*, 1005-1018.
5. Ovsyannikov A., Solovieva S., Antipin I., Ferlay S. *Coord. Chem. Rev.*, **2017**, *352*, 151-186.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-73-10139.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АНСАМБЛИ «{Mo_{132}}-ПОРФИРИН» ДЛЯ ЗАДАЧ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКОВЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Ионин С.А.[1], Гржегоржевский К. В.[1,2], Ким Г.А.[1,3], Гасимова А.Ф.[1,4], Ельцов О.С.[1], Горбунова Ю.Г.[5,6], Котлова И.А.[6]

[1]УрФУ им. Б.Н. Ельцина, 620002, Россия, Екатеринбург, Мира, 19
[2]Сеченовский Университет, 119048, Россия, Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2
[3]ИОС УрО РАН, 620137, Россия, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22
[4]ИХТТ УрО РАН, 620990, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
[5]ИОНХ им. Н.С. Курнакова, 119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т., 31
[6]ИФХЭ РАН, 119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т., 31, корпус 4.
savvaionin@gmail.com

Изучение супрамолекулярных процессов самосборки, в частности, органических красителей, является актуальной задачей для создания новых функциональных материалов в области фотовольтаики и биоприложений. Использование неорганических темплатов, таких, как нанокластерные полиоксометаллаты (ПОМ) со структурой кеплерата ({Mo_{132}}), служит направленному дизайну супрамолекулярных ансамблей за счет широкого спектра межмолекулярных взаимодействий. В данной работе нами использован однозарядный катионный порфирин 5-(N-метилпиридиний)-10,15,20-трифенил (Q-MPyP), который преимущественно растворим в органических растворителях, а в воде его предельная концентрация достигает порядка $5 \cdot 10^{-6}$ М. Q-MPyP, как и другие порфирины, может выступать в качестве потенциального агента для фотодинамической терапии (ФДТ) онкологических заболеваний. Однако, существует задача как по его солюбилизации в водных средах, так и по пролонгированному рилизингу и доставке внутрь животных клеток. Ассоциация с ПОМ служит созданию функциональных ансамблей заданной геометрии, свойства которых определяются как их супрамолекулярной структурой, так и фотофизическими характеристиками. Для анализа супрамолекулярной структуры ансамблей {Mo_{132}}@(Q-MPyP)$_n$ нами построена изотерма сорбции посредством измерения флуоресценции от свободных молекул красителя. При ассоциации с ПОМ происходит фотоиндуцированный перенос электрона от молекулы порфирина к {Mo_{132}}, что приводит к полному тушению флуоресценции красителя – энергия связывания, определенная методом Штерна-Фольмера, составила ΔG_a= -50 кДж/моль. Анализ полученной изотермы сорбции показал наличие двух участков, соответствующих формированию первого и второго сорбционного слоя, содержащих порядка 42 и 80 молекулам порфирина на 1 ПОМ, соответственно. Анализ первого участка изотермы сорбции в рамках модели Ленгмюра позволил определить величину эффективной энергии связывания, которая составила ΔG_a= -16.2 кДж/моль. Измерения электро-кинетического потенциала ассоциатов {Mo_{132}}@(Q-MPyP)$_n$ в ряду мольных соотношений ПОМ:порфирин=1:4, 1:8, 1:12, 1:16 и 1:24 подтвердили образование второго сорбционного слоя за счёт электростатических и π-стэкинговых взаимодействий, обуславливающих наличие положительного заряда поверхности ассоциата {Mo_{132}}@(Q-MPyP)$_n$. Планарный характер сорбции молекул Q-MPyP в первом слое на поверхности ПОМ согласуется с данными ^{1}H ЯМР спектроскопии, а полученные ансамбли могут быть эффективно солюбилизированы в водных средах посредством использования избытка катионного ПАВ (CTAB) и изучены для применения в качестве супрамолекулярных ФДТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-73-10158.

СИНТЕЗ И КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА БИДЕНТАТНЫХ КИСЛОТ ЛЬЮИСА С АКЦЕПТОРНЫМИ ГРУППАМИ $OB(C_6F_5)_2$ И $NCH_3B(C_6F_5)_2$

Казаков И.В.[1], Лисовенко А.С.[1], Кудина П.И.[1], Глухович Е.В.[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия*
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9
i.v.kazakov@spbu.ru

Бидентатные кислоты Льюиса на основе элементов 13 группы могут выступать как катализаторы [1], компоненты высокомолекулярных комплексов [2] и селективных систем хозяин-гость [3]. Как правило, синтез бидентатных кислот непрост и приводит к образованию кислотных центров на основе алкилпроизводных ER_2 (E=B-Ga). Нами был реализован синтетический подход, заключающийся во взаимодействии сильной кислоты Льюиса $B(C_6F_5)_3$ с диолами или вторичными диаминами в среде неводных растворителей с последующим элиминированием пентафторбензола при нагревании:

1) $R(OH)_2 + 2B(C_6F_5)_3 = R[OB(C_6F_5)_2]_2 + 2HC_6F_5$
($R=C_2H_4$, p-C_6H_4, m-C_6H_4, p-C_6F_4, p-$C_{12}F_8$)
2) $R(NHCH_3)_2 + 2B(C_6F_5)_3 = R[NCH_3B(C_6F_5)_2]_2 + 2HC_6F_5$
(R= p-C_6H_4, m-C_6H_4, p-$C_{12}H_8$)

Бидентантные кислоты $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ и $R[NCH_3B(C_6F_5)_2]_2$ выделены и охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Квантово-химические расчеты сродства к фторид-иону (FIA) для $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ показали, что значения сопоставимы с таковыми для $B(C_6F_5)_3$. Расчетные данные находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями кислотности по методу Гутмана-Беккета. Для $R[NCH_3B(C_6F_5)_2]_2$, напротив, значения FIA значительно меньше, чем у $B(C_6F_5)_3$. Анализ расчетных и экспериментальных данных показал, что уменьшение акцепторной способности группы $NCH_3B(C_6F_5)_2$ связано с образованием внутримолекулярной донорно-акцепторной связи B-N.

Реакционная способность полученных бидентатных кислот была исследована на примере взаимодействия с бидентатными основаниями Льюиса - пиразином и 3,3’-бипиридином. В случае $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ наблюдается образование комплексных соединений, в то время как для $R[NCH_3B(C_6F_5)_2]_2$ взаимодействия не наблюдается.

Таким образом, предложенный синтетический подход позволяет в мягких условиях и с высокими выходами получать бидентатные кислоты Льюиса. Метод применим для введения $B(C_6F_5)_2$ в органический каркас.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kessler S.N., Neuburger M., Wegner H.A. *Eur. J. Org. Chem*., **2011**, 3238-3245.
2. Horstmann J., Hyseni M., Mix A., Neumann B., Stammler H.-G., Mitzel N.W. *Angew. Chem. Int. Ed*., **2017**, *56*, 1-6.
3. Niermeier P., Blomeyer S., Bejaoui Y.K.J., Beckmann J.L., Neumann B., H.-G., Mitzel N.W. *Angew. Chem. Int*. Ed., **2019**, *58*, 1965-1969.

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Вычислительный центр».

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СПИНКРОССОВЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ Mn^{III} С ЭЛЕКТРОАКТИВНЫМ АНИОНОМ TCNQ

Казакова А.В.[1], Тиунова А.В.[1], Корчагин Д.В.[1], Шилов Г.В.[1], Дмитриев А.И.[1], Жидков М.В.[1], Буравов Л.И.[1], Ягубский Э.Б.[1]

[1]*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия*
142432, Россия, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д. 1.
kazakova@icp.ac.ru

Разработка и синтез полифункциональных молекулярных соединений, сочетающих в себе два или более свойства являются одним из активно развивающихся направлений в химии и физике новых материалов. Сосуществование различных свойств в одной кристаллической решетке и возможные синергетические эффекты делают полифункциональные материалы перспективными для применения в электронных устройствах нового поколения.

В работе были синтезированы монокристаллы новых бифункциональных комплексов типа СКО-электропроводник на основе катионных комплексов Mn(III) с основаниями Шиффа и TCNQ в качестве электропроводящего анионного блока: $Mn(5\text{-}Cl\text{-}sal_2323)]TCNQ_{1.5}$ $2CH_3CN$ (**1**), $[Mn(5\text{-}Br\text{-}sal_2323)]TCNQ_{1.5}$ $2CH_3CN$ (**2**), $[Mn(3,5\text{-}diCl\text{-}sal_2323)]TCNQ_2$ (**3**), $[Mn(3,5\text{-}diBr\text{-}sal_2323)]_2TCNQ_3{\cdot}6CH_3CN$ (**4**), $[Mn(3,5\text{-}Br,Cl\text{-}sal_2323)]_2TCNQ_3{\cdot}6CH_3CN$ (**5**), проанализированы структуры полученных соединений, исследованы их проводящие и магнитные свойства. Установлено, что соединение **1** показывает спиновый переход с шириной петли гистерезиса ~50К в отличие от соединения **2**, которое не обладает таким свойством, что объясняется влиянием супрамолекулярной структуры на спиновый переход [1]. Исследование магнитных свойств комплекса (**3)** показало, что он претерпевает неполный спиновый переход из низкоспинового (LS) состояния (S = 1) при 100 К в высокоспиновое (HS) состояние (S = 2) при нагревании до 400 К без какого-либо гистерезиса в режимах нагрева и охлаждения. Потеря растворителя в изоструктурных комплексах (**4**) и (**5**) при температурах 375 и 355 К, соответственно сопровождается трансформацией кристаллической структуры, что приводит к резкому изменению зависимостей магнитной восприимчивости и сопротивления от температуры [2]. Все полученные соединения являются полупроводниками с проводимостью при комнатной температуре $\sim10^{-4}$ - 10^{-5} $Ом^{-1}{\times}см^{-1}$. что обусловлено сильной локализацией электронов на молекулах TCNQ и отсутствием перекрытия электронных облаков между молекулами TCNQ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kazakova A.V., Tiunova A.V. , Korchagin D.V., Shilov G.V., Yagubskii E.B., Zverev V.N., Yang S.C., Lin J.-Y., Lee J.F., Maximova O.V., Vasiliev A.L. *Chem. Eur. J.,* ***2019***, *25*, *10204-10213*.
2. Tiunova A.V., Korchagin D.V., Kazakova A.V., Shilov G.V., Buravov L.I., Dmitriev A.I., Zhidkov M.V., Zverev V.N., Yagubskii E.B., Aldoshin S.M. *EurJIC,* ***2024****, 27, 18-23.*

Работа выполнена в рамках тематической карты Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН 124013100858-3 и 124020200104-8.

РОЛЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В ПРОТЕКАНИИ ТВЕРДОФАЗНОЙ СВЯЗЕВОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ $NO_2 \rightarrow ONO$ В ЛИГАНДАХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Калинина П.П.[1], Захаров Б. А.[1]

[1]Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2.

Кристаллические вещества, в которых при внешнем воздействии происходят фазовые переходы или химические реакции, представляют значительный интерес для исследования. С фундаментальной точки зрения информация об отклике структуры на внешнее воздействие важна для изучения межмолекулярных и межатомных взаимодействий в твердых телах, а также факторов, определяющих формирование кристаллической структуры. С практической точки зрения такие кристаллические вещества являются перспективными для использования в различных устройствах, так как в зависимости от внешнего воздействия может меняться как структура, так и химический состав такого вещества, что приводит к изменению физико-химических свойств. Таким образом, для подобных объектов важно установление взаимосвязи между их структурой и свойствами. Одними из наиболее активно изучаемых в этой связи объектов являются комплексы металлов с различными лигандами, например, NO_2-, в которых происходит связевая изомеризация. На протекание процесса изомеризации в кристаллах могут влиять внешние параметры, такие как варьирование температуры и давления. Также важную роль имеют «внутренние» параметры, такие как симметрия кристалла, строение водородных связей, распределение свободных полостей в структуре.

В настоящей работе исследовались комплексные соединения $[Co(NH_3)_5NO_2]XY$ (XY - различные анионы). Целью работы является установление взаимосвязи между протеканием фотоизомеризации, внешнесферным анионом, кристаллической структурой и анизотропией ее деформации при внешних воздействиях. В том числе, установлено, что в соединении $[Co(NH_3)_5NO_2]_2I_3Cl$ в одном из координационных полиэдров протекает частичная фотоизомеризация, в другом фотоизомеризация не идет – это связано с различиями в кристаллическом окружении координационных полиэдров и возникающей обратной связью в структуре. В соединении $[Co(NH_3)_5NO_2]C_3H_2O_4$ фотоизомеризация невозможна из-за сильных водородных связей с нитрогруппой и небольшого свободного пространства. Также в структуре происходит структурный фазовый переход при давлениях 2,4-3,0 ГПа. Показана возможность фотоизомеризации $[Co(NH_3)_5NO_2]BrNO_3$ под давлением до 2,4 ГПа, что дало возможность оценить внутреннее давление, вызываемое фотоизомеризацией. В работе проведено исследование структурных изменений в ходе фотоизомеризации для исследуемых комплексов, а также выявлены основные структурные факторы, влияющие на протекание фотоизомеризации, предприняты попытки исследования кинетики твердотельной фотоизомеризации в некоторых соединениях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-22-00293, https://rscf.ru/project/24-22-00293/

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ПОЛИМОРФИЗМ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ АЦЕТАТОВ НАТРИЯ, КАЛИЯ И РУБИДИЯ

Калле П.[1], Беззубов С.И.[1], Чураков А.В.[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., д. 31.
kalle@igic.ras.ru

Ацетаты щелочных металлов имеют большое значение в промышленности и биохимических процессах. Тем не менее, данные о твердофазном строении этих простых соединений зачастую отсутствуют или являются противоречивыми. Лишь недавно нами были установлены кристаллические структуры и исследовано термическое поведение ацетата калия и его кристаллогидратов [1]. В продолжение этой работы изучена кристаллохимия ацетатов натрия и рубидия и исследована зависимость термических и структурных особенностей ацетатов от катиона металла. Ацетаты лития и цезия по данным литературы являются граничными случаями и не вписываются в закономерности середины ряда.

Для ацетата натрия было обнаружено четыре полиморфа, стабильных при комнатной температуре. По-видимому, один из них является более выгодным термодинамически, так как образуется при медленном остывании расплава, а остальные кристаллизуются в смеси при быстром охлаждении водного раствора. В первую очередь различия между полиморфами заключаются в модах координации ацетатных групп. Геометрия координационного окружения натрия в полиморфе, полученном из расплава аналогично таковому в ацетатах остальных щелочных металлов. Все рассмотренные ацетаты образуют координационные 2D-полимеры и имеют слоистую кристаллическую упаковку, состоящую из чередующихся металл-кислородных и алифатических областей. С увеличением радиуса катиона удлиняются связи металл-кислород, уменьшается межслоевое расстояние и увеличивается гигроскопичность. Безводный ацетат натрия первым кристаллизуется из раствора, хотя для него известен один гидрат. Ацетат калия довольно быстро набирает воду из атмосферы и превращается в кристаллогидраты, а ацетат цезия мгновенно расплывается на воздухе и кристаллогидраты для него не обнаружены. Для ацетатов щелочных металлов характерны фазовые переходы кристалл-кристалл. Фазовый переход для натрия происходит при 259 К, оба перехода ацетата калия происходят выше этой температуры, и самая высокая температура фазового перехода у цезия. Интересно, что в конченом итоге при нагревании все ацетаты переходят в орторомбическую фазу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kalle P., Bezzubov S.I., Latipov E.V., Churakov A.V. *Inorg. Chem.,* **2025**, *64*, 4, 2146–2153.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ НИТРАТОВ И ПЕРХЛОРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С НЕКОТОРЫМИ АМИДАМИ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ

Караваев И.А.[1], Савинкина Е.В.[1], Давыдова М.Н.[1], Полухин М.С.[1], Родригес Пинеда Р.А.[1], Малушко Е.Б.[1], Фомичев В.В.[1], Бузанов Г.А.[2], Кубасов А.С.[2]

[1]МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
119571, Россия, г. Москва, пр-кт Вернадского, д. 86.
[2] Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д.31
mister.karavaev@inbox.ru

Координационные соединения переходных и редкоземельных элементов находят широкое применение в современной прикладной химии, а также прикладном материаловедении поскольку могут быть использованы в качестве компонентов катализаторов в органическом и нефтехимическом синтезе, в технологии получения новых люминесцентных и магнитных материалов, наночастиц оксидов, оксосульфидов, оксогалогенидов и различных других соединений, сочетающих в себе ряд уникальных физико-химических свойств.

В настоящей работе представлен подбор оптимальных условий синтеза, выделения и идентификации координационных соединений на основе нитратов и перхлоратов некоторых переходных элементов (серебра, цинка, марганца, кобальта, никеля), а также редкоземельных элементов с различными амидами, а именно, формамид, карбамид, ацетамид, метилкарбамид, 1,3-диметилкарбамид, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид.

Фазовый и химический состав, а также кристаллическое и молекулярное строение выделенных продуктов осуществляли совокупностью методов анализа, а именно, элементный анализ, комплексонометрическое титрование, ICP-MS, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, ESI-масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, термический анализ (термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия).

В результате работы было получено около 130 новых ранее не описанных координационных соединений, которые служили прекурсорами при синтезе наночастиц оксидов либо оксохлоридов соответствующих элементов. Было показано влияние природы лиганда на температуру формирования конечных фаз, а также на процесс термодеструкции. Полученные в результате термического разложения наночастицы были охарактеризованы такими методами как рентгенофазовый анализ, SAXS, просвечивающая электронная микроскопия. Была показана возможность применения некоторых наночастиц оксидов в качестве катализаторов реакции эпоксидирования аллилового спирта в глицидол, а самих координационных соединений в качестве компонентов при синтезе тонкопленочных электретных материалов.

СИНТЕЗ 2,4,5-ТРИАМИНОЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЬКАТАЛИЗИРУЕМОГО СОЧЕТАНИЯ ИЗОЦИАНИДОВ И ГУАНИДИНОВ

Каткова С.А., Гаврилов Г.А.

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9.
sa_katkova@spbu.ru

N-гетероциклические фрагменты являются одними из самых распространённых составляющих огромного числа лекарственных препаратов, в частности, имидазолы и имидозалины являются составляющими широчайшего спектра лекарственных препаратов: анестетиков, противовирусных и противоопухолевых препаратов, антидепрессантов и т.д. Поиск новых методик синтеза данных структур с минимальным количеством стадий является актуальной задачей. Несмотря на обширный синтетический арсенал, доступный для получения производных имидазола, данных о 2,4,5-триаминоимидазолах ограничивается всего несколькими работами и нет каких-либо данных о биологических свойствах данных соединений, что создает значительный пробел понимании их потенциального применения в медицинской химии[1].

В рамках нашего проекта, мы разработали новый и лаконичный подход к синтезу редких 2,4,5-триаминоимидазолов с помощью Ni-катализируемого сочетания изоцианидов и *N,N′*-диарилгуанидинов (Схема 1).

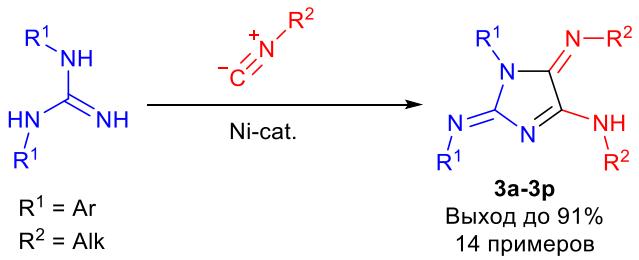


Схема 1. Синтез 2,4,5-триаминоимидазолов

В результате исследования были подобраны оптимальные условия протекания реакции, такие как температура, растворитель, структура субстратов и катализатора. В результате была получена серия новых производных имидазола **3a**–**3p** с хорошими выходами. Структура всех полученных соединений были установлены на основании комплекса физико-химических методов анализа (спектроскопия ЯМР ^{1}H, ^{13}C{^{1}H}, ESI-MS(+)) и монокристального рентгеноструктурного анализа. А также, синтезированные соединения были протестированы на ESKAPE патогенах и продемонстрировали высокую активность с MIC до 0.38 мкг/мл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gavrilov G.A., Nguyen T.K., Katkova S.A., Rostovskii N.V., Rogacheva E.V., Kraeva L.A., Kinzhalov M.A. *ChemMedChem*, **2025**, *20*, e202400904.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-23-00367. Работа проведена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследований», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества».

ПРЕЦИЗИОННЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: ОТ НЕОЖИДАННЫХ СТРУКТУРНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ ДО ТОНКИХ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Кетков С.Ю.[1], Рычагова Е.А.[1], Маркин Г.В.[1], Лукоянов А.Н.[1], Цзэн Ш.-Ю.[2], Цзэн В.-Б.[2]

[1]Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49.
[2]Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei, Taiwan
1 Section 4, Roosevelt Road, Taipei 6017, Taiwan
sketkov@iomc.ras.ru

Металлоцены и родственные им комплексы металлов представляют собой один из наиболее интересных и значимых классов координационных соединений. Эти системы привлекают активное внимание исследователей из-за их ключевой роли в теории многоцентровых связей металл-лиганд, электрохимии, биомедицине, катализе, молекулярной наноэлектронике и металлополимерах. Специфической особенностью сэндвичевых соединений является очень низкая энергия ионизации, что приводит к уникальным окислительно-восстановительным и спектроскопическим свойствам этих комплексов. Благодаря очень низким энергиям отрыва электронов сэндвичевые молекулы можно изучать с помощью современных методов лазерной ионизации высокого разрешения, таких как фотоэлектронная спектроскопия с нулевой кинетической энергией электронов (ZEKE) и спектроскопия масс-селективной пороговой ионизации (MATI). С помощью этих методов можно с высокой точностью определить энергии ионизации (IE) нейтральных частиц и колебательные частоты свободных ионов. Прецизионные значения энергии стабилизации связей металл- лиганд в ионах по сравнению с нейтральными частицами можно найти из значений IE. Вибронные структуры MATI-спектров дают уникальную информацию о структурных трансформациях сэндвичевых молекул при ионизации. В сочетании с DFT-расчетами лазерная пороговая ионизационная спектроскопия выявляет неожиданные структурные изменения, сопровождающие отрыв электрона от сэндвичевых молекул [1], а также новые аспекты влияния заместителей на электронную структуру сэндвичевых комплексов [2-4]. Анализ электронной плотности позволяет определить природу этих эффектов. Последние результаты в данной области обсуждаются в нашей презентации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ketkov S.Y., Tzeng S.-Y., Rychagova E.A., Markin G.V., Makarov S.G., Tzeng W.-B., *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 10729-10736.
2. Ketkov S. Y., *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 569-577.
3. Ketkov S.Y., Mendeleev Commun., **2024**, *34*, 307-315.
4. Ketkov S.Y., Tzeng S.-Y., Rychagova E.A., Lukoyanov A.N., Tzeng W.B., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2024**, *26*, 1046-1056.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Проект № 23-13-00139).

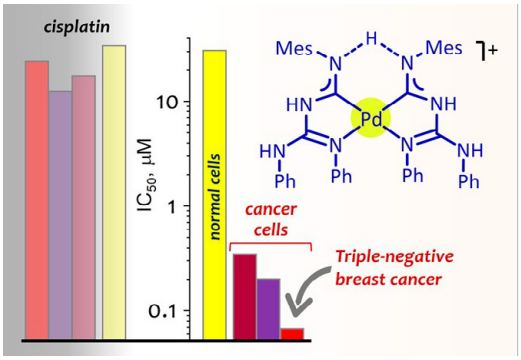
АЦИКЛИЧЕСКИЕ ДИАМИНОКАРБЕНЫ КАК КЛЮЧЕВЫЕ ЛИГАНДЫ В КОНСТРУИРОВАНИИ ВЫСОКОАКТИВНЫХ МЕТАЛЛОФАРМАКОФОРОВ

Кинжалов М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
119034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9–11
m.kinzhalov@spbu.ru

Онкологические заболевания остаются одной из ключевых медико-социальных проблем, требующих разработки новых эффективных и безопасных методов лечения. Важным направлением в этой области является создание химиотерапевтических препаратов, избирательно воздействующих на опухолевые клетки, что повысит эффективность терапии и снизит побочные эффекты. Для создания селективных препаратов требуются молекулы, способные избирательно связываться с белками изменённых клеток посредством нековалентных взаимодействий, минимально затрагивая здоровые клетки, при этом селективность достигается сложной трёхмерной структурой молекул, обеспечивающей высокое сродство к специфическим мишеням.

В докладе представлены результаты исследований, проводимых в нашей научной группе, по изучению нового класса металлорганических соединений палладия(II) и платины(II) с ациклическими диаминокарбеновыми лигандами. Эти соединения обладают высокой гидролитической стабильностью, устойчивостью координационной сферы и конформационной динамикой лигандов, что делает их перспективными кандидатами для разработки новых противоопухолевых препаратов. Соединения проявляют выраженную антипролиферативную активность в наномолярном диапазоне ($ИК_{50}$ < 0.1 мкМ), превосходя цисплатин ($ИК_{50}$ = 22.30 мкМ в линии MDA-MB-231) более чем в 300 раз [1]. Механизм их действия включает образование слабых нековалентных взаимодействий (водородные связи, гидрофобные контакты и др.) с биологическими мишенями. Наиболее активное соединение ($ИК_{50}$ = 0.07 мкМ) демонстрирует высокую селективность в отношении опухолевых клеток (индексы селективности до 335), значительно превышая аналогичный показатель для цисплатина (2–5). Кроме того, оно сохраняет активность в условиях гипоксии, что особенно важно для терапии трижды негативного рака молочной железы, где гипоксия способствует развитию лекарственной устойчивости.



ЛИТЕРАТУРА

1. Kinzhalov M.A. et al. *Chem. Eur. J.,* **2024**, *30*, e202400101.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-13-20028.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ УПАКОВКИ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III) И ИРИДИЯ(III)

Киселева М.А. [1], Беззубов С.И.[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*
119071, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31.
makiseleva@igic.ras.ru

Тщательный подход к разработке циклометаллированных комплексов иридия(III) на молекулярном уровне позволил создать эффективные эмиттеры в видимой области спектра, в то время как для аналогичных комплексов родия(III) лишь недавно было получено соединение, продемонстрировавшее коммерчески значимую эффективность в светодиоде [1]. В настоящее время становится очевидно, что именно отсутствие корреляций между оптическими характеристиками соединений и особенностями их кристаллической упаковки не позволяет достичь желаемых свойств, поскольку в оптоэлектронных и фотовольтаических устройствах такие комплексы находятся в твердом состоянии, а основное исследование соединений происходит в растворе.

Для изучения влияния слабых межмолекулярных (π-стэкинг, галоген-галогеновые, C-H···π) взаимодействий на люминесцентные свойства циклометаллированых комплексов иридия(III) и родия(III) были синтезированы 4 серии соединений: первая пара с 2 фенилпиридином (ppy) в качестве модельного C^N-лиганда и различными ароматическими β дикетонами и вторая с незамещенными или галогензамещенными 2-арилбензимидазолами (C^N-лиганды) и ацетилацетоном. В ходе работы была выявлена ключевая роль π-стэкинга в проявлении эмиссии для комплексов обоих металлов. Обнаружен первый пример циклометаллированного комплекса родия(III), обладающего эмиссией, вызванной агрегацией [2]. Для комплекса родия(III) с незамещенным 2-арилбензимидазолом было получено 2 полиморфа: нелюминесцирующая фаза, в упаковке которой молекулы связаны посредством π-стэкинга, и модификация, образованная при помощи C–H···π взаимодействий, демонстрирующая интенсивную эмиссию в твердом состоянии. Кроме того, установлено, что введение галогеновых заместителей в *пара*-положение 2-арилбензимидазола не приводит к кардинальному изменению люминесцентного поведения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wei F., Lai Sh.-L., Zhao Sh., Ng M., Chan M.-Y. Yam V. W.-W., Wong K. M.-Ch. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 12863–12871.
2. Kiseleva M.A., Churakov A.V., Taydakov I.V., Metlin M.T., Kozyukhin S.A., Bezzubov S.I. *Dalton Trans.*, **2023**, *52*, 17861–17872.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-73-10232.

КОНТРАСТНЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ФОТОАКУСТИЧЕСКОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ БИС-ДИИМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(I)

Кисель К.С., Суслова В.А.

[1]*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
Россия, 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26.
k.kisel@spbu.ru

Фотоакустическая (ФА) визуализация представляет собой перспективный инструмент исследования биологических объектов. Данный метод обеспечивает своего рода «супервидение», которое заключается в высокой контрастности изображения и хорошем пространственном разрешении. Данные характеристики достижимы благодаря совокупности преимуществ как оптических, так и ультразвуковых методов исследования. Однако возможно специфическое усиление контраста при введении экзогенных соединений, поглощающих в ближней ИК области [1,2].

Одними из наиболее перспективных экзогенных контрастов для ФА визуализации являются комплексы Re(I) ввиду их высокой фотостабильности, относительно низкой токсичности и возможности тонкой настройки оптических свойств целевых соединений посредством варьирования лигандного окружения иона рения [3].

В рамках данного исследования мною были синтезированы и охарактеризованы бис-дииминные комплексы Re(I), содержащие функционализированный олигоэтиленгликолиевыми фрагментами неокупроиновый лиганд и дииминный лиганд с развитой ароматической системой (Схема 1).

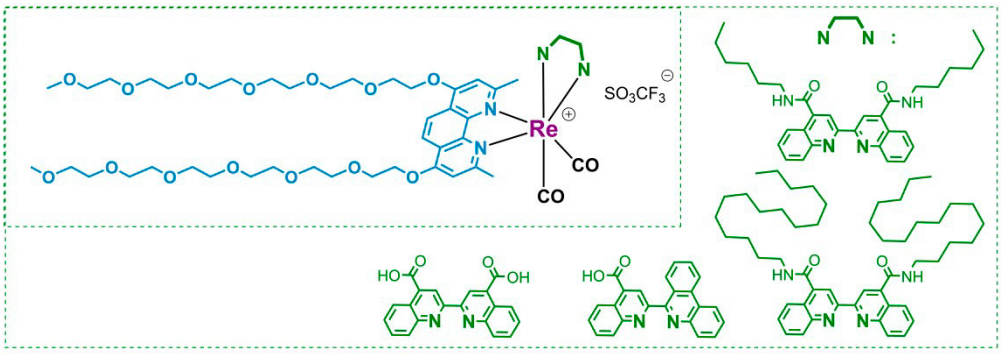


Схема 1. Схематическое изображение комплексов Re(I).

Для всех синтезированных соединений были исследованы оптические свойства. Было установлено, что полученные комплексы Re(I) поглощают в ближней ИК области вплоть до 900 нм. В дальнейшем для наиболее перспективных систем планируется анализ цитотоксичности и модельные эксперименты по ФА визуализации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ntziachristos V., Razansky D. *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 5, 2783–2794.
2. Deán-Ben X. L., Gottschalk S., Mc Larney B., Shohamc S., Razansky D. *Chem. Soc. Rev.,* **2017**, 46, 2158-2198.
3. Lee L. C.-C., Lo K. K.-W., *Chem. Asian J.*, **2022**,17, e202200840.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 19-73-20055-П.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АНСАМБЛИ СМЕШАННОВАЛЕНТНЫХ БРОМОМЕТАЛЛАТОВ БИСПИДИНА И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Клыкова А.П.[1], Шестимерова Т.А.[1], Хрусталев В.Н.[2], Медведько А.В.[2], Вацадзе С.З., Кузнецов А.Н.,[1] Шевельков А.В.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова 119991, Москва, Россия,

[2] ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского», 119991, Москва, Россия

Современные исследования бромоантимонатов(III) демонстрируют их значительный потенциал как в фундаментальной координационной химии, так и в прикладных энергетических приложениях. Координационная химия бромидных комплексов сурьмы(III) раскрывает исключительное структурное разнообразие, проявляющееся в способности формировать как дискретные низковалентные кластерные образования, так и сложные полимерные ансамбли. Такое уникальное сочетание прикладных и фундаментальных аспектов открывает широкие перспективы для направленного дизайна функциональных материалов, разработки новых решений в области возобновляемой энергетики и углубленного понимания принципов самоорганизации в галогенидных системах [1].

В настоящей работе были разработаны подходы к синтезу бромоантимонатов, содержащих сурьму в двух степенях окисления. Получены соединения $(AH_2)_2[Sb^{III}_2Br_{10}]*2H_2O$ (**1**), имеющее характерную желтоватую окраску, и смешанновалентные $(AH_2)_4[Sb^{III}_2Br_{10}(Sb^{V}Br_6)_2(Br)_2]$ (**2**) и $(AH_2)[Bi^{III}Br_6Sb^{V}Br_6](H_2O)$ (**3**) (AH_2 = бис[1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]-нонан)), с необычной для бромометаллатов темно-красной окраской и соответствующими низкими значениями ШЗЗ (1.28 и 1.6 эВ, соответственно). Соединение **2** имеет супрамолекулярную структуру: слои биоктаэдров $Sb^{III}_2Br_{10}^{4-}$, соединенных катионами AH_2^{2+}, цепей катионов AH_2^{2+} и бромид анионов, и полностью изолированные правильные октаэдры $Sb^{V}Br_6^{-}$. Структуру соединения **3** можно описать как слои правильных октаэдров $Sb^{V}Br_6^{-}$, расстояние Br—Br 3,35 Å, и слои, сформированные фрагментами $[(AH_2H_2O)_2Bi^{III}Br_6]^{+}$. Катионный и анионный слои связаны между собой контактами Br—Br на расстоянии 3,58 Å. Изменение условий синтеза позволило получить соединение **4** состава $(AH_2)[Sb^{III}Br_6Sb^{V}Br_6](H_2O)$, изоструктурное соединению (**3**). Природа темной окраски и низкие значения ШЗЗ (1.28-1.6 эВ) соединений связаны с возникновением внутрищелевых состояний, что подтверждено квантово-химическими расчетами для структур **2** и **3**.

Катион 1,5-диметилбиспидиния играет ключевую роль в формировании упорядоченных структур смешанновалентных галогенметаллатов, выступая эффективным стабилизирующим агентом для супрамолекулярных ансамблей. Проведение систематических исследований данного класса соединений открывает перспективы для минимизации ширины запрещённой зоны в координационных соединениях постпереходных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Usoltsev A.N., Sukhikh T.S., Novikov A.S., Shayapov V.R., Pishchur D.P., Korolkov I.V., Sakhapov I.F., Fedin V.P., Sokolov M.N., Adonin S.A., *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 2797-2804.

Работа поддержана государственной программой #AAAA-A21-121011590082-2.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ *КЛОЗО*-БОРАТНЫХ АНИОНОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ

Клюкин И.Н.[1], Колбунова А.В.[1], Жижин К.Ю.[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
klukinil@igic.ras.ru

В настоящее время для создания эффективных лекарственных средств активно используются методы молекулярного моделирования. Данные методы позволяют существенно удешевить и ускорить процесс направленного синтеза. Кластерные анионы бора и их производные имеют потенциал для применения в качестве препаратов в различных областях медицины. В большинстве случаев механизмом действия кластерных систем является связывание с белковой мишенью. В связи с этим необходимо разработать эффективную методологию моделирования молекулярных ассоциатов *клозо*-боратных анионов и их производных с биомолекулами.

В настоящей работе были теоретически исследованы молекулярные комплексы между кластерными анионами бора и аминокислотами. Основной акцент был сделан на *клозо*-боратных анионах и их производных общего вида $[B_nH_{n-1}X]^{y-}$, n=10,12, X= H, OH, SH, NH_3, y=1,2. В качестве аминокислот использовались глицин, аланин и аспарагиновая кислота. Моделирование проводилось на уровне теории wB97X-D4/def2-TZVPP, в программном пакете Orca 6.0.1. Расчеты проводились с учетом сольватационных эффектов, в качестве растворителя использовалась вода. При моделировании аминокислоты представлялись в цвиттер-ионной форме. Энтальпии образования подобных систем отрицательны и лежат в диапазоне –19.0…–32.7 кДж/моль. Наибольшие энергии наблюдались в случае $[B_nH_{n-1}OH]^{2-}$ и $[B_nH_{n-1}NH_3]^-$ производных. При этом размер кластерного остова не оказывает существенное влияние на значение энергии связывания, в отличии от природы *экзо*-полиэдрического заместителя. Исследуемые комплексы были дополнительно исследованы с помощью топологического анализа электронной плотности (QTAIM) и анализа разложения энергии (EDA).

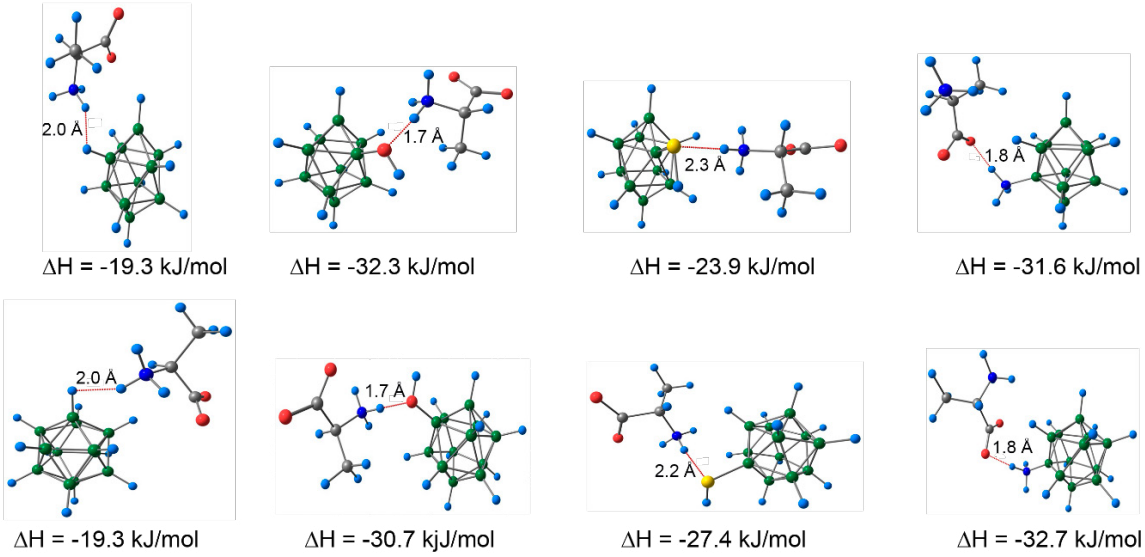


Рис. 1. Структура оптимизированных комплексов $[B_nH_{n-1}X]^{y-}$, n=10,12, X= H, OH, SH, NH_3, y=1,2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-23-00530.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3d-МЕТАЛЛОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ

Ковальчукова О.В.[1,2]

[1]Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия
119071, Россия, г. Москва, Малая Калужская ул., д. 1.
[2]Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
117198, Россия, г. Москва ул. Миклухо-Маклая, д. 6
kovalchukova-ov@rguk.ru

Наноразмерные оксиды металлов находят практическое применение в различных областях повседневной жизни, например электронике и материаловедении, в химии, биологии и медицине [1]. Промышленное применение наночастиц связано с их использованием в качестве магнитных уплотнителей в двигателях, носителей информации, катализаторов различных процессов и других областях.

Перспективным методом получения наноразмерных оксидных частиц является гидротермальный метод, в котором прекурсоры (гидроксиды, нитраты, карбонаты, оксалаты) осаждаются из водных растворов с последующим прокаливанием. Применение органических комплексов металлов гораздо эффективнее, так как при их термическом разложении выделяется большое количество газообразных продуктов (в основном CO_2 и H_2O), которые препятствуют слипанию оксидных частиц в крупные агломераты, что приводит к значительному уменьшению размеров зерен оксидного катализатора и улучшению свойств их поверхности. С экономической точки зрения важным является уменьшение температуры и времени обработки прекурсоров при сохранении физико-химических характеристик получаемого катализатора.

В настоящей работе обсуждаются синтез новых координационных соединений 3d-металлов с рядом α-гидроксиароматических и гетероароматических кислот на основе бензольного и пиридинового циклов, изучение их физико-химических свойств и областей термической устойчивости, а также использование этих комплексных соединений и их смесей для получения наноразмерных оксидных материалов и определение областей их возможного использования.

Изучение процессов комплексообразования в растворах позволило выявить зависимость комплексообразования от физико-химических характеристик центрального иона и органических лигандов. Оптимизированы методики синтеза и выделены индивидуальные комплексные соединения, которые охарактеризованы с помощью современных физико-химических методов анализа, включая спектральные методы и рентгеноструктурный анализ. Определение областей термической устойчивости комплексных соединений позволили предложить условия образования наноразмерных оксидов металлов различной морфологии и изучить каталитическую, сорбционную и другие виды активности некоторых выделенных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковальчукова О. В., Абсалан Я. Комплексные соединения металлов с органическими лигандами как прекурсоры наноразмерных оксидных катализаторов. Монография. М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», **2022**. 192 с.

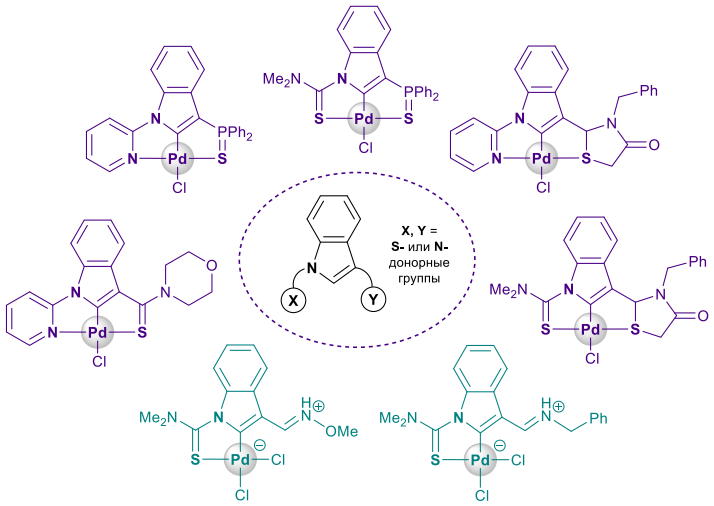
ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pd(II) *N,C,S*- И *S,C,S*-ТИПОВ НА ОСНОВЕ ИНДОЛОВ: СИНТЕЗ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ

Козлов В.А., Алексанян Д.В., Спиридонов А.А.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1
fos@ineos.ac.ru

В настоящее время в ряду металлоорганических соединений ведется интенсивный поиск новых медицинских препаратов, в том числе противоопухолевых агентов. Среди них особое место занимают комплексы на основе индолсодержащих лигандов [1]. Как правило, комплексообразование таких лигандов с ионами различных переходных металлов, включая Pd(II), приводит к реализации моно- или бидентатной координации без участия индольного остова за счет связывания вспомогательных донорных групп.

Недавно нами был осуществлен синтез несимметричных пинцерных лигандов с индольным остовом, прямым циклометаллированием которых были получены комплексы Pd(II) *N,C,S*-типа с тридентатной моноанионной координацией лигандного каркаса, показавшие высокий уровень цитотоксичности по отношению к нескольким опухолевым линиям человека [2]. В продолжение этих исследований синтезированы новые типы индольных пинцерных лигандов, содержащих в качестве координационных «рук» пиридиновое кольцо, тиофосфорильную, тиокарбамоильную и другие группы, а также подобраны условия для осуществления их циклопалладирования.



Строение как лигандов, так и комплексов подтверждено физико-химическими методами, включая РСА. Установлено, что в случае иминов и оксимов индол-3-карбоксиальдегида, в отличие от других лигандов, образуются монометаллациклы.

Первичная оценка цитотоксичности полученных соединений показала перспективность поиска потенциальных противоопухолевых препаратов на основе *C*-палладированных пинцерных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kazemi Z., Rudbari H.A., Moini N., Momenbeik F., Carnamucio F., Micale N. *Molecules*, **2024**, *29*, 484.
2. Aleksanyan D.V., Spiridonov A.A., Churusova S.G., Rybalkina E.Yu., Danshina A.A., Peregudov A.S., Klemenkova Z.S., Kozlov V.A. *Inorg. Chim. Acta*, **2023**, *548*, 121369.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ НА ОСНОВЕ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕНАФТЕНХИНОНА

Комлягина В.И.[1], Ромашев Н.Ф.[1], Бакаев И.В.[1], Гукова А.К.[1,2], Чехов Е.В.[1,2], Улантиков А.А.[1], Гущин А.Л.[1]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3.
[2]Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск ул. Пирогова, д. 1.
v.komlyagina@g.nsu.ru

Иминоаценафтены являются широко известным и хорошо изученным классом ароматических акцепторных редокс-активных лигандов. Как правило их подразделяют на моно- и диимины (Ar-mian и Ar-bian соответственно); их координация к металлоцентру приводит к возникновению различных взаимодействий между металлом и лигандом. Варьирование арильных заместителей в Ar-mian и Ar-bian позволяет тонко настраивать электрохимические и стерические свойства комплексных соединений [1,2].

В данной работе при помощи микроволновой активации реакции [Ru(cod)Cl_2] и Ar-mian было синтезировано 3 комплекса Ru(II) вида [Ru(Ar-mian)$_2Cl_2$], где Ar = 2,6-диизопропилфенил (dpp), 2,4,6-триметилфенил (tmp). При этом для комплексов с tmp-mian было выделено два геометрических изомера: *cis(Cl),cis(O),trans(N)*-Ru(tmp-mian)$_2Cl_2$ и *trans(Cl),cis(O),cis(N)*-Ru(tmp-mian)$_2Cl_2$, тогда как при реакции с dpp-mian селективно образуется только *cis(Cl),cis(O),trans(N)*-Ru(dpp-mian)$_2Cl_2$. Молекулярное строение полученных комплексов было определено с помощью РСА. Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) растворов комплексов выявила наличие обратимого процесса окисления и двух процессов восстановления. Квантово-химическое моделирование электронных спектров поглощения в рамках метода CASSCF/NEVPT2 выявило наличие полос поглощения в ближней ИК-области, отвечающих перенесу заряда между ВЗМО металла и НСМО лиганда, что согласуется с экспериментальными данными.

Аналогичная реакция проводилась CF_3-mian, где CF_3 – трифторметилфенил, в данном случае, за счет введения менее стерически нагруженного CF_3-mian, удалось выделить и структурно охарактеризовать три геометрических изомера: *trans(Cl),trans(O),trans(N)*-Ru(CF_3-mian)$_2Cl_2$**,** *cis(Cl),cis(O),trans(N)*-Ru(CF_3-mian)$_2Cl_2$ и *cis(Cl),cis(O),cis(N)*-Ru(CF_3-mian)$_2Cl_2$. Данная серия комплексов была охарактеризована тем же набором методов (РСА, ЦВА, ЭСП, DFT), показано, что высокая акцепторная способность CF_3-mian способствует сильному смещению потенциалов восстановления в катодную область и смещению полос поглощения в ближнюю ИК-область.

ЛИТЕРАТУРА

1. Komlyagina, V. I., Romashev, N. F., Besprozvannykh, V. K., Arakelyan, J., Wu, C., Chubarov, A. S., ... & Gushchin, A. L. *Inorg. Chem*., **2023**, 62, 11541-11553.
2. Komlyagina V.I., Bakaev I.V., Romashev N.F., Gushchin A.L.. *Chem. Asian J.*, **2025**, 20, e202401455.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-73-10014.

НОВАЯ СТРУКТУРА СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И УСЛОВИЯ БЫСТРОЙ ПУБЛИКАЦИИ В ЖУРНАЛЕ «ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ» (RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN)

Коннова Г.Н., Боганова Л.И.

Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.
E-mail: izvan@ioc.ac.ru

Журнал издается на русском и английском языках. Издателем английской версии остается издательство Springer and Business Media LLC. Журнал выходит в электронном и печатном виде. Электронная русскоязычная версия доступна на сайте e-library (www.elibrary.ru), англоязычная – на сайте Springer (http://link.springer.com/journal/11172). Ежегодно публикуется не менее 350 статей из 130 российских и зарубежных научных центров. Журнал включен в список ВАК, индексируется и реферируется ведущими реферативными журналами, в том числе Science Citation Index, SCOPUS, ChemWeb и др. Импакт-фактор составляет 1.7. Высокое качество статей достигается в результате тщательного отбора материала путем двойного рецензирования и научного редактирования. Хорошо подготовленные статьи публикуются за 2–4 месяца.

В журнале публикуются обзоры, аналитические и исследовательские статьи, а также краткие сообщения. Тематика журнала охватывает все направления химической науки, в том числе координационную химию, и смежных областей.

Журнал не публикует работы по частным и сугубо прикладным вопросам.

С 2023 г. в публикациях перед списком литературы приводятся разделы «Благодарности» (если есть), «Финансирование», «Соблюдение этических норм», «Конфликт интересов». Правила и примеры оформления новых разделов размещены на сайте журнала: http://www.russchembull.ru.

ДВА ВАРИАНТА РЕАКЦИЙ ИОННОГО ОБМЕНА ДЛЯ СИНТЕЗА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ *d*/4*f* ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Конохова А.Ю.[1], Дёмкин А.Г.[1], Афонин М.Ю.[1], Сухих Т.С.[1], Конченко С.Н.[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3.
konokhova@niic.nsc.ru

Химия гетерометаллических комплексных соединений, содержащих ионы лантаноидов (4*f*) и переходных металлов (n*d*), представляет собой одно из наиболее динамично развивающихся направлений современной координационной химии. Однако большинство работ посвящено комплексам, содержащим мостиковые O-, N-донорные лиганды. Гетерометаллические *d*/4*f* комплексы, содержащие халькогены (S, Se, Te), являются слабо изученным классом соединений. Для их получения нами был предложен и активно использовался синтетический подход, основанный на реакциях ионного обмена.

В данной работе мы изучали реакции тетрафенилборатных комплексов лантаноидов $[Cp^*_2Ln(BPh_4)]$ с различными халькогенидными анионными комплексами переходных металлов. Было показано, что реакция между $[Cp_2Ti_2(\mu\text{-}S)_2(=S)]^{2-}$ и тетрафенилборатным комплексом протекает селективно и образуется $[Cp^*_2Ln(\mu\text{-}S)_2TiCp(thf)]$. Использование в качестве источника переходного металла комплекса вольфрама $[TpWS_3]^-$ (Tp - гидротрис(3,5-диметил-пиразолил)борат) приводит к неожиданной перегруппировке: образуется фрагмент $\{TpW_2S_3\}$, который координируется и иттрию с образованием трёхъядерного комплекса $[Cp^*_2Y(\mu\text{-}S)_2W(\mu\text{-}S)_2W(=S)Tp]$.

Реакции кислотно-основного типа можно представить как ещё один вариант ионно-обменного взаимодействия – это реакции комплексов лантаноидов, содержащих основный субстрат, и гидрохалькогенидных комплексов переходных металлов, выступающих в качестве кислот. Подходящими основными субстратами для таких реакций могут служить аллильные комплексы. Например, взаимодействие комплекса $[Dy(Allyl)_3(1,4\text{-dioxane})]$, генерируемого *in situ*, с гидросульфидом цирконоцена $[Cp^*_2Zr(SH)_2]$ (Схема 1) приводит к образованию нового гетерометаллического соединения $[\{Cp^*_2Zr\}_4S_{10}\{Dy(thf)\}_4]$. Его ядро $\{Dy_4S_6\}$ представляет собой два незавершенных кубановых фрагмента с общей гранью $\{Dy_2S_2\}$. Полученный комплекс является мономолекулярным магнетиком.

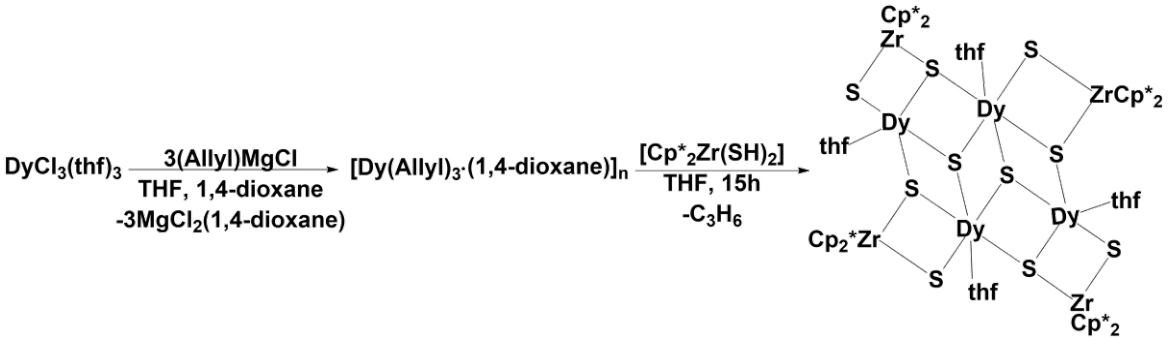


Схема 1. Синтез комплекса $[\{Cp^*_2Zr\}_4S_{10}\{Dy(thf)\}_4]$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-13-00199.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИТИОЛЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ ДИЗАЙНА НЕТОКСИЧНЫХ КАРДИОПРОТЕКТОРОВ СЕМЕЙСТВА МИМЕТИКОВ НИТРОЗИЛЬНЫХ [2Fe-2S] ПРОТЕИНОВ

Конюхова А.С.[1,2], Мазина Л.М.[2], Ступина Т.С.[2], Покидова О.В.[2], Санина Н.А.[2]

[1]Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия
141701, Россия, г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9.
[2]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
142432, Россия, г. Черноголовка, пр. академика Н.Н. Семенова, д. 1
askonyukhova@gmail.com

Растворимые гуанилатциклаза (рГЦ) и аденилатциклаза (АЦ) - внутриклеточные сигнальные молекулы, изменение уровня которых вызывает эффекты в ряду различных патологий: сердечно-сосудистой системы, центральной нервной системы, воспалительных процессов, процессов, влияющих на клеточный цикл, пролиферацию и др.[1] Эндогенный NO, генерируемый NOS, в норме обеспечивает необходимый уровень этих циклических нуклеотидов, препятствуя фосфодиэстеразам (ФДЭ) переводить их в неактивную нециклическую форму [2]. Поэтому поиск эффективных нетоксичных экзогенных доноров - активаторов рГЦ и АЦ и ингибиторов ФДЭ, актуален. Ранее нами были синтезированы три новых ФДЭ ингибиторов - НКЖ с бензолдиметантиолилами $[Fe_2(C_6H_4(CH_2S)_2)(NO)_4]$, изучены их строение и NO-донорная активность [3].

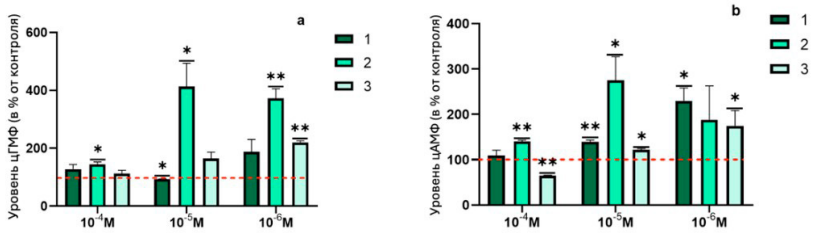


Рис. 1. Уровни цАМФ (*a*) и цГМФ (*b*) после инкубации гомогената с НКЖ

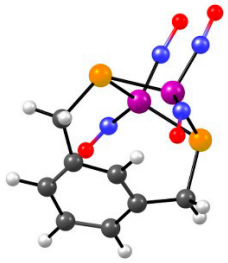


Рис. 2. Структура НКЖ **2**

В настоящей работе на гомогенатах сердец мышей (линия BDF1) методом ИФА показано, что уровни цГМФ и цАМФ (Рис.1), зависят от положения CH_2-S в бензольном кольце этих НКЖ. Выявлено соединение-лидер: эффективный НКЖ **2** с 1,3-бензолдиметантиолом (рис.2). По данным МТТ теста НКЖ **2** является слаботоксичным агентом (для нормальных клеток FetMSC, Vero IC50>500мкМ), несмотря на его высокую NO-донорную способность, и может использоваться как эффективный вазодилататор - нетоксичный кардиопротектор нового поколения в доклинических исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kots Y.A., Bian K., Murad F. *Current Medicinal Chemistry* **2011** *18*, 3299-3305
2. Azevedo M.F. *Endocr. Rev.* **2014** *35*, 195-233
3. Конюхова А.С., Санина Н.А. *Биохимия человека: материалы всероссийской конференция с международным участием*, **2024**, 208. https://innovativedrugs.ru/berezov2024/

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание № 124020500019-2).

СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА (I, II)

Коржова А.Н.[1], Глазунова Т.Ю.[1], Лесникова А.С.[1], Лермонтова Э.Х.[2], Гончаренко В.Е [4,5], Фионов А.В.[1], Воробьева А.А.[3, 5]

[1] *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[2]*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
[3] *Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
[4] *Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия*
[5] *НИУ ВШЭ, Москва, Россия*
aminakorzhova@yandex.ru

Соединения серебра(II) представляет большой интерес ввиду своих окислительных и магнитных свойств. При этом синтез таких соединений требует тщательного подбора условий для стабилизации высоких степеней окисления серебра.

В рамках данной работы синтезировано **5** различных типов трифторацетатных (TFA) комплексов серебра (I) и (II) различной размерности: $CsAg_3(TFA)_4(TFAH)_6$ (**I**), $A_3Ag_4(TFA)_8(H_2O)_x$ (**II**) (где A = K, x = 1; A = Cs, Rb, x = 0), $K_2Ag_3(TFA)_6(H_2O)(TFAH)$ (**III**), $Cs_2Ag_3(TFA)_6$ (**IV**) и $K_3Ag(TFA)_5(TFAH)(H_2O)_2$ (**V**). В полученных кристаллических структурах можно выделить три типа координационного окружения серебра: “плоский фонарик” (а), “объемный фонарик” (б) и практически правильный “квадрат” (в) (рис. 1). В структурном фрагменте (а) могут содержаться только атомы Ag(I), связанные двумя трифторацетатными группами. В структурном фрагменте (б), как правило, сосуществуют атомы Ag(I) и Ag(II). В квадратном окружении может находиться исключительно Ag(II) (в).

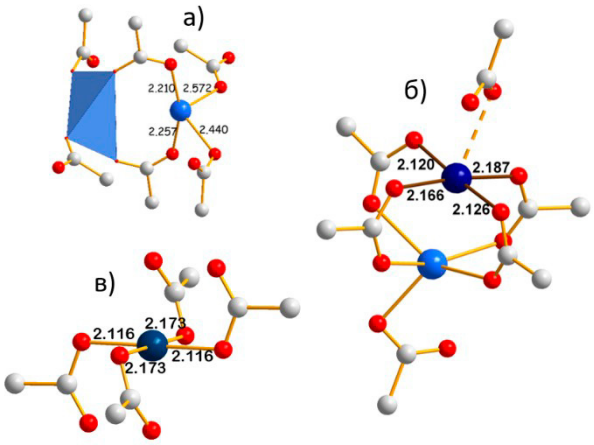


Рис. 1. Фрагменты кристаллических структур.

Для соединений **II** и **V** были исследованы магнитные свойства путем измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости и полевой зависимости намагниченности. ЭПР спектр **II** указывает на анизотропию g-фактора, что характерно для соединений с цепочечной структурой.

МЕХАНИЗМ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ В НИТРОЗОКОМПЛЕКСАХ РУТЕНИЯ

Костин Г.А.[1], Михайлов А.А.[2], Бровко А.О.[1]

[1]Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, д. 3.
[2] Université de Lorraine, CNRS, CRM2, UMR 7036, Nancy 54000, France Department of Chemistry kostin@niic.nsc.ru

В основном состоянии в нитрозокомплексах рутения $\{RuNO\}^6$ нитрозильный лиганд координирован атомом азота. При фотохимическом возбуждении (350-500 нм) в твердой фазе возможно образование связевых изомеров с координацией через атом кислорода (Ru-ON, MS1) или бидентатной η^2 координацией (MS2), как правило, наблюдаемое лишь при достаточно низких температурах. Возможный механизм изомеризации, впервые предложенный в 2016 году на основе квантовохимических расчетов, включает два последовательных фотохимических перехода GS-MS2-MS1, каждый из которых сопровождается поворотом нитрозильного лиганда на 90° [1]. Альтернативным вариантом механизма является параллельное образование обоих метастабильных состояний непосредственно после фотохимического возбуждения основного состояния.

На примере различных нитрозокомплексов с использованием стационарного и импульсного возбуждения впервые экспериментально подтверждено, что образование MS1 происходит как двухстадийный процесс, при этом возможность образования MS1 определяется соотношением времени термической релаксации MS1 и мощности используемого излучения. Для комплекса $[RuNO(en)_2OH](NO_3)_2$ получены зависимости заселенности всех связевых изомеров от накопленной энергии излучения вплоть до достижения фотохимического равновесия, на основании которых определены эффективные константы каждой из стадий процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khadeeva L. et al Inorg, Chem., **2016,** *55,* 4117–4123.

ЛЕТУЧИЕ КОМПЛЕКСЫ ФТОРИРОВАННЫХ β-ДИКЕТОНАТОВ КАЛИЯ, РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ С 18-КРАУН-6 ЭФИРОМ: СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Кочелаков Д.В.[1], Викулова Е.С.[1], Куратьева Н.В.[1], Каюмова Д.Б.[2], Малкерова И.П.[2], Алиханян А.С.[2], Громилов С.А.[1]

[1] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия, 630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 3*
[2]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия, 119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинский просп., д. 31*

В последнее время возрастает интерес к получению фторированных пленок, содержащих тяжелые щелочные металлы (ТЩМ, K, Rb, Cs), газофазными методами (MOCVD), особенно при формировании эмиссионных материалов. Однако известные летучие соединения ТЩМ являются нефторированными: их использование осложнит процесс осаждения, поскольку потребует дополнительного источника фтора. Поэтому актуально получение фторированных летучих производных, для чего хорошую основу создают именно β-дикетонатные лиганды. В частности, термическая стабильность β-дикетонатов ТЩМ выше, чем алкоголятов и карбоксилатов, а летучесть можно обеспечить за счет насыщения КЧ катиона дополнительным нейтральным лигандом.

В связи с этим в данной работе синтезированы и исследованы разнолигандные комплексы (РЛК) гексафторацетилацетонатов (L = hfac) и пивалоилтрифторацетонатов (L = ptac) ТЩМ с 18-краун-6 эфиром (18C6) – $[M^I(18C6)(L)]$. Соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, РСА, РФА, ТГА.

Показано, что состав и строение РЛК на основе Cs(hfac) и 18C6 зависят от стехиометрии реагентов и растворителя, тогда как при M^I = K такой эффект не проявляется. Комплексы $[M^I(18C6)(L)]$ образованы моноядерными молекулами, причем для L = hfac мотив их укладки зависит от катиона: линейные или зигзагообразные цепочки за счет слабых контактов M^I-F или M^I-O_{18C6} при M^I = K, Rb или M^I = Cs, соответственно. Замена CF_3-группы в анионе на ^{t}Bu (L = hfac => ptac) приводит к формированию исключительно цепочек первого типа за счет контактов M^I..H/M^I..C. Все структуры такого типа характеризуются анизотропией термического расширения: наибольшее изменение наблюдается вдоль оси роста цепочек (100-400 K). Это отражается в соответствующей анизотропии роста кристаллов молекулярных пленок на аморфных подложках (стекло, кварц), что было показано для [K(18C6)(hfac)] методами растворного и газофазного осаждения. Проведен дополнительный анализ мотива упаковки методом подрешеток.

Летучесть комплексов с L = ptac показана в сублимационных тестах. Для аналогов с L = hfac проведено масс-спектрометрическое исследование и показано, что комплексы калия и рубидия сублимируют конгруэнтно, тогда как соединение цезия – разлагается. Такое поведение согласуется с разной организацией их кристаллических структур. Для $[M^I(18C6)(hfac)]$ (M^I = K, Rb) эффузионным методом Кнудсена измерены $p(T)$ зависимости давления насыщенных паров и получены термодинамические характеристики сублимации. В исследованном интервале (379-421 K), давление паров комплекса калия примерно двукратно выше по сравнению с рубидиевым аналогом. С использованием комплекса [K(18C6)(hfac)] впервые показана возможность осаждения пленок, содержащих KF методом MOCVD (773 K, газ-реагент O_2, подложка Si(100)).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-79-10272.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНИДОВ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА, ПОЛУЧЕННЫЕ КЛИК-РЕАКЦИЕЙ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КС ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ

Кошелев Д.С.[1], Уточникова В.В.[1]

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1
koshelev@my.msu.ru

Комплексные соединения (КС) лантанидов сочетают высокое поглощение органически соединений и уникальные люминесцентные характеристики катионов лантанидов. Эти уникальные характеристики – высокое время жизни, узкие эмиссионные полосы и их постоянное положение в спектре – находят своё широкое применение в том числе в сенсорике и биовизуализации. Наиболее интересным является получение гетерометаллических соединений, к примеру, для термометрии, что в обычном случае затруднительно на молекулярном уровне. Одним из самых перспективных подходов к получению подобных соединений, является объединение монометаллических КС клик-реакцией азидо-группы и этинил- или циклооктиновой групп. Основным препятствием является высокая конкуренция между катализатором этой реакции (катионом меди) и излучающим катионом лантанида из-за их высокой лабильности. Координационные соединения лантанидов с основаниями Шиффа, а именно с производными 2-тозиламинобензилиден-N-(2-арилоил) гидразонами, за счёт уникальной стабильности даже в растворе ДМСО, высоким квантовым выходов ИК люминесценции до 1.6% и поглощением до 46 000 (л/моль/см) являются перспективной основой для получения подобных сенсорных материалов.

В данной работе по реакции азид-алкильного циклоприсоединения катализируемого медью или CuAAC были получены новые гетерометаллические конъюгаты двух и трёх монометаллических координационных соединений лантанидов с азидометил- и этинил-замещёнными основаниями Шиффа. Для этого сначала были последовательно проанализированы возможности использования катиона меди в качестве катализатора этой реакции на примере реакции между основаниями Шиффа. Затем была проведена реакция КС лютеция для анализа полученного соединения методом ЯМР, по результатам которого было показано протекание реакции в условиях аргонной атмосферы в течение 24 часов с использованием сульфата меди и аскорбата натрия в качестве катализатора [1]. По этой же реакции были получены конъюгаты двух и трёх КС с иттербием, неодимом и эрбием - {Yb-Nd}, {Yb-Er} и {Yb-Er-Yb}. Биядерные конъюгаты продемонстрировали наличие полос эмиссии обоих катионов лантанидов, и более того, они продемонстрировали зависимость люминесценции от температуры с чувствительностью до 0.45 и 3%/K для {Yb-Nd} и {Yb-Er}, соответственно. А триядерный конъюгат продемонстрировал ап-конверсионную люминесценцию при возбуждении 980 нм лазером при комнатной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Koshelev D.S, Medved'ko A.V., Goloveshkin A.S., Nelubina Y.V., Maloshitskaya O.A., Safiullina E.S., Gracheva Y.A., Nikitin E.A., Lepnev L.S., Vatsadze S.Z., Utochnikova V.V. *Journal of Materials Chemistry C,* **2024**, *12,* №48, 19352-19358.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-23-00293.

ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЙ МИГРАЦИИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

Кошелев И.В.[1], Селихов А.Н.[1], Трифонов А.А.[1,2]

[1] *Институт металлорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской Академии Наук, Нижний Новгород, Россия, 603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49*

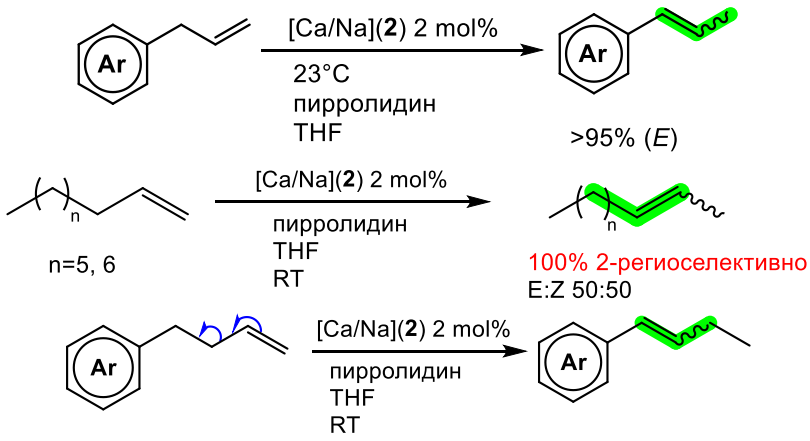
[2] *Институт элементоорганических соединений им Н.А.Несмеянова Российской Академии Наук, Москва, Россия, 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.*

kiv.type@yandex.ru

Алкены являются распространёнными строительными блоками в современном органическом синтезе, в том числе, в многостадийном синтезе сложных природных молекул и, кроме того, важнейшим сырьём для химической технологии.

В данной работе была получена серия гетеробиметаллических *ate*-комплексов кальция и бария с бензгидрильным анионом: {[(*p*-*t*BuC$_6$H$_4$)$_2$CH]$_3$Ca}K (**1**), {[(*p*-*t*BuC$_6$H$_4$)$_2$CH]$_3$Ca}Na (**2**), {[(*p*-*t*BuC$_6$H$_4$)$_2$CH]$_3$Ca}Li(Et$_2$O)$_3$(**3**), {[(*p*-*t*BuC$_6$H$_4$)$_2$CH]$_3$Ba}K(Et$_2$O)$_2$ (**4**) и {[(*p*-*t*BuC$_6$H$_4$)$_2$CH]$_3$Ba}Li(THF)$_2$(TMEDA) (**5**). Синтезированы путём металлирования 4,4'ди-*трет*-бутилдифенилметана и структурно охарактеризованы бензгидрильные производные щелочных металлов A[(*p*-*t*BuC$_6$H$_4$)$_2$CH] (A=Li, Na, K), используемые в синтезе биметаллических комплексов.

Проведён скрининг каталитической активности полученных комплексов, в ходе которого установлено, что более высокую каталитическую активность в реакциях изомеризации терминальных олефинов демонстрируют именно биметаллические *ate*-комплексы. На основе комплекса **2** разработана эффективная каталитическая система для *E*-стереоселективной изомеризации аллил- и гомоаллилбензолов: реакция протекает с близким к количественному выходом, при этом достигается высокий избыток *E*-изомера (>95%). Также, впервые осуществлена региоселективная изомеризация *α*-олефинов с использованием комплексов непереходных металлов.



ЛИТЕРАТУРА

1. Selikhov A.N., Cherkasov A.V., Nelyubina Yu.V., Trifonov A.A. *ACS Catal.* **2023**, *13*, 12582–12590.
2. Elsen H., Färber C., Ballmann G., Harder S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 7156−7160.
3. Selikhov A.N., Trifonov A.A. et. al. *Adv. Synth. Catal*, **2020**, *362*, 5432-5443.
4. Selikhov A.N., Trifonov A.A. et. al *Organometallics* **2022**, *41*, 6, 820–828.
5. Kim D., Pillon G., Diprimio D.J., Holland P.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 3070–3074.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ №23-73-10148.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТА ЦЕРИЯ(III), АЛЮМИНИЯ, А ТАКЖЕ ОСНОВНОГО НИТРАТА ЦИРКОНИЯ (IV) С НЕКОТОРЫМИ АМИДАМИ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ: УСЛОВИЯ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА

Крылов М.С.[1], Караваев И.А.[1], Савинкина Е.В.[1], Бузанов Г.А.[2], Кубасов А.С.[2]

[1]МИРЭА–Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Россия 119571, Россия, г. Москва, проспект Вернадского, д.78

[2]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, дом 31г.

krylovmaximsergeevich@gmail.com

Координационные соединения переходных и редкоземельных элементов с различными органическими лигандами находят широкое применение в прикладной химии, прикладном материаловедении, техники и технологии. Многие координационные соединения могут служить прекурсорами при получении наночастиц оксидов, оксосульфидов, оксогалогенидов соответствующих металлов.

В настоящей работе были получены и охарактеризованы ранее не описанные координационные соединения $[Ce(H_2O)_3(Ur)(NO_3)_3]$, $[Ce(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$, $[Ce(Ur)_4(NO_3)_3]$, $[Ce(H_2O)_3(AA)(NO_3)_3]$, $[Ce(H_2O)_2(AA)_2(NO_3)_3]$, $[Ce(AA)_4(NO_3)_3]$, $Al(NO_3)_3$: nUr, $[Al(Ur)_6](NO_3)_3$, $ZrO(NO_3)_2$: 4Ur и $ZrO(NO_3)_2$: 4AA (Ur – карбамид, AA – ацетамид; n = 4, 5) фазовый и химический состав которых были определены совокупностью методов анализа (элементный анализ, комплексонометрическое титрование, инфракрасная спектроскопия, рентгенофазовый анализ и рентгеноструктурный анализ).

Метод ИК-спектроскопии оказался достаточно информативным для определения характера координации выбранных лигандов. Показано, что нитрат-ион является внешнесферным лигандом. Смещение полосы валентных колебаний C=O в область меньших значений (1630–1655 $см^{-1}$ для карбамидных комплексов, ~1650 $см^{-1}$ для ацетамидных комплексов) по сравнению с некоординированными лигандами (1680 $см^{-1}$ для Ur, 1667 $см^{-1}$ для AA), что указывает на координацию амидов посредством донорного атома кислорода. H_2O входит во внутреннюю сферу для соединений системы $Ce(NO_3)_3$-Амид-H_2O (Амид - Ur, AA), (полосы поглощения при 2600–2900 $см^{-1}$ ν(NH)+ ν(OH)).

Методом рентгенофазового анализа было подтверждено образование новых фаз и, как следствие, новых соединений в исследуемых системах. На дифрактограммах данных систем отсутствуют рефлексы исходных соединений, что подтверждает образование новых соединений. При проведении РФА изоструктурных серий в исследуемых соединениях обнаружено не было. Теоретические дифрактограммы комплексов $[Al(Ur)_6](NO_3)_3$ и $[Ce(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$ имеют высокое сходство с экспериментальными, что подтверждает однофазность выделенных соединений.

Методом РСА была решена структура соединений $[Ce(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$ и $[Al(Ur)_6](NO_3)_3$. Было показано, что $[Ce(H_2O)_2(Ur)_2(NO_3)_3]$ представляет собой молекулярный комплекс, координационный полиэдр которого может быть представлен как искаженная пентагональная бипирамида с тремя раздвоенными вершинами, а комплекс алюминия включает в своей элементарной ячейке 4 равноценные молекулы $[Al(Ur)_6]$, данный комплекс дополнительно стабилизирован развитой системой межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИМЕРНЫХ ИМИДОВ ГЕРМАНИЯ

Крюченкова А.А.[1], Додонов В.А.[1]

[1]Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия.
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49.
dodonov@iomc.ras.ru

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию реакционной способности димерных имидов германия $[ArNGe]_2$ (Ar=2,6-$(CHPh_2)$-4-R-C_6H_2; 2,6-$(CH(4\text{-}MeC_6H_4)_2)$-4-R-$C_6H_2$; 2,6-$(CH(4\text{-}tBuC_6H_4)_2)$-4-R-$C_6H_2$; R = Me, Cl) являющимися димерами тяжёлых аналогов изонитрилов. Однако в отличии от хорошо изученных органических изонитрилов свойства их тяжёлых аналогов не известны.[1] Например, $[ArNGe]_2$ демонстрируют интенсивную люминесценцию (в кристаллическом состоянии λ=630 нм, τ=83.4 мкс). Люминесцентные характеристики полученных димерных имидов германия превосходят все четыре известных примера Ge^{II}-центрированной люминесценции, которая является довольно редким явлением.

Кроме этого, наличие двух низковалентных центров обеспечивает им высокую реакционную способность по отношению к широкому кругу субстратов. Например, взаимодействие с изоселеноцианатом приводит к разрушению связи C=Se и образованию смешанно-валентного соединения $[Ge^{II}NArArNGe^{IV}Se]_2$ (Ar=2,6-$(CHPh_2)$-4-R-C_6H_2, R = Me).

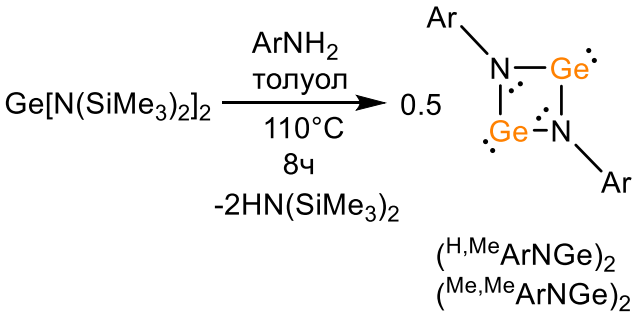


Рис. 1. Получение димерного имида германия.

ЛИТЕРАТУРА

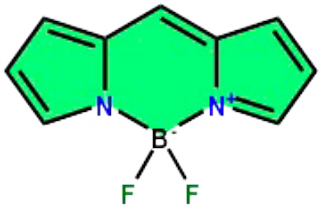
1. Merrill W. A., Wright R. J., Stanciu C. S., Olmstead M. M., Fettinger J. C., Power P. P. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 7097-7105.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-73-10150.

АЛГОРИТМЫ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ТОЧНОГО ПРЕДСКАЗАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ BODIPY

Ксенофонтов А.А.[1], Бочаров П.С.[1], Еремеева Ю.В.[1]

[1]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
153045, Россия, Иваново, ул. Академическая, д. 1
ivalex.09@mail.ru



BODIPY остов

Почему из всего многообразия соединений в химическом пространстве мы ограничиваемся только дипиррометенатами бора(III) (BODIPY)? В действительности ответ на этот вопрос скрывается в изящности молекулярной структуры BODIPY, которая характеризуется достаточной легкостью модификации для придания соединению различных практически значимых свойств. Например, введение арильных заместителей по периферии BODIPY ядра приводит к смещению максимумов полос их поглощения и испускания в красную область спектра, что позволяет их использовать в области «фототерапевтического окна». Введение атомов галогенов в структуру BODIPY делает эти соединения перспективными фотосенсибилизаторами для антибактериальной ФДТ или фотодинамической терапии рака из-за возможности генерировать активные формы кислорода. Более того, соединения класса BODIPY характеризуются интенсивными люминесцентными свойствами, превосходящими в разы свойства многих из известных классов люминофоров, что дает возможность использовать их «из пробирки» в качестве флуоресцентных маркеров и сенсоров в различных областях аналитической химии, биохимии и медицины.

Однако, для создания BODIPY красителей с заданными свойствами, как правило, требуется проведение материалоемких и затратных по времени исследований специалистов химиков-синтетиков. В этой связи актуальным становится создание *in silico* инструментов, позволяющих заметно рационализировать этапы проектирования и синтеза структур дипиррометеновых люминофоров за счет моделирования их свойств. Для этих целей могут быть использованы методы вычислительной химии.

В рамках данного доклада будут представлены результаты разработки общедоступного web-инструмента SpecML (http://specml.isc-ras.ru/), позволяющего при помощи обученных моделей на основе алгоритма CatBoost прогнозировать для соединений класса BODIPY значения максимумов полос поглощения и испускания, молярного коэффициента поглощения, квантового выхода и времени жизни флуоресценции, квантового выхода генерации синглетного кислорода.

SpecML
web service for predicting the spectral properties of BODIPYs

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-73-00006 (https://www.rscf.ru/project/24-73-00006/).

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ BODIPY

Ксенофонтова К.В.[1,2], Кернер А.А.[1], Крестова А.Н.[1], Ксенофонтов А.А.[3], Молчанов Е.Е.[1,2], Борисовская Е.П.[1], Марфин Ю.С.[2]

[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7
[2]Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия
680035, Россия, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, д. 136
[3]Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия
153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1
kvk@isuct.ru

Борфторидные комплексы дипиррометена (BODIPY) и их производные – яркие представители люминесцентных красителей. Эта группа соединений обладает рядом ценных свойств – узкими полосами поглощения и испускания, относительно небольшими стоксовыми сдвигами, большими молярными коэффициентами поглощения, высокими квантовыми выходами флуоресценции, превосходной термо-, фото- и хемостойкостью, – выгодно выделяющих их на фоне других органических люминофоров. Легкость модификации дипирринового остова открывает огромные возможности для синтеза новых люминесцентных соединений с заранее заданными свойствами.

В настоящей работе были получены четыре производных BODIPY (см. рисунок) – pP-BODIPY и oP-BODIPY с σ-донорными пиридиновыми заместителями в μ-положении и их комплексы с противоопухолевым препаратом платины цисплатином cisPt-pP-BODIPY и cisPt-oP-BODIPY. Были исследованы спектральные свойства и фотостабильность синтезированных люминофоров в различных водных и неводных средах. Были оценены цитостатические свойства исследуемых соединений по отношению к ряду опухолевых и неопухолевых клеточных линий.

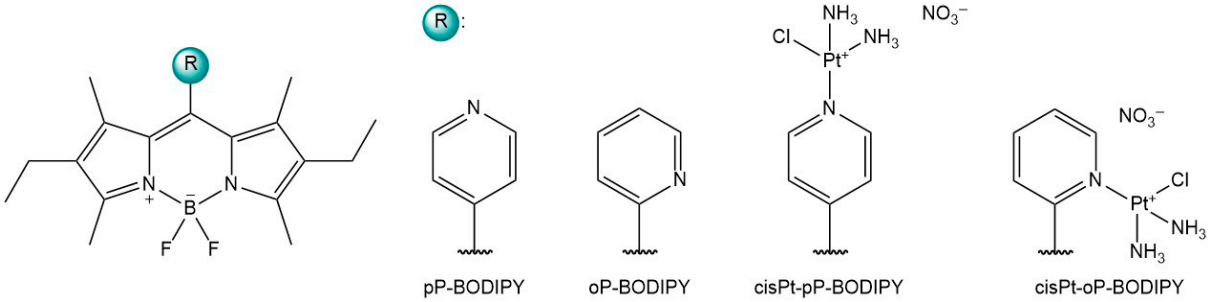


Рис. Объекты исследования

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10167) с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕПТИДА АЛАНИЛ-L-ТИРОЗИНА С НУКЛЕИНОВЫМИ ОСНОВАНИЯМИ И НУКЛЕОЗИДАМИ

Курбатова М.С.[1], Баранников В.П.[1]

[1]*Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия*
153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1.
msk@isc-ras.ru

Взаимодействие между белками и РНК/ДНК, а также между их фрагментами (пептидами и нуклеозидами) лежит в основе многих биологических процессов. Понимание нюансов комплексообразования таких реагентов не только расширяет наше понимание фундаментальных клеточных процессов, но также имеет глубокие последствия для терапевтических вмешательств и биотехнологических применений.

Нами выполнено компьютерное моделирование комплексов цвиттер-иона пептида аланил-тирозина с нейтральными молекулами нуклеиновых оснований (урацилом, тимином, цитозином) и нуклеозидов (уридином, цитидином, аденозином, гунозином). Рассмотрены различные способы координации пептида к нуклеиновым основаниям, выделены оптимизированные структуры комплексов, характеризующиеся наиболее выгодными значениями изменений свободной энергии Гиббса. Выполнено разложение изменений энергии и свободной энергии Гиббса в процессе комплексообразования на вклады от межмолекулярного взаимодействия и реорганизации структуры пептида и нуклеинового основания/нуклеозида. Установлено, что энергетически наиболее выгодна координация пептида к парам центров нуклеинового основания/нуклеозида: карбонильному О-атому и группе NH, расположенной между 2 атомами кислорода в урациле (уридине) и тимине; а также карбонильному О-атому и группе NH_2 в цитозине (цитидине).

Для характеризации нековалентных специфических взаимодействий QTAIM-методом определены параметры критических точек в комплексах на основе подхода «атомы в молекуле». Образование Н-связей между пептидом и нуклеиновыми основаниями/нуклеозидами подтверждается убылью межатомных расстояний до значений меньших суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, достижением максимума значений электронной плотности и ее лапласиана, при этом отношение плотности потенциальной и кинетической энергии принимает значения выше единицы. Энергии водородных связей рассчитаны на основе корреляции с электронной плотностью в критических точках.

На основе изменений энергии Гиббса найден ряд устойчивости комплексов аланил-тирозина с нуклеозидами: цитидин > аденозин > гуанозин > уридин. Энергии межмолекулярных Н-связей изменяются незначительно при переходе от комплексов нуклеиновых оснований к комплексам нуклеозидов. Однако число Н-связей в комплексах нуклеозидов повышается за счет дополнительных взаимодействий с ОН-группами остатка рибозы. При переходе от цитозина к цитидину изменяется способ координации дипептида: пептид координируется к NH_2 и СО группы участвуют в комплексах цитозина, NH_2 и N группы гетероцикла – в комплексах цитидина. Дополнительный эффект стабилизации комплексов за счет π-π стекинга обнаружен в комплексах аланил-тирозина с цитидином.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-73-00299.

КООРДИНАЦОННАЯ ХИМИЯ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОПОЛИОЛОВ: СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОГИБРИДОВ 3d-МЕТАЛЛОВ

Кутырева М.П.[1], Ханнанов А.А.[1], Гатаулина А.Р.[1], Кутырев Г.А.[2], Улахович Н.А.[1]

[1] Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская ,18
[2] Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса ,68
E-mail: mkutyreva@mail.ru

Дизайн новых соединений и систем на основе сложных полимеров, дендримеров и дендрито-подобных сверхразветвленных полимеров (СРП), с применением технологий модификации СРП ионами металлов в составе металлополимерных координационных центров является эффективным подходом для получения новых материалов в области передовых технологий и биомедицины. Дендримеры и СРП являются полимерами – наночастицами, их строение характеризуется центром ветвления и концентрическими слоями мономерных звеньев, формирующих систему поколений (generation) полимера, обладают 3D архитектурой с пространственно незагруженным ядром и плотной функционально активной оболочкой. По сравнению с дендримерами, СРП более просты в синтезе, обладают большей подвижностью «ветвей» и биоподобностью, что позиционирует данную группу полимеров как перспективные мультилигандные платформу для связывания ионов металлов.

На основе сверхразветвленных полиэфиров содержащих периферические ОН-группы (Gn-OH) второй и третьей генераций (n=2-3) синтезирован ряд функциональных производных Gn-R, где R - фрагменты моноэфиров дикарбоновых кислот, алифатических и ароматических аминов и аминоалкилтриалкоксисиланов. На основе производных Gn-R разработаны подходы к синтезу сверхразветвленных металлополимерных наногибридов Gn-RM, содержащих ионы Ni^{II}, Co^{II}, Cu^{II} в составе локализованных координационных центров в полимерной матрице. Изучена термодинамика образования сверхразветвленных металлополимерных наногибридов: типы координации, состав локальных координационных центров, эффективные lgβ; оценены термические и агрегационные свойства.

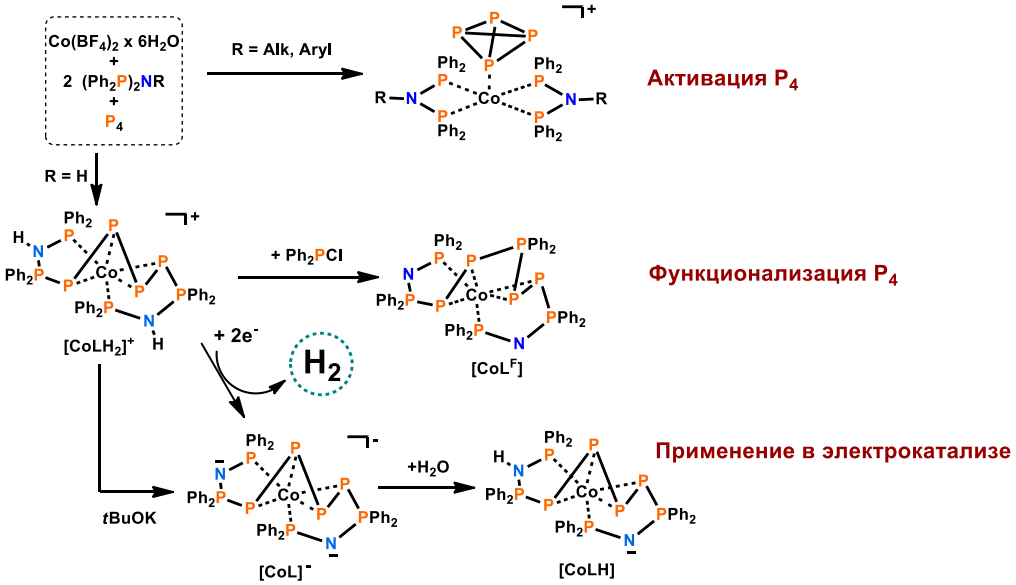
Показано, что природа, локализация и тип координации иона металла играют ведущую роль в управлении морфологией частиц наногибридов, в то время как биосовместимость в соответствии со значением коэффициента гемолиза HC_{50} определяется природой Gn-R. Оценены перспективы применения наногибридов Gn-RM в качестве предшественников для синтеза сверхразветвленных нанокомпозитов Gn-R@M, в качестве наномодуляторов ферментативной активности и антибактериальных агентов. Совокупность полученных данных позиционирует сверхразветвленные функциональные СРП Gn-R и металлополимерные наногибриды Gn-RM на их основе как перспективные полифункциональные материалы.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ БЕЛОГО ФОСФОРА КАК ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Кучкаев Айрат М., Кучкаев Айдар М., Качмаржик С.Е., Сухов А.В., Зуева Е.М., Синяшин О.Г., Яхваров Д.Г.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, ул. Арбузова 8, Казань, 420088, Россия
95ka@bk.ru

Активация и трансформация тетраэдра белого фосфора (P_4) в координационной сфере комплексов переходных металлов получили интенсивное развитие в качестве экологичной альтернативы синтеза фосфорорганических соединений [1]. Однако свойства полученных таким образом координационных соединений малоизучены.



В данной работе разработан удобный подход к активации и трансформации белого фосфора с использованием комплексов кобальта с лигандами PNP типа [2]. Варьирование заместителей у атома азота в PNP-лиганде позволило выделить различные продукты активации P_4. Благодаря этому был подробно изучен механизм раскрытия тетраэдра белого фосфора в координационной сфере комплексов подгруппы кобальта. Обнаружено, что комплекс [$CoLH_2$] (Схема) вступает в реакцию с Ph_2PCl с функционализацией полифосфорного лиганда с образованием уникального комплекса [CoL^F] с P_9-лигандом.

Более того, комплекс [$CoLH_2$] проявляет каталитическую активность в реакции выделения водорода в условиях гомогенного электрокатализа. Методами встречного синтеза и препаративного электролиза определены основные интермедиаты протекающих реакций и описан новый механизм электрокаталитического выделения водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Giusti L., Landaeta V.R., Vanni M., Kelly J.A., Wolf R., Caporali M. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *441*, 213927.
2. Kuchkaev A.M., Kuchkaev A.M., Khayarov K.R., Zueva E.M., Dobrynin A.B., Islamov D.R., Yakhvarov D.G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202210973

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-13-00427.

СПИН-КРОССОВЕР В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С ПОЛИАЗОТИСТЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Лавренова Л.Г.[1]

[1]*Институт неорганической химии СО Российской академии наук им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3
ludm@niic.nsc.ru

Спин-кроссовер (СКО) как одно из самых интересных явлений в химии координационных соединений вызывает неизменный интерес исследователей [1]. Изменение спиновой мультиплетности происходит под влиянием внешних условий: температуры, давления, облучения светом определенной длины волны и других факторов. СКО может проявляться в комплексах 3d-металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7. На сегодняшний день наиболее изученными являются комплексы железа(II) и железа(III) преимущественно с полиазотистыми лигандами. Свойство бистабильности – способность данных соединений к существованию в двух состояниях: низкоспиновом (S=0) и высокоспиновом (S=2) с достаточно продолжительным временем жизни – обусловливает их перспективность для широкого спектра потенциальных приложений, таких как создание устройств оптоэлектроники, молекулярной электроники и спинтроники.

В комплексах железа(II) с полиазотистыми гетероциклическими лигандами проявляется спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$, который в ряде соединений сопровождается отчетливо выраженным термохромизмом. Для практического применения необходимо получение кинетически устойчивых наночастиц бистабильных комплексов, проявляющих СКО вблизи комнатной температуры [2].

В нашей группе выполнен цикл работ по синтезу и исследованию комплексов железа(II) с тремя классами полиазотистых гетероциклических лигандов, производных 1,2,4-триазола, *трис*(пиразол-1-ил)метана и 2,6-*бис*(1*H*-имидазол-2-ил)пиридина [3, 4]. Большинство полученных соединений демонстрируют резкий СКО $^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$ и термохромизм: переход цвета розовый (пурпурный) ↔ белый (оранжевый). В настоящее время нами проводится работа по синтезу и исследованию нанокомпозитов, в частности, композитов СКО-графен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Halcrow M.A. Spin-Crossover Materials Properties and Applications. U.K: J. Wiley & Sons Ltd., **2013**, 568 p.
2. Lalioti N., Charitos A., Parthenios J., Malina O., Polaskova M., Petr M., Tangoulis V. *Molecules*, **2023**, *28*, 5816 (1-12).
3. L. G. Lavrenova, O. G. Shakirova. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, *5-6*, 670.
4. Лавренова Л.Г. *Ж. структур. химии*, **2025**, *66 (4)*, 143722 (1-67).

Работа выполнена при финансовой Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 121031700313-8, 121031700314-5.

ЦИКЛОМЕТИЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ(II) С РАЗЛИЧНЫМИ АРИЛАЗОЛАМИ

Лаврова М.А.[1], Мишуринский С.А.[1], Верзун С.А.[1], Сиротин М.А.[1,2], Долженко В.Д.[1]

[1] Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1с3
[2]Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4
mariia.lavrova@chemistry.msu.ru

Полипиридиновые комплексы рутения(II) имеют обширный спектр применения. Большой исследовательский интерес к этим соединениям был вызван их рекордной эффективностью в сенсибилизированных красителем солнечных элементах (DSSC). Стандартные красители для этих элементов используют изотиоцианаты в качестве антенных лигандов, что делает комплексы лабильными. Введение циклометаллированного фрагмента одновременно повышает кинетическую и термодинамическую стабильность комплексов и вносит значительные изменения в электронную структуру красителя, что кардинально влияет на его свойства.

Благодаря интенсивному поглощению солнечного света во всем видимом диапазоне, такие комплексы могут быть использованы во многих процессах, требующих фотосенсибилизации полупроводниковых наночастиц – в фотоокислении и фотовосстановлении воды, в фотокатализе различных органических реакций. Поэтому важной задачей остается разработка подходов к дизайну комплексных соединений для направленного изменения электронной структуры красителя.

Лиганды класса арилазолов идеальны с точки зрения изучения электронных эффектов благодаря их синтетической доступности, большому выбору вводимых заместителей в различные фрагменты лиганда, доступу к расширению сопряженной системы и введению в нее различных гетероатомов.

В нашей работе мы сосредоточились на модификации антенного лиганда. В качестве якорного лиганда был выбран диметиловый эфир 4,4`-дикарбокси-2,2-бипиридина. В данной работе были исследованы соединения различных модифицированных 2-арилбензимидазолов, 2-арилфенантроимидазолов, 2-арилоксазолов и 1-арилпиразолов.

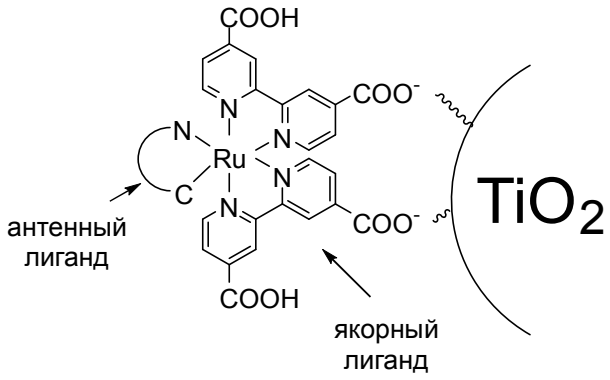


Рис. 1. Структура красителя

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОСПЛАВЫ Rh-Cu – ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РИФОРМИНГА ПРОПАНА

Лагунова В.И.[1], Филатов Е.Ю.[1], Коренев С.В.[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3.
varvara@niic.nsc.ru

В настоящее время большая часть водорода, производимого в мире, получается путем парового риформинга природного газа. Технология парового риформинга природного газа включает в себя несколько стадий, одной из которых является процесс предварительного риформинга высших углеводородов в составе природного газа, который позволяет преобразовать тяжелые углеводороды в смесь H_2, CO, CO_2 и CH_4 для предотвращения коксообразования на следующей стадии высокотемпературного риформинга. В большинстве случаев предварительный риформинг для получения водорода обычно проводится в промышленных масштабах, но в последнее время разрабатываются небольшие предварительные риформеры для использования в производстве водород-содержащего газа, который может быть применен в твердооксидных топливных элементах. Для этих целей можно использовать пропан, как источник водорода, и подвергать его паровой конверсии при невысокой температуре (пред-риформингу). Традиционно в этом процессе используются Ni катализаторы. Однако несмотря на явные преимущества (эффективность и низкая стоимость) Ni катализаторы склонны к спеканию и закоксовыванию, что приводит к дезактивации катализатора. В качестве альтернативы часто рассматриваются катализаторы, содержащие благородные металлы (Ru, Rh, Pt, Pd), так как эти металлы способны активно разрывать C-C и C-H связи. В проделанной ранее работе [1] было показано, что полученный в результате термического разложения комплексной соли $[Cu(H_2O)_2\{(\mu\text{-}Ox)Rh(H_2O)_2Ox\}_2]\cdot 6H_2O$ катализатор $Cu\text{-}Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ проявляет высокую активность и селективность по водороду в реакции паровой конверсии пропана вследствие снижения скорости реакции метанирования оксидов углерода.

В настоящей работе были изменены состав соли-предшественника и соотношение Rh:Cu с целью проверки влияния добавки меди на каталитические свойства катализатора в реакции пред-риформинга пропана. Были получены и охарактеризованы новые двойные комплексные соли $[Rh(NH_3)_5Cl][Cu(C_2O_4)_2H_2O]$ и $[Rh(NH_3)_6]_2[Cu(H_2O)_2\{(\mu\text{-}C_2O_4)Cu(H_2O)(C_2O_4)_2\}_2]\cdot 2H_2O$. Процесс термодеструкции, а также состав промежуточных и конечных продуктов термического разложения комплексных солей подробно изучен методами *ex situ* и *in situ* РФА. На основе данных о ходе термического разложения были подобраны оптимальные условия и получена серия нанесенных биметаллических катализаторов в системе Rh-Cu, каталитическая активность которых была исследована в реакции паровой конверсии пропана. Катализаторы продемонстрировали высокую активность, а также большую селективность по водороду по сравнению с монометаллическими Rh и Cu образцами, что приводило к более высокой производительности водорода в этом процессе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Garkul I.A., Zadesenets A.V., Filatov E.Yu., Baidina I.A., Plyusnin P.E., Urlukov A.S., Potemkin D.I., Korenev S.V. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, *82*, 611-623.

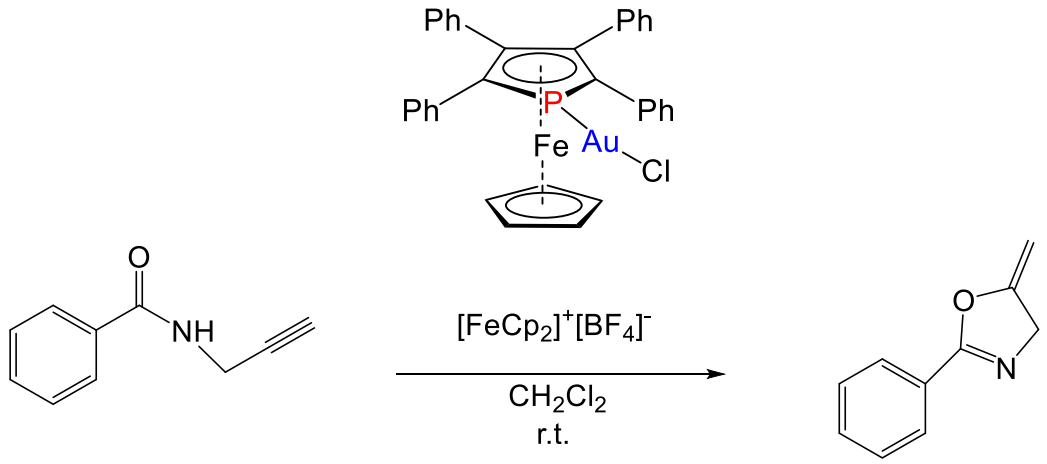
РЕДОКС-ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ 2,3,4,5-ТЕТРААРИЛ-1-МОНОФОСФАФЕРРОЦЕНОВ

Лакомкина А.Р.[1], Загидуллин А.А.[1], Хризанфоров М.Н.[1], Милюков В.В.[1]

[1]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.*
a.lakomkina@iopc.ru

В ряду таких функциональных материалов особое место занимают «переключаемые» катализаторы, активность которых в различных химических процессах может управляться внешними факторами, такими как облучение, окисление-восстановление, изменение pH, координация с катионом металла и пр. Для конструирования редокс-переключаемых катализаторов, в основном, используют редокс-активные фрагменты (ферроцен, кобальтоцен, производные хинона), в которых обратимое окисление/восстановление этих фрагментов приводит к усилению акцепторного/донорного электронных эффектов на каталитическом центре, что влияет на селективность и выходы химической реакции [1].

Ферроцены, в которых один атом С замещен на атом Р, представляют собой перспективные лиганды для построения таких систем, так как обеспечивают максимально короткое расстояние между редокс-активным фрагментом и металлическим каталитическим центром, что способствует лучшей передаче электронных эффектов [2]. Для демонстрации применимости комплексов 2,3,4,5-фенилфосфаферроцена в качестве редокс-переключаемых катализаторов использовалась Au-катализируемая реакция изомеризации *N*-(2-пропин-1-ил)бензамида до 5-метилен-2-фенил-4,5-дигидрооксазола [3].



ЛИТЕРАТУРА

1. Ananikov, V. P., Musaev, D. G., Morokuma, K. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2007**, 34, 5309-5454.
2. Zagidullin, A. A., Lakomkina, A. R., Khrizanforov, M. N., Fayzullin, R. R., Kholin, K. V., Gerasimova, T. P., *Molecules*, **2023**, 28(6), 2481.
3. Hettmanczyk, L., Manck, S., Hoyer, C., Hohloch, S., Sarkar, B. *Chemical communications*, **2015**, 51, 54, 10949-10952.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

ABOUT STRONG HYDROGEN BOND O–H···F

Laptash N.M.

Institute of Chemistry Far Eastern Branch of RAS, Vladivostok, Russia
690022, Russia, Vladivostok, Pr. Stoletiya Vladivostoka, 159
laptash@ich.dvo.ru

Hydrogen bond (HB) plays fundamental roles in chemistry, material science and molecular biology. Fluorine is an essential element for human health due to the benefit it can bring for the improvement and strengthening of dental hygiene. The reduction of the risk of dental caries by fluoridation results essentially from the substitution of hydroxide ions with fluoride in apatite crystals [1]. Introduction of F^- into the linear OH chain of apatite crystal lattice promotes hydrogen bonding of the F···OH and OH···F···OH types, which appear in the infrared spectra at 700–750 cm^{-1} [2, 3]. The same region of vibrations is characteristic and well pronounced in a series of fluoride complexes with a coordinated water molecule $A_2[MF_5(H_2O)]$ (A = NH_4, K, Rb, Cs; M = Al, Cr, Fe) [4]. The strong bands at about 700 cm^{-1} are assigned to libration vibration of coordinated water. The question naturally arises about the virtually full disappearance of bending vibrations of H_2O in this case, which is rather intriguing (Figure 1). The O–H···F (O···F) bond lengths for crystal hydrates of metal fluorides typically range from 2.56 to 2.86 Å [5]. Frequency–distance correlation for O–H···F hydrogen bonds are widely scattered. Our data and those available in the literature (with a lack of suitable spectroscopic data relative to crystallographic ones) indicate the interrelation of infrared vibrations in the region of 700–800 cm^{-1} with the O–F distances between 2.5 and 2.7 Å. These are the characteristics of a strong hydrogen bond of the O–H···F type, and the band in the discussed region can be attributed to the transversal vibration of the proton (in-plane and/or out-of-plane bend) with a strong hydrogen bond. This applies to both water molecules and hydroxide groups in the composition of simple and complex fluorides.

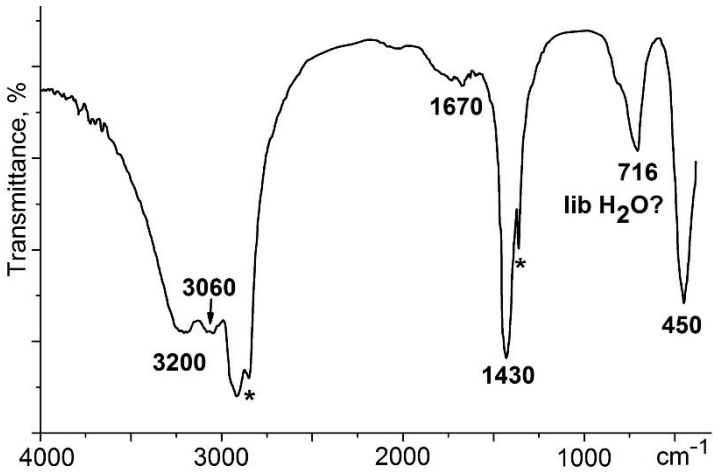


Fig. 1. Infrared spectrum of $(NH_4)_2FeF_5 \cdot H_2O$ in Nujol mull (*); d(O···F) = 2.547 Å.

REFERENCES

1. Tressaud A. Fluorine, a paradoxical element. *Elsevier*, **2019**.
2. Rodríguez-Lorenzo L.M., Hart J.N., Gross K.A. *Biomaterials*, **2003**, *24*, 3777–3785.
3. Freund F., Knobel R.M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*., **1977**, 1136–1140.
4. Bentrup U. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem*., **1991,** *28*, 1347–1357.
5. Simonov V.I., Bukvetsky B.V. *Acta Cryst.*, **1978**, *B34*, 355–358.

DFT РАСЧЕТЫ ЯМР ХС АТОМОВ В КОМПЛЕКСАХ МЕТАЛЛОВ НИКЕЛЕВОЙ ГРУППЫ - ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНСТРУМЕНТ В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ В РАСТВОРАХ

Кондрашова С.А., Латыпов Ш.К.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
lsk@iopc.ru

Комплексы металлов важны как с точки зрения разработки катализаторов, так и для медицинских приложений. Для рационального дизайна таких систем нужна информация об их структуре, особенно важны такие данные в растворах. В этом отношении электронное распределение около металла очень чувствительно к структурным изменениям. Это отражается сильно на ЯМР параметрах атомов, непосредственно связанных с металлом, что можно использовать для анализа тонких деталей структуры (таких как изомерная структура, степень окисления и также конформационные изменения в растворе). Поэтому имеется насущная потребность научиться предсказывать этот параметр с хорошей точностью. Более того, это могло бы открыть путь анализа деталей электронной структуры через анализ молекулярных орбиталей, использованных для расчета ХС ЯМР. Однако, это очень непростая задача. Обусловлено это как усложнением электронной структуры, количества электронов, и соответственно важностью эффектов электронной корреляции. Более того возможны дополнительные затруднения, обусловленные релятивистскими эффектами.

Только относительно недавно на основании сравнительного анализа экспериментальных и расчетных ЯМР параметров для широкого спектра модельных комплексов используя различные уровни теории удалось разработать надежные и эффективные протоколы для оценки ЯМР ХС параметров в диамагнитных комплексах металлов никелевой группы [1-6]. Более того, в случае, когда сам метал является ЯМР-активным (^{195}Pt) показана возможность оценки его ЯМР ХС с хорошей точностью.

В данном сообщении будут представлены основные достижения в развитии таких расчетных методов. Эффективность этих подходов будет продемонстрирована для решения достаточно непростых структурных задач на примере ряда метало комплексов. Также будут рассмотрены возможности, ограничения и перспективы таких методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Latypov S.K., Kondrashova S.A., Polyancev F.M., Sinyashin O.G. *Organometallics*, **2020**, *39*, 1413-1422.
2. Payard P.A., Perego L.A., Grimaud L., Ciofini I. *Organometallics*, **2020**, *39*, 3121-3130.
3. Kondrashova S.A., Polyancev F.M., Ganushevich Y.S., Latypov S.K. *Organometallics*, **2021**, *40*, 1614-1625.
4. Kondrashova S.A., Polyancev F.M., Latypov S.K. *Molecules*, **2022**, *27*, 2668.
5. Kondrashova S.A., Latypov S.K. *Organometallics*, **2023**, *42*, 1951-1962.
6. Kondrashova S.A., Latypov S.K. *Molecules*, **2024**, *29*, 6052.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-23-00288.

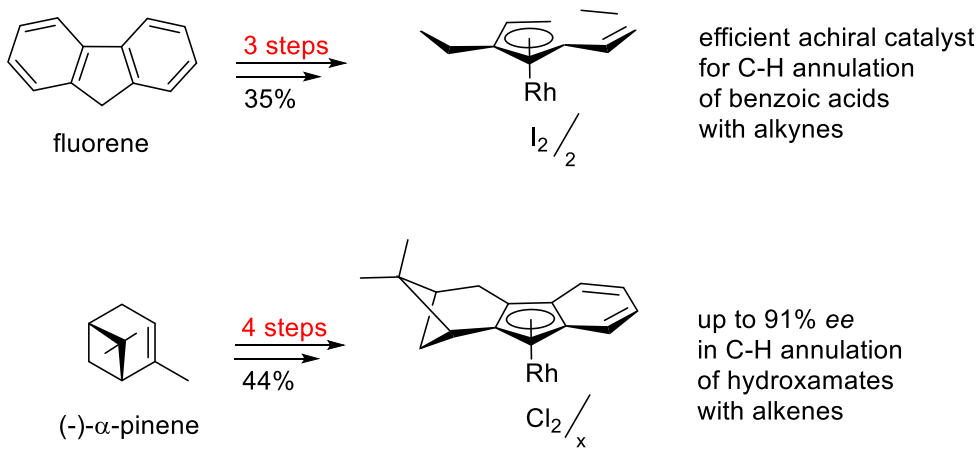
SYNTHETIC STRATEGIES TOWARDS EFFICIENT C-H ACTIVATION CATALYSTS BASED ON THE INDENYL LIGAND

Loginov D.A., Kharitonov V.B.

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
ul. Vavilova 28 str. 1, 119334 Moscow, Russia
dloginov@ineos.ac.ru

The indenyl effect is the main feature of indenyl complexes, which is expressed in their η^5–η^3 isomerization and the appearance of coordination vacancy at the metal atom. This makes the indenyl skeleton a promising platform for catalyst design [1,2]. However, this flexibility leads often to a weakening of the metal-indenyl bond, which limits the catalytic applications of indenyl complexes [3].

Herein we report simple synthetic strategies to stabilized indenyl rhodium complexes for C-H activation processes, including enantioselective reactions [4-6]. Structural features, reactivity, and catalytic applications of the complexes prepared will be also discussed.



REFERENCES

1. Kharitonov V.B., Muratov D.V., Loginov D.A. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, *399*, 213027.
2. Ouchi S., Inoue T., Nogami J., Nagashima Y., Tanaka K. *Nature Synthesis*, **2023**, *2*, 535-547.
3. Kharitonov V.B., Makarova M., Arsenov M.A., Nelyubina Y.V., Chusova O., Peregudov A.S., Zlotskii S.S., Chusov D., Loginov D.A. *Organometallics*, **2018**, *37*, 2553-2562.
4. Kharitonov V.B., Runikhina S.A., Nelyubina Y.V., Muratov D.V., Chusov D., Loginov D.A. *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 10903-10912.
5. Kharitonov V.B., Podyacheva E., Chusov D., Nelyubina Y.V., Muratov D.V., Loginov D.A. *Org. Lett.*, **2023**, *25*, 8906-8911.
6. Kharitonov V.B., Nelyubina Y.V., Muratov D.V., Loginov D.A. *Mendeleev Commun.*, **2024**, *34*, 57-60.

This work was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 19-73-20212).

КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III), СОДЕРЖАЩИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ АКЦЕПТОРНЫЕ ГРУППЫ НА ПЕРИФЕРИИ ЛИГАНДНОГО ОКРУЖЕНИЯ: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Лугинин М.Е., Грачёва Е.В.

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

198504, Россия, г. Петергоф, г. Санкт-Петербург, пр. Университетский, д. 26.

e-mail: m.luginin@spbu.ru

Комплексы золота(III) являются перспективными кандидатами для получения эффективных OLED, так как они не только способны демонстрировать электролюминесценцию [1], и могут выступать в качестве TADF эмиттеров [2]. При этом они заметно дешевле, чем их изоэлектронные аналоги на основе Pt(II), однако гораздо менее изучены, чем последние.

В данной работе нами были получены и охарактеризованы три серии бисциклометаллированных комплексов золота(III), содержащих алкинильные или арильные лиганды, несущие на периферии дифенилфосфорильные (PO) или дифенилфосфониевые группы ($P(CH_3)^+$), а также изучены их оптические и фотофизические свойства.

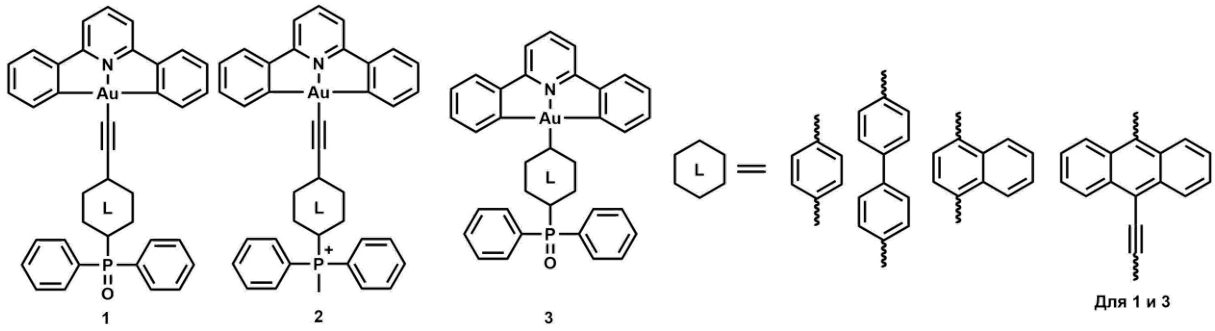


Рис. 1. Структура комплексов золота(III)

ЛИТЕРАТУРА

1. Wong K. M. C., Hung L. L., Wai H. L., Zhu N., Yam V. W. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 4350–4365.
2. To W. P., Zhou D., Tong G. S. M., Cheng G., Yang C., Che C. M. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2017**, 56, 14036–14041.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Криогенный отдел» и при финансовой поддержке РНФ № 24-13-00024, https://rscf.ru/en/project/24-13-00024/

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ, ЗАРЯДОВ И ПЗЛМ СПЕКТРОВ МЕТАЛЛОЦЕНОВ 4 ГРУППЫ

Лукова Г.В.[1], Милов А.А.[2]

[1]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия
142432, Россия, г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1.
[2]Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия
344006, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, д. 41
gloukova@mail.ru

Моделирование электронно-структурных свойств соединений переходных металлов является сложной и часто неразрешимой проблемой. Металлоцены IV группы приобрели особое значение в каталитической полимеризации ненасыщенных углеводородов, активации малых молекул, противоопухолевых препаратов и т.д. Этот класс металлоорганических соединений обладает редчайшими и наименее изученными фосфоресцентными состояниями с переносом заряда с лиганда на металл (ПЗЛМ). [1,2]

В наших текущих исследованиях применен обширный систематический ряд различных методов (HF, DFT) для установления лучшей методологии для изучения d^0 металлоорганических соединений этого типа. Недавно мы получили и систематически проанализировали большой набор расчетных данных (HF, DFT) на примере титаноцена дикарборанила $Ti(\eta^5{:}\eta^1\text{-}CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ и продемонстрировали хорошее согласие между большинством моделируемых структурных данных и кристаллографических. [3] Фотофизические и структурные характеристики энантиомеров d^0-металлоценов смоделированы на примере триады структурно сложных металлоценов с карборанильными σ-лигандами, имеющими мостики $CMe_2<$ между π- и σ-лигандами: $M(\eta^5{:}\eta^1\text{-}CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ (Ti, Zr, Hf). На примере $Hf(\eta^5{:}\eta^1\text{-}CpCMe_2CB_{10}H_{10}C)_2$ впервые оценены изменения структуры и дипольного момента при переходе из основного состояния в ^{1}ПЗЛМ. Методов, способных моделировать возбужденные состояния ПЗЛМ, крайне мало. Хуже того, текущее состояние методов TDDFT таково, что невозможно оценить вычислительные ошибки и надежность методов без сравнения результатов с другими теоретическими расчетами более высокого уровня и, где это возможно, с экспериментальными данными. В настоящей работе будет рассмотрено современное состояние моделирования основных характеристик (молекулярная архитектура, орбитальные и электронные свойства, электронные спектры поглощения и возбуждения) для важного металлоорганического семейства – металлоценов IV группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Loukova G.V. in *Springer Handbook of Inorganic Photochemistry* (Eds.: D. Bahnemann, A. O. T. Patrocinio), Chapter 19, Springer Handbooks, Cham, Springer **2022**, 459-492.
2. Loukova G.V. in *Organometallic Compounds: Preparation, Structure and Properties* (Ed.: H.F. Chin), Chapter 4, N. Y.: Nova Sci. Pub. **2010**, 159-196.
3. Loukova G., Milov A. *AIP Conf. Proc*. **2023**, *2507*, 040010-1.

Работа выполнена в соответствии с госзаданием ФИЦ ХФ и МХ РАН 124013000686-3 и госзаданием ЮНЦ РАН 122020100282-6.

СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКТАГИДРОТРИБОРАТНОГО АНИОНА $[B_3H_8]^-$

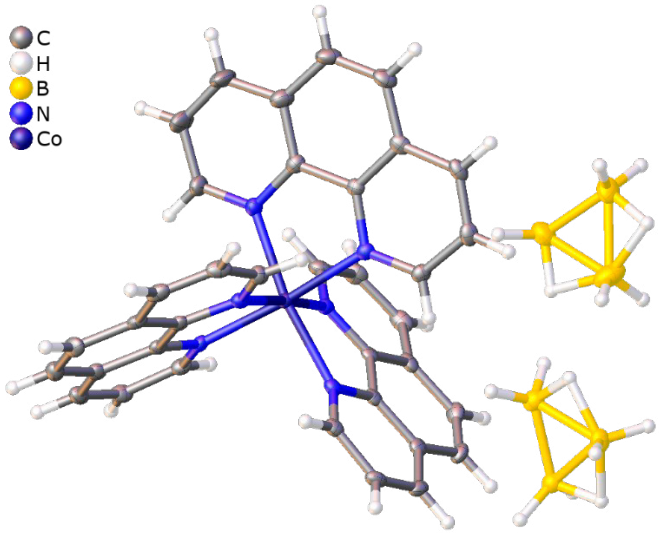
Лукошкова А.А., Шуляк А.Т., Кубасов А.С., Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

anya.lukoshkova@yandex.ru

Координационные соединения с участием октагидротриборатного аниона могут рассматриваться в качестве перспективных предшественников для получения боридов металлов [1]. Известно небольшое количество гомолептических комплексов на основе аниона $[B_3H_8]^-$, что связано со сложностью их получения и низкой устойчивостью. Представителей гетеролептических комплексов известно значительно больше, что связано со стабилизацией соединений путем введения дополнительных лигандов в координационную сферу металла, в частности хелатирующих.

В данной работе были получены комплексные соединения октагидротриборатного аниона с переходными металлами. Полученные соединения были охарактеризованы с помощью физико-химических методов анализа.



Структура $[Co(phen)_3](B_3H_8)_2$

ЛИТЕРАТУРА

1. Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Григорьев М.С. и др. *Доклады Академии наук,* **2016**, 467(1), 43-47.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ f- И d-МЕТАЛЛОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ В-ДИКЕТОНАМИ

Лутошкин М.А.[1], Тайдаков И.В.[2]

[1] *Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск*
[2]*Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН, г. Москва*
E-mail: maximsfu@yahoo.com

π-Сопряженные комплексы редкоземельных металлов с дикарбонильными лигандами обладают интересными оптическими и люминофорными свойствами, которые в значительной мере зависят от природы связей металл-лиганд. Перфторированные гетероциклические дикетоны способны образовывать устойчивые хелатные комплексы, термодинамические и спектральные свойства которых зависят от природы гетероциклических заместителей. В данной работе были изучены несколько перфторированных дикетонов (теноил-, фуроил-, бензоил-трифторацетон), широко применяемых для получения люминофорных комплексом РЗМ, а также были синтезированы их аналоги с более тяжелыми халькогенами (селенофен- и теллурофен-трифторацетоны[1,2]). Для всех лигандов были определены константы устойчивости монокомплексов с шестнадцатью металлами (лантаноиды(III), Sc(III), Y(III), La(III)).

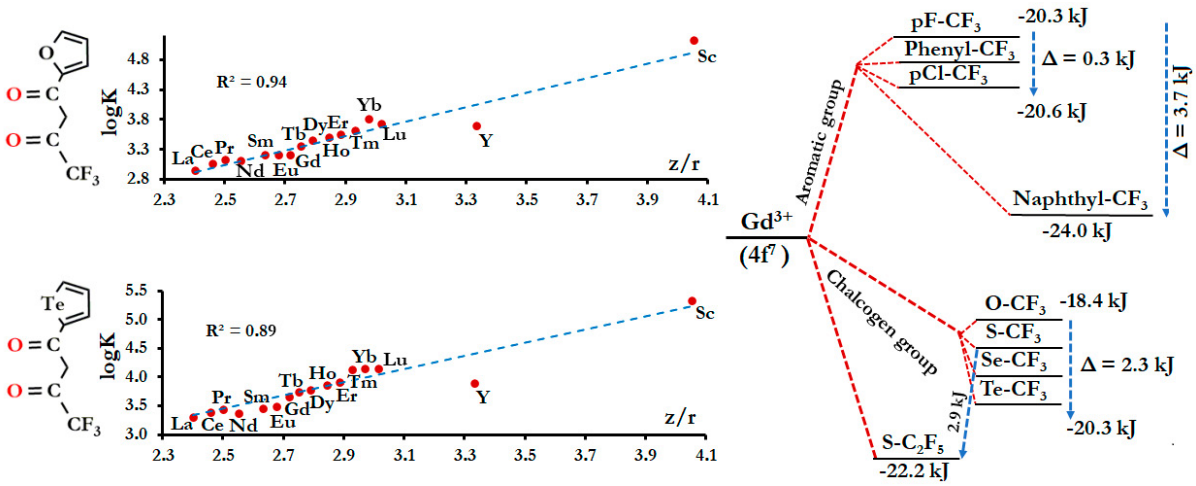


Рис. 1. Диаграмма энергии взаимодействия

Было показано [3], что в ряду металлов наблюдается типичное монотонное увеличение энергии взаимодействия с разным вкладом электростатических термов, в то время как в ряду лигандов наблюдается увеличение констант образования в ряду заместителей фуроил < теноил < селенофен < теллурофен, что свидетельствует о нековалентных взаимодействиях в данных типах комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lutoshkin M.A., Taydakov I.V., *Polyhedron*, **2021**, 207, 115383.
2. Lutoshkin M.A., Taydakov I.V., *Polyhedron*, **2023,** 237, 116395.
3. Lutoshkin M.A. *J. Phys. Chem. A*, **2023**, 40, 8383–8391.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FWES-2021-0012).

РАЗВИТИЕ МЕТОДИК ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА ИОННЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Лысова А.А.[1], Томас М.А.[1,2], Дубских В.А.[1], Шуренков А.А.[1,2]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, д. 3.
[2]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1
lysova@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой относительно новый, но быстроразвивающийся класс неорганических соединений, построенных на основе ионов или кластеров металлов, связанных между собой мостиковыми органическими лигандами [1]. В качестве лигандов чаще всего используют поликарбоксилатные лиганды, которые компенсируют заряд катионов металла, что приводит к получению нейтрального каркаса. Иногда используется вспомогательный мостиковый лиганд, чаще всего N-донорный, но, так как он является нейтральным, то он не влияет на заряд получающегося координационного полимера. Ионные МОКП в синтезе чаще всего получаются случайно и не существует систематических подходов к их синтезу.

В данной работе исследовано несколько подходов к синтезу ионных МОКП. Один из подходов основан на введении в реакционную систему катионов и анионов, оказывающих темплатный эффект на синтез анионных и, соответственно, катионных МОКП. С этой целью в качестве предшественников органических катионов мы использовали различные аммонийные соли. Таким образом мы исследовали влияние размера органического катиона и степени его протонирования, а также природы противоиона на процесс формирования анионных МОКП. Введение в реакционную систем галогенид-анионов из растворов их кислот и гидроксид-анионов из растворов щелочей в случае двухвалентных металлов также приводит к получению анионных МОКП, так как данные добавки в первую очередь модулируют кислотность среды, и требуется увеличение заряда центрального иона для получения катионных МОКП в такой среде.

Нами были изучены некоторые свойства полученных анионных МОКП, в частности, люминесцентный отклик на присутствие катионов металлов в растворах. Показано, что анионный МОКП на основе 2,2’-битиофен-5,5’-дикарбоновой кислоты демонстрирует люминесцентный отклик на присутствие в растворе катионов Ni(II) и Co(II). Полученные зависимости интенсивности люминесценции суспензий МОКП от концентрации катиона металла могут быть обработаны уравнением Штерна-Фольмера и использованы для количественного определения концентрации Ni(II) и Co(II) в растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhou H.C., Kitagawa S. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5415-5418.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-23-00346.

НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛО[3,2-*a*]ПИРИМИДИНА: ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Маилян М.Г.[1], Агарков А.С.[1,2], Габитова Э.Р.[1,2], Кожихов А.А.[2], Французова Л.В.[2], Лодочникова О.А.[2], Литвинов И.А.[2], Соловьева С.Е.[2], Антипин И.С.[1]

[1]Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
420008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18
[2]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, *Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8*
mailyan.2002@inbox.ru

Производные тиазоло[3,2-*a*]пиримидина представляют собой класс гетероциклических соединений, характеризующихся широким спектром потенциальной фармакологической активности, включая, в частности, противоопухолевые, антиоксидантные, антимикробные и противотуберкулёзные свойства [1]. Несмотря на наличие в литературе данных о методах синтеза и структурных особенностях данных производных [2], сведения об их способности к формированию координационных соединений в настоящее время отсутствуют. Тем не менее, наличие в структуре тиазоло[3,2-*a*]пиримидинов гетероатомов, способных координировать ионы металлов, предполагает возможность их использования в качестве потенциальных лигандов для создания металлокомплексов. Функционализация молекулы тиазоло[3,2-*a*]пиримидина посредством введения карбоксильной группы, представляющей собой дополнительный координирующий фрагмент, рассматривается как перспективный подход к модификации лигандов и расширению возможностей комплексообразования.

В рамках настоящего исследования были разработаны и успешно реализованы на практике методики синтеза новых координационных соединений на основе карбоксильных производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина в качестве лигандов (Схема 1).

Структура всех синтезированных соединений была подтверждена комплексом физико-химических методов, включая ИК, ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопию, MALDI TOF масс-спектрометрию и рентгеноструктурный анализ.

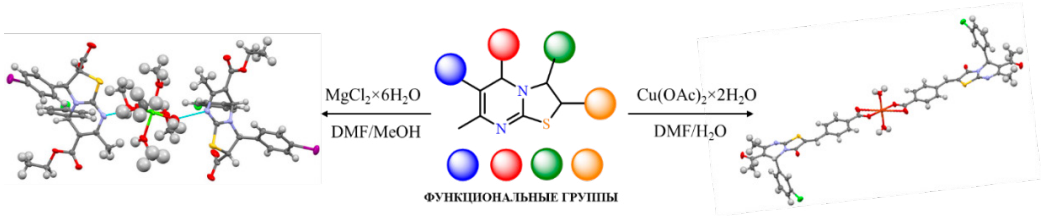


Схема 1. Синтетический маршрут для получения координационных соединений на основе карбоксильных производных тиазоло[3,2-*a*]пиримидина

ЛИТЕРАТУРА

1. El-Shahat M. et al. *Mini Rev. Med. Chem.*, **2021**, *21 (1)*, 118-131.
2. Agarkov A. S. et al. *Int. J. Mol. Sci.*, **2023**, *24(3)*, 2084.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной ФИЦ КазНЦ РАН для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

ПЕРОКСОКОМПЛЕКС ИНДИЯ СО СТРУКТУРОЙ ЛИНДКВИСТА

Майоров Н.С., Егоров П.А., Медведев А.Г., Приходченко П.В.

Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия, 119071, г. Москва Ленинский проспект, д. 31к1
mayorov.n.s@gmail.com

Пероксид водорода – природный метаболит. Однако в больших количествах он оказывается губительным для клеток, поэтому его концентрация поддерживается в организме на определенном уровне при помощи ферментов, катализирующих реакции восстановления или диспропорционирования пероксида водорода. На первой стадии каталитического цикла происходит координация пероксида водорода на активный центр фермента с последующим отщеплением протона и образованием так называемого «Соединения 0» (Compound 0), где лигандом является гидропероксидный анион OOH^- [1]. Определение строения этого и других промежуточных комплексов является сложной задачей из-за их высокой реакционной способности и короткого времени жизни, а также слабой координирующей способности пероксида водорода. Поэтому получение и исследование комплексов с пероксидом водорода и гидропероксокомплексов представляет интерес для моделирования процессов, происходящих в биологических системах с участием ферментов, а также для разработки и усовершенствования технологических процессов окисления с использованием пероксида водорода.

Недавно был предложен подход к получению комплексов с пероксидом водорода, заключающийся в использовании безводного пероксида водорода как лиганда, и как среды для проведения реакции, а добавление в систему 18-краун-6 позволило стабилизировать, выделить и структурно охарактеризовать комплексы $[SnCl_4(H_2O_2)_2]\cdot H_2O_2\cdot$18-краун-6, $[SnCl_4(H_2O_2)(H_2O)]\cdot$18-краун-6 [2]. В данной работе нами был применен вышеописанный подход для получения комплексов индия(III) с пероксидом водорода. В реакции предварительно полученного $InCl_3\bullet$18-краун-6 с избытком 99.9 мас.% H_2O_2 (250 экв.) удалось выделить и структурно охарактеризовать комплекс $[InCl_2(18\text{-crown-}6)]^+[InCl_4(H_2O_2)]^-$. Иное течение реакции наблюдается при проведении аналогичного взаимодействия с 99 мас.% H_2O_2 (50 экв.). В данном случае по данным РСА образуется соль состава $[InCl_2(18\text{-краун-}6)]_2^+$ $[In_6(O_2)(OOH)_6Cl_{12}]^{2-}$ с анионом со структурой Линдквиста, где 6 атомов индия(III) соединяются двенадцатью мостиковыми хлоридными лигандами и шестью мостиковыми гидропероксо лигандами, а в центре структуры пероксидный анион O_2^{2-}. Получение подобной структуры, по-видимому, связано с тем, что использование относительно небольшого количества пероксида водорода в качестве лиганда и растворителя приводит к ассоциации частиц с образованием полиядерной структуры, а формирование анионов OOH^- и O_2^{2-} происходит вследствие депротонирования пероксида водорода водой, содержащейся в 99 мас.% пероксиде водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Derat E., Shaik S. *J. Phys. Chem. B.,* **2006**, *110*, 10526-10533
2. Medvedev A.G., Egorov P.A., Mikhaylov A.A. [et al.] *Nat. Comm.,* **2024**, *15*, 5758

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-13-00426-П

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА (I) С АНИОНОМ $[B_{12}H_{10}(NH_3)(OH)]^{2-}$ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ

Манцирева В.А.[1, 2], Голубев А.В.[2], Быков А.Ю.[2], Жижин К.Ю.[2], Кузнецов Н.Т.[2]

[1]Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.
[2]Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.
mantsireva@icloud.com

Борные кластерные анионы, такие как $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, представляют интерес в координационной химии благодаря своей электронодефицитной природе и способности стабилизировать переходные металлы [1]. В литературе в большинстве описаны комплексы серебра с монозамещенными или перфункционализированными кластерными анионами бора, в то время как реакции комплексообразования серебра с дизамещёнными кластерами мало изучены. Такие дизамещённые производные позволяют регулировать электронные и стерические свойства комплексов, открывая пути для создания материалов с управляемой реакционной способностью.

В данной работе в качестве исследуемого объекта был выбран дизамещённый кластер $[B_{12}H_{10}(NH_3)(OH)]^{2-}$, содержащий аммониевую и гидроксильную группу. Изучено его взаимодействие с ионом серебра Ag^+ в присутствии N- и O-донорных лигандов (Me_2CO, MeOH, MeCN, DMSO, этилендиамин). Установлено, что координационное поведение серебра зависит от природы лиганда.

Процесс комплексообразования был изучен при помощи метода РСА полученных кристаллических соединений. Показано, что введение разнородных заместителей (NH_3, OH) в кластер $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ существенно влияет на координационную геометрию Ag (I), обеспечивая структурное разнообразие комплексов.

Результаты работы демонстрируют потенциал дизайна полифункциональных кластеров бора для создания гибридных металлокомплексов. Разработанная синтетическая стратегия открывает перспективы для получения новых материалов, применимых в катализе, сенсорике и молекулярной электронике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S., *Collect. Czech. Chem. Commun,* **2002**, *67*, 679–727.
2. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T., *Coord. Chem. Rev*. **2022**, *469*, 214636.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН (1021071712874-1-1.4.2).

ВАРЬИРОВАНИЕ ДИАМАГНИТНОГО РАЗБАВИТЕЛЯ КАК СПОСОБ КОНТРОЛЯ КАНАЛОВ МЕДЛЕННОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ДИМЕТИЛМАЛОНАТАХ Co(II)

Матюхина А.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Ефимов Н.Н., Кискин М.А., Еременко И.Л.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.
matanconst@igic.ras.ru

Координационные соединения, проявляющие свойства молекулярных магнетиков, обладают значительными возможностями для разработки платформ квантовых вычислений и сверхплотного хранения данных благодаря наличию барьера, предотвращающего переориентацию намагниченности в течение некоторого времени [1]. Физическая причина свойств молекулярных магнетиков заключается в наличии анизотропии, которая возникает из-за расщепления энергетических уровней при понижении симметрии кристаллического поля [2].

Магнитные параметры возможно контролировать путем тонкой синтетической настройки локального координационного окружения ионов металлов. В данной работе было показано, что изменение радиуса щелочного металла в комплексах Co(II) с дианионами диметилмалоновой кислоты (H_2Me_2mal) приводит к формированию не только координационных полимеров различной размерности, но и оказывает значительное влияние на симметрию полиэдра ионов Co^{2+} и тип магнитной анизотропии.

В 3D-полимерах $\{[Co_4Rb_8(Me_2mal)_8(H_2O)_8]\cdot 5H_2O\}_n$ и $\{[CoCs_2(Me_2mal)_2(H_2O)_4]\cdot H_2O\}_n$ [3] все атомы Co(II) имеют псевдо-тетраэдрическую геометрию координационного окружения. Для комплекса $\{Co_4Rb_8\}$ тип анизотропии соответствует «легкой плоскости», что приводит к реализации медленной магнитной релаксации по сумме механизмов Рамана и квантового туннелирования (КТН). Напротив, в комплексе $\{CoCs_2\}$ легкоосевая анизотропия порождает релаксацию Орбаха через реальные энергетические уровни. При замене щелочного металла на Na образуется 1D-полимер $[CoNa_2(Me_2mal)_2(DMF)_2]_n$, в котором ионы Co^{2+} имеют псевдо-октаэдрическую геометрию полиэдра с редким типом симметрии D_{3d}. Легкоосевая анизотропия ионов Co^{2+} приводит к возникновению медленной релаксации в приложенном поле 0.15 Тл по механизмам Рамана и КТН. Повышение поля до 0.5 Тл позволяет наблюдать дополнительный обратно-поступательный тепловой вклад в высокочастотную релаксацию и появление низкочастотного релаксационного канала.

ЛИТЕРАТУРА

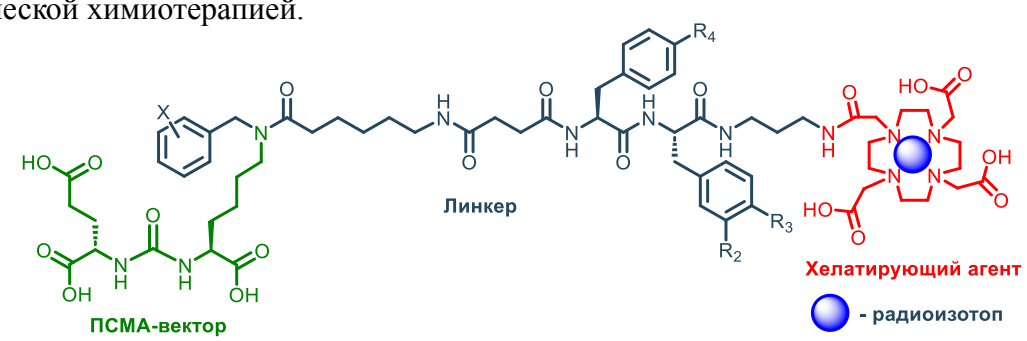
1. Ding Y.-S., Deng Y.-F., Zheng Y.-Z. *Magnetochemistry*, **2016**, *2*, 40.
2. Lunghi A., Totti F., Sanvito S., Sessoli R. *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 6051–6059.
3. Matiukhina A.K., Zorina-Tikhonova E.N., Blinou D.O., Svetogorov R.D., Vasilyev P.N., Efimov N.N., Kiskin M.A., Eremenko I.L. *J. Mag. Magn. Mat.*, **2025**, *614*, 172650.

РАДИОТЕРАПЕВТИЧЕСКИЕ КОНЪЮГАТЫ ЛИГАНДОВ ПСМА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ^{177}Lu и ^{161}Tb: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Мачулкин А.Э.[1], Успенская А.А.[1], Петров С.А.[1], Бутакова Н.С.[1], Зык Н.Ю.[1], Ларькина М.С.[2], Лунёва К.А.[3], Лунёв А.С.[3], Ларенков А.А.[3], Юсубов М.С.[2], Белоглазкина Е.К.[1], Мажуга А.Г.[4]

[1]*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3;*
[2] *ТПУ, 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30*
[3]*ФГБУ ГНЦ ФМБЦ имени А.И. Бурназяна ФМБА России, 123098, Москва, ул. Маршала Новикова, д.23;*
[4]*РХТУ им. Д.И. Менделеева., 125047, Москва, Миусская пл., 9;*
alekseymachulkin@rambler.ru

Рак предстательной железы – одна из самых распространенных онкологических патологий среди мужского населения, по данным мировой статистики за 2021 год. Одним из подходов разработки современной терапии или диагностики данного заболевания может выступать адресная доставка, направленная на простатический специфический мембранный антиген (ПСМА). В связи с этим актуальной задачей является дизайн новых высокоаффинных лигандов ПСМА и создание на их основе терапевтических конъюгатов на их основе. В последнее время, одним из наиболее динамически развивающихся направлений в обрасти разработки противоопухолевой терапии является разработка радиофармацевтических лекарственных средств направленного, ввиду их высокой эффективности при относительно малом количестве побочных эффектов, по сравнению с классической химиотерапией.



В докладе будут подробно рассмотрены подходы к дизайну и синтезу лигандов ПСМА, а также конъюгатов, позволяющих осуществлять направленную доставку терапевтических радиоизотопов (^{177}Lu и ^{161}Tb). Также будут рассмотрены результаты физико-химических и биологических (*in vitro* и *in vivo*) испытаний данных конъюгатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Machulkin A.E., Petrov S.A., Bodenko V. et.al., *ACS Pharmacology and Translational Science*, **2024**, 7(5), 1457–1473.
2. Фуркина Е.Б., Успенская А.А., Петров С.А. и др., *Известия Академии наук. Серия химическая*, **2025**.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-15-00098-П, https://rscf.ru/project/22-15-00098/

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИМЕРНОГО ИМИДА СВИНЦА (II) В РЕАКЦИЯХ С ОКИСЛИТЕЛЯМИ

Мельникова В.А.[1], Додонов В.А.[1]

[1]Институт металлоорганической химии имени Г. А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49

dodonov@iomc.ras.ru

Изонитрилы хорошо известный класс органических соединений, содержащих функциональную группу –NC:. Они активно используются в органическом синтезе и в качестве лигандов в координационной химии. Замена атома углерода на его аналоги по группе – Si, Ge, Sn, Pb – может привести к получению так называемых низковалентных соединений, сочетающих в себе, начала как соответствующих элементов в высших степенях окисления, переходных металлов, органических соединений, так и ряд уникальных свойств [1]. Например, недавно было показано, что силилен-стабилизированный станнагерменилиден может претерпевать 1,2-миграцию атома углерода [2].

В настоящем докладе сообщается о получении имида свинца (II) $[^{R,Me}ArNPb]_2$ ($^{H,Me}Ar$ = C_6H_2-2,6-$(CHPh_2)_2$-4-CH_3, $^{Me,Me}Ar$ = C_6H_2-2,6-$(CH(C_6H_4$-4-$CH_3)_2)_2$-4-CH_3), его химических, физических свойствах и особенностях строения. Так, соединение **1** вступает в реакцию с тетраметилтиурамдисульфидом, давая димерный продукт дитиокарбамат-амид **2** в виде желтых кристаллов. Комплекс **1** вступает в реакцию конденсации с аценафтенхиноном, давая органический продукт хинонимин. Так же известен случай изомеризации соединения **3**.

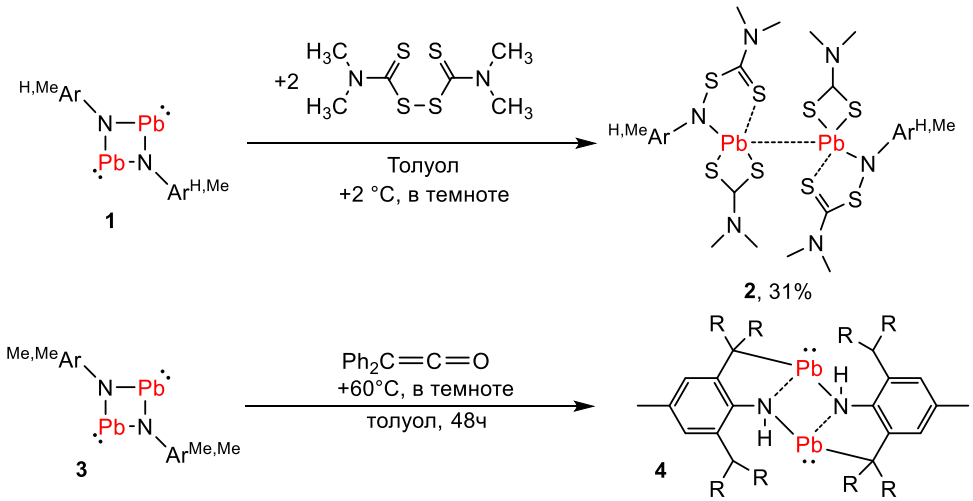


Схема 1. Реакция имида свинца (II) с тетраметилтиурамдисульфидом. Изомеризация имида свинца (II).

ЛИТЕРАТУРА

1. Weetman C., Inoue S. *ChemCatChem.,* **2018**, *10*, 4213-4228.
2. Qiao Z., Li X., Chen M., Cao F., Mo Z. *Angewandte Chemie International Edition,* **2024**, *63*, e202401570.

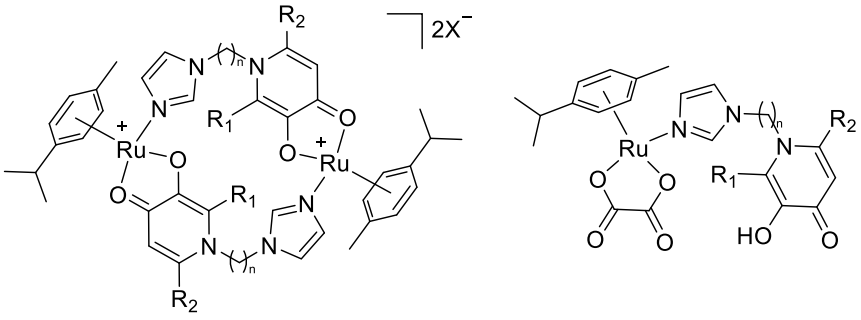
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-73-10150.

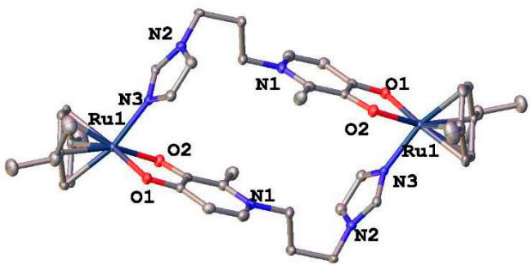
ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ПИРИДОНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Мельничук Н.А., Назаров А.А., Шутков И.А.

Химический факультет МГУ им. Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские Горы, 1 стр 3
nick.melnichuk@gmail.com

Соединения на основе рутения рассматриваются как многообещающие кандидаты для создания новых противораковых препаратов. Такие вещества демонстрируют высокую активность *in vitro* против различных линий раковых клеток, а также противоопухолевую активность в экспериментах *in vivo*. Кроме этого, соединения рутения часто оказываться эффективны в моделях устойчивых к цисплатину. Это связано с их уникальным механизмом действия, при котором рутений связывается преимущественно с белковыми молекулярными мишенями, а не с ДНК, в отличие от платиновых препаратов. Кроме того, исследования *in vivo* продемонстрировали, что соединения рутения обладают низкой общей токсичностью по сравнению с платиновыми средствами. Эти характеристики делают соединения рутения привлекательной альтернативой для разработки новых противоопухолевых препаратов.





В докладе представлены исследования, посвящённые поиску синтетических подходов к моноядерным комплексам, а также металлоциклам рутения, и анализу их биологических свойств *in vitro*. Нами были получены и полностью охарактеризованы лиганды с различными заместителями в пиридоновом кольце, линкерами разной длины, а также металлоциклы на их основе. Цитотоксичность полученных соединений была оценена методом МТТ-теста на малой панели раковых клеток человека. Соединения продемонстрировали умеренную антипролиферативную активность в микромолярных концентрациях; однако наблюдается ярко выраженная селективность к раковым клеткам по сравнению с нормальными. Кроме того, было установлено, что активность соединений коррелирует с расположением заместителей в пиридоновом кольце, количеством атомов металла и длиной линкера.

СИНТЕЗ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАМИННЫХ ХЕЛАТОРОВ И ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С КАТИОНАМИ МЕДИ (II) И СВИНЦА (II)

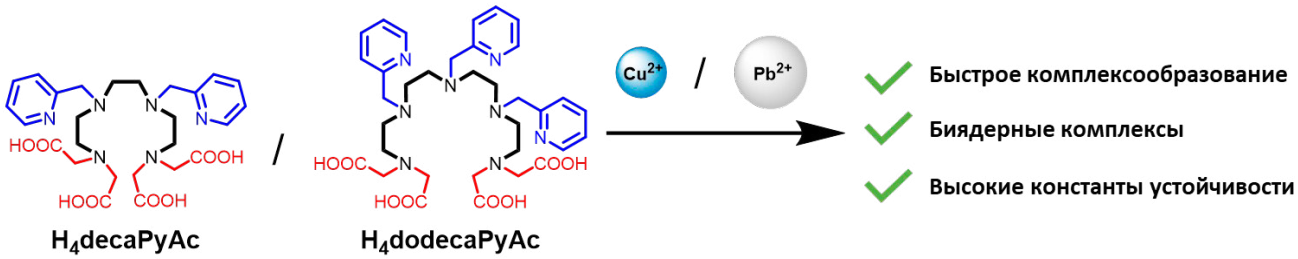
Меньшиков-Тонян М.А., Щукина А.А., Зубенко А.Д., Федоров Ю.В.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия
119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.
mamt@ineos.ac.ru

Разработка новых хелаторов для радиофармацевтики играет важную роль в развитии методов диагностики и терапии онкологических заболеваний. Преимущество хелаторов ациклического строения заключается в быстрой кинетике комплексообразования, что критически важно при использовании короткоживущих радионуклидов и термочувствительных векторных биомолекул в составе радиофармпрепаратов. Один из ключевых недостатков ациклических комплексонов – невысокая устойчивость образуемых комплексов в биологических средах, приводящая к высвобождению и накоплению радионуклида в органах и тканях. В связи с чем актуальной задачей является создание более эффективных и безопасных хелатирующих агентов ациклического строения для диагностических и терапевтических радионуклидов.

При помощи оригинального подхода с использованием макроциклической защиты первичных аминогрупп были получены полиаминные лиганды **H_4decaPyAc** и **H_4dodecaPyAc**, с комбинацией пиридильных и карбоксильных хелатирующих групп [1].

С помощью масс-спектрометрии было показано, что полученные комплексоны образуют моно- и биядерные комплексы с катионами Cu^{2+} и Pb^{2+}. При помощи потенциометрического и спектрофотометрического титрования были определены константы устойчивости комплексов. Для изучения строения комплексов были использованы методы спектроскопии ядерно-магнитного резонанса и рентгеноструктурного анализа. Полученные результаты позволяют охарактеризовать влияние особенностей строения ациклических хелаторов на термодинамическую устойчивость образующихся комплексов.



ЛИТЕРАТУРА

1. Shchukina A.A., Zubenko A.D., Fedorova O.A. *Tetrahedron*, **2024**, *150*, 133773.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-13-00424.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ, ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ, СЕНСОРНЫЕ И ФОТОБИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ БОРА И ЛАНТАНИДОВ

Мирочник А.Г., Калиновская И.В., Федоренко Е.В., Емелина Т.Б., Буквецкий Б.В., Петроченкова Н.В., Любых Н.А., Жихарева П.А., Седакова Т.В., Шишов А.С., Третьякова Г.О.

Институт химии Дальневосточного отделения Российской Академии Наук, Владивосток, Россия
690022, Россия, г. Владивосток, проспект 100 лет Владивостоку д. 159
mirochnik@ich.dvo.ru

В докладе представлены данные о взаимосвязи строения, люминесцентных, хемосенсорных, электропроводящих, нелинейно-оптические и фотобиологических свойствах координационных соединений лантанидов и бора и полимерных композиций на их основе. Выявлено влияние аналитов (аммоний, амины) на люминесценцию полимерных композиций, допированыых комплексами Eu(III). Механизм хемочувствительности основан на изменении координации карбоксилат-ионов с центром люминесценции: при воздействии аналита: происходит переход от тридентатно-мостиков- циклической координации к бидентатно-мостиковой, что приводит к уменьшению безызлучательных потерь и усилению люминесценции [1]. Впервые в кристаллах куркуминоидов дифторида бора обнаружены электропроводящие свойства, электропроводность комплекса порядка 10^{-4} См/см, что близко к значениям проводимости, характерным для электропроводящих полимеров из ряда ароматических аминов [2]. Проведено сравнительное исследование электронной структуры, люминесцентных, нелинейно-оптических свойств и потенциала для применения в биовизуализации куркуминоидов дифторида бора. Красители способны быстро проникать в клетки и накапливаться, причем накопление происходит в основном в цитоплазме клеток. Красители оказались практически нетоксичными для опухолевых клеток как в длительном эксперименте в темноте, так и после фотовозбуждения, показывая хороший потенциал для биовизуализации [3]. Получены полимерные пленки на основе поливинилкарбазола, допированного соединениями класса β-дикетонатов дифторида бора с заместителями различной природы. Эти соединения формируют эксиплексы и комплексы с переносом заряда с большим батохромным сдвигом до ~170 нм относительно обычной мономерной эмиссии, что позволило получить широкий спектр эмиссии пленок с белым свечением. Определена перспектива поиска новых функциональных смарт материалов для нужд оптической сенсорики, оптоэлектроники, экологии, биовизуализации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G, Emelina T.B., Ionov D.S. *Optical Materials*, **2024**, *151*, 115272.
2. Мирочник А. Г., Федоренко Е. В., Герасименко А. В., Шлык Д. Х., Белолипцев А. Ю., Подгорбунский А. Б., Зиатдинов А. М. *Известия АН. Сер. Хим.*, **2024**, 73, 3275-13284.
3. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Gerasimenko A.V., Lyubykh N.A, Beloliptsev A.Yu., Mayor A.Yu., Egorov A.E., Kostyukov A.A., Burtsev I.D., Nguyen T.M., Shibaeva A.V., Markova A.A., Kuzmin V.A. *J. of Photochemistry & Photobiology A*, **2025**, 460, 116110.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-23-00461.

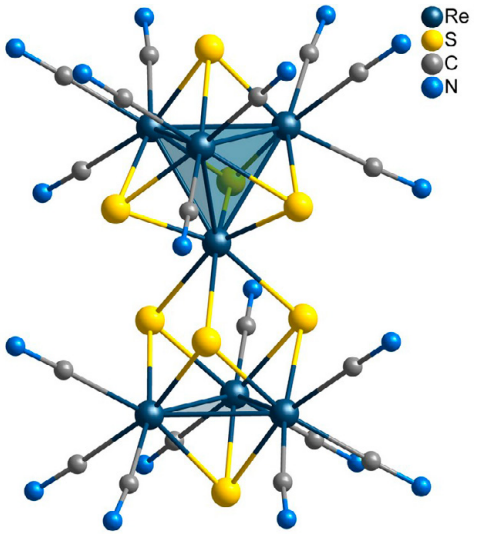
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ Re_4 СМЕШАННО-ЛИГАНДНЫХ И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Миронов Ю.В., Пронин А.С.

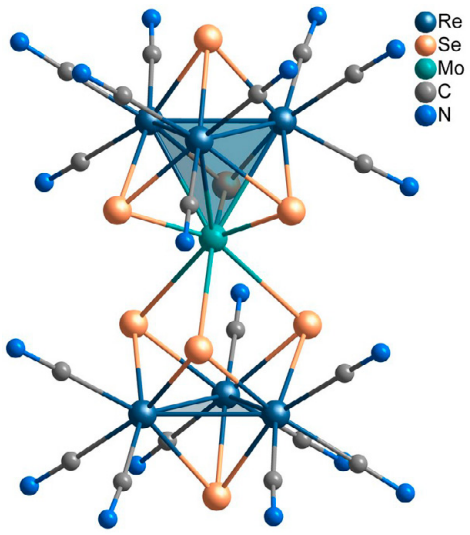
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, д.3
yuri@niic.nsc.ru

В данной работы обсуждаются синтез и строение тетраэдрических кластерных комплексов серия с такими внутренними лигандами, как PO^{3-}, PO_2^{3-}, As^{3-}, AsO^{3-}, Sb^{3-}, Bi^{3-}, некоторые из которых описаны впервые. Особенностью данных комплексов, в отличие от хорошо известных халькогенидных, состоит в том, что они легко образуют смешанно-лигандные комплексы. Кроме того обсуждается синтез и строение гетерометаллических халькогенидных кластерных комплексов. Так, нами найдены экспериментальные условия получения солей гетерометаллических кластерных анионов $[\{Re_2W_2Se_4\}(CN)_{12}]^{6-}$, $[\{ReW_3Se_4\}(CN)_{12}]^{6-}$, $[\{Mo_3ReQ_4\}(CN)_{12}]^{7-}$, $[\{Mo_2Re_2Q_4\}(CN)_{12}]^{6-}$ (Q = S, Se) в виде индивидуальных соединений. Установлено, что частичное замещение атомов рения в кластерных ядрах $\{Re_4Q_4\}$ (Q = S, Se) на атомы Mo или W значительно меняет его физико-химические свойства, в первую очередь окислительно-восстановительные и магнитные.

Впервые получены семиядерные $K_7[\{Re_3Q_4(CN)_9\}\{Re_4Q_4\}(CN)_9]$ (Q = S, Se) и $K_8[\{Re_3Se_4(CN)_9\}\{Re_3MSe_4\}(CN)_9]$ (M = Mo, W). (Рис. 1) Измерение магнитной восприимчивости семиядерных комплексов показало, что при комнатной температуре для данных соединений реализуется состояние с двумя неспаренными электронами на формульную единицу, а с понижением температуры до 1,77 K происходит переход комплексов в диамагнитное состояние.



$[\{Re_3S_4(CN)_9\}\{Re_4S_4\}(CN)_9]^{7-}$



$[\{Re_3Se_4(CN)_9\}\{Re_3MoSe_4\}(CN)_9]^{8-}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-13-00081.

ОТ ОЧЕНЬ СЛАБОГО ДО РЕКОРДНОГО АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСАХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕКСААЗАТРИНАФТИЛЕНА С КОБАЛЬТОМ(II) И ЖЕЛЕЗОМ(II)

Михайленко М.В.[1], Кузьмин А.В.[2], Хасанов С.С.[2], Бреславская Н.Н.[3], Тимохина Е.Н.[4], Астахова Т.Ю.[4], Конарев Д.В.[1]

[1]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
142432, Россия, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, д. 1
[2]Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия
142432, Россия, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 2
[3]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31
[4]Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия
119334, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4
mikhailenkomv1@gmail.com, konarev3@yandex.ru

Получена серия координационных комплексов на основе гексаазатринафтилена (HATNA) с Fe^{II} [1–3] и Co^{II} [2,3] с различной степенью восстановления центрального лиганда и числом координированных атомов металла. В комплексах состава $\{(M^{II}Cl_2)_3(HATNA)\}^{\bullet-}$ с анион-радикальным лигандом образуются высокоспиновые системы благодаря сильному антиферромагнитному обмену металл-лиганд и достаточно слабому обмену металл-металл. Это ведет к параллельному упорядочению спинов металлов. Аналогичное поведение характерно для трианионных комплексов гексацианозамещенных HAT-лигандов с Fe^{II}. При этом в таких же комплексах с Co^{II} за счет коротких связей Co-N величина $J_{Co\text{-}Co}$ становится настолько большой, что это приводит к антипараллельному упорядочению спинов. Биядерные анионные комплексы, в свою очередь, обладают уникальными особенностями в сравнении с трехъядерными. $J_{Fe\text{-}Fe}$ в дианионном комплексе $\{(Fe^{II}Cl_2)_2(HATNA)\}^{2-}$ на два порядка меньше, чем в аналогичных трехъядерных соединениях. Напротив, в анион-радикальных биядерных комплексах с Fe^{II} и Co^{II} наблюдается очень большой антиферромагнитный обмен металл-лиганд: величина J является рекордной среди известных координационных соединений с Co^{II} и достигает −600 $см^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mikhailenko M.V., Khasanov S.S., Shestakov A.F., Kuzmin A.V., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *Chem. – Eur. J.*, **2022**, *28*, e202104165.
2. Mikhailenko M.V., Ivanov V.V., Shestakov A.F., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *Dalton Trans.*, **2023**, *52*, 11222–11233.
3. Mikhailenko M.V., Ivanov V.V., Faraonov M.A., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Yakushev I.A., Breslavskaya N.N., Timokhina E.N., Astakhova T.Yu., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *Inorg. Chem. Front.*, **2024**, *11*, 7563–7575.

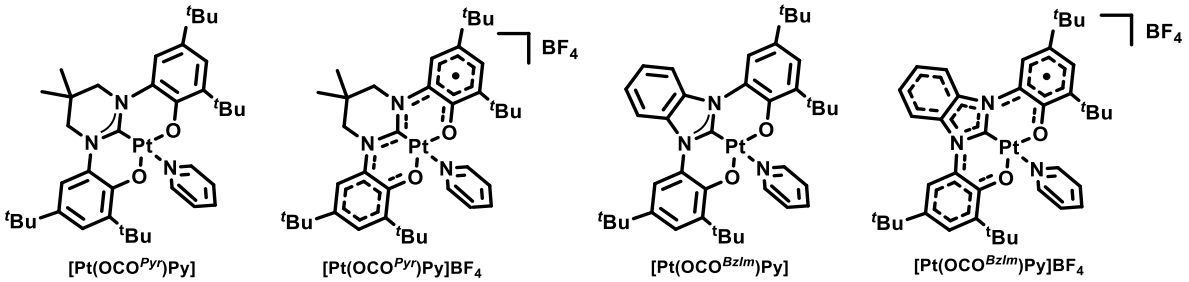
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-13-00060.

NHC-БИС(ФЕНОЛЯТНЫЕ) ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ И ПЛАТИНЫ: РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Михайлов И.К., Гафуров З.Н., Морозов В.И., Загидуллин А.А., Яхваров Д.Г.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8.
E-mail: tiimhailovilya@gmail.com

Комплексы переходных металлов с N-гетероциклическими карбеновыми (NHC) лигандами обладают уникальными электронными и стерическими свойствами, способствующими образованию прочной и стабильной связи $M{-}C_{NHC}$. Такие соединения демонстрируют высокую термическую устойчивость и широкую вариативность координационной сферы, что делает их перспективными для каталитических применений. В частности, комплексы металлов никелевой подгруппы (Ni, Pd, Pt) зарекомендовали себя как эффективные катализаторы различных органических превращений, включая реакции кросс-сочетания (например, Сузуки–Мияура и Хека), циклоизомеризации, полимеризации олефинов, а также гидросилилирования алкенов и алкинов.



В работе представлены результаты исследования редокс-свойств комплексов никеля и платины общей формулы [M(OCO)Py] (где M = Ni, Pt; OCO = бис(фенолятный) лиганд с тетрагидропиримидинилиденовым (OCO^{Pyr}) или бензимидазолилиденовым (OCO^{BzIm}) NHC-фрагметами; Py = пиридин). Методами ЦВА и спектроэлектрохимии (СЭХ) изучены электрохимические свойства данных соединений, а продукты их окисления выделены и охарактеризованы. Кроме того, установлено, что платиносодержащие комплексы демонстрирует каталитическую активность в реакции гидросилилирования алкенов, протекающий с образованием двух изомеров, преимущественно анти-марковниковского продукта. Наибольшая каталитическая активность среди этих комплексов наблюдается у феноксил-радикального комплекса с тетрагидропиримидинилиденовым фрагментом $[Pt(OCO^{Pyr})Py]BF_4$. Интересно отметить, что каталитическая активность снижается с уменьшением σ-донорности NHC-фрагмента (OCO^{Pyr} по сравнению с OCO^{BzIm}).

ЛИТЕРАТУРА

1. Mikhailov I.K., Gafurov Z.N., Kagilev A.A., Morozov V.I., Zueva E.M., Sakhapov I.F., Litvinov I.A., Trifonov A.A., Sinyashin O.G., Yakhvarov D.G. *Catalysts*, **2023**, *13*, 1291.
2. Gafurov Z.N., Mikhailov I.K., Kagilev A.A., Kantyukov A.O., Morozov V.I., Zueva E.M., Trifonov A.A., Yakhvarov D.G., et al. *Russ. Chem. Bull.,* **2024**, *73*, 3259.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

НИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ 3d-МЕТАЛЛОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ И ОРГАНИЧЕСКИМИ ПРОТИВОИОНАМИ: РАЗНООБРАЗИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ

Морозов И.В.[1], Воробьёва А.А.[1], Захаров К.В.[1], Лысенко К.А.[1]

[1]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1
miv448@mail.ru

К настоящему времени, благодаря разработке новых синтетических подходов, было получено значительное количество анионных нитратных комплексов d-металлов различной размерности с неорганическими и органическими противоионами. Благодаря таким особенностям NO_3^- группы, как короткое расстояние между донорными центрами (около 2.1 Å), небольшой заряд и большое разнообразие способов координации, нитратные комплексы проявляют ряд интересных особенностей, среди которых образование необычных координационных полиэдров атомов-комплексообразователей, в которых часто реализуются высокие координационные числа. К особенностям нитратов можно отнести также и способность NO3-группы передавать суперобменное взаимодействие, в результате чего, в нитратных комплексах реализуются различные варианты магнитного поведения, включая фрустрированные состояния.

В докладе представлено обобщение накопленной информации о координационной химии нитратных комплексов d-металлов. Показано, что для некоторых катионов (Cr^{3+}, Ni^{2+}) всегда реализуются октаэдрические нитратные комплексы, состав которых может различаться благодаря различному количеству моно- и бидентатных NO_3-групп (например, $Cs_2Ni(NO_3)_4]_2$, $Cs_2[Cr(NO_3)_5]$ $Cs_3[Cr(NO_3)_6]$). В случае комплексов Fe(III) и Mn(II) (d^5, hs) наблюдается равномерное распределение лигандов с реализацией додекаэдрической координации (КЧ 8). В случае комплексов Cu(II), Zn(II) и особенно, Co(II), наблюдается большое разнообразие координационных полиэдров. Обсуждаются причины этого многообразия, приводятся примеры различных структур.

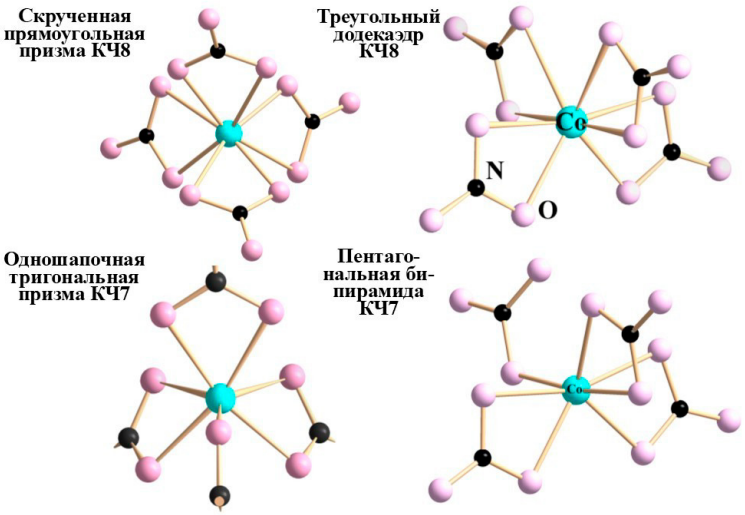


Рис. 1. Взаимосвязь между четырьмя формами координационных полиэдров кобальта(II) в тетранитратокобальтатных комплексных анионах $[Co(NO_3)_4]^{2-}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-72-10034.

СРАВНЕНИЕ БЕНЗОДИАЗАКРАУН-ЭФИРОВ И ЦИКЛОГЕКСАНОДИАЗАКРАУН-ЭФИРОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ХЕЛАТОРОВ ДЛЯ КАТИОНОВ Ba^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}

Мосалева С.П.[1,2], Пашанова А.В.[2], Зубенко А.Д.[2]

[1]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, ВХК РАН
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9
[2]ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28
mosaleva.s@bk.ru

Селективное связывание катионов металлов является задачей координационной химии, имеющей большое значение в различных областях, включая радиофармацевтику, хелатотерапию, мониторинг катионов тяжелых металлов в окружающей среде, экстракцию и разделение ионов металлов [1]. Известно, что на комплексообразующую способность краун-эфиров оказывают влияние такие структурные факторы, как жесткость и размер макроцикла, природа и расположение донорных атомов, наличие хелатирующих групп. В данной работе были получены новые 18- и 21-членные бензо- и циклогексаноазакраун-эфиры с пиколинатными хелатирующими группами и изучено влияние аннелированного жесткого фрагмента на комплексообразование с медицинскими катионами Ba^{2+}, Pb^{2+} и Bi^{3+}.

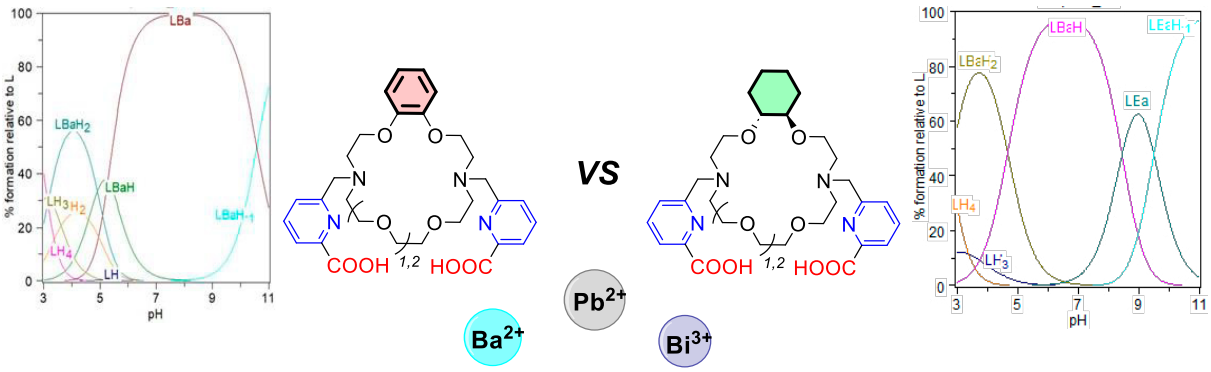


Схема 1. Структуры диазакраун-эфиров

Установлено, что все изученные лиганды способны связывать катионы бария, свинца и висмута в водном растворе. Показано, что бензокрауны склонны образовывать частицы состава 1:1 с полностью депротонированным лигандом в области биологических значений pH [2], в то время как циклогексанокрауны в этой же области преимущественно образуют протонированные комплексы состава LHM. Методом ЯМР-спектроскопии была установлена конформация (*син-* или *анти-*) всех комплексов в водном растворе. Для наиболее перспективных лигандов по результатам исследований проведены эксперименты по связыванию медицинских радионуклидов ^{223}Ra, ^{210}Pb и ^{207}Bi.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blanusa M. *et. al. Curr. Med. Chem.*, **200**5, 12 (23), 2771–2794.
2. Zubenko A. D., Pashanova A. V., Mosaleva S. P. *et al. Inorg. Chem.*, **2024**, 63 (45), 21652–21669.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-73-01270.

РОЛЬ КООРДИНАЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ Mn^{2+} В СИНТЕЗЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КОНТРАСТНЫХ АГЕНТОВ И В ИХ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В БИОСРЕДАХ

Мустафина А.Р.[1], Бочкова О.Д.[1], Бебякина А.П.[1], Степанов А.С.[1], Корнев Т. А.[1], Заиров Р.Р.[1]

[1] *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8*
asiyamust@mail.*ru*

В докладе рассмотрены основные движущие силы формирования трех типов марганец-содержащих наночастиц, пригодных для функционирования в качестве контрастных агентов. Показано какие структурные и коллоидные характеристики этих частиц определяют их способность обеспечивать контрастный эффект. В частности, показана роль координационных взаимодействий ионов марганца с неорганическими лигандами, такими как анионные гексарениевые кластеры с цианидными группами в качестве апикальных лигандов [1], силанольными группами гидролизованного тетраэтокси-силана [2] и молекулами белков [3] в формировании наночастиц. Продемонстрированы взаимосвязи между структурой комплексов марганца, инкорпорированных в наночастицы и характеристиками наночастиц, такими как размер, форма, заряд поверхности и коллоидное поведение. В свою очередь, показано какие из перечисленных характеристик наночастиц влияют на их контрастный эффект при измерениях в условиях *in vitro*. Обсуждаются способы поверхностной модификации наночастиц для повышения их гемосовместимости и оптимизации фармакинетики при мониторинге контрастного эффекта марганец-содержащих наночастиц в условиях *in vivo* после внутривенного введения в организм мыши.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akhmadeev B.S., Nizameev I.R., Kholin K.V., Voloshina A.D., Gerasimova T.P., Gubaidullin A.T., Romashchenko A.V., Zavjalov E.L., Kashnik I.V., Brylev K.A., Mustafina A.R. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2024**, 659, 1052 – 1062.
2. Bochkova O., Stepanov A., Khazieva A., Akhmadeev B., Ismaev I., Kholin K., Nizameev I., Sapunova A., Voloshina A., Laskin A., Smekalov D., Tarasov M., Budnikova Y., Mustafina A. *Materials Today Chemistry*, **2023**, 33, 101706.
3. Zairov R.R., Kornev T.A., Akhmadeev B.S., Dovzhenko A.P., Vasilyev V.A., Kholin K.V., Nizameeva G.R., Ismaev I.E., Mukhametzyanov T.A., Liubina A.P., Voloshina A.D., Mustafina A.R. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2024**, 266, 131338.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-13-00010-П.

БЕЗРАСТВОРНЫЙ СИНТЕЗ ЭНЕРГОЁМКИХ ОРГАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ КАТАЛИЗАТОРОВ

Муха С.А., Сухоруков Д.А., Комова О.В., Нецкина О.В.

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5.
msa@catalysis.ru

Комплексные соединения переходных металлов с органическими лигандами находят широкое применение, особенно в наукоёмких производствах, включая каталитические процессы, где они используются как в исходном виде, так и служат предшественниками для приготовления катализаторов. Традиционно комплексы синтезируют в растворах или механохимическим методом. В данной работе предложен более быстрый, экономичный и экологичный синтез комплексных соединений никеля и кобальта в расплаве исходных компонентов, исключающий стадии выделения комплекса и утилизации растворителя. При этом получаемые соединения рассматриваются как предшественники в приготовлении катализаторов методом твердофазного горения, поэтому для их эффективной газификации следует выбирать исходные компоненты с учетом следующих требований: (1) лиганд должен быть энергоемкий, плавится без разложения и возгонки до 150 ˚C, надёжно связывать катион металла, а также подвергаться полной газификации; (2) анион-окислитель должен обеспечивать экзотермическое разложение комплекса с образованием оксидной фазы металла.

Учитывая условия синтеза комплексов никеля и кобальта как предшественников катализаторов, в качестве лигандов выбраны азотсодержащие соединения: этилендиамин, производные имидазола и пиразола. Комплексообразователями служат соли никеля и кобальта с нитрат- и перхлорат-анионами, выступающими в роли окислителей органической части комплекса. Продемонстрировано, что при относительно низких температурах в расплаве быстро образуются твердые комплексы, некоторые из них были получены впервые. Для каждого синтезированного комплекса оптимизированы условия синтеза: температурный режим, время реакции, соотношения компонентов, условия сушки. Полученные соединения охарактеризованы физико-химическими методами и отмечено отсутствие в их составе воды, несмотря на использование гидратов солей в синтезе. В ряде случаев было установлено вхождение аниона-окислителя непосредственно в координационную сферу металла.

Установлено, что, продолжая нагрев образовавшихся комплексов до температуры теплового взрыва, происходила их газификация с образованием никель- или кобальтсодержащей оксидной фазы, которая в дальнейшем может рассматриваться как предшественник активной фазы катализаторов. Отмечено, что большой объем выделяющегося газа обеспечил высокую дисперсность формирующегося катализатора, что положительно отразилось на его активности, в гидрировании CO_2 и гидролизе боргидрида натрия.

Таким образом, в результате проведенной работы были оптимизированы условия синтеза энергоемких комплексов никеля и кобальта как предшественников катализаторов, приготовление которых может быть реализовано в одну стадию в режиме *one-pot synthesis*.

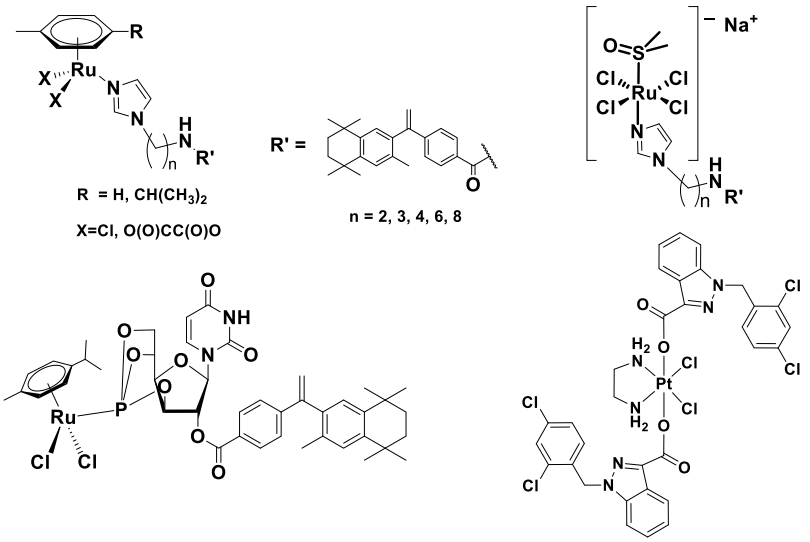
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FWUR-2024-0034).

ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНЫ И РУТЕНИЯ С МИШЕНЬ-ОРИЕНТИРОВАННЫМИ ЛИГАНДАМИ

Назаров А.А., Антонец А.А., Шутков И.А., Ворошилкина К.М, Мельничук Н.А., Тверских А.Р., Овакимян С.А., Кузнецов Ф.А., Милаева Е.Р.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1/3
nazarov@med.chem.msu.ru

Платиновые комплексы представляют собой высокоэффективные лекарственные соединения для химиотерапии злокачественных опухолей. Однако их недостаточная селективность, а также первичная или приобретённая резистентность и значительное количество побочных эффектов затрудняют их все более широкое использование при лечении злокачественных опухолевых новообразований. В качестве потенциальной альтернативы традиционным платиновым препаратам рассматриваются координационные и металлоорганические соединения рутения, которые обладают значительно меньшей общей токсичностью и побочными эффектами. [1,2].



В нашей группе разрабатывается синтетический подход к созданию противоопухолевых средств с мультимодальным действием, который включает в себя комбинацию атомов Pt(IV), Ru(III) и Ru(II) с фармакологическим веществом бексаротен, воздействующим на RXR ретиноидный рецептор или лонидамин, специфическим ингибитором гликолиза. Новые соединения демонстрируют высокую антипролиферативную активность в экспериментах *in vitro*, подавляют активность специфических для рака ферментов. Нами были выявлены соединения лидеры среди комплексов Pt(IV) и Ru(II). Для них была показана противоопухолевая активность и изучены предполагаемые механизмы действия и клеточной гибели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Antonets A.A., Voroshilkina K.M., Shutkov I.A., Mazur D.M., Tyurin V.Y., Dubova L.G., Shevtsova E.F., Nazarov A.A., Milaevaa E.R. Mendeleev Communications, **2024**, 34, 74.
2. Shutkov I.A., Okulova Y.N., Mazur D.M., Melnichuk N.A., Babkov D.A., Sokolova E.V., Spasov A.A., Milaeva E.R., Nazarov, A. A. Pharmaceutics, **2023**, 15, 1366

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-63-00016.

ВОССТАНОВЛЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПОРФИРИНОВ И ТРИТИАДОДЕКААЗАГЕКСАФИРИНОВ

Назаров Д.И.[1], Фараонов М.А.[1], Конарев Д.В.[1]

[1]*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия*
142432, Россия, г. Черноголовка, пр-т. акад. Семенова, д. 1.
dima10031997@mail.ru

Разработан метод восстановления свободных оснований порфиринов и металлопорфиринов, а так же получены их кристаллические соли $\{криптанд(Cs^+)\}\{H_2TPP^{\bullet-}\}$ (**1**), $\{криптанд(Cs^+)\}\{H_2T(F_5Ph)P^{\bullet-}\}\cdot C_6H_5CH_3$ (**2**), $\{криптанд(Cs^+)\}_2\{Cu^{II}(TPP^{4-})\}^{2-}$ (**3**), $\{криптанд(Cs^+)\}\{Ni^{I}(TPP^{2-})\}^{-}\cdot C_6H_5CH_3$ (**4**) $(Bu_3MeP^+)\{Ni^{I}(TPP^{2-})\}^{-}\cdot C_6H_5CH_3$ (**5**), $(Bu_3MeP^+)\{Fe^{I}(TPP^{2-})\}^{-}\cdot C_6H_5CH_3$ (**6**). В соли **1** при понижении температуры наблюдается диспропорционирование заряда макроцикла, сопровождающимся образованием диамагнитных H_2TPP^0 и H_2TPP^{2-} . В зависимости от металла металлопорфирины могут демонстрировать восстановление по атому металла или макроциклу. Например, восстановление $\{Cu^{II}(TPP^{2-})\}^0$ происходит по макроциклу, приводя к образованию диамагнитных тетраанионов TPP^{4-} в **3**. Напротив, одноэлектронное восстановление $\{Ni^{II}(TPP^{2-})\}^0$ происходит по атому никеля, приводя к образованию анионов $\{Ni^{I}(TPP^{2-})\}^-$ при 100(2) K в **4** и **5**. Выше 120 K происходит перенос электрона от Ni^I на макроцикл с образованием парамагнитных Ni^{II} и $TPP^{\bullet3-}$. Восстановление $Fe^{II}TPP$ происходит по атому железа в **6** [1].

Исследованы восстановленные тритиадодекаазагексафирины, расширенные аналоги порфиринов. Проведено восстановление безметального макроцикла (H_3Hhp) и трехэлектронное восстановление $\{M^{II}_3O(Hhp)\}^+$. В первом случае получены двухпалубные $\{(K)(H_3Hhp)_2\}^{\bullet2-}$ радикальные дианионы. Трехэлектронное восстановление $\{M^{II}_3O(Hhp)\}^+$, содержащих медь или никель, имеет разные пути восстановления, поскольку третий электрон присоединяется к атому никеля, образуя дианионы $\{Ni^{II}_2Ni^{I}O(Hhp^{5-})\}^{2-}$, или к макроциклу, образуя дианионы $\{Cu^{II}_3O(Hhp^{\bullet6-})\}^{2-}$ с магнитным обменом между спинами Cu^{II} и $Hhp^{\bullet6-}$[2]. При восстановление (H_3Hhp) в присутствии ацетилацетоната кобальта (II) были получены кристаллы соединения $\{Криптанд(K^+)\}_2\{(Co^{I}_2Co^{II}O)^{2+}(Hhp^{\bullet4-})\}^{2-}\cdot 2C_6H_4Cl_2$ (**7**), в котором при нагревании выше 100 K происходит обратимый внутримолекулярный перенос заряда с кобальта на лиганд с образованием $\{(Co^{I}Co^{II}_2O)^{3+}(Hhp^{5-})\}^{2-}$, содержащего три парамагнитных центра – два низкоспиновых атома Co^{II} (S = 1/2) и Hhp^{5-} с триплетным основным состоянием (S = 1) [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Nazarov D.I., Andronov M.G., Konarev D.V., etc. *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 15620
2. Nazarov D.I., Islyaikin M.K., Konarev D.V., etc. *Inorg. Chem*. **2021**, *60*, 9857−9868
3. Nazarov D.I., Faraonov M.A., Konarev D.V., etc. *New Journal of Chemistry*, **2025**, *49*, 1631-1639.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-13-00060.

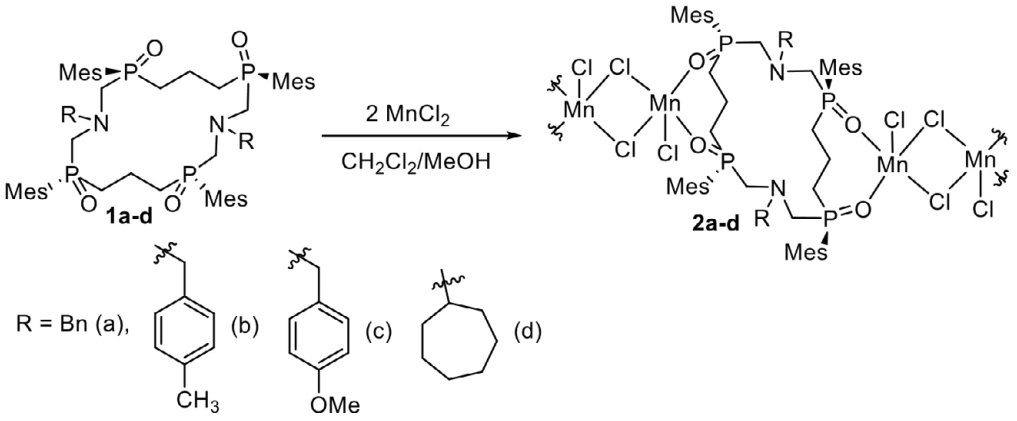
СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Mn(II) НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ P,N-МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

Насибуллин И.О.[1], Мусина Э.И.[1], Карасик А.А.[1]

[1]ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Россия 420029, Россия, г. Казань, ул. Ак. Арбузова, д. 8.
i.nasibullin@iopc.ru

Комплексы марганца(II) интенсивно исследуются в течение последнего десятилетия как достойная альтернатива дорогостоящим комплексам на основе благородных металлов. Известно, что эмиссия комплексов марганца(II) происходит из металл-центрированного d-d (^{4}T1(G)–^{6}A1) излучательного перехода, на который существенно влияет координационное окружение центра Mn(II) [1]. Регулируя структуру лиганда, органический противоион и координационное число комплекса марганца (II), можно достичь зеленой, желтой, оранжевой, красной или даже ближней инфракрасной фосфоресценции [2].

В данной работе представлены результаты синтеза и фотофизические свойства новых комплексов макроциклических тетрафосфиноксидов с хлоридом марганца(II). Нами были синтезированы 16-членные лиганды **1a-d**, содержащие по 4 эндоциклических фосфорильные группы и отличающиеся заместителем R при атоме азота. Полученные соединения были вовлечены в реакцию с двумя эквивалентами MnCl2, что привело к образованию 1D координационных полимеров **2a-d**. Структура полученных соединений была определена методом РСА, неожиданным оказался факт наличия 5координированного атома марганца, имеющего тригонально-бипирамидальную геометрию. Комплексы **2a-d** обладают интенсивной люминесценцией с максимумом эмиссии при 600 нм, кроме того, они демонстрируют высокие квантовые выходы и долгое время жизни люминесценции.



ЛИТЕРАТУРА

1. Qin Y., She P., Huang X., Huang W., Zhao Q. *Coord. Chem. Rev*., **2020**, *416*, 213331.
2. Wu Y., Zhang Xu, Zhang Y., Yanga M., Chen Zh. *Chem. Commun*., **2018**, *54*, 13961.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-23-20201.

SYNTHESIS AND STRUCTURES OF POLYNUCLEAR MANGANESE(II) AND LANTHANUM(III) COMPLEXES BASED ON AROMATIC ACIDS

Nafikov M.D.[1,2], Taigina M.D.[1,2], Syrokvashin M.M.[2], Rakhmanova M.I.[2], Naumov D.Yu.[2], Gushchin A.L.[2], Vinogradova K.A.[2]

[1]Novosibirsk State University (National Research University), Novosibirsk, Russia
630090, Russia, Novosibirsk, 2, Pirogova str
[2]Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
630090, Russia, Novosibirsk, 3, Acad. Lavrentiev Ave
m.nafikov@g.nsu.ru

Luminescent materials are of interest for the design of organic light emitting devices. Red and deep blue are the most problematic emitters for this technology. Due to the possible radiative relaxation of $^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$, manganese(II) coordination compounds can be used as red emitters, because strong-field ligands lead to lower energy gap between $^4T_1$ and $^6A_1$ states that causes red emission. On the other hand, typically intraligand transitions in organic molecules lead to blue fluorescent emission, that gives only 25 % quantum efficiencies (QE) in electroluminescent devices. One of the possible ways to increase the QE of organic compounds is synthesis based on them of coordination compounds with heavy metal ions, in other words, applying «heavy atom effect», in present work as a «heavy atom» lanthanum(III) is suggested.

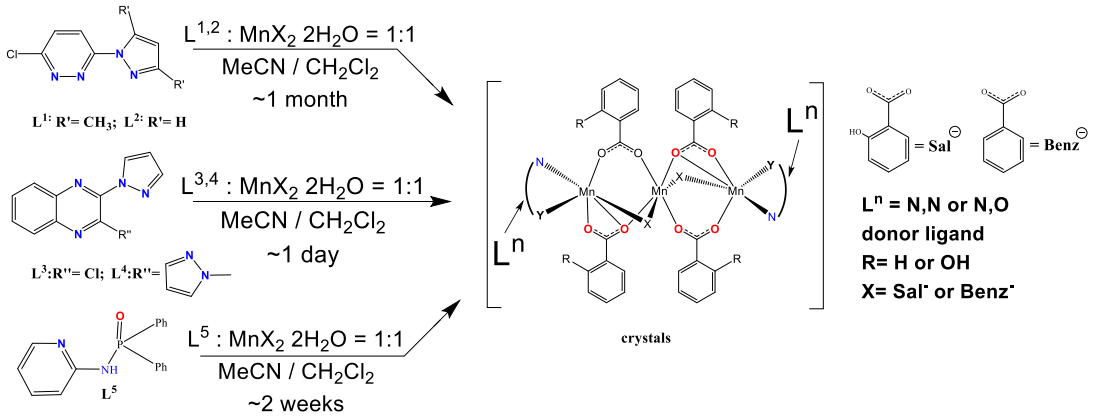


Fig.1. Synthesis of manganese(II) compounds

In this work, it is shown that the use of aromatic carboxylic acid salts leads to the formation of trinuclear Mn(II) complexes regardless of the choice of the chelate ligand. Interesting, that applying other sources of Mn(II), for example, typically inorganic salts like $MnCl_2 \cdot 2H_2O$, gives extremely soluble complexes that makes formation of solids difficult. By reactions of $MnX_2 \cdot 2H_2O$ (X = Benz, Sal) salts with L^n compounds in stoichiometry 1:1 (n = 1-4) and 1:2 (n = 5) in a $MeCN/CH_2Cl_2$ mixture, 9 complexes of the composition $[Mn_3(L^n)_2X_6] \cdot solv$ (solv = MeCN or Et_2O) were obtained. According to the X-ray diffraction data in all complexes the carboxylic acid anions promote the formation of a stable trinuclear fragment Mn_3O_{12}, and the L^n molecules are coordinated in a bidentate cyclic manner to the terminal Mn atoms. The coordination unit of the Mn atoms is an octahedron. This synthetic method will be applied to synthesize La(III) complexes based on N,O-ligands. The composition and structure of the complexes will be also confirmed by physicochemical methods, the reproducibility and phase purity of the compounds will be confirmed by the X-ray powder diffraction. The prepared complexes are expected to exhibit photoluminescence.

The work was funded by Russian Science Foundation (grant № 25-13-00200).

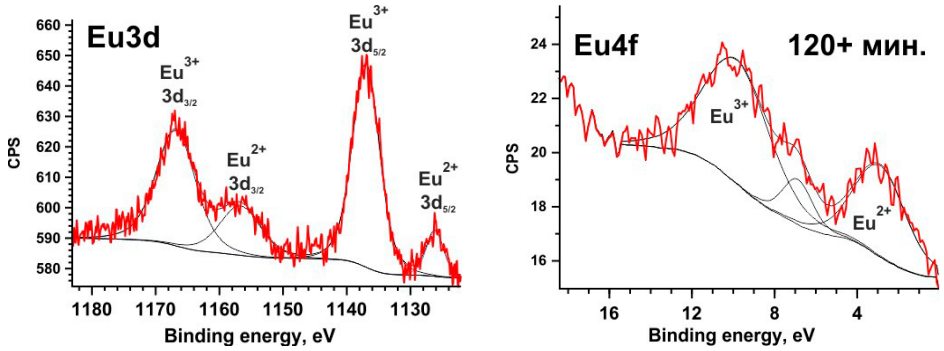
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ЕВРОПИЯ В КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Немтинов В.И.[1], Шурыгин А.В.[1], Короченцев В.В.[1], Мирочник А.Г.[2]

[1]Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
690922, Россия, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10
[2]Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д. 159
shurygin.av@dvfu.ru

При взаимодействии с высокоэнергетическим рентгеновским излучением в ряде карбоксилатных комплексах наблюдается восстановление Eu^{3+} до Eu^{2+}. Это удалось обнаружить при проведении эксперимента по получению рентгеновских фотоэлектронных спектров при длительном облучении образцов.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС, англ. - XPS) регистрировали на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре Omicron (Германия) с полусферическим электростатическим анализатором (радиус кривизны 125 мм) и источником излучения MgKα (1253,6 эВ).



а б

Рис. 1. РФЭ спектры 3d электронных уровней Eu и валентной области

Подобное явление обнаруживается для комплексов Eu(tol)3, Eu(acr)3, Eu(macr)3, при этом для разнолигандных компелксов с дибензоилметанатным и карбоксилатными лигандами $Eu(dbm)_3(acr)$, $Eu(dbm)(acr)_2$, $Eu(dbm)_2(macr)$, $Eu(dbm)(macr)_2$ интенсивность восстановления падает и при полном замещении карбоксилатов на дибензоилметанатные лиганды в Eu(dbm)3 восстановление полностью пропадает.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZNS-2024-0013).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С АНИОНАМИ 3,5-ДИНИТРО-2-ГИДРОКСИПИРИДИНА

Никифорова М.Е., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.
nikiforova.marina@gmail.com

Динитропиридины являются одним из перспективных классов гетероциклических соединений. Они считаются полезными прекурсорами взрывчатых веществ и энергетических соединений, агрохимикатов, биосенсоров и биологически активных соединений с различными свойствами: противоопухолевыми, противовирусными, нейропротекторными [1]. Среди таких соединений 3,5-динитро-2-гидроксипиридин, благодаря наличию двух NO_2-групп и двух различных донорных атомов, выделяется своей способностью образовывать разнообразные координационные связи, что делает его удобным инструментом для конструирования металлокомплексов различной структуры.

Целью данной работы было получение и исследование влияния условий синтеза на образование комплексов меди(II), содержащих 3,5-динитро-2-пиридонатные анионы.

В рамках доклада будут обсуждены способы получения координационных соединений меди(II) в зависимости от природы исходного вещества и растворителя, а также влияния депротонирующего агента. Все полученные комплексы охарактеризованы по данным монокристального РСА, а их фазовая чистота подтверждена данными РФА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Starosotnikov A. M., Bastrakov M. A. *Asian J. Org. Chem.,* **2024**, *13*, e202400304.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА ГЕКСАХЛОРОРОДАТА(III) КАЛИЯ В СИЛЬНОЩЕЛОЧНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Николаев В. А.[(1)], Васильченко Д. Б.[(2)]

[(1)] Новосибирский Государственный Университет
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2
[(2)] Институт неорганической химии СО РАН им. А. В. Николаева
630090, г. Новосибирск, пр-кт Акад. Лаврентьева, д.3

Наночастицы родия обладают высокой каталитической активностью и применяются в качестве активного компонента гетерогенных катализаторов. Наряду с платиной и палладием, родий является незаменимым при производстве автомобильных трехмаршрутных катализаторов (ТМК) дожигания выхлопных газов, и отвечает за восстановление окислов азота до N_2. Хлорид и хлорокомплексы родия являются наиболее доступными коммерческими стартовыми препаратами родия, так как эти формы представляют собой конечный продукт аффинажа металлов платиновой группы. Однако присутствие Cl^- может оказывать отравляющее воздействие на каталитические системы, поэтому для производства ТМК используют азотнокислые растворы родия(III), обладающие также рядом других преимуществ. Их получают по следующей схеме:

$$RhCl_3 \cdot nH_2O \Rightarrow Rh(OH)_3 \cdot nH_2O \Rightarrow Rh(NO_3)_3$$

При таком подходе критическим является удаление хлорида из координационной сферы родия на первой стадии. В процессе изучения щелочного гидролиза гексахлорородата(III) было показано [1], что замещение первого хлорида является лимитирующим и образующийся $[RhCl_5(OH)]^{3-}$ представляет собой высоко реакционноспособный интермедиат. Таким образом, щелочной гидролиз $[RhCl_6]^{3-}$ можно рассматривать как двухстадийный процесс:

$$[RhCl_6]^{3-} \Rightarrow [RhCl_5(OH)]^{3-} \Rightarrow [Rh(OH)_6]^{3-}$$

Нами был обнаружен интересный эффект: увеличение концентрации щелочи приводит к значительному снижению скорости реакции (Рис. 1), так что для количественного перехода родия в форму $[Rh(OH)_6]^{3-}$ в 12М щелочи требуется двое суток, в то время как в 2М NaOH этот процесс занимает 20 минут. Принимая во внимание высокую практическую значимость такого рода превращений, мы провели кинетические исследования гидролиза $[RhCl_6]^{3-}$ в крепких растворах щелочи.

В работе определены константы скорости, а также активационные параметры $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$ замещения хлорида. Обсуждается предполагаемый механизм реакции, а наблюдаемые закономерности описываются в рамках влияния сольватационных эффектов на устойчивость активированного комплекса.

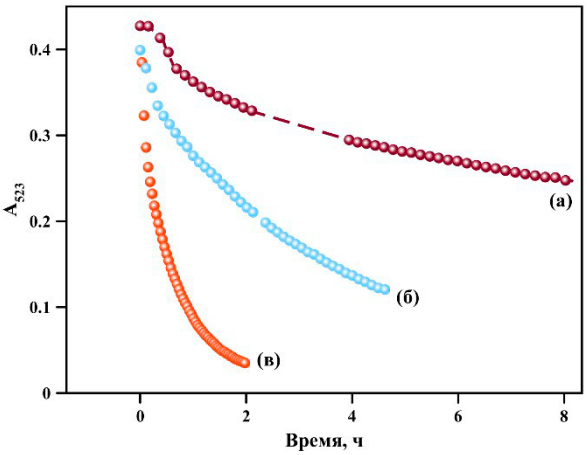


Рис. 1. Изменение оптической плотности (λ = 523 нм) раствора $K_3[RhCl_6]$ в 12М (а), 6.7М (б) и 2М (в) NaOH при T=15°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vasilchenko, D. B., Berdyugin, S. N., Korenev, S. V., O'Kennedy, S., & Gerber, W. J. *Inorganic chemistry*, **2017**, *56*(17), 10724-10734.
2.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ КОБАЛЬТА(II) С АНИОНАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОНОВЫХ КИСЛОТ: СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Новикова В.А.[1,2], Зорина-Тихонова Е.Н.[2], Матюхина А.К.[2], Ефимов Н.Н.[2], Кискин М.А.[2], Еременко И.Л.[2]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1

[2]ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

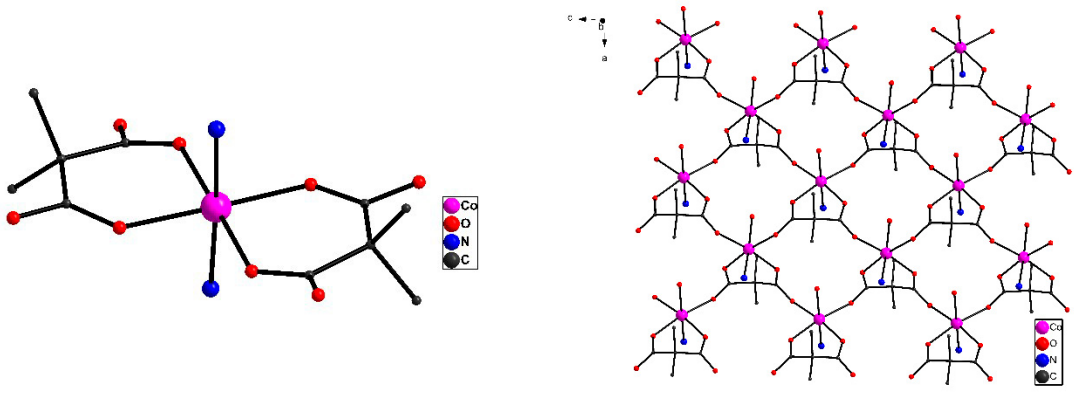
119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., д. 31

veronikanovikova02@mail.ru

Координационные полимеры привлекают интерес ученых из-за их востребованности во многих сферах: от катализа до люминесценции. Привлекательность высокоспиновых комплексов кобальта(II) в первую очередь связана с их магнитными свойствами.

Координационные полимеры на основе алифатических дикарбоновых кислот являются относительно малоисследованными, в частности, соединения малоновой кислоты и ее замещенных аналогов. Анионы дикарбоновых кислот являются полидентатными лигандами за счет наличия двух карбоксильных групп, что проявляется в их полифункциональности для построения полимеров различной архитектуры.

В результате работы была получена серия координационных полимеров кобальта(II) с анионами замещенных малоновых кислот: аллилмалоновой (H_2Amal), циннамилиденмалоновой (H_2CinAm), бензилмалоновой (H_2Bzmal) и диметилмалоновой (H_2Me_2mal). В синтезе также использовались N-донорные лиганды, проявляющие мостиковую функцию: bpa – 1,2-бис(4-пиридил)этан, bpe – 1,2-бис(4-пиридил)этилен, bpy – 4,4’-бипиридин. Соединения были получены методом медленной диффузии растворов и сольвотермальным последовательным синтезом. Для ряда координационных полимеров были поведены магнитные исследования.



а *б*

Рис. 1. Проявление хелатирующей (*а*) и мостиковой (*б*) функций анионами диметилмалоновой кислоты

КОМПЛЕКСЫ ФОТОХРОМНЫХ ЛИГАНДОВ С ПАРАМАГНИТНАМИ МЕТАЛЛАМИ

Осипов Н.Г.,[1] Фараонов М.А.,[1] Денисов Н.Н.,[1] Шестаков А.Ф.,[1] Михайленко М.В.,[1] Конарев Д.В.[1]

[1]*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия*
nikita.mr.osipov@mail.ru

Фотохромные молекулы спиропиранового типа представляют собой большой класс соединений, которые могут претерпевать переходить между закрытой формой (SP) в открытую мероцианиновую форму (MC) под действием различных внешних факторов. Изомер SP почти прозрачен в видимом свете, тогда как изомер MC имеет широкую полосу поглощения из-за сильного π-сопряжения в этой форме при почти плоской форме молекулы. Это обеспечивает не только обратимое изменение цвета при переходе, но и влияет на физические и химические свойства этих соединений. Взаимодействие спиропираного лиганда с $Mn(hfac)_2$ привело к образованию димерной структуры комплекса $\{Mn^{II}(hfac)_2 \cdot TMI\text{-}NPS\}_2$, в которой наблюдается ферромагнитное упорядочение спинов между высокоспиновыми атомами Mn^{II}, приводя к общему спину димера $S = 5$ [1]. В рамках исследования взаимодействия спиропирановых лигандов (TMI-NPS, TMI-NSO) с акцепторными соединениями металлов $Fe^{III}X_3$ (X = Br, Cl) было показано, что без вспомогательных агентов продукты образуются путем комплексообразования [3]. Однако, в присутствии депротонирующих агентов, был получен продукт депротонирования и двухкратного окисления спиропирана. Соединение $\{MNSP \cdot Co^{II}(hfac)_2\}$ показывает обратимый переход при 170 К, сопровождаемый сжатием кристаллической ячейки, что приводит к скачкообразному увеличению магнитной восприимчивости на 2.2%. Соединение показывает так же медленную магнитную релаксацию индуцируемую полем и магнитный гистерезис [2]. Соединение $(TBA^+)\{(TMI\text{-}NPS)_2 \cdot Dy^{III}I_3\}^-$ проявляет медленную магнитную релаксацию в нулевом поле с барьером перемагничивания спинов 470 $см^{-1}$ и имеет магнитный гистерезис при температурах 0.5 – 8 К. Медленная магнитная релаксация для соединения $(TBA^+)\{(TMI\text{-}NPS)_2 \cdot Tb^{III}I_3\}^-$ проявляется при приложении магнитного поля 2000 Oe. Соединение имеет незначительные барьеры перемагничивания и не демонстрирует магнитного гистерезиса [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Osipov N.G., Faraonov M.A., Shestakov A.F., Mikhailenko M.V., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V., *New J. Chem.*, **2023**, *47*, 5470-5476.
2. Osipov N.G., Faraonov M.A., Yakushev I.A., Denisov N.N., Otsuka A., Kitagawa H., Konarev D.V., *Dalton Trans.*, **2024**, *53*, 3159-3166.
3. Osipov N.G., Faraonov M.A., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Denisov N.N., Savinykh T.A., Otsuka A., Kitagawa H., Konarev D.V., *New J. Chem.*, **2024**, *48*, 13526-13537.
4. Osipov N.G., Faraonov M.A., Kuzmin A. V., Khasanov S.S., Dmitriev A.A., Gritsan N.P., Denisov N. N., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V., *Inorg. Chem. Front.,* **2025**, ***12***, 2092-2102.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (№ 24-13-00060).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ Cu(II) И Hg(II) В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Павлов Д.И.[1,2], Дудко Е.Р.[1,2], Потапов А.С.[1,2]

[1]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1
[2]Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3.
pavlov@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – класс соединений, для которых предложен широчайший ряд потенциальных применений: хранение и разделение газов и их смесей, катализ, таргетная доставка лекарств и пр. В течение последнего десятилетия интенсивно разрабатывается направление, связанное с изучением свойств МОКП, обладающих люминесценцией. Одним из наиболее перспективных приложений для люминесцентных МОКП считается создание люминесцентных сенсоров для обнаружения различных вредных и загрязняющих веществ – катионов тяжелых металлов, антибиотиков и пестицидов, других биоактивных соединений.

Эта работа посвящена изучению люминесцентных и сенсорных свойств МОКП на основе лигандов-производных 2,1,3-бензотиадиазола. В частности, в сольвотермальных условиях было получено соединение **1** с формулой [Cd(im_2btd)(ipa)]·DMA (im_2btd – 4,7-ди(имидазол-1-ил)бензо-2,1,3-тиадиазол, H_2ipa – изофталевая кислота, DMA – N,N-диметилацетамид, Рисунок 1, а). Это соединение продемонстрировало люминесцентный отклик в виде разгорания люминесценции на присутствие катионов Cu(II) и Hg(II) в водном растворе (Рисунок 1, б). Стоит отметить, что на сегодняшний день МОКП **1** является первым примером МОКП, демонстрирующим отклик в виде разгорания люминесценции на присутствие катионов Hg(II).

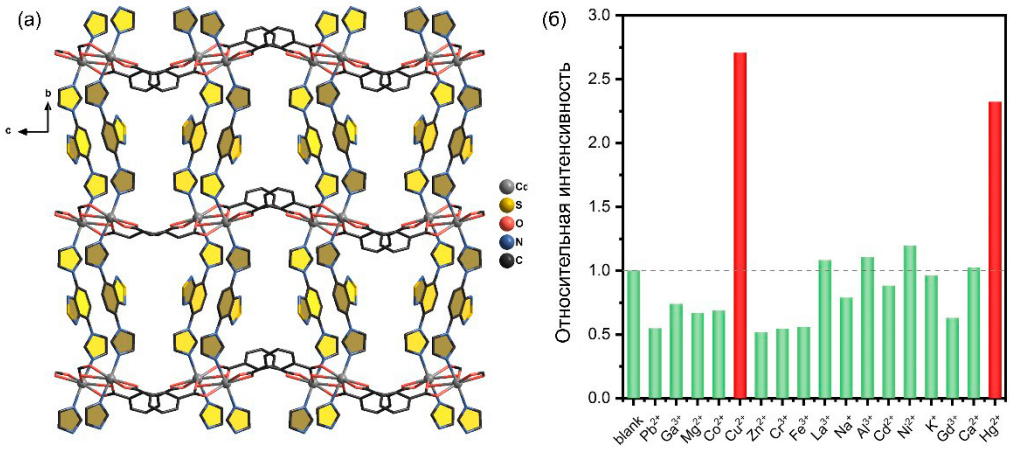


Рис. 1. (а) Фрагмент полимерного слоя в структуре соединения **1**. (б) Интегральная интенсивность суспензии **1** в воде в присутствии различных катионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-43-00017.

HIGHLY SENSITIVE AND FAST-RESPONSE FLUORESCENT PROBE BASED ON ZINC COORDINATION POLYMER WITH 4,6-BIS(IMIDAZOL-1-YL)-2,1,3-BENZOXADIAZOLE LIGAND FOR DETECTION OF DIPICOLINIC ACID AS A BACTERIAL SPORES BIOMARKER

Pavlova V.V.[1,2], Potapov A.S.[1,2]

[1]Novosibirsk State University, 630090, Russia, Novosibirsk, 2 Pirogov Str.,
[2]Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090, Russia, Novosibirsk, 3 Lavrentiev Ave.,
matveevskaya@niic.nsc.ru

Dipicolinic acid (DPA), a unique biomarker for pathogenic bacterial spores, is a key target for developing simple, rapid, and sensitive detection methods crucial for preventing mass outbreaks of the acute infectious diseases such as anthrax, tetanus and botulism. DPA detection strategies utilize approaches such as mass-spectrometry, HPLC, potentiometric detection and fluorescent or colorimetric methods implemented with functionalized nanomaterials and coordination compounds, mostly coordination polymers (CPs). The versatility of coordination polymers (CPs) has led to their use in gas storage and separation, catalysis, and drug delivery. Luminescent CPs are particularly promising as sensors for various analytes, including metal ions, toxic compounds, environmental pollutants and biomarkers, such as DPA.

In this study, we report the coordination polymer **Zn-CP**, [Zn(im_2bod)(1,3-bdc)]n (im_2bod = 4,6-bis(imidazol-1-yl)-2,1,3-benzoxadiazole, 1,3-bdc = 1,3-benzenedicarboxylate), as a sensor for the highly sensitive DPA detection. **Zn-CP** demonstrated a blue emission with the maximum at 457 nm under excitation at 375 nm and a photoluminescence quantum yield 13%. Luminescent sensing properties (Figure 1) of **Zn-CP** in ethanol suspension toward DPA were evaluated and highly sensitive emission quenching response was observed with the limit of detection 56 nM.

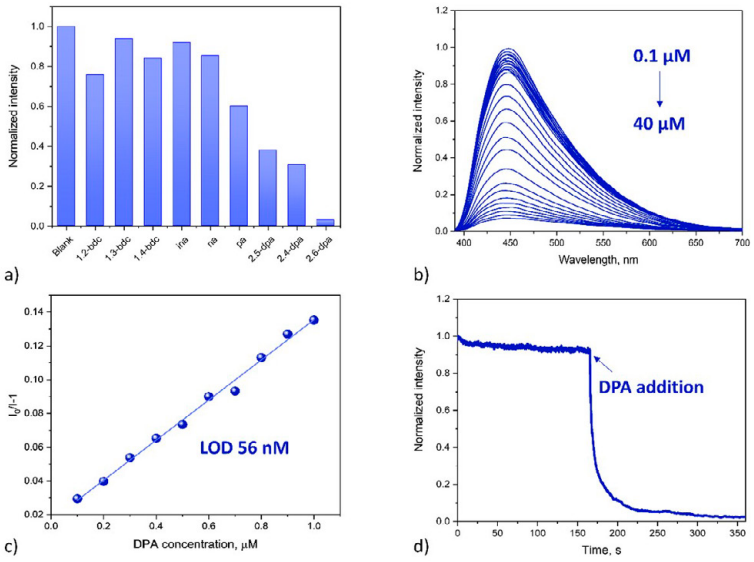


Fig. 1. a) Relative emission intensity of **Zn-CP** suspension in the presence of DPA and other carboxylic acids; b) Emission intensity change of **Zn-CP** with increasing DPA concentration; (c) Luminescence quenching concentration dependence; (d) Kinetic study of **Zn-CP** emission intensity before and after addition of DPA solution

This work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 23-43-00017.

ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ БИС-ДИИМИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ(I) С ДВУМЯ РАЗЛИЧНЫМИ N^N ЛИГАНДАМИ: НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Падерина А.В., Шакирова Ю.Р., Грачёва Е.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
198504, Россия, г. Санкт-Петербург, г. Петергоф, Университетский пр. 26.
a.paderina@spbu.ru

Люминесцентные трикарбонильные комплексы рения(I) привлекают устойчивый интерес научного сообщества и находят применение в различных областях, от OLED устройств до биовизуализации [1]. При этом наличие трёх карбонильных лигандов является невыгодным с точки зрения фотофизических свойств, и поэтому было сделано несколько попыток синтезировать дикарбонильные бис-дииминовые комплексы Re(I) [2]. Помимо уменьшения количества карбонильных групп, эти системы также демонстрируют значимый батохромный сдвиг поглощения и эмиссии.

Все представленные в литературе дикарбонильные комплексы рения(I) получаются при помощи сплавления трикарбонильного исходного соединения с соответствующим лигандом выше 235°C [2]. Такой метод синтеза не позволяет получить системы с двумя разными N^N лигандами, а также подходит далеко не для всех N^N лигандов из-за жестких условий протекания реакции.

Мы предложили и разработали новый метод синтеза дикарбонильных комплексов рения(I) **Re(NN1)–Re(NN8)** с двумя различными дииминовыми лигандами (Рисунок 1). Исследование оптических и фотофизических свойства полученных соединений в растворе и твёрдой фазе показало, что эти соединения демонстрируют люминесценцию в красной области вплоть до 845 нм.

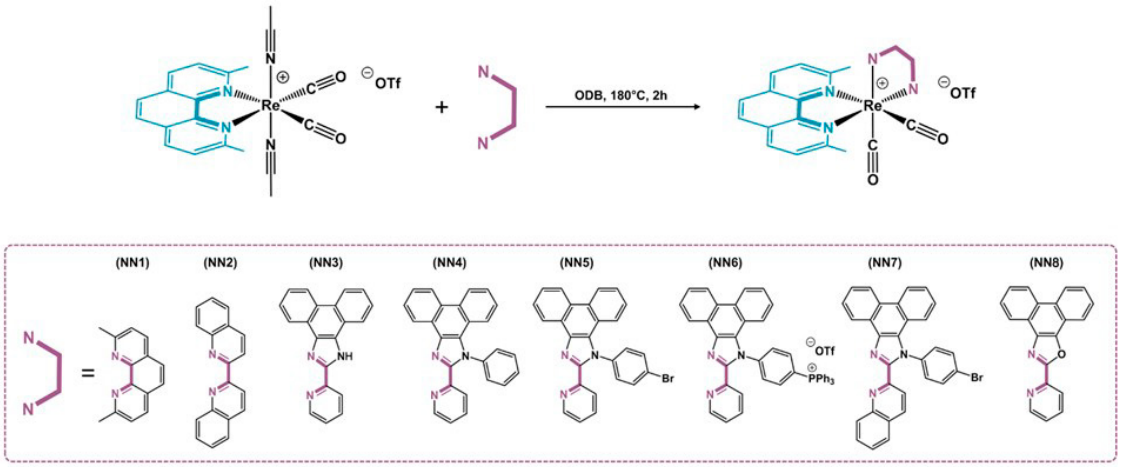


Рис. 1. Синтез комплексов **Re(NN1)–Re(NN8)**.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhao G., Zhao J., Hu Y., Zhang D., Li X., *Synthetic Metals*, **2016**, *212*, 131-141.
2. Atallah H., Taliaferro C.M., Wells K.A., Castellano F.N., *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 11565-11576.

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсных центров Научного парка СПбГУ и при финансовой поддержке РНФ № 19-73-20055.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КАТИОННО-АНИОННЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Панина М.В.[1,2], Якушев И.А.[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*
119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинский просп., д. 31.
[2]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*
125047, Россия, г. Москва, ул. Миусская пл., д. 9.
maaria381@gmail.com

Начиная с середины прошлого столетия, активно ведутся исследования, направленные на получение различных карбоксилатных комплексов платины(II) и изучение их физико-химических свойств благодаря широкому спектру потенциальных применений данных соединений, в частности, в качестве цитотоксически активных веществ или прекурсоров нанесенных катализаторов [1]. На данный момент получение молекулярных карбоксилатных комплексов платины(II), не содержащих в своей структуре ковалентно связанных атомов галогенов, остается нетривиальной задачей.

Нами была разработана высокоэффективная синтетическая методика [2], позволяющая нарабатывать молекулярные комплексы платины(II) с различными N-донорными лигандами и карбоксилат-анионами в макроколичествах с высокими выходами, заключающаяся в получении катионно-анионных комплексов вида $[PtL_4](OOCR)$ (L = Py, 4-Pic, 3,4-Lut; R = Me, ^{t}Bu, Ph, CF_3, C_2F_5) из коммерчески доступного $K_2[PtCl_4]$, которые при термолизе претерпевают распад с элиминированием двух молекул N-донорного лиганда и образованием молекулярных карбоксилатных комплексов вида $[L_2Pt(OOCR)_2]$ (рис. 1, 2).

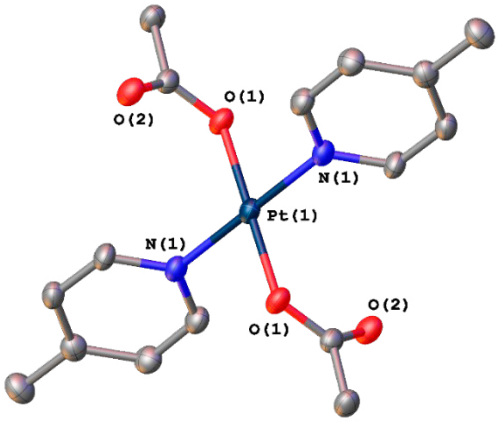


Рис. 1. Структура молекулярного комплекса $[(4\text{-Pic})_2Pt(OOCMe)_2]$

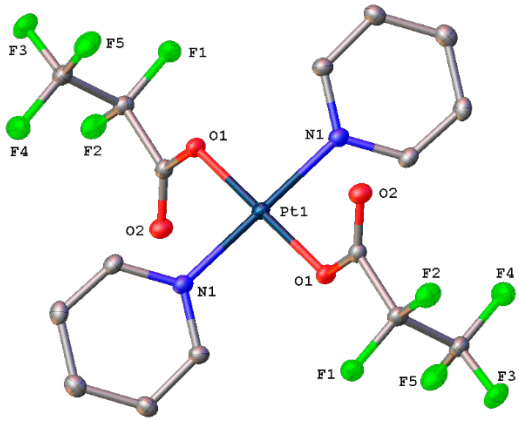


Рис. 2. Структура молекулярного комплекса $[Py_2Pt(OOCC_2F_5)_2]$

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang S. et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 12429-12435.
2. Panina M.V. et al. *Mend. Commun*, **2024**, *34*, 808-811.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

НОВЫЙ ТРЕХЪЯДЕРНЫЙ ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ЦИНКА(II), ПОЛУЧЕННЫЙ ИЗ АЦЕТАТА ЦИНКА И *N*-САЛИЦИЛИДЕНЦИКЛОГЕКСИЛАМИНА

Панова Е.В.[1], Сафин Д.А.[1]
[1]*Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия*
625003, Россия, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 6.
elizaveta.v.panova99@gmail.com

Новый трехъядерный гетеролептический комплекс цинка(II) (**1**) был получен при взаимодействии ацетата цинка(II) с раствором циклогексиламина и салицилового альдегида в этаноле (Схема 1). В результате были выделены стабильные призматические кристаллы оранжевого цвета, пригодные для рентгеноструктурного анализа [1].

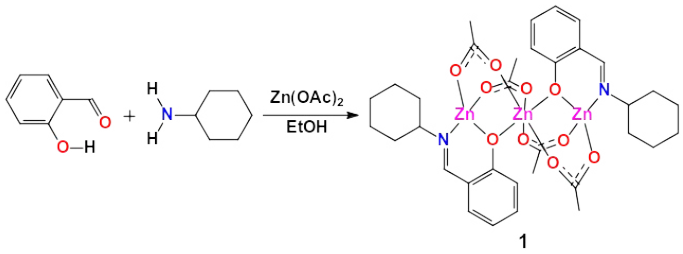


Схема 1. Синтез комплекса **1**.

Комплекс **1** был исследован как потенциальный ингибитор Гемоглобина S (HbS) с применением метода молекулярного докинга. Было обнаружено, что **1** потенциально высокоактивен в комплексе с HbS со значением энергии связывания –12.2 ккал/моль, где основными типами взаимодействия являются одна углерод водородная связь с ARG104, два π···анионных с GLU101 и ASP99, два π···сигма с ALA142 и GLU101, одно π···π-стекинг с HIS146, пять алкильных с ALA138, ARG104 и PRO100 и три π···алкильных с TYR145 и HIS146 (Рисунок 1).

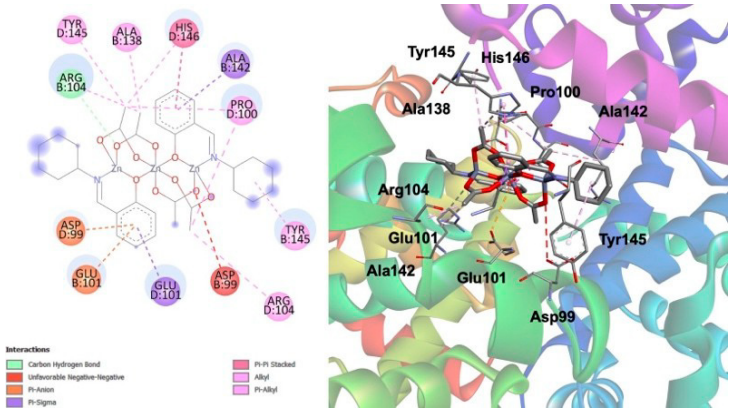


Рис. 1. 2D и 3D изображение взаимодействий **1** с HbS.

Подводя итог, можно сказать, что описанный комплекс оказался эффективным ингибитором белка HbS и, таким образом, может представлять интерес в качестве потенциального лекарственного средства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Panova E.V., Voronina J.K., Safin D.A. *Inorganic Chemistry Communications,* ***2025,*** DOI: 10.1016/j.inoche.2025.114474
2.

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК НЕФТЯНЫХ ПОРФИРИНОВ

Пахомов Г.Л.[1,2,3], Травкин В.В.[1,2,3], Рычихина Е.Д.[2], Вьялкин Д.А.[2], Якубов М.Р.[3]

[1]Институт физики микроструктур Российской академии наук, Нижний Новгород
603950, Россия, г. Н.Новгород, ГСП-105.
pakhomov@ipmras.ru
[2]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметьевский, д. 7.
[3]Институт органической и физической химии Российской академии наук, Казань,
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8

В работе обсуждаются электрофизические свойства тонких плёнок, полученных методом термовакуумного испарения смеси выделенных из нефтяного сырья порфириновых комплексов оксованадия [1]. Проведена структурная, оптическая и фотоэлектрическая характеризация объектов, включая расчёты методом TDDFT для моделирования электронных спектров поглощения – Рис.1а. Показано, что в зависимости от метода очистки и/или температуры сублимации, можно получать молекулярные слои с различным соотношением лигандных структур, например, обогащенные комплексами *родо*-типа (Рис. 1б), с фоторезистивным усилением.

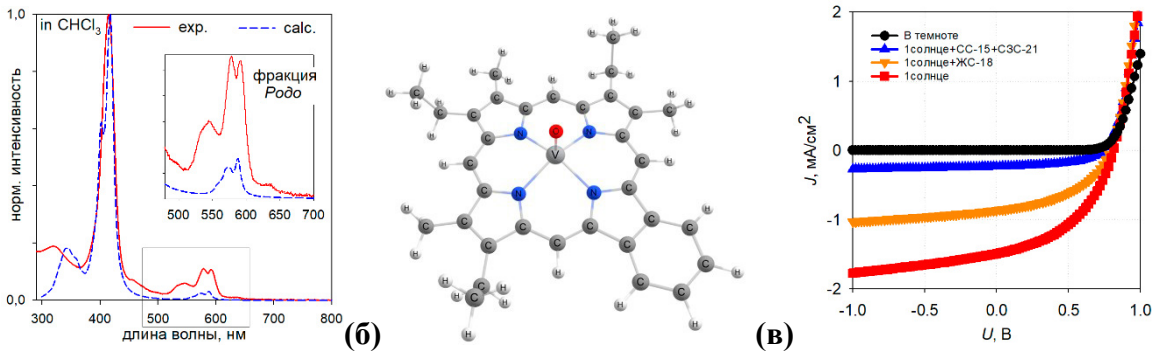


Рис. 1. (а) экспериментальный спектр фракции нефтяных порфиринов и расчетный, с учетом мольных долей компонентов; (б) структура *родо*-порфирина оксованадия; (в) ВАХ прототипов солнечных элементов с планарным молекулярным гетеропереходом

Изготовлены прототипы тонкоплёночных (полупрозрачных) порфириновых солнечных элементов с *n*-слоем из гекса-хлорированного субфталоцианина хлорида бора – см. характеристики на Рис. 1в. В унифицированных по толщинам с чистыми петропорфиринами (VO-EtioP-III, Ni-EtioP-III [1]) образцах измерены параметры фотопреобразования: $J_{КЗ}$ =1.5 мА/см^2, U_{XX} =0.82 В, *FF* =0.44 и *PCE* =0.5%, при выпрямлении *RR*(±1В)=3*10^3. В плёнках петропорфириновой смеси, интегральная оптическая плотность в области полосы Соре в 15.3 раза выше чем у Q-полосы, а приведённый к мощности фототок при 10В для этих же полос засветки (фильтры СС-15+СЗС-21 и ЖС-18 соответственно, Рис.1в) – в 14.2 раза. Таким образом, к.п.д. ячейки в красной области полностью зависит от выбора акцептора в молекулярном D/A переходе [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Rychikhina E.D., Travkin V.V., Koptyaev A.I. et al. *J. Porphyrins Phthalocya.* **2025**, DOI 10.1142/S108842462550052X.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-73-20101.

НОВЫЕ БЕНЗОАЗАКРАУН-ЭФИРЫ С КОМБИНИРОВАННЫМИ ХЕЛАТИРУЮЩИМИ ГРУППАМИ: СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

Пашанова А.В.[1], Зубенко А.Д.[1], Замуруева Л.С.[1,2], Литвиненко Е.А.[1]

[1]Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, 119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, 28

[2]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия 119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1

anna_pash@ineos.ac.ru

Комплексообразующие свойства азакраун-соединений вызывают большой интерес у современных исследователей. Известно, что для создания комплексонов, способных эффективно связывать катионы металлов, необходимо введение дополнительных хелатирующих групп [1]. Наиболее широко используются карбоксильные, пиколинатные и пиридильные группы. Комбинируя разные типы координирующих групп в одной структуре, можно настраивать свойства лиганда под конкретный катион металла. В связи с этим, целью данной работы является разработка подхода к получению нового типа бензоазакраун-соединений, содержащих комбинацию двух различных типов хелатирующих групп в макроцикле и изучение влияния этих групп на комплексообразование полученных лигандов с медицинскими катионами Pb^{2+} и Lu^{3+} (Схема 1).

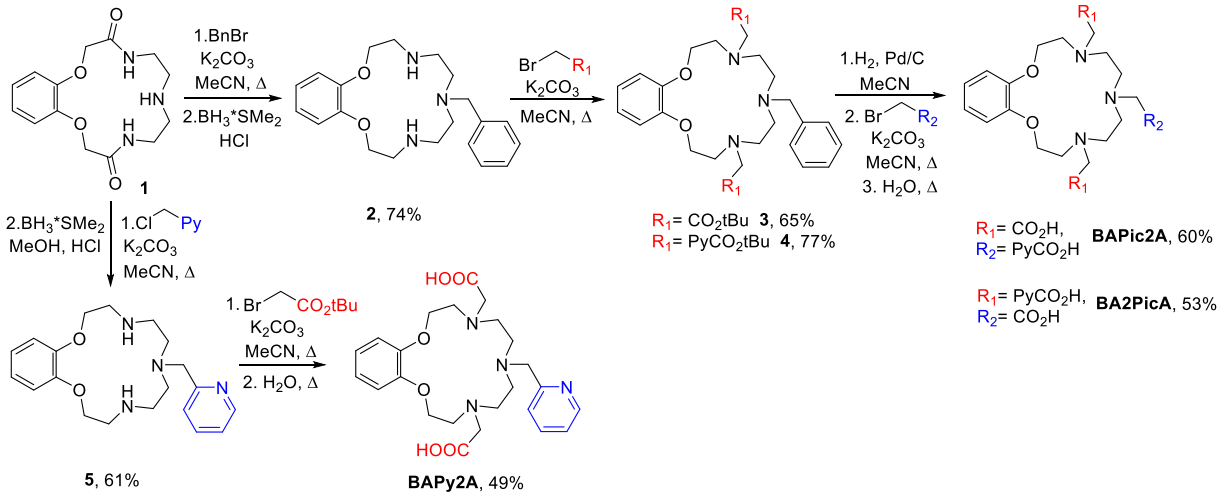


Схема 1. Синтез бензоазакраун-эфиров.

Установлено, что все полученные соединения эффективно связывают изученные катионы металлов в водном растворе. Для комплекса ^{210}Pb·**BAPy2A** была проведена серия радиохимических исследований. Показано, что >95% катиона связывается менее чем за минуту при комнатной температуре. В исследованиях меченых соединений in vitro установлена устойчивость комплексов к перехелатированию и переметаллированию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Egorova B.V., Zamurueva L.S., Zubenko A.D., Pashanova A.V., Mitrofanov A.A., Priselkova A.B., Fedorov Y. V., Trigub A.L., Fedorova O.A., Kalmykov S.N. *Molecules*, **2022**, *27*, 3115.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-13-00424.

СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ЛАНТАНОИДОВ И ЦИНКА НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНИДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Пилюкова Е.А.[1,2], Редькин Р.В. [1,2], Бондаренко М.А.[2]

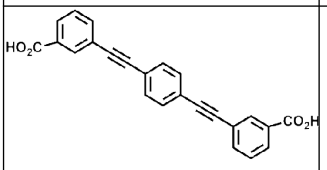
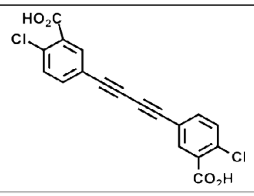
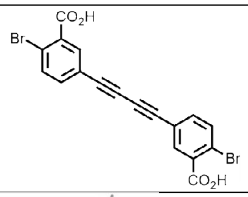
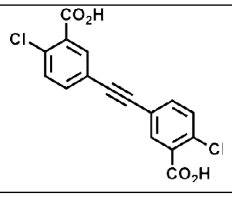
[1]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия 63009, ул. Пирогова 2,*
[2]*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия 630090, пр. Лаврентьева 3,*
e.pilyukova@g.nsu.ru

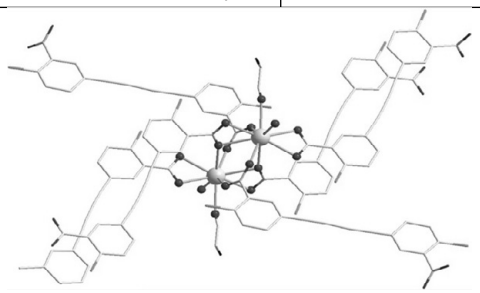
Металл-органические координационные полимеры (МОКП) - класс соединений, в которых атомы металлов объединены в структуры разной размерности за счет координации к мостиковым органическим лигандам.

Особый интерес к изучению этих соединений связан прежде всего с высокими показателями пористости и удельной площади поверхности трехмерных структур, что позволяет применять их в качестве эффективных сорбентов для хранения и разделения смесей или газов. Введение различных функциональных групп может придавать полимерам уникальные каталитические и оптические свойства, а варьирования как металлоцентра, так и структуры лиганда позволяет получать дополнительные наборы характеристик [1].

В данной работе мы сосредоточили внимание на получении новых каркасов на основе Zn, La, Tb, Gd и Eu с рядом органических ацетиленидных карбоновых кислоты. Всего было получено 12 новых полимеров с различными комбинациями металлоцентра и лиганда.

Кислоты, использованные в работе

m-PEBA	Bb2-ClBAH$_2$	Bb2-BrBAH$_2$	Eb2-ClBAH$_2$
			



Структурная единица [Eu$_2$(DMF)$_4$(Bb2-ClBA)$_3$]

ЛИТЕРАТУРА

1. Song X. et al. *Crystal growth & design*, **2010**, 10 (7), C. 3222-3227.

КОРОТКОЖИВУЩИЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ В ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ФОТОХИМИИ КАБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА

Поздняков И.П.[1], Беликов Ю.А.[1], Новиков М.В.[1], Тютерева Ю.Е.[1], Снытникова О.А.[2], Гривин В.П.[1]

[1]*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН*
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3
[2]*Международный томографический центр СО РАН*
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3а
ipozdnyak@kinetics.nsc.ru

Последние несколько десятков лет наблюдается бурное развитие экологической фотохимии, в связи с увеличением числа экологических катастроф, ужесточением государственной политики в сфере защиты окружающей среды и накоплением информации о существенном влиянии фотохимических процессов на циклы трансформации органических веществ, растворенных в природной воде. Так же работы в этой области стимулируются необходимостью разработки эффективных методов водоочистки, связанных с применением так называемых процессов глубокого окисления (AOPs). Особое внимание исследователей-экологов обращено на изучение фотохимии координационных соединений Fe(III), в связи с тем, что инициированные солнечным светом фотохимические реакции карбоксилатных комплексов железа влияют на многие железо-зависимые биогеохимические процессы и отвечают за фотохимическую продукцию CO и CO_2, окисление соединений серы, поглощение кислорода и генерацию активных форм кислорода в атмосфере и природных водах.

В настоящем докладе будут рассмотрены основные принципы методов стационарного и лазерного импульсного фотолиза, а также механизмы фотолиза целого ряда природных фотоактивных комплексов железа (III) с алифатическими кислотами в водной фазе, полученные с применением вышеуказанных методов с нано- и фемтосекундным временным разрешением [1,2]. Основное внимание будет уделено характеризации и свойствам короткоживущих интермедиатов, что, как правило, выходит за рамки традиционных работ в области экологической фотохимии. Кроме того, будут представлены методики, позволяющие определять квантовые выходы гидроксильных радикалов [3] и константы скорости их реакций с модельными загрязнителями [4].

Полученные данные важны для понимания фотопроцессов с участием карбоксилатных комплексов железа под действием солнечного и искусственного УФ света и для разработки фотохимически активированных AOPs.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pozdnyakov I.P., Tyutereva Y.E., Mikheilis A.V., Grivin V.P., Plyusnin V.F. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2023**, *434*, 114274
2. Pozdnyakov I.P., Melnikov A.A., Chekalin S.V. *Mendeleev Commun.*, **2025**, *35*, 1, 82-85.
3. Belikov Y.A., Tyutereva Y.E., Snytnikova O.A. and Pozdnyakov I.P. *Chemosphere*, **2024**, *369*, 143897
4. Tyutereva Yu.E., Grivin V.P., Xu J., Wu F., Plyusnin V.F., Pozdnyakov I.P. *Environ. Sci. Poll. Res.*, **2021**, *47*, 67891-67897

НИТРОЗИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ NO-ДОНОРЫ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ СЕРДЕЧНО-СОСУДИСТЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Покидова О.В.[1,2], Новикова В.О.[1], Емельянова Н.С.[1], Мазина Л.М.[1], Санина Н.А.[1,2,3]

[1]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия
142432, Россия, г. Черноголовка, просп. Акад. Семенова, д. 1
[2]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1
[3]Научно-образовательный центр «Медицинская химия» в г. Черноголовке Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Государственный университет просвещения", Мытищи, Россия
141014, Россия, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, 24
pov@icp.ac.ru

Монооксид азота (NO) – сигнальная молекула, являющаяся одной из универсальных регуляторов клеточного метаболизма. Применяемые в медицинской практике экзогенные NO-доноры имеют существенные недостатки, такие как развитие толерантности, образование токсичных продуктов, появление побочных эффектов и др.

В данной работе рассмотрен ряд нитрозильных комплексов железа (НКЖ) с ароматическими и алифатическими тиолигандами [1]. Показано, что данные соединения оказывают выраженное действие на активность гуанилатциклазы, приводя к увеличению концентрации циклических нуклеотидов, что делает их перспективными NO-донорами для лечения сердечно-сосудистых заболеваний.

С помощью УФ-, ЭПР- спектроскопии, амперометрии, реакции Грисса, а также квантово-химического моделирования изучен распад НКЖ в водных растворах, в том числе их NO-донорная активность. В кровеносном русле нитрозильные комплексы обменивают свои тиолиганды на SH-группы низкомолекулярных тиолов или белков. С этой точки зрения, распад НКЖ был также проанализирован в модельных системах, содержащих бычий сывороточный альбумин и восстановленный глутатион. Альбумин, имеющий одну свободную SH-группу остатка цистеина (Cys34), как и глутатион, могут связывать $[Fe(NO)_2]^+$ фрагменты, что приводит к образованию в системе новых НКЖ. Таким образом, рассматриваемые в работе биомолекулы могут активно участвовать в трансформации исследуемых комплексов и модулировать их свойства в качестве потенциальных лекарственных препаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pokidova O.V., Novikova V.O., Emel'yanova N.S., Kormukhina A.Y., Kulikov A.V., Utenyshev A.N., Lazarenko V.A., Ovanesyan N.S., Starostina A.A., Sanina N.A. *Dalt. Trans.* **2023**, *52*, 2641–2662.

Исследование биотрансформации нитрозильных комплексов железа с ароматическими тиолигандами выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10049, https://rscf.ru/project/22-73-10049/, с алифатическими - по теме государственного задания, № государственной регистрации 124020500019-2.

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ РАТИОМЕТРИЧЕСКИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ТЕРМОМЕТРОВ С ПОМОЩЬЮ ГЛУБОКОГО ОБУЧЕНИЯ

Поликовский Т.А.[1,2], Гончаренко В.Е.[1,3], Тайдаков И.В.[1,3]

[1]Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва Ленинский пр-т, д. 53
[2]Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия
141700, Россия, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9
[3]Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия
101000, Россия, г. Москва, ул. Мясницкая, д. 20.
polikovskiy.ta@gmail.com

Для создания высокоточного ратиометрического люминесцентного термометра были синтезированы и исследованы новые смешаннометаллические координационные соединения трехвалентных ионов европия и тербия с β-дикетонами вида $[Eu_xTb_{1-x}(L)_3(H_2O)]_n$, где HL - 1-(1,5-диметил-1H-пиразол-4-ил)-4,4-трифтор-1,3-бутандион.

Были получены спектры люминесценции и кинетики затухания люминесценции при разных температурах – от 77 до 320 K. При этом наблюдалось перераспределение интенсивностей спектральных полос и изменение времен затухания люминесценции, связанные с эмиссией разных ионов. Благодаря этому был реализован ратиометрический подход для определения температуры по спектральным характеристикам [1]. Была построена зависимость от температуры параметра Δ как отношение интегральных интенсивностей двух непересекающихся спектральных полос. Данная зависимость была аппроксимирована S-кривой на основе модели Мотта-Зейтца. Таким образом, была посчитана относительная температурная чувствительность исследуемого термометра, которая составила 5.5%/K, что выше значений, представленных ранее в литературе для исследуемого класса соединений.

Кроме того, был предложена альтернативная модель на основе машинного и глубокого обучения [2]. Были применены методы линейной, многомерной линейной и изотонической регрессий, а также полносвязная и сверточная нейронные сети (НН). Точность работы методов была сравнена на основе метрики RMSE – корень квадратный из среднеквадратичной ошибки прогноза. Было показано, что линейные методы плохо подходят для задачи регрессии в люминесцентной термометрии, показывая точность в 2-4 раза хуже, чем аналитическая модель Мотта-Зейтца. Однако применение более комплексных методов, таких как сверточная нейронная сеть, позволяет выявлять сложные нелинейные многопараметрические зависимости. Это позволило повысить точность определения температуры в 7 раз сверточной НН и в 3 раза полносвязной НН относительно аналитического метода, достигая значения RMSE=0.36 K и 0.85 K, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dramićanin M. D. *Journal of Applied Physics*, **2020**, *128*, 040902.
2. Brites C. D., Marin R., Suta M., Carneiro Neto A. N., Ximendes E., Jaque D., Carlos L. D. *Advanced Materials*, **2023**, 2302749.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-22-00387.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА НИТРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ С N,N-ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДОМ – ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ

Полухин М.С.[1], Караваев И.А.[1], Савинкина Е.В.[2], Бузанов Г.А.[2], Кубасов А.С.[2], Григорьев М.С.[3]

[1]МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
119571, Россия, г. Москва, пр-кт. Вернадского, д. 86.
[2]Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, Москва, Россия
119071, Россия, г. Москва пр-кт. Ленинский, д. 31.
[3]Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, Москва, Россия
119071, Россия, г. Москва пр-кт. Ленинский, д. 3, корп. 4.
polukhin.max2019@yandex.ru

Синтез оксидов РЗЭ в мелкодисперсном состоянии имеет большое значение для химии, поскольку они применяются в технологии получения функциональных материалов: катализаторов, люминофоров, мембран и твердых электролитов ТОТЭ, полупроводниковых и магнитных материалов.

Одним из методов получения оксидов РЗЭ является «метод горения растворов», одной из особенностей которого является присутствие в системе как молекул окислителя, так и восстановителя, что может являться предпосылкой для протекания экзотермической внутримолекулярной ОВР, что позволяет проводить реакцию в автотермическом режиме. Роль окислителя выполняют нитраты РЗЭ, а роль топлива различные координированные органические молекулы, в частности карбамид, N,N-диметилацетамид (DMAA) и некоторые амиды, продуктами термического разложения которых являются газообразные вещества, интенсивное выделение которых способствует формированию гомогенных образцов высокой степени дисперсности [1].

В настоящей работе был выделены и структурно охарактеризованы комплексы соединений составов: $[Sc(H_2O)_2(DMAA)_2(NO_3)(\mu\text{-}OH)]_2(NO_3)_2$, $[Ce(DMAA)_4(NO_3)_2][Ce(DMAA)_2(NO_3)_4]$, $[La(DMAA)_4(NO_3)_3]$, $[Ln(DMAA)_3(NO_3)_3]_{(монокл.)}$, $[Ln'(DMAA)_3(NO_3)_3]_{(ромб.)}$ (где Ln = La–Dy, Ln' = Ho–Lu, Y) (рис. 1).

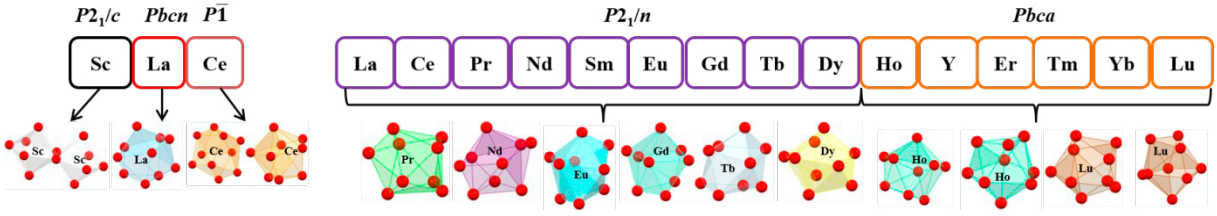


Рис.1. Структурные серии выделенных комплексов

ТГА-ДСК исследования процессов в воздушной атмосфере в широком интервале температур (30°C–900 °C) показали, что термический путь одинаков, а температуры формирования оксидных фаз лежат в интервале 450–650 °C. Было показано, что образуются серии *Ia*3 фаз Ln_2O_3 и *Fm*3*m* фазы CeO_2, Pr_6O_{11}, Tb_4O_7. Морфология полученных оксидов была исследована методом ПЭМ, образуются блоки средней степени агломерации со средним размером частиц около 50 нм. Удельная площадь поверхности, определенная адсорбцией N_2, лежит в пределах от 18 до 65 м^2/г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bettels E.K., Polukhin M.S. et.al. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2024**, *69*, 1510–1519.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОЛЕПТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С АНТРАЦЕН- И ПИРЕНБОРОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Полякова С.К., Балашова Т.В., Баранов Е.В., Бочкарев М.Н.

ИМХ РАН, Нижний Новгород, Россия
603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49
spqrzl6968@gmail.com

Борорганические соединения благодаря своим уникальным свойствам, таким как термодинамическая стабильность, необычная электронная структура, реакционная способность и люминесценция, находят широкое применение в различных приложениях. Однако люминесцентные свойства бороновых кислот и комплексов на их основе мало изучены [1].

Гетеролептические комплексы редкоземельных металлов Sc, La, Nd, Sm, Er, Yb с антраценбороновой ($AntB(OH)_2$) и пиренбороновой ($PyrB(OH)_2$) кислотами в качестве лигандов синтезированы реакциями циклопентадиенильных металлокомплексов с соответствующей кислотой. В зависимости от металла комплексы имеют различное строение (рис. 1).

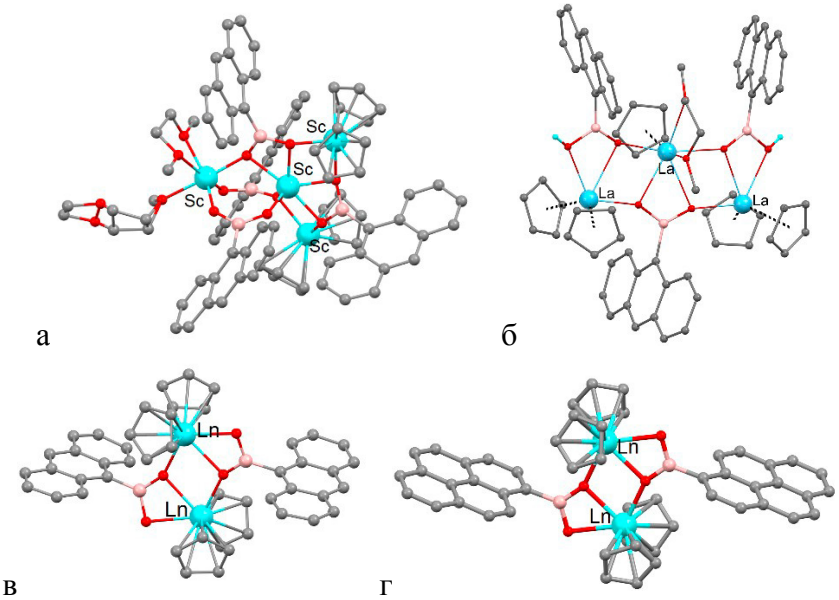


Рис. 1. Молекулярное строение комплексов $Cp_4Sc_4(AntBO_2)_4(DME)_2$ (а), $Cp_5La_3(AntBO_2)(AntBO_2H)_2(DME)_2$ (б), $[Cp_2Ln(AntBO_2H)(DME)]_2$, Ln = Nd, Sm, Yb (в), $[Cp_2Ln(PyrBO_2H)(DME)]_2$, Ln = Nd, Sm (г).

Все полученные соединения обнаружили лиганд-центрированную эмиссию в области от 450 до 650 нм. Комплексы Yb также проявили металл-центрированную люминесценцию в ближнем ИК-диапазоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hackney H.E., Hall D.G. *ChemPhotoChem*, **2022**, *6*, e202100219.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-23-00206.

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРЫ АНТИБИОТИКОВ И ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Потапов А.С.[1,2], Юй С.[1,2], Федин В.П.[1,2]

[1]Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2
[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, д. 3
potapov@niic.nsc.ru

Синтезирован ряд металл-органических координационных полимеров (МОКП) на основе катионов редкоземельных металлов Eu^{3+} и Tb^{3+} и конформационно подвижных тетракарбоновых кислот – производных дифенилового эфира, исследованы их люминесцентные и сенсорные свойства [1-3].

Два новых МОКП NIIC-2-Eu и NIIC-2-Tb $\{[Ln_2(H_2O)_2(HL)_2]\cdot 2H_2O\}_n$ (Рисунок 1, а) с гибким тетракарбоксилатным лигандом, 4-(2,5-дикарбоксифенокси)фталевой кислотой (H_4L) имеют слоистое строение [2]. NIIC-2-Tb показал высокую стабильность в воде, устойчивость к кислотам и щелочам, очень хорошую термическую стабильность, высокий квантовый выход фотолюминесценции (79 %) и продемонстрировал высокую селективность и очень низкий предел обнаружения антибиотика офлоксацина в воде (1,1 нмоль/л) со временем отклика менее 6 секунд.

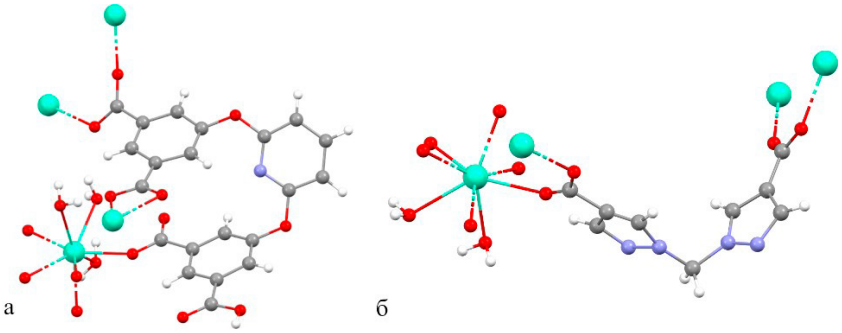


Рис. 1. Фрагменты кристаллической структуры NIIC-2-Tb (а) и NIIC-3-Tb (б).

Синтезированы люминесцентные МОКП $\{[Ln_2(H_2O)_3(L_{pz})_3]\cdot MeCN\cdot 2H_2O\}_n$ (H_2L_{pz} = 1,1'-метиленбис(1H-пиразол-4-карбоновая кислота), NIIC-3-Ln, Рисунок 1, б) [3], показавшие чрезвычайно высокую чувствительность люминесцентного отклика к катионам Hg^{2+} и антибиотику сульфадиазину с пределами обнаружения менее 1,0 нмоль/л. Показана возможность определения этих веществ в имитированной плазме крови и моче человека.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I., Guselnikova T.Y., Potapov A.S., Fedin V.P. *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2023**, *62*, e202306680.
2. Yu X., Ryadun A.A., Pavlov D.I., Guselnikova T.Y., Potapov A.S., Fedin V.P. *Adv. Mater.*, **2024**. *36*, 2311939.
3. Yu X., Pavlov D.I., Ryadun A.A., Kovalenko K.A., Guselnikova T.Y., Benassi E., Potapov A.S., Fedin V.P. *Angew. Chemie Int. Ed.,* **2024**. *63*, e202410509.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-43-00017.

N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ КАРБЕНЫ КАК ДИНАМИЧЕСКИЕ И АДАПТИВНЫЕ ЛИГАНДЫ В СОВРЕМЕННОМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗЕ

Прима Д.О.[1], Паньков Р.О.[1], Гребенников Н.О.[1], Ханипова А.М. [1], Анаников В.П.[1]

[1] *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского,*
Россия, Москва, 119991, Ленинский пр-кт, Д. 47
prima@ioc.ac.ru

За последние годы комплексы металлов с *N*-гетероциклическими карбенами (NHC) активно изучаются в связи с их уникальными каталитическими свойствами. Ранее предполагалось, что связь металл–лиганд в таких комплексах жесткая и стабильная. Однако современные исследования демонстрируют, что каталитическая эффективность этих систем во многом определяется динамикой и обратимым характером взаимодействий лиганда с металлом.

На примере Pd-, Au- и Ni-комплексов показано, что лабильность связи металл–NHC оказывает решающее влияние на активность и селективность в таких важных реакциях, как кросс-сочетания, функционализация связей C–H, гидроаминирование, гидротиолирование и другие [1-3]. Особое внимание уделено недавно обнаруженному явлению миграции NHC-лигандов между каталитическими центрами, механистическое изучение которого позволило выявить ключевые факторы, определяющие адаптивность катализаторов к изменяющимся реакционным условиям и их долговременную стабильность.

Также рассмотрены возможности применения подобных адаптивных каталитических систем в биомедицине, где особую ценность представляют высокая каталитическая эффективность и низкая токсичность соединений [4]. Данные подходы открывают перспективы для создания нового класса многофункциональных и экологически безопасных катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chernyshev V.N., Denisova E.A., Eremin D.B., Ananikov V.P., *Chem. Sci.*, **2020**, *11,* 6957-6977.
2. Pankov R. O., Prima D. O., Ananikov V. P., *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, *516*, 215897.
3. Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Novikov R.A., Kostyukovich A.Yu., Burykina J.V., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, e202317468.
4. Kolesnikov A.E., Egorova K.S., Ananikov V.P., *J. Hazard. Mater.*, 2025, **490**, 137784.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-43-02042.

ИНГИБИРОВАНИЕ КАТАЛИЗА ХАЛЬКОНИЕВЫХ И ГАЛОНИЕВЫХ СОЛЕЙ КРАУН-ЭФИРАМИ

Путнин И.О.[1], Болотин Д.С.[1]

[1]*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия*
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Университетская наб., д. 7/9.
ivan.putnin@spbu.ru

В данной работе на примере модельной реакции конденсации Шиффа была изучена каталитическая активность таких неклассических кислот Льюиса, как органические халькониевые (**S**^{OTf}, **Se**^{OTf}, **Te**^{OTf}) и галониевые (**Cl**^{OTf}, **Br**^{OTf}, **I**^{OTf}) соли, в сравнении с трифлатом серебра(I) (**Ag**^{OTf}) в условиях нуклеофильного ингибирования 15-крауном-5 (**Рисунок 1**).

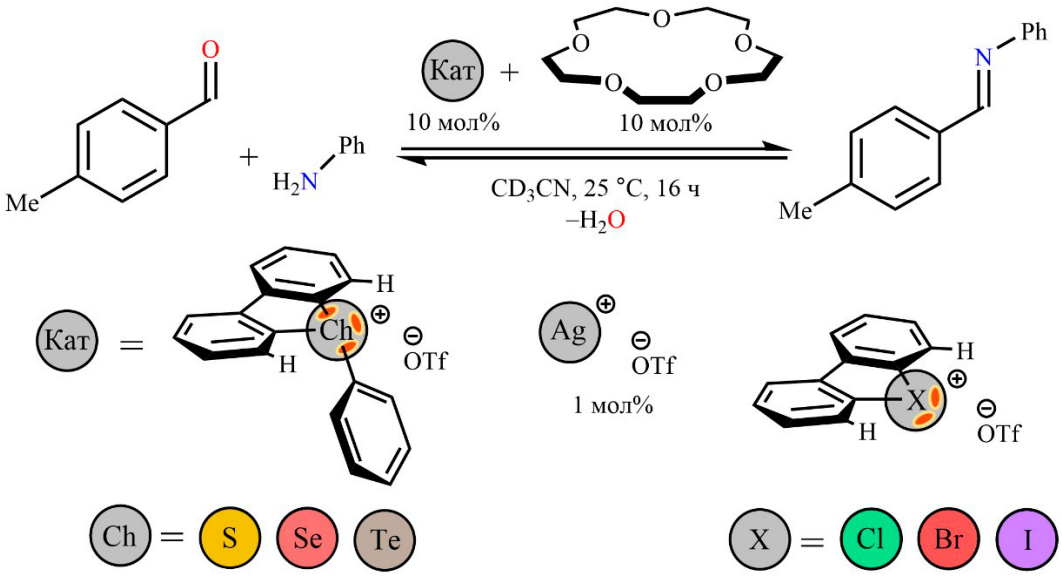


Рис. 1. Модельная реакция, катализируемая органическими ониевыми солями и **Ag**^{OTf} при ингибировании 15-крауном-5

В результате проведённых экспериментов было установлено, что при катализе ониевыми солями лёгких гетероатомов (**S**^{OTf}, **Se**^{OTf}, **Cl**^{OTf} и **Br**^{OTf}) при ингибировании 15-крауном-5 скорость модельной реакции уменьшилась на 13–37% по сравнению с реакцией, не ингибируемой краун-эфиром. С участием ониевых солей тяжёлых гетероатомов (**Te**^{OTf} и **I**^{OTf}) скорость реакции снизилась на 65% и 70%, соответственно, тогда как при ингибировании **Ag**^{OTf} реакция замедлилась на 79% (при соотношении **Ag**^{OTf}/15-краун-5 = 1/1) и на 93% (при соотношении **Ag**^{OTf}/15-краун-5 = 1/10).

Таким образом, результаты нашего исследования демонстрируют способность органических ониевых солей лучше сохранять свою каталитическую активность в нуклеофильных ингибирующих условиях по сравнению с классическими металлсодержащими катализаторами — кислотами Льюиса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-10003) и СПбГУ (проект № 123042000131-9) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования».

ПРАВИЛО 18 ЭЛЕКТРОНОВ И СТРОЕНИЕ АРЕНКАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ

Пушкин Д.В., Карасев М.О.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия
443086, Россия, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34
pushkin.dv@ssau.ru

В рамках стереоатомной модели строения кристаллов с использованием правила 18 электронов [1] осуществлен кристаллохимический анализ координационных соединений 3*d*-металлов, содержащих в качестве лигандов ароматические карбоксилат-анионы $ArCOO^-$, где Ar = *o*-$HalC_6H_4$, *o*-$(NO_2)C_6H_4$, *o*-HOC_6H_4, *o*-$(NH_2)C_6H_4$, *o*-$MeOC_6H_4$ и *o*-$(NMe_2)C_6H_4$. Выявлено, что карбоксилат-анионы $ArCOO^-$ способны проявлять 8 различных типов координации, распределение числа лигандов по которым представлено в таблице 1. Обозначение типов координации дано в соответствии с [2].

Таблица 1. Типы координации ароматических карбоксилат-анионы $ArCOO^-$.

Лиганд	Тип координации							
	M^1	M^2	B^2	B^3	B^{01}	B^{11}	T^{11}	H^{000001}
o-$FC_6H_4COO^-$	7	–	6	–	–	–	–	–
o-$ClC_6H_4COO^-$	27	3	25	–	4	2	–	–
o-$BrC_6H_4COO^-$	24	1	12	–	2	–	–	–
o-$IC_6H_4COO^-$	8	1	26	–	3	–	–	–
o-$(NO_2)C_6H_4COO^-$	55	3	95	9	11	1	–	–
o-$HOC_6H_4COO^-$	79	–	16	–	46	5	–	–
o-$(NH_2)C_6H_4COO^-$	1	1	4	–	8	–	2	1
o-$(MeO)C_6H_4COO^-$	13	4	10	–	–	–	–	–
o-$(NMe_2)C_6H_4COO^-$	–	–	–	–	–	–	–	1

В соответствии с [1] электронодонорная способность любого лиганда по отношению к центральному атомы можно установить по формуле $E_i = (18–n)\cdot\Omega_i/100$, где n – количество электронов, располагающихся на валентном уровне иона-комплексообразователя, а Ω_i – телесный угол грани полиэдра Вороного-Дирихле, выраженный в процентах от полного телесного угла, равного 4π стерадиан, отвечающий связи $M–X$ (X – донорный атом лиганда). В соответствии с полученными данными, электроннодонорная способность конкретного иона $ArCOO^-$ закономерно уменьшается при движении по периоду слева направо. Например, анионы *o*-$ClC_6H_4COO^-$ с типом координации M^1 по отношению к двухзарядным катионам Mn^{2+} – Co^{2+} – Ni^{2+} – Cu^{2+} – Zn^{2+} проявляют электронодонорную способность 2.16(6), 1.75(2), 1.67(2), 1.63(5) и 1.60(2) электронов соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Serezhkin V.N., Medrish I.V., Serezhkina, L.B. *Rus. J. Coord. Chem*. **2011**, *34*, 146-155.
2. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. *Acta Crystallogr*. **2009**, *B65*, 45-53.

КОМПЛЕСООБРАЗОВАНИЕ 5-(1-ПЕНТИЛ-4-МЕТИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-ИЛ)-6-МЕТИЛУРАЦИЛА С ХЛОРИДОМ МЕДИ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Пышкин А.А.[1], Хамитов Э.М.[1], Семенов В.Э.[2], Иванов С.П.[1]

[1]*Уфимский институт химии УФИЦ РАН*
450054, Россия, г. Уфа, Проспект Октября, 71
[2]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН*
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8
pyshkinlexeylexeich@gmail.com

Целью является изучение комплексообразования 5-(1-пентил-4-метил-1,2,3-триазол-4-ил)-6-метилурацил (ТМУ) и хлорида меди(II) в ацетоне экспериментальными и расчетными методами.

На основе расчётов в рамках теории функционала плотности (DFT) были выявлены наиболее перспективные центры комплексообразования молекулы ТМУ с ионами металлов в различных средах с использованием методов анализа волновой функции (ESP и ВЗМО). После определения реакционных центров, были оптимизированы возможные изомеры комплекса ТМУ с хлоридом меди с брутто формулой ТМУ-$CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Было установлено семь устойчивых изомеров комплекса ТМУ с хлоридом меди и рассчитана их относительная устойчивость.

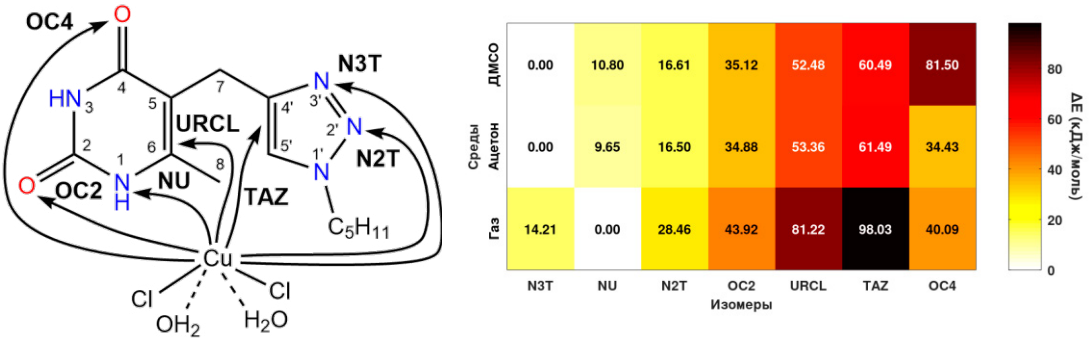


Диаграмма устойчивости изомеров в разных средах

Показано, что в средах, таких как ацетон и ДМСО наиболее устойчивым изомером из рассчитанных, является комплекс с координацией иона меди к азоту N_3, триазольного кольца ТМУ (**N3T**). Вторым по устойчивости является изомер **NU**, он же самый устойчивый при расчете без учёта растворителя.

Ключевым этапом верификации предложенных моделей стал анализ ^{13}C ЯМР-спектров, который выявил характерные изменения химических сдвигов углеродных атомов лиганда при координации к металлу в выделенном комплексе, что хорошо согласуется с расчетными данными.

Таким образом, предложены реакционные центры молекулы ТМУ квантово-химическими методами, расчетными методами оптимизировано 7 устойчивых структур продукта взаимодействия ТМУ с хлоридом меди, определена устойчивость этих изомеров. Методом ЯМР спектроскопии подтверждено взаимодействие иона меди в комплексе с триазольным кольцом ТМУ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВОГО ПРОИЗВОДНОГО *КЛОЗО*-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С АМИНОСПИРТАМИ

Рассказова Е.Е.[1], Матвеев Е.Ю. [1], Ештукова-Щеглова Е.А.[1], Жижин К.Ю [1]

[1] *МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия*

В современной науке активно развивается направление по созданию новых способов синтеза производных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12) с биологически активными группами, перспективных для использования в ^{10}B-нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей. Удобным подходом к функционализации аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ является раскрытие циклических заместителей оксониевого типа в его соответствующих производных при воздействии нуклеофильных реагентов [1].

Однако в настоящее время существует ограниченное количество исследований, посвященных деталям использования N,O-амбифункциональных нуклеофилов (в частности, аминоспиртов) в качестве N-нуклеофилов в этих процессах, хотя такой подход значительно бы расширил круг борсодержащих производных с подобными функциональными группами.

В настоящей работе было продемонстрировано, что при взаимодействии аниона $[B_{10}H_9OC_5H_{10}]^-$ с 2-(метиламино)этанолом и бис(2-метоксиэтил)амином происходит раскрытие циклического заместителя с образованием *клозо*-декаборатов с различными пендантными группами, присоединенными через атом азота (рис. 1).

Последующие работы по расширению круга подобных нуклеофилов и разработке селективных методов синтеза позволят получать *клозо*-декабораты с пендантными группами строго определённого строения. Полученные производные аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ могут послужить структурой для создания высокоэффективных и безопасных лекарственных препаратов для борьбы с онкологическими заболеваниями.

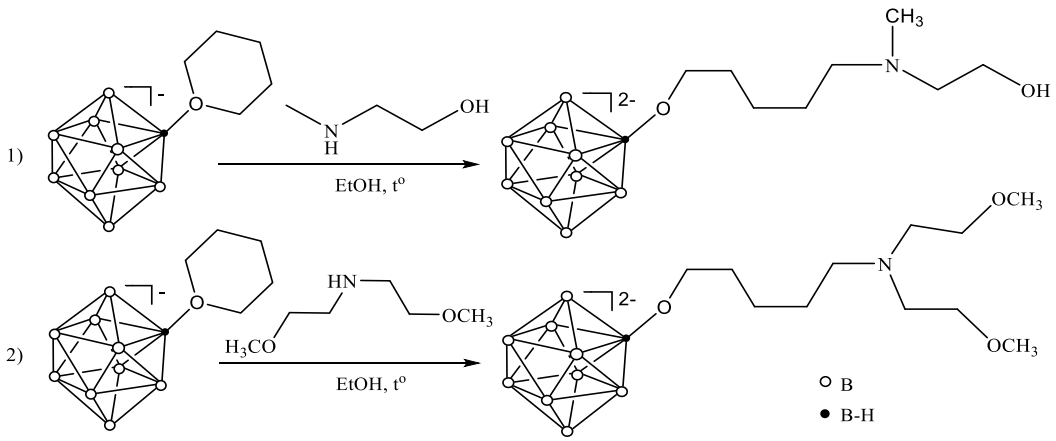


Рис. 1. Схема взаимодействия $[B_{10}H_9OC_5H_{10}]^-$ с N,O-амбифункциональными нуклеофилами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Matveev E.Y., Akimov S.S., Kubasov A.S., Retivov V.M., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2019**, 64 (12), 1513–1521

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЛАНТАНИДОВ И ЗАМЕЩЁННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Редькин Р.В.[1,2], Пилюкова Е.А.[1,2], Бондаренко М.А.[2]

[1]Новосибриский государственный университет, Новосибирск, Россия
630090, ул. Пирогова, д. 2
[2]Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, пр. Лаврентьева, д.3
r.redkin1@g.nsu.ru

Металлоорганические каркасы (МОФ) представляют собой класс пористых материалов, построенных из неорганических металлических узлов, соединенных через органические мостиковые лиганды различной дентатности [1].

Известно, что соединения лантаноидов обладают уникальными физико-химическими свойствами, в том числе люминесцентными, что активно используется при создании хемосенсоров на разнообразные аналиты, используемые в промышленности [2].

В данной работе нами получена серия МОКП с комбинацией металлов Gd-Dy и Eu-Dy на основе 5-иодизофталевой кислоты (5-iipH$_2$). Полученные соединения охарактеризованы методами РФА, ИСП-МС (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой). С помощью метода РФА удалось установить, что порошковая дифрактограмма [Gd$_A$Dy$_B$(5-iip)$_3$(DMF)$_2$] совпадает с чистой фазой полученного ранее соединения [Dy$_2$(5-iip)$_3$(DMF)$_2$]. Полученные спектры представлены на рисунке 1.

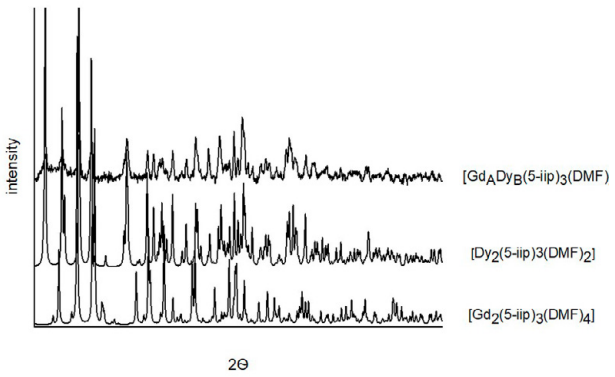


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы для гомо- и гетерометаллических каркасов

ЛИТЕРАТУРА

1. Freund R. et al. *Angewandte Chemie International Edition*, **2021**, 60 (45), 23975-24001.
2. Pan M. et al. *Chemical reviews,* **2018**, 118 (18), 8889-8935.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект №24-73-00209).

КООРДИНАЦИОНЫЕ ПОЛИМЕРЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЛАНТАНОИДОВ НА ОСНОВЕ 2-МЕРКАПТОТИАЗОЛ- И ОКСАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИХ ДИТОПНЫХ ЛИГАНДОВ

Рогожин А.Ф., Ильичев В.А., Бочкарев М.Н.

[1]ИМХ РАН, Нижний Новгород, Россия
603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
atonrog@iomc.ras.ru

Органические производные бензотиазола и бензоксазола известны ввиду возможного применения в медицинских и биологических приложениях, а также для получения фото- и электролюминесцентных материалов. Координационная и металлорганическая химия на основе лигандов, содержащих N-C-S или N-C-O хелатные фрагменты развита значительно меньше. Так, единственным широко исследованным соединением в этой серии остается 2-меркаптобнзотиазол и его галоген-замещенные аналоги, комплексы с которыми известны для большинства металлов. В данной работе расширен спектр лигандов, содержащих N-C-S и N-C-O хелатные фрагменты, путем синтеза политопных аналогов.

Использование лигандов, имеющих две и более функциональных группировки, открывает возможности для синтеза металлорганических координационных полимеров (МОКП). Разработка МОКП на основе гетероциклических политопных линкеров является современной тенденцией в химии материалов. МОКП на их основе рассматриваются как перспективные материалы с востребованными свойствами, включая газовые сорбенты, люминесцентные сенсоры и защитные метки.

В работе представлен синтез молекулярных комплексов, 1D и 2D МОКП щелочных металлов и лантаноидов (III) на основе 3,7-дигидробензо[1,2-d:4,5-d']бис(тиазол)-2,6-дитиона и 3,7-дигидробензо[1,2-d:5,4-d']бис(тиазол)-2,6(3H,5H)-дитиона (Рис. 1), обсуждаются их строение, особенности координации, перенос энергии и люминесцентные свойства.

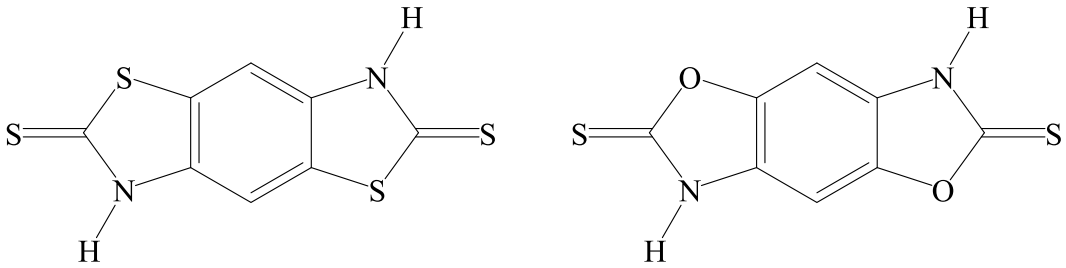


Рис. 1. Лиганды, используемые в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 20-73-20115.

1D-, 2D- И 3D-КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НИТРАТА СЕРЕБРА(I) С КАРБАМИДОМ, N,N'-ДИМЕТИЛКАРБАМИДОМ И АЦЕТАМИДОМ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Родригес Пинеда Р.А.[1], Караваев И.А.[1], Савинкина Е.В.[1], Бузанов Г.А.[2], Кубасов А.С.[2], Ананьев И.В.[2], Дубасова Е.В.[2]

[1]МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
119571, Россия, г. Москва, пр-кт Вернадского, д. 86.
[2] Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д.31
rodrigues.pineda@yandex.ru

Координационные полимеры (КП) переходных металлов имеют большой потенциал в химии и химической технологии. Это обусловлено перспективами их использования для создания различных функциональных материалов с набором заданных или улучшенных физико-химических свойств, которые позволят разработать сенсоры, полупроводниковые материалы, устройства молекулярной спинтроники и мембраны нового поколения [1]. Кроме того, комплексные соединения, имеющие в своем составе лиганды-восстановители (карбамид, ДМФА, сахароза и т.д.) и анион-окислитель (нитрат/перхлорат), могут служить прекурсорами при получении наночастиц соответствующих металлов и их оксидов, где строение координационного соединения играет решающую роль [2]. Таким образом, целью данной работы является синтез, выделение и идентификация продуктов взаимодействия нитрата серебра с карбамидом (Ur), N,N'-диметилкарбамидом (Me_2Ur) и ацетамидом (AA), а также анализ особенностей их кристаллических структур.

Кристаллизация координационных соединений Ag(I) привела к образованию 1D-, 2D- и 3D-координационных полимеров, стабилизированных системой устойчивых водородных связей типа N−H···O: $[Ag_2(Ur)_2(NO_3)_2]_n$ (**I**), $[Ag(AA)(NO_3)]_n$ (**II**), $[Ag_2(Me_2Ur)(NO_3)_2]_n$ (**III**). В соединении **I** молекулы Ur координируются донорными атомами кислорода и азота, проявляя себя как бидентатный мостиковый лиганд, что встречается довольно редко. Лиганды в **II** и **III** координируются лишь через атом кислорода. Более того, Me_2Ur выступает в качестве мостикового лиганда, связывая два центра Ag(I). Межатомные расстояния Ag−O и значения валентных углов Ag−O−N указывают на возможную семикоординацию монодентатного нитрат-иона через дополнительный атом кислорода во всех 3 КП.

Для всех трех комплексов были проведены периодические расчеты с использованием функционала B3LYP, базисного набора pob-TZPV и псевдопотенциала для описания 28 остовных электронов атома серебра. Топологический анализ волновых функций в рамках теории QTAIM позволил определить силу взаимодействия нитрат-анионов с атомами серебра. Так, координационные числа Ag можно представить как 5+1 и 4+2 (**I**), 4 (**II**), 5+2 и 4+2 (**III**).

ЛИТЕРАТУРА

1. Emile R. Engel, Janet L. Scott. *Green Chem.*, **2020**, *22*, 3693-3715.
2. Arvind Varma, Alexander S. Mukasyan, Alexander S Rogachev and Kchatur V Manukyan. *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 14493-14586.

ТРИДЕНТАТНЫЕ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ В ДИЗАЙНЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ

Ройтерштейн Д.М.[1, 2, 3], Дегтярева С.С.[1, 3], Бардонов Д.А.[1, 3]

[1]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект д. 29.
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН Москва, Россия
119991. Россия, г. Москва, Ленинский проспект д. 47.
[3]Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» Москва,
101000 Россия, г. Москва, Мясницкая ул., д. 20
roiter@yandex.ru

Дизайн координационных и металлоорганических соединений 4f-элементов с заданной структурой, обеспечивающей требуемый набор физико-химических свойств – предмет особого интереса в современной химии РЗЭ. Тридентатные N-гетероциклические лиганды 1,3,5-триалкилтриазациклогексан (Me_3tach) и 1,4,7-триметилтриазациклононан (Me_3TACN) могут быть использованы в синтезе широкого спектра соединений: [Cp'$LnCl_2$L] (Cp'=$Ph_2C_5H_3$, $Ph_3C_5H_2$, Ph_4C_5H; L=Me_3tach, Me_3TACN) [1], ([$LnCl_3L_2$], [$LnCl_2$L(thf)(μ-Cl)]$_2$, [$LnCl_2L_2$]$^+$ [$LnCl_4$L]$^-$, L=Me_3tach; [$LnCl_3$L(thf)] L = Me_3TACN [2]. Введение в координационную сферу иона РЗЭ Me_3tach и Me_3TACN стабилизирует разнообразные структурные типы комплексов с различным ионным радиусом металла - комплексообразователя и разным соотношением металл - лиганд, а также позволяет целенаправленно получать моноядерные комплексы лантанидов.

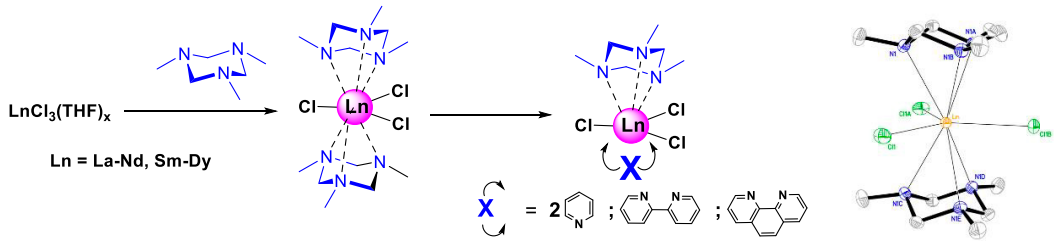


Схема синтеза и молекулярная структура комплексов хлоридов РЗЭ с Me_3tach.

Соединения типа [$LnCl_3(Me_3tach)_2$] хорошо растворимы в углеводородах и характеризуются необычной планарно-тригональной геометрией фрагмента {$LnCl_3$}. Соединения Pr, Sm, Eu, Tb и Dy люминесцируют в видимой области, комплекс Dy проявляет свойства молекулярного магнита. Применение тридентатных насыщеннных N-гетероциклических лигандов открывает широкие возможности в дизайне лантанидорганических соединений, позволяя реализовать различную структурную организацию комплексов. В докладе будут обсуждены синтез, особенности строения, фотофизические и магнетохимические свойства различных типов и координационных соединений лантанидов с 1,3,5-триалкилтриазациклогексановым лигандами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bardonov, D.A.; Komarov, P.D.; Ovchinnikova, V.I.; Puntus, L.N.; Minyaev, M.E.; Nifant'ev, I.E.; Lyssenko, K.A.; Korshunov, V.M.; Taidakov, I.V.; Roitershtein, D.M. *Organometallics* **2021**, *40*, 1235-1243.
2. Degtyareva, S.S.; Bardonov, D.A.; Afanaseva, A.V.; Puntus, L.N.; Lyssenko, K.A.; Birin, K.P.; Minyaev, M.E.; Burykina, J.V.; Taydakov, I.V.; Varaksina, E.A.; Nifant'ev, I.E.; Roitershtein, D.M. *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 1867-1878.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-13-00312П.

ТВЕРДОФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕДИ(II) С НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Романенко Г.В.

Институт "Международный томографический центр" СО РАН 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3А. romanenko@tomo.nsc.ru

Комплексы гексафторацетилацетоната Cu(II) – Cu(hfac)2 – с нитроксильными радикалами (NR) традиционно ассоциируются с названием "дышащие кристаллы" и магнитно-структурными фазовыми переходами. Происходящие в них превращения "монокристалл-монокристалл" связаны с термо- или компрессионно-индуцированными изменениями расстояний Cu–ONR в окружении иона Cu(II). Такие структурные перестройки в обменных кластерах {Cu–O•–N<} или {>N–O•–Cu–O•–N<} фиксируются как аномалии на зависимости эффективного момента, а также по изменению цвета кристаллов [1].

Примеры твердофазных превращений "монокристалл-монокристалл" в комплексах Cu(hfac)2 с NR не ограничиваются только магнитно-структурными фазовыми переходами. Установлено, что молекулярные комплексы могут обратимо полимеризоваться [2,3], цепочечно-полимерные комплексы $[Cu(hfac)_2(NR)]\infty$ способны превращаться в молекулярные биядерные [Cu(hfac)2(NR)]2, изменяя цвет кристаллов [4, 5]. Зафиксированы случаи включения молекул газа, превращения нитроксильного радикала в диамагнитный кетон, LIESST (Light-Induced Excited Spin State Trapping) и TIESST (Temperature-Induced Excited Spin State Trapping) эффекты. По-видимому, обменные взаимодействия между неспаренными электронами парамагнитных центров могут способствовать глобальным перестройкам кристаллической структуры

ЛИТЕРАТУРА

1. Ovcharenko, V. Metal-Nitroxide Complexes: Synthesis and Magnetostructural Correlations. In *Stable Radicals*; Hicks, R., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2010; pp. 461–506 ISBN 9780470770832.
2. Ovcharenko V.I, Fokin S.V., Kostina E.T., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Tretyakov E.V. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12188–12194.
3. Ovcharenko V., Fokin S., Chubakova E., Romanenko G., Bogomyakov A., Dobrokhotova Z., Lukzen N., Morozov V., Petrova M.V., Petrova M.M., Zueva E., Rozentsveig I., Rudyakova E., Levkovskay, G., Sagdeev R. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5853–5861.
4. Golomolzina I.V., Tolstikov S.E., Letyagin G.A., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Kozmenkova A.Ya., Syroeshkin M.A., Egorov M.P., Morozov V.A., Ovcharenko V.I. *Cryst. Growth Des.*, **2022**, *22*, 6148–6167.
5. Golomolzina I.V., Tolstikov S.E., Smirnova K.A., Fokin S.V., Letyagin G.A., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S. *Chem. – A Eur. J.* **2024**, e202303499.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-13-00014.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНА ЖЕЛЕЗА(II) С РАЗЛИЧНЫМИ АКСИАЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Романенко Н.Р.[1], Фараонов М.А.[1], Конарев Д.В.[1]

[1]*Лаборатория перспективных полифункциональных материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН*
Nikita.romanov796@mail.ru

Фталоцианины представляют собой макроциклические соединения, широко используемые в качестве промышленных красителей и пигментов, наличие ряда специфических химико-физических свойств фталоцианинов обуславливает возможность их использования для создания функциональных материалов.

На свойства металломакроциклов можно влиять за счет координации различных аксиальных лигандов (как в нейтральном, так и в восстановленном состоянии). В подобных комплексах спин может быть делокализован на макроцикле фталоцианина или локализован на центральном атоме металла, что делает возможным его участие в обменных взаимодействиях.

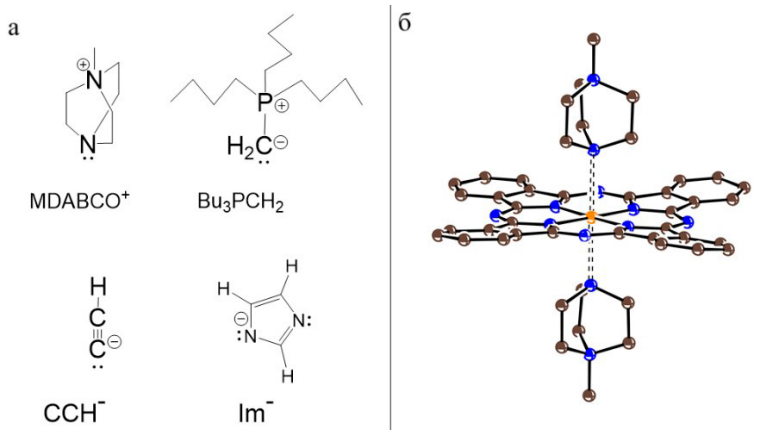


Рис. 1. Лиганды, использованные для получения комплексов (а); молекулярная структура катионного комплекса $\{(MDABCO^+)_2[Fe^I(Pc^{2-})]\}^+$ (б).

В данной работе впервые был получен ряд координационных комплексов фталоцианина железа(II) с анионными, катионными и нейтральными лигандами. В качестве лигандов использовались: катион *N*-метилдиазабициклооктана ($MDABCO^+$), илид Bu_3PCH_2, анионы ацетилида (CCH^-) и имидазола (Im^-) (Рис. 1а). В результате были получены соединения состава: $(MDABCO^+)_2[Fe^I(Pc^{2-})]^-\cdot(I^-)\cdot 2TPC\cdot 2C_6H_4Cl_2$ (**1**), $(Bu_3PCH_2)_2[Fe^{II}(Pc^{2-})]$ (**2**), $\{Криптанд(Na^+)\}_2\{(CCH^-)_2Fe^{II}(Pc^{2-})\}\cdot 2C_6H_4Cl_2$ (**3**), $\{Криптанд(Na^+)\}_2\{(Im^-)_2Fe^{II}(Pc^{2-})\}\cdot 2C_6H_4Cl_2$ (**4**). Соль **1** содержит восстановленный по атому металла макроцикл $[Fe^IPc^{2-}]^-$ (Рис. 1б) в то время как во всех остальных солях фталоцианин железа(II) нейтрален. Также стоит отметить, что соль **2** получена за счет депротонирования катиона трибутилметилфосфония, что привело к образованию илида, выступившего в качестве аксиального лиганда. Данный синтез представляет собой новый способ получения координационных соединений с илидами. Все соли были получены в виде монокристаллов, что позволило изучить их кристаллическую и молекулярную структуру, а также оптические спектры и магнитные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-13-00060.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ 9 И 10 ГРУПП НА ОСНОВЕ 1,2-БИС(ИМИНО)АЦЕНАФТЕНОВ КАК ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ АГЕНТЫ

Ромашев Н.Ф.[1], Комлягина В.И.[1], Бакаев И.В.[1], Чехов Е.В.[1,2], Гукова А.К.[1,2], Шапошников Н.О.[1,2], Гущин А.Л.[1]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Лаврентьева, д. 3.
[2]Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1
romashev@niic.nsc.ru

Открытие цисплатина как противоопухолевого препарата произвело революцию в лечении онкологических заболеваний, однако, его клинические ограничения послужили мотивацией к созданию многочисленных аналогов, которые действуют по схожему механизму: ковалентное связывание с молекулой ДНК.

Важным шагом в дизайне противоопухолевых препаратов стало получение полифункциональных металлокомплексов, способных запускать сразу несколько маршрутов токсического действия. Это может достигаться за счет введения редокс-активного лиганда в координационную сферу к иону платинового металла, что приведет к генерации активных форм кислорода (АФК) в раковых клетках.

В настоящем исследовании синтезированы и охарактеризованы набором физико-химических методов, включая РСА, новые семейства нейтральных и катионных комплексов родия, иридия, палладия и платины на основе 1,2-бис(2,6-диизопропилфенилимино)аценафтена (dpp-bian) и 1,2-бис(2,4,6-триметилфенилимино)аценафтена (tmp-bian) состава [M(cod)(Ar-bian)]CF_3SO_3, (M = Rh, Ir), [M(Ar-bian)(dmit)], [M(Ar-bian)(dsit)] (M = Pd, Pt), [Pd(Ar-bian)(R-bpy)]CF_3SO_3 [1,2]. Для всех комплексов подтверждено наличие двух последовательных процессов восстановления, локализованных на Ar-bian. Установлено, что полученные комплексы обладают значительно более высокой цитотоксичностью чем цисплатин на линиях раковых клеток MCF-7, MDA-MB-231, HCT116, HT29. С помощью конфоркальной микроскопии и спектрофлуориметрии показано, что комплексы обладают мультимодальным механизмом действия, включающим в себя связывание с ДНК ($K_B = 10^4$-10^5) и генерацию АФК. Кроме того, комплексы [Rh(cod)(Ar-bian)]CF_3SO_3 индуцируют иммуногенную клеточную гибель (ICD), что согласуется с их повышенной способностью генерировать АФК. Учитывая их выраженное взаимодействие с ДНК, можно предположить, что эти комплексы относятся к индукторам ICD I типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Romashev N.F., Abramov P.A., Bakaev I.V., *Inorg. Chem.*, **2022**, 61, 2105–2118.
2. Komlyagina V.I., Romashev N.F., Besprozvannykh V.K., *Inorg. Chem.*, **2023**, 62, 11541–11553.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-73-10014.

РАСПАД ТИОСУЛЬФАТНОГО НИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ГОМОЦИСТЕИНОМ

Руина К.С.[1], Новикова В.О.[1], Емельянова Н.С.[1], Психа Б.Л.[1], Куликов А.В.[1], Покидова О.В.[1,2],Санина Н.А.[1,2,3]

[1]Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия, 142432, Россия, г. Черноголовка, ул. Академика Семенова 1
[2]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия 119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1
[3] Научно-образовательный центр «Медицинская химия» г. Черноголовке Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Государственный университет просвещения", Мытищи, Россия, 141014, Россия, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, д. 24.
ruinaks@icp.ac.ru

Нитрозильные комплексы железа (НКЖ) являются депо монооксида азота (NO) - ключевого участника различных физиологических процессов, таких как, регуляция сосудистого тонуса, иммунного ответа и др. НКЖ генерируют NO в отсутствии дополнительной активации, причём тип растворителя, присутствие кислорода и биологических молекул влияет на механизм распада, в том числе на скорость высвобождения NO. Одним из перспективных представителей класса НКЖ является комплекс с тиосульфатными лигандами состава $Na_2[Fe_2(S_2O_3)_2(NO)_4]\cdot 4H_2O$[1], перспективный для терапии сердечно-сосудистых заболеваний (ССЗ).

Гомоцистеин опосредует ССЗ за счет неблагоприятного воздействия на эндотелий сердечно-сосудистой системы. Следовательно, это делает его важной мишенью для изучения в реакции с нитрозильными комплексами [2].

Целью настоящей работы является исследование процесса трансформации тиосульфатного НКЖ в различных растворителях(воде, ДМСО и этаноле) и его взаимодействия с гомоцистеином.

Было установлено, что спирт и ДМСО стабилизируют комплекс, сохраняя его в биядерной форме и пролонгируя NO донорную активность, в отличие от водных аэробных растворов, в которых НКЖ при растворении распадается на моноядерные продукты. Представлены основные продукты трансформации и рассчитаны константы скорости реакции. В системе НКЖ с гомоцистеином за время смешивания происходит замещение исходных тиосульфатныхлигандов, что может приводить к уменьшению его концентрации в среде и оказывать благоприятное терапевтическое влияние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sanina N.A., Aldoshin S.M., Rudneva T.N., Golovina N.I., Shilov G. V, Shul'ga Y.M., Martynenko V.M., Ovanesyan N.S.*Russ. J. Coord. Chem.*, **2005**, 31, 323-328.
2. Hogg, N., Kalyanaraman, B., Joseph, J., Struck, A., Parthasarathy, S.,Misra, H. P. *BiochemBiophys Res Commun*, **1996**, 224, 696-702.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание № 124020500019-2).

АНАЛИЗ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ СИГМА-ДЫРОЧНЫХ ОРГАНОКАТАЛИЗАТОРОВ

Сафинская Я.В., Ильин М.В., Болотин Д.С.

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетский пр., д. 26.
safinskaya03@mail.ru

Носители σ-дырок играют ключевую роль в супрамолекулярной химии, особенно в органокатализе и распознавании анионов. В данной работе исследовано влияние различных факторов на активность органокатализаторов, основанных на гипервалентных соединениях галогенов и халькогенов, в реакции конденсации Шиффа. Применение кинетического и DFT-анализов позволило установить, что максимальный электростатический потенциал на σ-дырке является наиболее надежным критерием для предсказания каталитической активности. В отличие от этого, равновесные концентрации активированной формы электрофила и величины переноса заряда между электрофилом и ониевым катионом не демонстрируют четкой корреляции с каталитической активностью ониевых солей.

Особое внимание уделено влиянию противоионов на стабильность хлорониевых и бромониевых катионов. Обнаружено, что хлорид стабилизирует бромониевую соль, но для хлорониевой наблюдается нелинейный эффект: малые количества хлорида дестабилизируют систему, тогда как большие концентрации не влияют на стабильность (Рисунок 1).

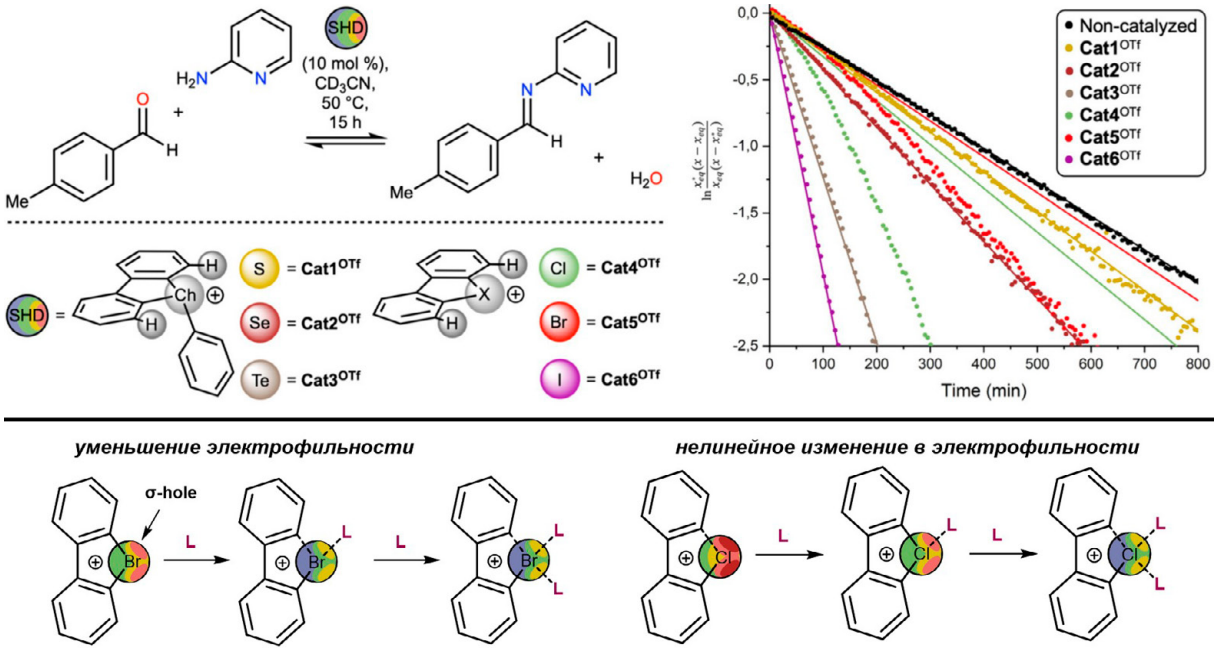


Рис. 1. Реакция конденсации Шиффа, кинетические зависимости в линеаризующих координатах, модельные органокатализаторы и координация хлорида к хлорониевому и бромониевому катиону.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-73-10003) и СПбГУ (проект № 123042000131-9) с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования».

SYNTHETIC APPROACHES TOWARD WATER SOLUBLE P(V) PHTHALOCYANINES

Safonova E.A.[1], Polovkova M.A.[1], Gorshkov E.V.[1,2,3], Ovchenkova A.E.[1,2], Gorbunova Yu.G.[1,2,3]

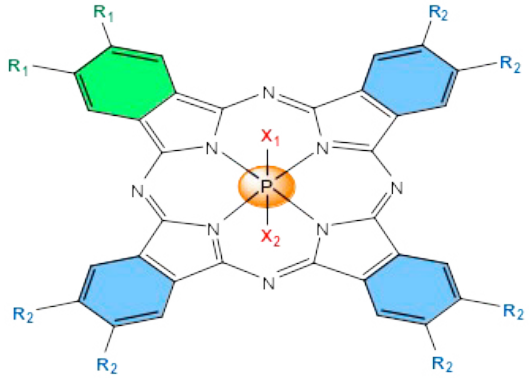
[1] Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Leninsky pr. 31, bldg. 4, Moscow 119071, Russia, safevgal@mail.ru

[2] Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119991, Russia

[3] Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Leninsky pr. 31, Moscow, 119991, Russia

The development of efficient photosensitizers for biophotonics is an important task for contemporary science at the interface of chemistry, biology and medicine. Phthalocyanines (Pcs) are well known photosensitizers, including drugs that have already been used in clinical practice (e.g., Photosens) [1]. The introduction of a P(V) atom leads to a significant bathochromic shift of absorbance maximum of Pcs as well as an increase of their solubility due to the appearance of a positive charge and axial ligands [2]. Nevertheless, to the best of our knowledge there is only one example of water soluble P(V) phthalocyanine (PcP) obtained earlier in our group [3].

In this work, different approaches were applied to obtain a series of PcP's soluble in aqueous media (Figure 1). The first way to improve the water solubility is the introduction of hydrophilic substituents (crown-ethers, polyethylene-glycol ethers) in peripheral positions of Pc ring, herewith unsymmetrical phthalocyanine was also obtained. The other approach is introduction of hydrophilic axial ligands directly during synthesis of P(V) complex. Besides that, the ability of substitution of OH-axial ligands by alkylation reaction was demonstrated for the first time on the example of dihydroxy P(V) tetra-15-crown-5-phthalocyanine, which opens up wide possibilities for further modification including introduction of specific targeting groups for different biomedical applications.



R_1=R_2= MeO, X_1=X_2= PEG_3-OMe
R_1=R_2= PEG_3-OMe, X_1=X_2= PEG_2-OEt
R_1= PEG_3-OMe, R_2=MeO, X_1=X_2= PEG_3-OMe
R_1=R_2= 15-crown-5,X_1=X_2= OH
R_1=R_2= 15-crown-5,X_1=OH, X_2= PEG_3-OMe
R_1=R_2= 15-crown-5,X_1=X_2= PEG_2-OEt
R_1=R_2= 15-crown-5,X_1=X_2= galactose

Fig. 1. Structures of obtained P(V) phthalocyanines.

All obtained compounds possess solubility in water from moderate to high, absorbance and fluorescence in red and near IR range of spectrum.

REFERENCES

1. Koifman, O.I., *et al.*, *Macroheterocycles*, **2022**, *15*, 4, 207-304
2. Furuyama, T., *et al., J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 2, 765-776.
3. Safonova, E.A., *et al.*, *Dyes Pigm.*, **2024**, *225*, 112095.

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant № 24-73-10192).

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МОСТИКОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pt(II)−Au(III) С РАЗЛИЧНЫМ ЛИГАНДНЫМ ОКРУЖЕНИЕМ Pt(II): СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Сафронова С.Д., Лугинин М.Е., Грачева Е.В.

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

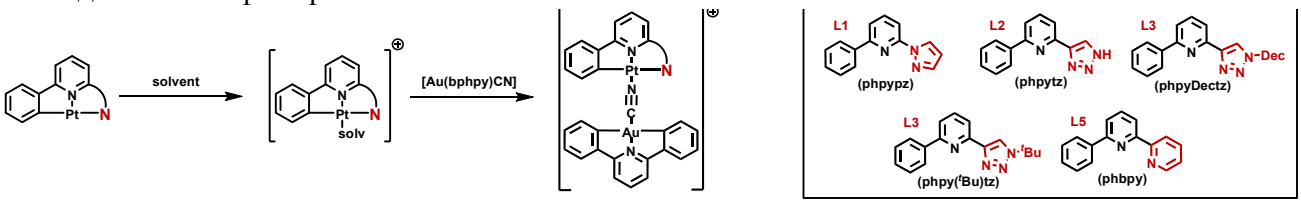
198504, Россия, г. Петергоф, г. Санкт-Петербург, пр. Университетский, д. 26.

st097764@student.spbu.ru

Фотофизические свойства комплексов переходных металлов определяются лигандным окружением, следовательно, варьирование периферийных атомов и функциональных групп лигандов позволяет производить настройку фотолюминесцентных свойств комплексов.

Супрамолекулярные гетерометаллические системы, обладающие яркими фотофизическими свойствами, могут находить применение в качестве основы для создания новых фосфоресцетных материалов, которые, в свою очередь, могут быть использованы в OLED устройствах в качестве эмиттеров. На сегодняшний день описано множество гетерометаллических комплексов переходных металлов [1,2], однако, соединений Pt(II)–Au(III) с цианидным мостиковым лигандом среди них нет. Такие системы представляют большой фундаментальный интерес: способен ли цианидный лиганд в мостиковом положении участвовать в процессе переноса заряда между эмиссионными центрами и оказывать влияние на фотофизические свойства Au(III) фрагмента? Как супрамолекулярная агрегация за счёт металлофильных взаимодействий и/или π-стэкинга будет влиять на фотофизические свойства в твёрдой фазе?

Цель настоящей работы заключается в дизайне и синтезе серии новых гетероциклических лигандов, комплексов Pt(II) на их основе и гетерометаллических мостиковых комплексов Pt(II)–Au(III) с цианидом в качестве мостикового лиганда, а также исследование их фотофизических свойств.



ЛИТЕРАТУРА

1. Kisel K.S., Melnikov A.S., Grachova E.V., Karttunen A.J., Doménech-Carbó A., Monakhov K.Yu,, Semenov V.G., Tunik S.P., Koshevoy I.O. *Inorg. Chem.*, **2019**, *58* (3), 1988-2000.
2. Darensbourg D.J., Yoder J.C., Holtcamp M.W., Klausmeyer K.K., Reibenspies J.H. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35* (16), 4764-4769.

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Криогенный центр» и при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-13-00024, https://rscf.ru/en/project/24-13-00024/ (синтез гетероциклических лигандов).

НОВЫЙ КЛАСС КАТИОННЫХ СЕЛЕНОСОДЕРЖАЩИХ ТРИАЗАПЕНТАДИЕНОВЫХ ЛИГАНДОВ И ИХ КОМПЛЕКСЫ

Сапронов А.А.[1], Цховребов А.Г[1].

[1] *Российский университет дружбы народов, факультет физико-математических и естественных наук, Москва, Россия, улица Миклухо-Маклая, 6*

β-Дикетонатные лиганды представляют собой один из наиболее распространённых классов бидентатных хелатирующих лигандов, их богатая координационная химия изучается уже более ста лет и нашла важное промышленное применение [1]. Однако 1,3,5-триазапентадиены, их азотистые аналоги, получили гораздо меньшее внимание, несмотря на наличие ряда структурных особенностей. В докладе будут представлены синтез и металлопроизводные принципиально нового класса катионных триазапентадиеновых лигандов.

Недавно в нашей лаборатории была разработана реакция циклоприсоединения 2-пиридилселенильных реагентов к нитрилам в мягких условиях с образованием ранее неизвестных солей 1,2,4-селенадиазолия [2]. В рамках развития данного направления было исследовано взаимодействие 2-пиридилселенильных реагентов с дицианамидом натрия. В результате реакции циклоприсоединения по обеим C≡N группам был получен новый катионный селеносодержащий лиганд. Его координирующая способность обусловлена наличием в структуре триазапентадиенового фрагмента, выступающего в качестве хелатирующего лиганда.

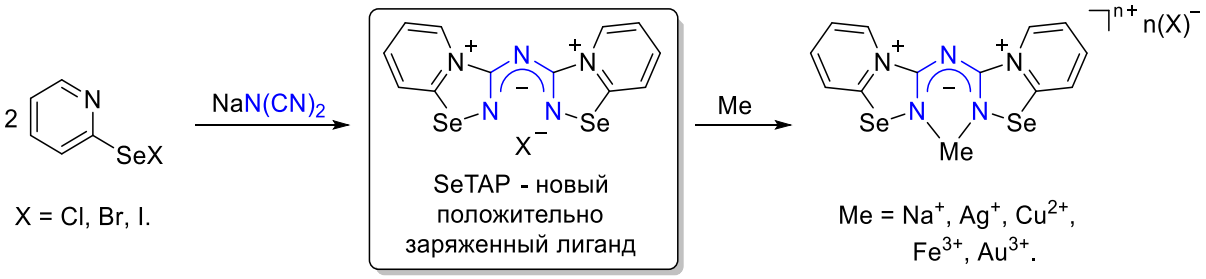


Схема 1. Синтез нового катионного лиганда и его комплексов.

В докладе будет представлен способ получения лиганда без содержания металла в структуре, а также простой синтез комплексов различных металлов с новым катионным лигандом. Кроме того, будут рассмотрены некоторые структурные особенности этих соединений. Все новые соединения были полностью охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа и комплекса физико-химических методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kitos A. A. et al. Materials Advances, 2020, *1(8)*, 2688-2706.
2. Tskhovrebov A. G. et al. Dalton Transactions, 2021, *50(31)*,10689-10691.

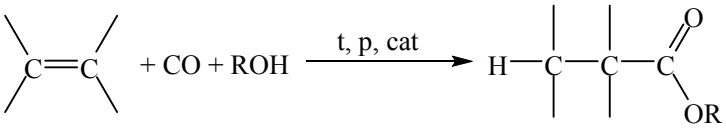
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-73-10007.

ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ КАТАЛИЗА РЕАКЦИЙ АЛКОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ

Севостьянова Н.Т.

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, Тула, Россия
300026, Россия, г. Тула, пр. Ленина, д. 125
sevostyanova_nt@tolstovsky.ru

Алкоксикарбонилирование алкенов спиртами и CO приводит к образованию сложных эфиров (реакция (1)). В промышленности реализуется синтез метилпропаноата из этилена, CO и метанола с использованием каталитической системы $Pd_2(dba)_3$ / 1,2-бис(ди-трет-бутилфосфинометил)бензол / метансульфокислота как стадия при получении метилметакрилата по технологии Alpha компании Lucite) [1, 2].



(1)

Интерес к реакции (1) обусловлен возможностью ее осуществления в мягких условиях с использованием доступных реагентов, в первую очередь получаемых на основе синтез-газа, а также атомной экономичностью благодаря применению высокоэффективных Pd-фосфиновых каталитических систем [1–3]. Эти системы, как правило, включают соединение Pd в качестве каталитического предшественника, органофосфиновый промотор и сильную протонную кислоту-сокатализатор (HA). Основная роль фосфинов – в поддержании устойчивости комплексов к образованию палладиевой черни в присутствии восстанавливающих агентов (CO, H_2O и спирты). Эти промоторы также помогают регулировать селективность алкоксикарбонилирования по продуктам линейного или разветвленного строения. В последние десятилетия придерживаются гидридного механизма реакции (1), в котором ключевые Pd-гидридные комплексы образуются при участии кислот HA [1–3]. Другая роль кислот HA – поддержание стабильности каталитических комплексов благодаря слабому координированию анионов A^{n-}. В ряде работ удалось успешно заменить коррозионноактивные кислоты HA на кислоты Льюиса, добавки воды или H_2 [1, 3].

С использованием широкого спектра Pd-фосфиновых систем было осуществлено алкоксикарбонилирование линейных, разветвленных и функционализированных алкенов, в том числе содержащих внутреннюю связь C=C. В последнем случае протекало изомеризационное алкоксикарбонилирование, на первой стадии которого связь C=C мигрировала в концевое положение. Последующее ее карбонилирование протекало селективно по линейным сложным эфирам. В частности, было осуществлено алкоксикарбонилирование ненасыщенных жирных кислот с образованием линейных сложных диэфиров – востребованных в промышленности мономеров [2, 3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. *Катализ в промышленности*, **2023**, *15*, 37-55.
2. Sevostyanova N.T., Batashev S.A. *EurJOC*, **2025**, *28*, e202401010.
3. Kiss G. *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3435-3456.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-20019, https://rscf.ru/project/25-23-20019/.

КОМПЛЕКСЫ ИНДИЯ С ДИИМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ КАК ЛЮМИНОФОРЫ В СИНЕЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Седых Е.С.[1,2], Фоменко Я.С.[2]

[1]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1.
[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск проспект Академика Лаврентьева, д. 3.
e.sedykh@g.nsu.ru

OLED технологии, которые в последние десятилетия получили бурное развитие, активно внедряются во все сферы повседневной жизни. Несмотря на это, современные OLED дисплеи имеют ряд проблем. Самая большая и сложная из них это создание новых эффективных эмиттеров в синей области спектра [1]. На данный момент, синие люминофоры, которые применяются в OLED дисплеях обладают рядом недостатков: (1) неоптимальные значения IQE и (2) проблемы с достижением требуемого CIE, оставаясь принципиально нестабильными и имея короткий срок жизни. Комплексы индия(III) с дииминовыми лигандами могут обладать темно-синей лигандной эмиссией, а за счет эффекта тяжелого атома эмиссия будет триплетной. Для триплетных излучателей квантовая эффективность люминесценции может достигать 100%, что является огромным преимуществом по сравнению с обычными флуоресцентными изучателями, для которых квантовый выход теоретически ограничен 25% [2].

В данной работе мы предлагаем в качестве триплетных излучателей использовать комплексы индия(III) с производными хлорпиридазина и аценафтендиимина. Ожидается, что такие соединения будут обладать гидролитической стабильностью, излучать в синей области спектра и обладать большими временами жизни, характерными для триплетных люминофоров. Для полученных соединений в дальнейшем предполагается детальная характеризация набором физико-химических методов, установление строения с помощью РСА и изучение фотолюминесцентных свойств как в растворе, так и в твердом теле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Monkman A. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14, 20463–20467.
2. Yersin, Hartmut. Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties. In Top Curr Chem, **2004**, 1–26.

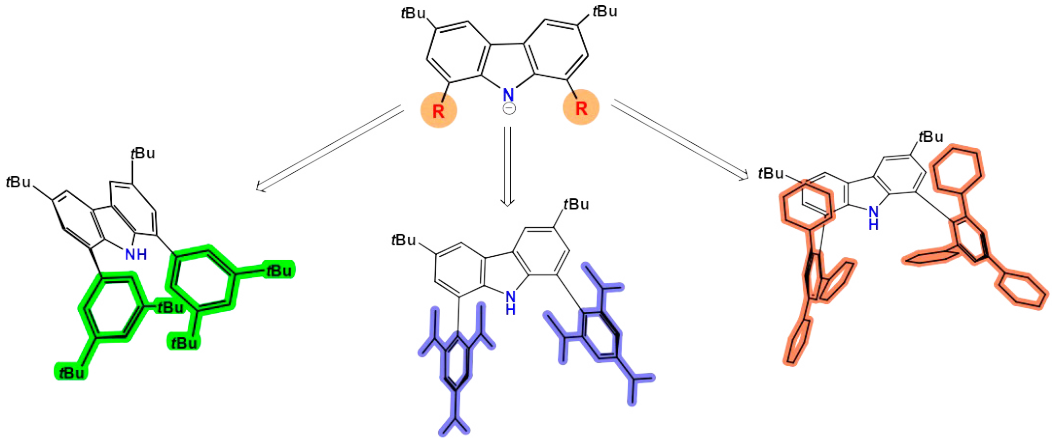
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-13-00200.

НИЗКОКООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ 1-2 ГРУПП В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕАРОМАТИЗАЦИИ N-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ»

Селихов А.Н.[1,2], Богачев М.А.[1], Трифонов А.А.[2,1]

[1] *Институт металлорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской Академии Наук, Нижний Новгород, Россия, 603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49*
[2] *Институт элементоорганических соединений им Н.А.Несмеянова Российской Академии Наук, Москва, Россия, 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.*
sidorov@mgu.ru

Низкокоординационные комплексы металлов s-блока представляют собой уникальные объекты в силу их высокой реакционной способности и возможности промотировать многие важные процессы. Наличие вакантных координационных сайтов дает базис для одновременной координации нескольких субстратов, тем самым понижая энергию активации для их взаимодействия. Шестичленные N-гетероарены, а также их частично восстановленные производные представляют собой важнейшие структурные билдинг-блоки в современном органическом синтезе, в том числе для создания лекарственных препаратов, алкалоидов и биологически активных веществ. В данной работе мы представляем новые суперобъемные лиганды на основе 1,8-дизамещенного карбазольного гетероцикла, идеально подходящие для стабилизации низкокоординационных комплексов металлов 1-2 групп. Разработанные на их основе гидридные комплексы кальция (а также Yb(II) для сравнения реакционной способности) позволяют осуществлять гидросилилирование пиридинов и хинолинов различными силанами со 100% 1,2-региоселективностью [1]. Однако как было далее показано, разработанный однокоординационный карбазолид лития способен катализировать присоединение силанов к пиридину и изохинолину даже в отсутствие “гидридного сайта”, при этом происходит переключение региоселективности с 1,2 на 100% 1,4-.



ЛИТЕРАТУРА

1. Selikhov A.N., Bogachev M.A., Nelyubina Yu.V., Zhigulin G.Yu., Ketkov S.Yu., Trifonov A.A. *Inorg. Chem. Front,* **2024**, *11*, 4336.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-73-10148.

КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ С 9,10-ФЕНАНТРЕНДИИМИНОВЫМ ЛИГАНДОМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ

Синица Д.К.[1], Сухих Т.С.[1], Конченко С.Н.[1], Пушкаревский Н.А.[1]

[1] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3
sinitsa@niic.nsc.ru

В современной координационной химии редокс-активные лиганды вызывают повышенный интерес. Такие лиганды могут обратимо изменять свой заряд, что позволяет расширить возможности редокс-превращений в комплексах с ними. Среди них выделяются три семейства диоксоленовых и родственных им лигандов: это *о*-хиноны, *о*-иминохиноны и 1,2-фенилендиимины. В составе комплексов они способны обратимо принимать до двух электронов, переходя между нейтральной, анион-радикальной и дианионной формами. Для лигандов с близкими по донорным свойствам заместителями в диоксоленовом C_6-цикле, типичные редокс-потенциалы этих переходов ($L^0/L^{-\bullet}$ и $L^{-\bullet}/L^{2-}$) смещаются в более восстановительную область при движении от хинонов к дииминам. Сочетание таких лигандов с катионами лантаноидов (Ln) может привести к комплексам, проявляющим необычную для соединений этих металлов редокс-активность, а также демонстрирующим магнитные или фотофизические свойства, связанные с редокс-состоянием лиганда.

В данной работе исследовано комплексообразование редокс-активного лиганда N,N'-бис-(2,6-диизопропилфенил)-9,10-фенантрендиимина (^{dipp}PDI) с лантаноидами (Sm, Dy, Yb). Для получения комплексов Ln с ^{dipp}PDI использованы две разные методики. Комплекс самария(III) [SmCp*(^{dipp}PDA)(thf)] (**1**, ^{dipp}PDA = восстановленная форма лиганда (2–)) получен в результате восстановления ^{dipp}PDI самароценом [SmCp*$_2$(thf)$_2$] (первый метод). С аналогичным иттербоценом ^{dipp}PDI не взаимодействует. Однако, используя обменную реакцию между иодидом иттербия(II) и калиевой солью лиганда (второй метод), удалось синтезировать комплекс [Yb(^{dipp}PDA)(thf)$_3$] (**2**). В случае использования трииодида диспрозия получены молекулярные комплексы [DyI(^{dipp}PDA)(thf)$_2$] (**3^{thf}**) и [DyI(^{dipp}PDA)(thf)(Et$_2$O)] (**3^{Et2O}**) при кристаллизации из смеси растворителей ТГФ:гексан или эфир:гексан, соответственно. Комплекс **2** проявляет восстановительные свойства в отношении белого фосфора P_4 и 2,2'-бипиридина. В результате соответствующих реакций образовались комплексы [Yb$_3$(^{dipp}PDA)$_3$(thf)$_3$P$_7$] (**4**) с анионом Цинтля P_7^{3-} и [Yb(^{dipp}PDA)(bipy)$_2$] (**5**), где один из бипириновых лигандов восстановлен до анион-радикального состояния.

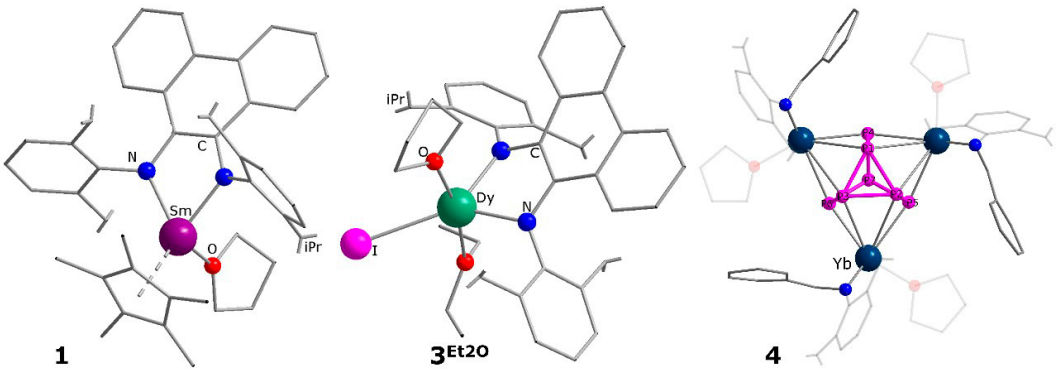


Рис. 1. Полученные комплексы лантаноидов с ^{dipp}PDI (по данным РСА, лиганды показаны в упрощенном виде)

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-13-00199.

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО СВЯЗЫВАНИЯ f-ЭЛЕМЕНТОВ

Слободская С.С.[1], Цебрикова Г.С.[1], Соловьев В.П.[1], Илюхин А.Б.[2], Иванова И.С.[2], Пятова Е.Н.[2], Баулин В.Е.[3], Цивадзе А.Ю.[1]

[1]ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
[2]ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д.31
[3]ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432, Московская область, Черноголовка, Северный проезд, д.1
slobodskayasi@yandex.ru

Разработка новых органических лигандов для выделения и аналитического определения стратегически важных f-элементов является одной из ключевых задач координационной химии. В настоящей работе синтезированы лиганды, содержащие координационно активные фосфорильные и 8-оксихинолиновые фрагменты: 1,3-бис(дифенилфосфорил)-2-оксапропан (L), дифенил((8-оксихинолил)метил)фосфиноксид (L^1) и бис((8-оксихинолил)метил)фосфиновая кислота (L^2) (рис.1).

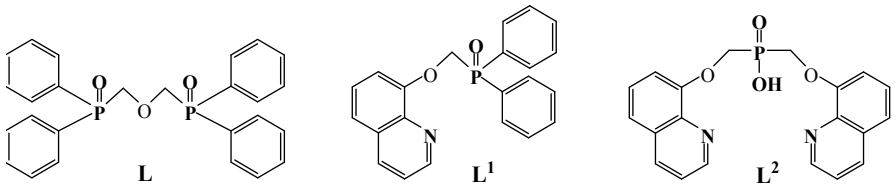


Рис. 1. Структурные формулы лигандов L-L^2.

Определены константы устойчивости комплексов f-элементов с L, L^1 и L^2 методом спектрофотометрического титрования с использованием программы CHEMEQUI. Установлено, что с лигандами L^1 и L^2 образуются менее устойчивые комплексы, чем с L. Ce^{3+}, Tb^{3+} и Lu^{3+} образуют с L комплексы $Ln^{3+}L$ и $Ln^{3+}L_2$, устойчивость которых возрастает в ряду $Ce^{3+}<Tb^{3+}<Lu^{3+}$ [1]. Катионы UO_2^{2+}и Lu^{3+}с лигандами L^1 и L^2 образуют комплексы ML, устойчивость которых убывает в ряду $UO_2^{2+}L^1>UO_2^{2+}L^2>Lu^{3+}L^1$. Потенциометрическим методом обнаружено, что L проявляет селективность к катиону лютеция, а L^1 – к катиону уранила в присутствии катионов РЗЭ, что согласуется со значениями констант устойчивости комплексов. Изучена экстракция РЗЭ соединением L в присутствии ионных жидкостей МТОАН и C_4mimTf_2N; установлено, что добавление C_4mimTf_2N приводит к значительному увеличению коэффициента разделения $SF_{Lu/Ce}(L)=2.19$ до 110.38. Синтезированы комплексы РЗЭ с L, которые по данным РСА являются металл-органическими координационными полимерами. Исследованы магнитные свойства комплексов и методом БЭТ определена величина площади удельной поверхности. Получены комплексы уранила с лигандами L^1 $[UO_2(NO_3)_2L^1]$ и L^2 $[UO_2(NO_3)_3HL^2]\cdot HNO_3\cdot H_2O$, состав и строение которых были установлены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии, для комплекса с L^2 структура установлена методом РСА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Slobodskaia S.S. et al. *Dalton Transactions*, **2024**, *53* (42), 17361-17369.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер соглашения 075-15-2024-534.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ Sn(IV), Au(I) С КИСЛОРОД-, СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Смолянинов И.В.[1,2], Бурмистрова Д.А.[2], Поморцева Н.П.[2]

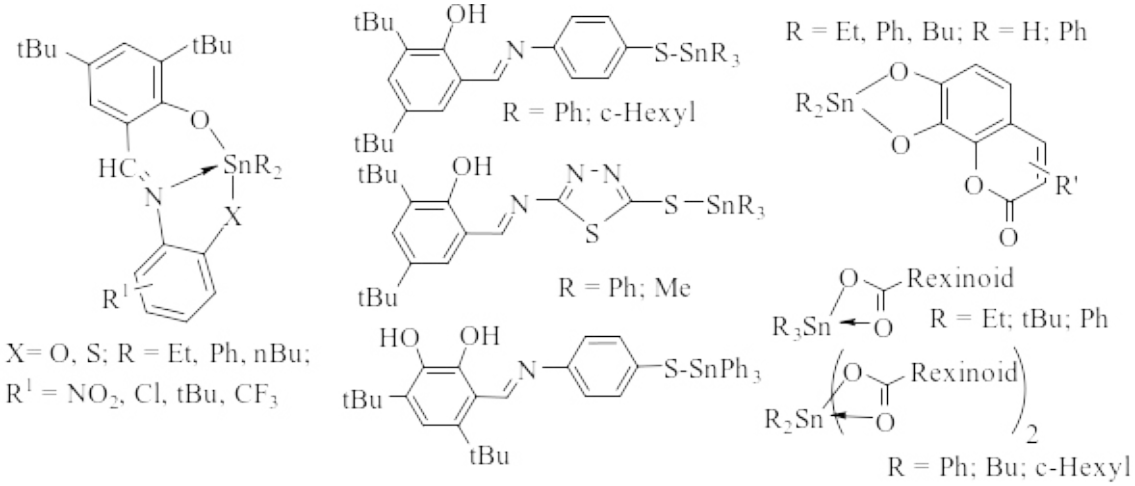
[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия, 119991, г. Москва, Ленинский просп., 31*

[2] *ФГБОУ ВО Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия, 414056, г. Астрахань, ул. Татищева 16*

ivsmolyaninov@gmail.com

Координационные соединения олова(IV) с редокс-активными лиандами привлекают внимание ввиду увеличения числа доступных валентных состояний, возможности участия в каталитических превращениях, а также необычных фотофизических свойств, что находит применение при разработке на их основе материалов для оптоэлектронных устройств, солнечных батарей. В области синтеза новых координационных соединений олова(IV), золота(I) наблюдается прогресс в получении веществ, содержащих привилегированные гетероциклические скаффолды, различные редокс-активные фрагменты, и другие фармакофорные функциональные группы в виду их высокой антипролиферативной, противоопухолевой активности.

В настоящей работе получены различные комплексные соединения $R_2Sn(IV)L$, содержащие тридентатные O,N,O'-, O,N,S-донорные основания Шиффа, катехолатные лиганды; комплексы R_3SnL' и их аналоги $(Ph_3P)AuL'$ на основе монодентатных серосодержащих оснований Шиффа с редокс-активными фенольными, пирокатехиновыми фрагментами, а также моно- и бис-карбоксилатные комплексы олова(IV).



В докладе обсуждаются особенности получения комплексов, влияние редокс-активных лигандов, а также углеводородных групп при атоме олова(IV) на электрохимические, фотофизические свойства, анти/прооксидантную активность, которая была рассмотрена на различных модельных системах. Представлены результаты по антибактериальному действию и цитотоксичности in vitro по отношению к раковым клеточным линиям для некоторых соединений олова(IV) и золота(I).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-13-00118; министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

ФОСФИНЫ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ФОСФОНИЕВЫМ ФРАГМЕНТОМ, И ИХ АДДУКТЫ С БОРАНОМ: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Снетков Д.А., Грачёва Е.В.

Институт химии, Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия
198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетский пр., д. 26.

В настоящее время фосфиновые лиганды активно применяются для получения катализаторов, сенсоров. [1] Перспективным направлением их функционализации является введение катионных фрагментов, сопряжённых с неподелённой парой атома фосфора, для модификации электронных свойств и повышения растворимости в полярных средах. Получаемые таким образом системы «Донор-Линкер-Акцептор» представляют интерес с точки зрения фотофизических и stimuli-responsive свойств. [2]

В представленной работе была синтезирована и охарактеризована (^{1}H, ^{31}P ЯМР, ESI^{+} МС) серия фосфинов и их аддуктов с BH_3, содержащих акцепторный фосфониевый ($^{+}PPh_2(Me)$) фрагмент, отделённый сопряжённым ароматическим линкером (фенил, бифенил, нафтил). Дополнительно были исследованы оптические и фотофизические свойства соединений в растворах.

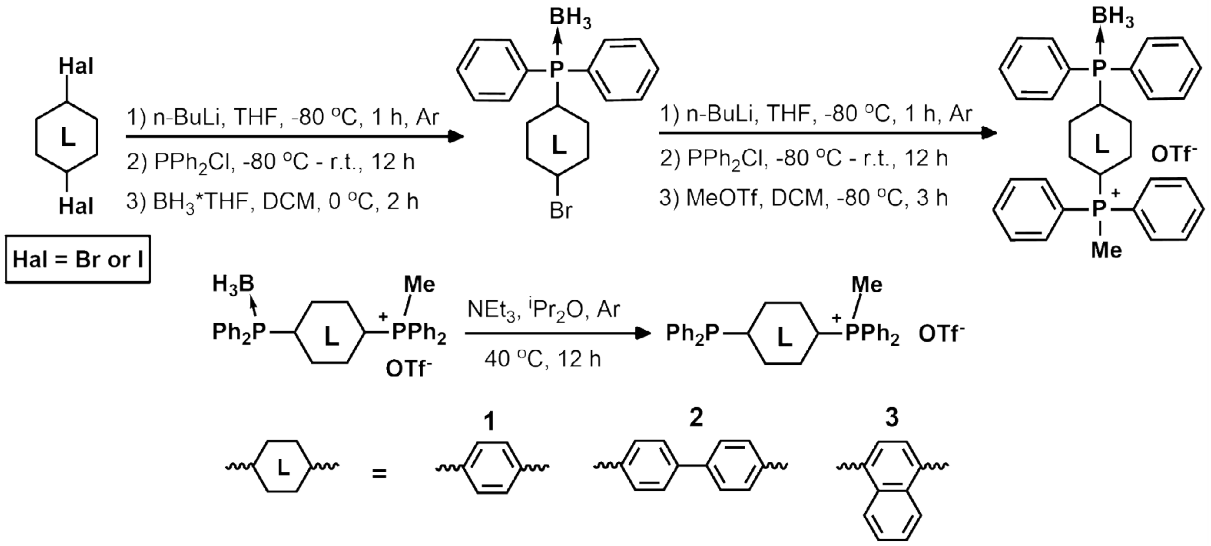


Схема 1. Схема синтеза функционализированных фосфинов и ах аддуктов с BH_3

ЛИТЕРАТУРА

1. Alcarazo M. *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 7845-8216.
2. Belyaev A., Cheng Y.-H., Liu Z.-Y., Karttunen A.J., Chou P.-T., Koshevoy I.O. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 13456-13465

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Криогенный центр» и при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-13-00024, https://rscf.ru/en/project/24-13-00024/

ПАРАМАГНИТНЫЙ АНИОННЫЙ КООРДИНАЦИОННО-СВЯЗАННЫЙ ДИМЕР Fe_2C_{120}, СВЯЗАННЫЙ МОСТИКОВЫМИ АТОМАМИ ЖЕЛЕЗА И С-С СВЯЗЯМИ

Собов П. А.[1], Шестаков А. Ф.[1], Конарев Д. В.[1]

[1]*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия*
142432, Россия, г. Черноголовка, пр. академика Н.Н. Семенова, д. 1
pavelsobov479@gmail.com

Впервые получен анионный димер Fe_2C_{120} в соединении $\{Криптанд(K^+)\}_2\{[Fe(CO)_2]_2 \cdot \mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}(C_{120})\}^{2-} \cdot 4C_6H_4Cl_2$. В этом соединение две $Fe(CO)_2$ группы координируются на два фуллерена, образуя координационно-связанный фуллереновый димер. Координация двух мостиковых фрагментов сильно сближает фуллерены и они димеризуются с раскрытием двух 6-6 связей и образованием двух новых С-С между фуллеренами. Наблюдается димеризация, индуцированная координацией двух мостиковых атомов металла. Атомы железа в мостиковых фрагментах $Fe(CO)_2$ расположены далеко друг от друга (расстояние Fe…Fe составляют 6.43 Å), что делает невозможным образование связи Fe-Fe и это приводит к парамагнетизму димера. Димер имеет синглетное основное состояние, из-за сильного антиферромагнитного взаимодействия между спинами, но триплетное состояние заселяется уже при температуре выше 30 К. То, что соединение парамагнитно подтверждает интенсивный ЭПР сигнал, который наблюдается от 4.2 К до комнатной температурs и может быть описан двумя линиями с g_1 = 2.0681 и шириной линии (ΔH) 6.91 мТ и g_2 = 2.0316 и ΔH = 4.42 мТ. Видно, что спиновая плотность локализована, в основном на железе, так как g-факторы ЭПР сигналов сдвинуты к большим значениям по сравнению с g = 1.996-1.999, который характерен для $C_{60}^{\bullet-}$. В тоже время, согласно расчетам, отрицательная электронная плотность локализована на фуллерене (30%) и железе (70%). Димер образуется через переходное соединение $\{[Fe(CO)_3](C_{60}^{\bullet-})\}$, медленная димеризация которого приводит к образованию этого димера. Соединение получено по реакция соли $\{Криптанд(K^+)\}(C_{60}^{\bullet-})$ с карбонилом железа, $Fe(CO)_5$. Интересно, что использование другого карбонила $Fe_3(CO)_{12}$ приводит к получению соединения близкого состава $\{Криптанд(K^+)\}_2\{[Fe(CO)_2]_2 \cdot \mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}(C_{60})_2\}^{2-} \cdot 4C_6H_4Cl_2$, но с совершенно другими свойствами, так как из-за близкого расстояния Fe…Fe (2.9 Å) образуется слабая связь Fe-Fe и димер имеет диамагнитное состояние.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sobov P. A., Kuzmin A. V., Khasanov S. S., Shestakov A. F., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D. V., *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 17736−17744.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-13-00060.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ *БИС*- И *ТРИС*-(2-(4-ФЕНИЛ-1*Н*-1,2,3-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ)ЭТИЛ)АМИНА С ИОНАМИ Co(II) И Cu(III)

Соловьева В.А.[1], Шутилов И.Д.[1,2], Овсянников А.С.[1,2], Французова Л.В.[2], Герасимова Д.П.[2], Литвинов И.А.[2], Соловьева С.Е.[2], Антипин И.С.[1]

[1]Казанский (Приволжский) федеральный университет
Россия, 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 18
[2]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН
Россия, 420088, г. Казань ул. Академика Арбузова, д. 8
svika8300@gmail.com

Создание координационных соединений на основе ионов Cu(II) и Co(II) является перспективным направлением исследования, благодаря потенциальным свойствам, среди которых можно особенно выделить магнитные свойства и каталитическую активность. При этом рациональный выбор лиганда оказывает влияние на способность комплексного соединения проявлять различные функциональные свойства. Органические лиганды на основе 1*H*-1,2,3-триазолов являются высоко доступными соединениями, имеют в своём составе три близко расположенных атома азота различных типов (аминный и триазолильный) и способны проявлять высокую координирующую способность по отношению к различным «мягким» катионами *d*-элементов [1-2].

В данной работе представлен синтез новых лигандов, а также координационных соединений на их основе: а) 0D хелатного эндокомплекса [$\mathbf{L^1}$-$Cu^{II}(NO_3)_2$] на основе *бис*(2-(4-фенил-1*H*-1,2,3-триазол-1-ил)этил)амина $\mathbf{L^1}$, б) 1D координационный полимер [$\mathbf{L^1}$-$Cu^{II}(NO_3)_2]_\infty$ полученный за счёт координации [$\mathbf{L^1}$-$Cu^{II}(NO_3)_2$] между собой, в) 0D *бис*-хелатный комплекс [$\mathbf{L^1}$-Cu^{II}][$NO_3]_2$ катионного типа и г) 2D координационный полимер [$\mathbf{L^2}$-$Cu^{II}(NO_3)_2]_\infty$, образующий дискретные поры гексагональной формы (рис. 1), структура которых подтверждена комплексом физико-химических методов анализа.

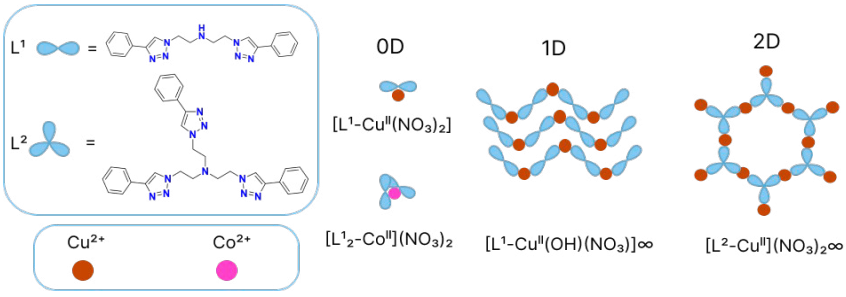


Рис. 1. Схема структуры 0D-2D координационных соединений

ЛИТЕРАТУРА

1. Liu X. et al. J. of *Mol. Struct*., **2020**, *1217*, 128165.
2. Li L. et al. *Inorg. Chem. Com.,* **2015**, *65*, 59-62.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-73-10139

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ УПАКОВКИ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ В ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСАХ PT(II) С КАРБОКСИЛАТНЫМИ И ПИРИДИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Сосунов Е.А.[1,2], Якушев И.А.[1]

[1] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва, Россия*
[2] *Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева. г. Москва, Россия*
boulderax159@gmail.com

В настоящее время циклометаллированные комплексы платиновых металлов являются перспективными соединениями в современной координационной химии, ввиду возможного применения их в качестве предшественников OLED дисплеев [1]. Одной из главных задач координационной химии является поиск рациональных синтетических методик к получению комплексов с заданными фотофизическими свойствами. Одним из вариантов регулировки фотофизических свойств является изменение кристаллической упаковки путем введения стерических групп в циклометаллированный лиганд [2]. Основным недостатком данного метода является использование методов тонкого органического синтеза для модификации лиганда, что ставит проблемы в получении данных соединений в промышленности.

Данная работа предлагает one-pot методику получения комплексов Pt(ii) с карбоксилатными лигандами. При добавлении к хлоридному комплексу $[(ppy)Pt(\mu\text{-}Cl)]_2$ избытка пиридина и AgOOCR с последующем высушиванием комплекса позволяет получить (ppy)Pt(Py)(OOCR). Полученный ацетатный комплекс (ppy)Pt(Py)(OAc) **(1)** кристаллизуется в виде трех полиморфов с различной кристаллической упаковкой. В полиморфе **1A** не наблюдается стекинг взаимодействия, в случае **1B** наблюдается двойное стекинг взаимодействие, в случае **1C** наблюдается бесконечное стекинг взаимодействие. При механическом перетирании полиморфа **1A** наблюдается образование аморфной фазы **1D**, которая обратимо восстанавливливается при добавлении капли расствoрителя. Все полученные соединения обладают различной эмиссией под действием УФ излучения, что говорит о прямом влиянии кристаллической упаковки на фотофизические свойства (рис. 1).

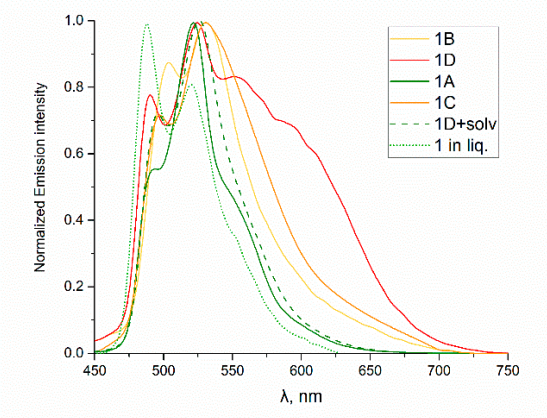


Рис.1. Эмиссионные спектры (ppy)Pt(Py)(OAc) под действием УФ излучения (350 нм.)

ЛИТЕРАТУРА

1. Che C. M., *et al. Chemistry–A European Journal*, **2010**, *16*, 233-247.
2. Saito D., *et al. Angewandte Chemie International Edition*, **2020**, *59*, 18723-18730.

МЕХАНИЗМ ЗАМЕЩЕНИЯ ЛИГАНДОВ N-ГЕТЕРОЦИКЛАМИ В НИТРОЗОКОМПЛЕКСЕ РУТЕНИЯ С УЧАСТИЕМ РАСТВОРИТЕЛЯ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Столярова Е. Д.[1,2], Ельцов И.В.[1]

[1]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1
[2]Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3.
elena.d.stolyarova@gmail.com

Открытие биологической роли оксида азота(II) в конце XX века [1] привело к росту интереса к соединениям, способным выступать в качестве переносчиков NO в биологических системах, включая нитрозильные комплексы рутения. Высокая стабильность группы $(RuNO)^{3+}$ в химических превращениях в сочетании с лабильностью связи Ru-NO при облучении делает их перспективными платформами для контролируемого высвобождения NO [2], в том числе для применения в химиотерапии. Особый интерес представляют нитрозокомплексы с биомиметическими N-донорными лигандами, которые могут снижать риск побочных эффектов, поскольку не только NO, но и другие фрагменты комплексов могут участвовать в метаболизме [3]. Ранее было показано, что реакция $K_2[RuNOCl_5]$ с N-гетероциклами в ДМФА позволяет получать транс-изомеры комплексов состава *транс*-$[RuNOL_2Cl_3]$ с выходами 60–70% [4].

В данной работе исследован механизм замещения лигандов в комплексной частице $[RuNOCl_5]^{2-}$. Методом ЯМР (^{15}N, ^1H) установлено, что первая стадия замещения соответствует образованию *транс-(NO, DMF)*-$[RuNOCl_4(DMF)]^-$, который далее превращается в *цис/транс-(NO, L)*-$[RuNOCl_4L]^-$. Состав конечных продуктов зависит от природы исходной соли: для $((C_4H_9)_4N)_2[RuNOCl_5]$ основным продуктом является *цис/транс-(NO, L)*-$[RuNOCl_4L]^-$, тогда как для $K_2[RuNOCl_5]$ преобладает *транс-(L, L)*-$[RuNOCl_3L_2]$ (60%), что связано с удалением хлорид-ионов в виде KCl. Структура промежуточных и конечных продуктов подтверждена данными ЯМР, а для монокристаллов интермедиатов *транс-(NO, DMF)*-$[RuNO(L)(DMF)Cl_3]$ (L – метилизоникотинат, 3-цианопиридин) и *цис-(NO, L)*-$K[RuNO(L)Cl_4]$ (L – этилникотинат) проведен рентгеноструктурный анализ.

Полученные результаты позволят направленно синтезировать нитрозокомплексы рутения, моно- и ди-замещенные широким рядом различных N-гетероциклов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Furchgott R. F. *Biosci. Rep.* **1999**, *19*, 235–251.
2. Roveda A. C., Santos W. G., Souza M. L., Adelson C. N., Gonçalves F. S., Castellano E. E., Garino C., Franco D. W., Cardoso D. R. *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 10812–10823.
3. Alessio E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *12*, 1549–1560.
4. Rechitskaya E. D., Kuratieva N. V., Lider E. V., Eremina J. A., Klyushova L. S., Eltsov I. V., Kostin G. A. *J. Mol. Struct.* **2020**, *1219*.

ДВУХПОЛОСНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ФОСФИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Стрельник И.Д., Даянова И.Р., Ахмадгалеев К.Д., Герасимова Т.П., Мусина Э.И., Карасик А.А.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8

E-mail:igorstrelnik@iopc.ru

Комплексы меди(I) с фосфиновыми лигандами способны проявлять люминесценцию в широком диапазоне видимого света, а в ряде случаев двухполосную люминесценцию, вызванную существованием двух устойчивых возбужденных состояний, отличающихся геометрией структурных фрагментов комплексов [1].

Недавно нами был получен набор комплексов меди(I) с фосфиновыми лигандами, проявляющими двухполосную люминесценцию. В ходе исследований было показано, что моноядерные комплексы меди(I) проявляют лигандцентрированную синглетную эмиссию и триплетную эмиссию с переносом заряда с металла на лиганд. Для кластерных соединений двухполосная люминесценция осуществляется по механизму переноса заряда с металл-галлогенидного ядра на лиганд и вызвана существованием двух триплетных уровней с различной геометрией металл-галогенидного ядра комплексов.

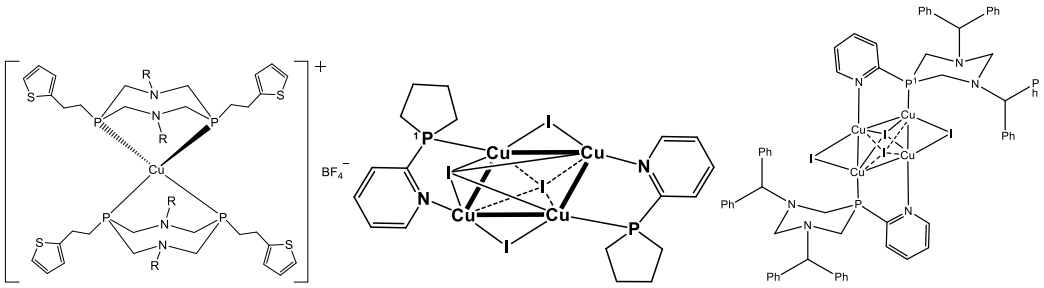


Рис. 1. Структуры комплексов меди(I) с фосфиновыми лигандами

Двухполосная люминесценция комплексов меди(I) имеет хорошую чувствительность к изменению температуры по параметру относительной интенсивности полос эмиссии. В связи с этим исследуемые комплексы имеют перспективу для использования в качестве люминесцентных термометров. С целью определения температуры люминесцентным ратиометрическим подходом были получены первые примеры композиционных материалов с комплексами меди(I) в качестве люминофоров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Strelnik I.D., Kolesnikov I.E., Kalinichev A.A., Gerasimova T.P., Akhmadgaleev K.D., Dayanova I.R., Karasik A.A., *Mend. Comm.,* **2024**, *34*, 457-471 https://doi.org/10.1016/j.mencom.2024.06.001

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 25-63-00021.

КАТИОННЫЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Суслов Д.С.[1], Орлов Т.С.[1], Быков М.В.[1], Пахомова М.В.[1], Абрамов З.Д.[1], Сучкова А.В.[1], Абрамов П.А.[2]

[1]Иркутский государственный университет, 664003, Россия г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1; suslov@chem.isu.ru

[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3

Несмотря на широкое применение и большое количество исследований циклопентадиенильных комплексов различных переходных металлов, химия циклопентадиенильных соединений палладия, изучена в меньшей степени. Это может быть связано с ограничениями существующих способов их получения. Недавно нами был предложен маршрут синтеза катионных циклопентадиенильных комплексов палладия с моно- и бидентатными фосфинами [1] путем взаимодействия катионных ацетилацетонатных комплексов палладия непосредственно с циклопентадиеном в присутствии эфирата трифторида бора при комнатной температуре. При этом исходные ацетилацетонатные комплексы могут быть синтезированы практически с количественными выходами из комплекса $[Pd(acac)(MeCN)_2]BF_4$, получаемого путем взаимодействия коммерчески доступных реактивов: $Pd(acac)_2$, $BF_3{\cdot}OEt_2$ и MeCN.

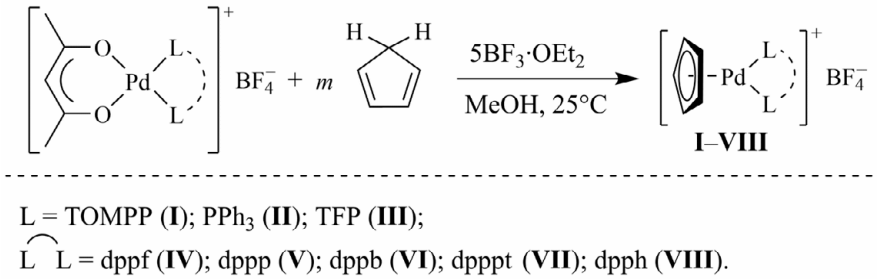


Схема 1. Схема синтеза комплексов палладия

С другой стороны, каталитические свойства циклопентадиенильных комплексов палладия также слабо изучены. Так для полимеризации норборнена известны лишь две работы, посвященные исследованию каталитической активности систем в полимеризации НБ на основе $Pd(Cp)(C_6F_5)(PPh_3)$ [2], $Pd(Cp)(CH_3)(PPh_3)$ и $Pd(\eta^3\text{-аллил})(Cp)$ [3] ($Cp = \eta^5\text{-}C_5H_5$) в сочетании с (M)MAO и/или $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$.В докладе обсуждаются методы синтеза новых соединений, их молекулярное и электронное строение, в том числе особенности гаптичности катионных циклопентадиенильных комплексов палладия, а также их каталитическая активность в (гомо/со)полимеризации норборнена, 5-метоксикарбонилнорборнена, дициклопентадиена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Suslov D. S. et al. *Molecules*, **2023**, *28*, 4141.
2. Blank F. et al. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2011**, *696*, 473–487.
3. Kaita S. et al. *Macromol. Rapid Commun*. **2006**, *27*, 1752–1756.

Исследование выполнено в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (FZZE-2024-0004).

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДОНОРОВ ГАЛОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ В РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сысоева А.А.[1], Болотин Д.С.[1]

[1] *Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии*
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9
a.a.sysoeva@spbu.ru

Доноры галогенных связей представляют перспективный класс органокатализаторов, сочетающих экологическую безопасность с высокой активностью. Их каталитическое действие основано на координации σ-дырок галогена с электрофилом реакции, что снижает её энергетический барьер и увеличивает скорость.

В ходе работы было установлено, что электроноакцепторные группы усиливают каталитическую активность за счёт повышения максимального электростатического потенциала на σ-дырке [1]. При этом наибольшую активность проявляют иодониевые соли, обладающие двумя σ-дырками [2]. Катализ оптимален в апротонных средах [3], тогда как в протонных, наоборот, может наблюдаться ингибирование [4]. Кроме этого, показано, что доноры галогенных связей могут эффективно катализировать реакции Кнорра (Рис.1, a), Грёбке-Блэкбёрна-Бьенеме (Рис.1, b), конденсации Шиффа и Кневенагеля [5] (Рис.1, c).

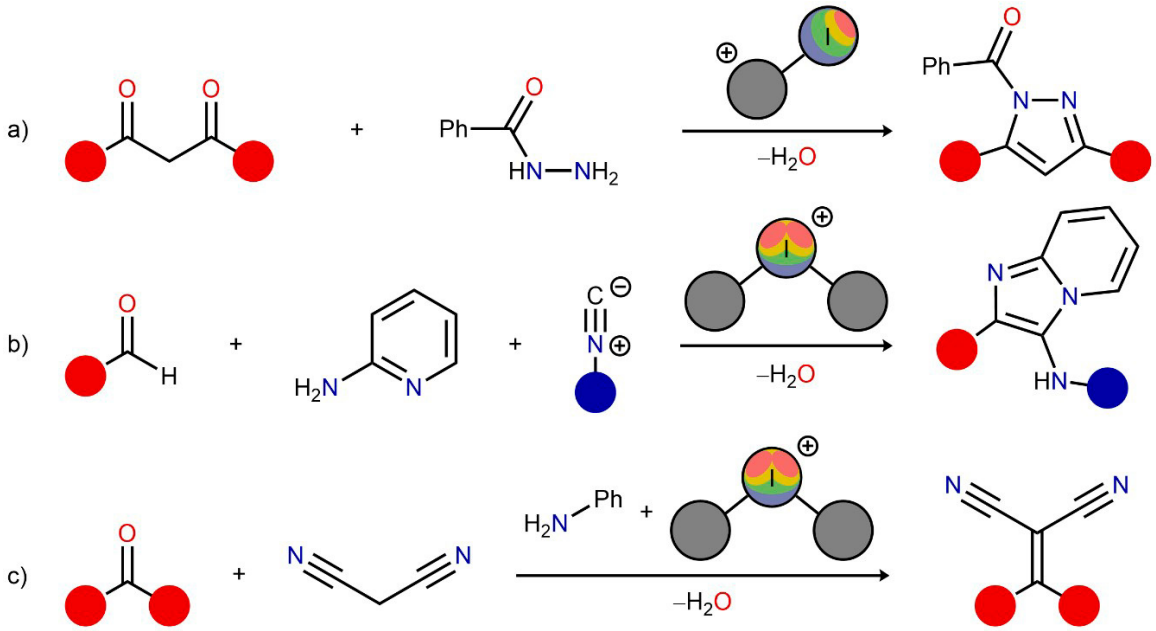


Рис. 1. Реакции, катализируемые донорами галогенной связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sysoeva A.A. et al. *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, *19*, 7611–7620.
2. Il'In M. V., Sysoeva A.A. et al. *J. Org. Chem.*, **2022**, *87*, 4569–4579.
3. Sysoeva A.A. et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2023**, *13*, 3375–3385.
4. Sysoeva, A. A. *J. Phys. Org. Chem.*, **2025**, *38*, e70006
5. Sysoeva A.A., Il'in M. V, Bolotin D.S. *ChemCatChem*, **2024**, *16*, e202301668.

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (грант № 123042000131-9).

КОМПЛЕКСЫ МАРГАНЦА(II) С ФОСФИНАТАМИДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Тайгина М.Д.[1,2], Сухих Т.С.[1], Берёзин А.С.[1], Виноградова К.А.[1,2]

[1] *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева д. 3
[2] *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск ул. Пирогова, д. 2
m.taigina@g.nsu.ru

Фото- и электролюминесцирующие координационные соединения *d*-металлов активно изучаются в последние годы, так как используются в OLED устройствах. Фотолюминесценция (ФЛ) комплексов Mn(II) может быть обусловлена не только внутрилигандными переходами, но и излучательным металлцентрированным *d-d* переходами. Перспективным классом лигандов для синтеза люминесцирующих соединений на основе Mn(II) могут выступать фосфиноксиды (P=O лиганды). Обычно комплексы Mn(II) с координированными P=O лигандами обладают интенсивной ФЛ и смогли бы конкурировать с распространенными эмиттерами на основе комплексов Ir(III). Одним из простых способов синтеза полидентатных P=O лигандов является реакция аминопроизводных R-NH_2 (R – азотсодержащий гетероцикл) с $P(Ph)_2Cl$ в мягких условиях и последующим окислением. Данным методом были получены соединения L^1 и L^2 (см. схема 1). При том, что данный синтез довольно прост, с соединением L^2 были получены только комплексы Cu^{2+} и Co^{2+}.

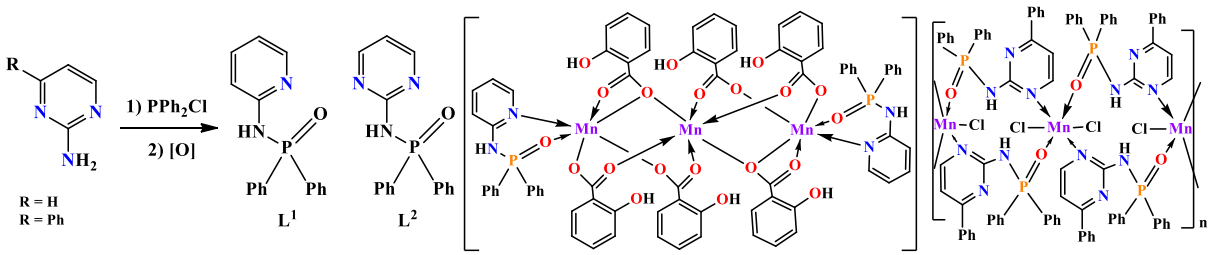


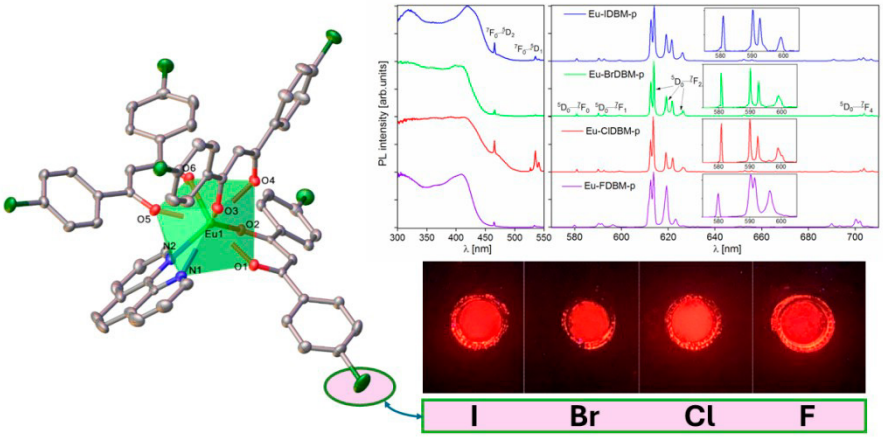
Схема 1. Синтез лигандов L^1, L^2 и строение комплексов марганца(II) с соединениями L^1, L^2 слева направо $[Mn_3(L^1)_2(Sal)_6]$*2MeCN, $[MnL^2Cl_2]_n$.

Цель данной работы – синтез и исследование комплексов марганца(II) с соединениями L^1 и L^2, включая исследование влияния на их строение и ФЛ свойства различных входящих в состав анионов, а также исследование магнитных характеристик полученных комплексов. Синтезировано 11 новых комплексных соединений, полученных по реакции солей $MnX_2 \cdot nH_2O$ (X = Cl, Br, ClO_4, Sal, Benz) и L^n в органических средах. Полученные комплексы охарактеризованы рядом физико-химических методов, для 6 комплексов получены структуры методом РСА. Обнаружено, что L^1 преимущественно координируется бидентатно атомом кислорода группы P=O и атомом азота пиридинового цикла, тогда как молекула L^2 проявляет и монодентатную координацию, и амбидентатную. В большинстве комплексов атомы Mn находятся в октаэдрическом окружении, только в одном из полученных комплексов - в тригонально-бипирамидальном окружении. Для полученных комплексов исследуются фотолюминесцентные и магнитные свойства в твердом состоянии.

1,3-ДИКЕТОНАТЫ ЛАНТАНОИДОВ, СОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОАТОМЫ - СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Тайдаков И.В.[1], Коршунов В.М.[1], Гончаренко В.Е.[1], Метлина Д.А.[1], Заниздра С.Р.[1], Вараксина Е.А.[1], Цориева А.В. [1]

[1]Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия
119331, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53.
taidakov@gmail.com



Моно- и смешаннолигандные дикетонаты лантаноидов являются важным классом люминесцентных материалов и поэтому широко исследуются. Однако, до сих пор существует проблема получения эффективных люминофоров, связанная со сложностью механизмов передачи энергии электронного возбуждения и их нетривиальной связью с химической структурой таких соединений. В частности, введение определенных гетероатомов (галогенов, элементов 14-16 групп) в молекулы дикетонов могут в значительной степени изменять эффективность и даже пути миграции энергии в образующихся комплексах.

В докладе будут представлены результаты систематических исследований влияния ряда гетероатомов в составе органической части лиганда на структурные и спектрально-люминесцентные свойства образующихся комплексов трехвалентных ионов Eu, Tb, Sm и Yb, и продемонстрирована эффективность такого подхода для создания новых люминесцентных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-13-00399

ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(III) С *О*-ИМИНОСЕМИХИНОНАМИ – СТАБИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ С НАСТРАИВАЕМЫМ ПАНХРОМАТИЧЕСКИМ СВЕТОПОГЛОЩЕНИЕМ

Татарин С.В.[1], Журавлев И.С.[1,2], Беззубов С.И.[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*
119071, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31.
[2]*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1
tatarin.sergei@yandex.ru

Циклометаллированные комплексы иридия(III) составляют один из наиболее стабильных и разнообразных классов хромофорных молекул. В свою очередь, для разработки эффективных фотосенсибилизаторов или агентов фотодинамической/фототермической терапии необходимо обеспечить максимальное светопоглощение в низкоэнергетической видимой и ближней ИК-области спектра. При этом ранее нами было показано, что различные структурные модификации циклометаллированных и дополнительных лигандов (расширение сопряженной системы, внедрение заместителей) хотя и приводит к настройке положения максимумов поглощения и коэффициентов экстинкции в видимой области спектра, достичь абсорбции в области >600 нм с все еще затруднительно. Более того, использование жестких полиароматических фрагментов в лигандах может приводить к изменению структуры продуктов реакции циклометаллирования, сопровождающимся потерей стабильности комплексов.

Альтернативной стратегией дизайна таких соединений может стать использование органических хромофорных фрагментов в качестве лигандных систем. В частности, в качестве таких систем могут рассматриваться производные редокс-активных о-катехолов и о-аминофенолов. В настоящей работе мы синтезировали серию стабильных радикальных бис-циклометаллированных комплексов иридия(III), которые демонстрируют панхроматическое поглощение и преимущественно обратимое окислительно-восстановительное поведение. Показано, что варьирование бис-циклометаллированного ядра определяет фотофизические свойства полученных соединений в ультрафиолетовой и видимой областях, тогда как модификация дополнительных о-семихиноновых/о-иминосемихиноновых лигандов регулирует светопоглощение в ближней инфракрасной области, при этом комплексы с о-иминосемихинонами демонстрируют гораздо более длинноволновую абсорбцию вплоть до 1100 нм. Комплексы с карбоксилатным фрагментом продемонстрировали возможность переноса заряда на полупроводник и были успешно использованы в качестве фотосенсибилизаторов. Использование о-аминофенолята с внутримолекулярной водородной связью также позволяет выделить неокисленный комплекс (в котором дополнительный лиганд находится в аминофенольной форме), в то время как окисление ионами серебра позволяет получать полностью окисленные катионные комплексы (с дополнительным лигандом в хиноидной форме), что позволяет охарактеризовать комплексы со всеми тремя редокс-состояниями координированного к иридию аминофенольного лиганда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-73-10232.

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $(NH_4)_{2-x}NbOF_{5-x}$–SnF_2 И $(NH_4)_{2-x}NbOF_{5-x}$–SbF_3

Телин И.А.[1], Игнатьева Л.Н.[1], Полянцев М.М.[1], Марченко Ю.В.[1], Савченко Н.Н.[1], Мащенко В.А., Меркулов Е.Б.[1]

[1]*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия*

690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д. 159.

triada_05@mail.ru

Оксифторниобатные стекла вызывают интерес как претенденты в класс люминесцентных и магнетооптических материалов, объектов с высокой ионной проводимостью, прекурсоры для создания стеклокерамик. Функциональные свойства этих стекол обеспечивает введение таких компонентов как $Er(Eu)F_3$, BiF_3, InF_3, FeF_3. Известно, что комплексные фториды трехвалентной сурьмы, обладают высокой ионной проводимостью, однако SbF_3 в стеклах упоминается крайне редко, в частности, во фторидных стеклах с большим содержанием SnF_2 [1].

В настоящей работе впервые было исследовано стеклообразование в системах $(NH_4)_{2-x}NbOF_{5-x}$–SnF_2 и $(NH_4)_{2-x}NbOF_{5-x}$–SbF_3 и изучены возможность получения стекол и стеклокерамик, термические и динамические свойства полученных образцов.

Для получения стекол мы синтезировали $(NH_4)_2NbOF_5$ и SnF_2 по известным методикам. SbF_3 марки х.ч. перед применением в синтезе подвергался перегонке. Стекла в системах $(NH_4)_{2-x}NbOF_{5-x}$-SnF_2 и $(NH_4)_{2-x}NbOF_{5-x}$-SbF_3 получали плавлением шихты в стеклоуглеродном тигле под крышкой при температуре 250-300 °С с последующей закалкой в медной форме.

Оксифторниобатные аммонийные стекла с трифторидом сурьмы успешно были получены начиная с соотношения Nb^{5+}/Sb^{3+}=1/1. Однако потеря массы за счет удаления фторидов аммония и сурьмы составила около 5,65%. Повышение содержания Sb до 1/2 позволяет снизить потерю компонентов менее 1%, поэтому можно считать, что состав стекла соответствует составу шихты. Температуры стеклования в этой системе по ДСК измерениям лежат ниже 60 °С, начала кристаллизации выше 90 °С.

В системе с участием SnF_2 однородные прозрачные стекла были получены при отношении Nb^{5+}/Sn^{2+}=1/2. При соотношении компонентов 1/1 и 1/1.5 получаются неоднородные двухфазные пластинки. В отсутствии щелочного катиона происходит образование SnO и летучего NbF_5. Независимо от остаточного содержания аммония температура начала стеклования полученных систем лежит вблизи 70 °С.

Хотя в системе SnF_2–SbF_3 известны соединения [2], а также получены стекла в системах SnF_2–$ZrF_4(HfF_4)$-SbF_3 [1], попытка получения оксифторниобатного стекла с совместным участием SnF_2 и SbF_3 сопровождалось выпадением черного осадка, как выяснено, $Sb_{мет.}$, обусловленного частичным восстановлением фторида сурьмы. Добавка $(NH_4)_2SnF_6$ в состав шихты позволила получить однородное прозрачное стекло с температурой стеклования около 56-57 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. *Физ. и Хим. Стекла,* **2004**, 30, 320-324.
2. Edwards A.J., Al-Mamouri M.M.K. *J. Fluor. Chem.,* **1987**, 35, 95.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-13-00133.

КОМПЛЕКСЫ ГАЛОГЕНОВ И ДВУХАТОМНЫХ ИНТЕРГАЛОГЕНИДОВ С КИЛОТАМИ И ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮИСА

Тимошкин А.Ю.[1]

[1]*Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия*
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9.
a.y.timoshkin@spbu.ru

Донорно-акцепторные взаимодействия реализуются как в слабосвязанных молекулах в газовой фазе, так и в прочных молекулярных комплексах, стабильных в парах при повышенных температурах [1]. В последние годы соединения иода и его аналогов привлекают внимание как безметальные катализаторы [2]. В докладе будут представлены результаты расчетных [3-6] и экспериментальных [7,8] исследований молекулярных и ионных комплексов XY (X,Y = Cl, I, Br) с азот-содержащими основаниями Льюиса и кислотами Льюиса на основе элементов 13-й группы с перфторированными заместителями $E(C_6F_5)_3$ (E = B, Al).

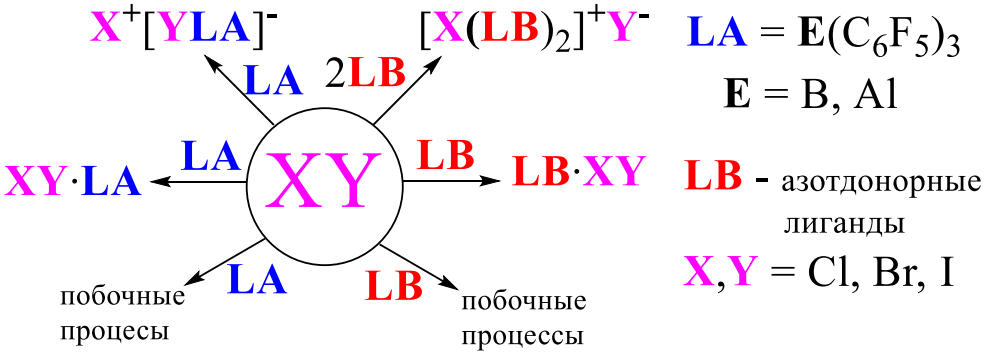


Схема рассмотренных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Timoshkin A.Y. *Chem. Eur. J.,* **2024**, *30*, e202302457.
2. Breugst M., von der Heiden D. *Chem. Eur. J.,* **2018**, *24*, 9187-9199.
3. Pomogaeva A.V., Lisovenko A.S., Timoshkin A.Y. *J. Comput. Chem.,* **2024**, *45*, 903-914.
4. Pomogaeva A.V., Lisovenko A.S., Timoshkin A.Y. *Russ. J. Gen. Chem.,* **2024**, *94*, S40-S46.
5. Pomogaeva A.V., Lisovenko A.S., Timoshkin A.Y. *J. Comput. Chem.,* **2025**, *46*, e27507.
6. Pomogaeva A.V., Lisovenko A.S., Timoshkin A.Y. *J. Comput. Chem.,* **2025**, *46*, e27549.
7. Pomogaeva A.V., Lisovenko A.S., Kazakov I.V., Zavgorodnii A.S., Glukhovich E.V., Eliseev A.D., Afanasev A.Y., Sharapova D.A., Kulikova Y.I., Timoshkin A.Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2025,** *28*, e202400620.
8. Давыдова Е.И., Спиридонова Д.В., Помогаева А.В., Лисовенко А.С., Тимошкин А.Ю. *ЖСХ,* **2025**, *66*, 142511.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-13-00314.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(IV) В РАСТВОРАХ И ТВЁРДОЙ ФАЗЕ

Ткаченко П.А.[1], Васильченко Д.Б.[1]

[1]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 3.
tkachenko@niic.nsc.ru, d.vasilchenko@g.nsu.ru

Химия анионных комплексов платины(IV) с полностью кислородно-координированными платиновыми центрами ($Pt^{IV}O_6$), которой исторически уделялось мало внимания со стороны исследователей, на сегодняшний день представлена на многочисленных примерах: от соединений с простыми неорганическими анионами [1] до объемных молекул полиоксометаллатов [2]. Соединения $Pt^{IV}O_6$ с простыми неорганическими О-донорами представляют собой важный класс реагентов с широким спектром применения: приготовление гетерогенных катализаторов и сенсоров [3], атомная энергетика, электроосаждение и другие. Ранее нами было проведено систематическое исследование образования и реакционной способности нитрато- и сульфатокомплексов платины(IV), образующихся при растворении её гидроксида $[Pt(OH)_4(H_2O)_2]$ в соответствующей минеральной кислоте, а также их химического состава. Такие системы при тщательном изучении демонстрируют богатый спектр форм существования платины.

В данной работе в качестве альтернативного предшественника платины рассматриваются карбонатные растворы гидроксида платины(IV). Такие растворы имеют нейтральную среду, не вызывают коррозию используемых материалов и достаточно стабильны при хранении в нормальных условиях. Приготовление такого типа предшественников заключается в растворении гидроксида платины(IV) в водных растворах гидрокарбонатов или карбонатов щелочных металлов. Карбонатные комплексы платины стабильны при нормальных условиях, однако, при нагревании гидролизуются, образуя коллоидный раствор нанометровых частиц α-PtO_2, агломерирующих впоследствии до микрометрового размера. Введение частиц материала-носителя в исходный карбонатный раствор платины приводит к закреплению PtO_2 на поверхности носителя и предотвращает его агломерацию. На базе полученных данных была разработана методика приготовления катализаторов состава PtNi/носитель с варьируемым соотношением металлов, демонстрирующих высокую активность и селективность в реакции разложения гидразина.

Методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{195}Pt и ^{13}C было установлено, что в таких растворах одновременно сосуществуют гидроксокарбонатные комплексы платины с различной координацией лигандов. Один из таких комплексов был выделен в виде соли состава $(Me_4N)_2[Pt(CO_3)_2(OH)_2]$ и структурно охарактеризован. Показано, что полученное соединение имеет несколько возможных применений: электроосаждение металлической платины, а также удобный предшественник для синтеза различных комплексных соединений платины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bugaris D.E., Smith M.D., zur Loye H.-C., *Inorg. Chem.,* **2013**, 52, 3836–3844. https://doi.org/10.1021/ic302439b.
2. Izarova N.V., Pope M.T., Kortz U., *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2012**, 51, 9492–9510. https://doi.org/10.1002/anie.201202750.
3. Kral H.D., Platinum nitrate prepn - from hexahydroxoplatinic acid, used to impregnate carries with low surface area, DE000002233677C3, 1974.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-10038.

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ БЛОКОВ {Zn_{12}} И {Zn_{10}}: СТРОЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Томас М.А.[1,2], Лысова А.А.[1], Самсоненко Д.Г.[1], Дыбцев Д.Н.[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*

630090, Россия, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, д. 3.

[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1

m.tomas@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой новый класс кристаллических пористых материалов с значительным потенциалом применения. Благодаря высокой площади поверхности, регулируемому размеру пор и гибкой функциональности МОКП активно исследуются для функционального применения в различных научных областях [1].

В синтезе МОКП в качестве мостиковых лигандов наиболее широко используются поликарбоксилаты. Расширить структурное разнообразие получающихся структур позволяет введение дополнительного мостикового N-донорного лиганда. Однако использование третьего мостикового лиганда обычно не приводит к его включению в структуру координационного полимера, поскольку самосборка сложного комплекса с участием ионов металла и трёх различных лигандов маловероятна. Тем не менее в нашей лаборатории были получены две серии новых трехмерных (3D) МОКП, построенных на основе трех мостиковых лигандов: карбоксилатного, N-донорного и гликолятного [2, 3]. Данная работа является продолжением данных исследований. Нами получено две серии новых 3D МОКП, построенных на основе карбоксилатных колец {Zn_{12}} или {Zn_{10}}, связанных друг с другом 2,5 фурандикарбоксилатами (fdc^{2-}), 1,4-диазабицикло[2.2.2]октаном (dabco) и депротонированными гликолями GlO_2^{2-}.

Первая серия соединений $[Zn_{12}(fdc)_6(dabco)_3(GlO_2)_6]\cdot xDMF\cdot yH_2O$ (DMF = N,N-диметилформамид, GlO_2^{2-} = этиленгликолят, 1,2-пропандиолат, 1,2-бутандиолат и 1,2-пентандиолат) изоструктурна соединениям серии NIIC-20 [3] и характеризуется наличием мезополостей размером 25 Å, входы в которые реализуются через карбоксилатные кольца {Zn_{12}}, функционализированные гликолятными остатками. Вторая серия соединений $[Zn_{10}(fdc)_4(dabco)(GlO_2)_6]\cdot xDMF\cdot yH_2O$ (GlO_2^{2-} = 1,2-пропандиолат, 1,2-бутандиолат и 1,2-пентандиолат)], является структурно новой. Её строение включает эллиптические полости (14×14×18 Å^3), образующие взаимосвязанную систему.

ЛИТЕРАТУРА

1. Long Jiao, Joanne Yen Ru Seow, William Scott Skinner, Zhiyong U. Wang, Hai-Long Jiang. *Materials Today*., **2019**, *27*, 43-65.
2. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A., Khrustalev V.N., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N.**,** Fedin V.P.. *J. Am. Chem. Soc*., **2019**, 141, 17260-17269.
3. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Dybtsev D.N., Fedin V.P. *Angew. Chem. Intern. Ed*., **2020**, *59,* 20561-20567.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-13-00310.

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСНЫХ ФОРМ В БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ОКСОВАНАДИЙ(IV) – АРОМАТИЧЕКИЙ N-ДОНОР - АМИНОКИСЛОТА

Уразаева К.В.[1], Серов Н.Ю.[1], Бухаров М.С.[1], Гилязетдинов Э.М.[1], Штырлин В.Г.[1]

[1]Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Россия
420008 г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1
kvurazaeva@yandex.ru

Соединения оксованадия(IV) представляют значительный интерес для науки благодаря их многообещающему потенциалу в терапии различных патологий. В доступных литературных источниках описаны их биологические свойства, в частности способность оказывать воздействие на опухолевые клетки [1]. Такие характеристики позволяют рассматривать данные соединения как перспективные агенты для лечения онкологических заболеваний. Помимо этого, результаты исследований свидетельствуют о возможности применения подобных комплексов в качестве терапевтических средств для коррекции метаболических нарушений, таких как сахарный диабет I и II типа [2].

Значительный интерес для разработки этой проблемы представляют гетеролигандные комплексы. В настоящей работе изучены тройные системы оксованадий(IV) – ароматический N-донор – аминокислота и соответствующие бинарные подсистемы. Применен комплекс методов, таких как: спектрофотометрическое титрование, ЯМР-релаксационное титрование, ЭПР, а также квантово-химические расчеты по программе ORCA [3] методом DFT на уровне B3LYP/def2-TZVPP. Экспериментальные данные обработаны с помощью программы STALABS [4, 5].

На основании проведенного исследования сделан вывод о составах, устойчивости и структурах комплексных соединений, образующихся в указанных бинарных и тройных системах. Кроме того, были реконструированы индивидуальные спектры поглощения ряда комплексов, определены их параметры ЭПР и времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации в широком диапазоне pH. Полученные результаты позволят более эффективно использовать соединения оксованадия(IV) в медицинской практике и разрабатывать новые подходы к лечению различных заболеваний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bishayee A., Waghray A., Patel M.A., Chatterjee M. *Cancer Letters*, **2010**, *2, 294(1)*, 1-12.
2. Mehdi M.Z., Vardatsikos G., Pandey S.K., Srivastava A.K. *Biochem*, **2006**, *45(38)*, 11605-11615.
3. Neese F. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, **2012**, *2*, 73-78.
4. Krutikov A.A., Shtyrlin V.G., Spiridonov A.O., Serov N.Yu., Il'yin A.N., Gilyazetdinov E.M., Bukharov M.S. *Journal of Physics: Conference Series*, **2012**, 394(1), 012031.
5. Shtyrlin V.G., Gilyazetdinov E.M., Serov N.Yu., Pyreu D.F., Bukharov M.S., Krutikov A.A., Aksenin N.S., Gizatullin A.I., Zakharov A.V. *Inorganica Chimica Acta*, **2018**, 477, 135-147.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСТ-СИНТЕТИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗМ(III) С ТРАНС-3-(3-ПИРИДИЛ)АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Ушаков Д.А.[1,2], Демаков П.А.[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2
d.ushakov1@g.nsu.ru

Пост-синтетическая модификация (ПСМ) представляет собой эффективный инструмент для создания новых веществ и материалов с различными свойствами, исходя из одного соединения-«платформы». Соединения лантаноидов являются перспективными кандидатами для создания люминесцентных материалов, так как ионы РЗМ(III) обладают предсказуемой, узкополосной фосфоресценцией с высокими квантовыми выходами. ПСМ комплексов РЗМ(III) позволяет управляемо изменять их люминесценцию, растворимость, реакционную способность и другие свойства.

В данной работе рассматриваются строение и свойства соединений, построенных на основе *транс*-3-(3-пиридил)акриловой кислоты (H(3-PA)) и катионов Ln^{3+}. Их формулы: $[\{Ln(phen)(NO_3)(3\text{-}PA)_2\}_2]$ (**1**$_{Ln}$, Ln^{3+} = Tb^{3+}, Eu^{3+}); $[\{Ln(phen)(3\text{-}PA)_3\}_2]\cdot 5H_2O$ (**2**$_{Ln}$, Ln^{3+} = Tb^{3+}, Eu^{3+}); $[Ln(H_2O)(3\text{-}PA)_3]_n$ (**3**$_{M}$, M^{3+} = Tb^{3+}, Eu^{3+}, Y^{3+}, Lu^{3+}, Gd^{3+}, Pr^{3+}).

1$_{Ln}$ представляет собой биядерный комплекс, содержащий четыре мостиковых карбоксилата. К каждому иону Ln^{3+} также координирована одна молекула фенантролина и один нитрат-анион. **2**$_{Ln}$ содержит аналогичный биядерный блок, но нитраты замещены на два допонительных 3-PA^-. **3**$_{Ln}$ представляют собой 1D полимеры, где к каждому иону РЗМ(III) координирована одна молекула воды, три пиридил-акрилата с немостиковой координацией и два мостиковых пиридил-акрилата соединяющих фрагменты в цепочки. Цепочки имеют плотную упаковку без свободного объема. Кристаллические структуры всех соединений были установлены методом рентгеноструктурного анализа (РСА), а их чистота и стабильность подтверждены методами РФА, CHN, ТГА и ИК-спектроскопии.

Для образцов были получены и обработаны спектры возбуждения и эмиссии, кинетические кривые затухания люминесценции. Исследована их химическая реакционная способность по двойной связи C=C и по донорному атому азота. Для соединений **3**$_{Ln}$ была проведена димеризация лиганда в монокристаллах и в объеме вещества, строение димера было установлено методом РСА (рис. 1). Конверсия лиганда по данным ^{1}H-ЯМР составила до 68%.

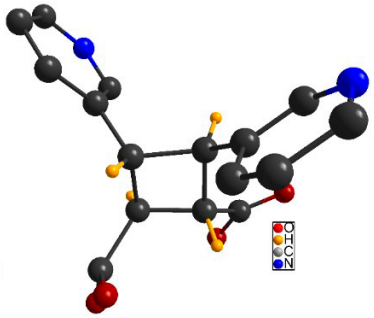


Рис. 1. Димер *транс*-3-(3-пиридил)акрилата

Работа выполнена в рамках проекта РНФ (Проект № 19-73-20087).

СИНТЕЗ ФОЛАТ-МОДИФИЦИРОВАННОГО ТРИБЛОК-СОПОЛИМЕРА F127 ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ТЕРАПЕВТИЧЕСКИХ И КОНТРАСТНЫХ АГЕНТОВ

Файзуллин Б.А. [1], Мусина Э. И. [1], Карасик А. А. [1], Мустафина А.Р. [1]

[1]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
bulat_fayzullin95@mail.ru

Триблок-сополимеры представляют значительный интерес в области доставки терапевтических и контрастных агентов благодаря формированию наносистем, повышающих биодоступность плохо растворимых в воде соединений. В свою очередь, хорошо известным способом повышения селективности и реализации таргетной доставки в раковые клетки является декорирование поверхности наносистем малыми молекулами-лигандами, в частности фолиевой кислотой, путем их предварительной пришивки к молекулам триблок-сополимера. Эти малые молекулы связываются с обильно экспрессированными на поверхности раковых клеток специфическими рецепторами, обеспечивая тем самым интернализацию наносистем.

В связи с этим, в рамках работы был использован триблок-сополимер F127, обладающий низкой стоимостью, биосовместимостью и оптимальной для эффективного высвобождения компонентов стабильностью образуемых наносистем. В качестве загружаемых в наносистемы агентов были выбраны люминесцентные комплексы Cu(I). Показано, что определенные синтетические соотношения полимер:комплекс приводят к образованию наночастиц различной морфологии. В свою очередь, изменение гидрофобности комплексов, которое достигается вариацией длины алкильных заместителей в лигандах, позволяет управлять стабильностью наносистем в водных и моделирующих биосреды растворах.

Наносистемы на основе фолат-модифицированного триблок-сополимера (FA-F127) демонстрируют коллоидное и химическое поведение, аналогичное немодифицированным наночастицам. Конъюгация фолиевой кислоты к триблок-сополимеру позволила добиться специфичности по отношению к раковым клеткам MCF-7, для которых характерна высокая плотность фолатных рецепторов на поверхности. Полученные данные согласуются как с повышенным клеточным проникновением наносистем, так и уровнем генерируемого внутриклеточного окислительного стресса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Faizullin B. A., Gubaidullin A. T., Kholin K. V., Sultanov T. P., Chekunkov Y. V., Nizameev I. R., Voloshina A. D., Lyubina A. P., Musina E. I., Karasik A. A., Mustafina A. R. *Inorg. Chem. Commun.*, **2025**, *174*, 114038.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-13-00010-П.

МЕТАЛЛОМАКРОГЕТЕРОЦИКЛЫ В ДИЗАЙНЕ МАГНИТНО-АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Фараонов М.А.[1], Романенко Н.Р.[1], Назаров Д.И.[1], Конарев Д.В.[1]

[1]ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия
142432, Россия, г. Черноголовка, пр-т. акад. Семенова, д. 1.
maksimfaraonov@yandex.ru

Металломакрогетероциклы (порфирины, фталоцианины и родственные им соединения) и их аналоги широко применяются для получения различных функциональных материалов. В этой работе они использованы в качестве «строительных блоков» для гомо- и гетерометаллических координационных комплексов. Показано, что в таких системах наблюдаются магнитные взаимодействия различного характера.

Получена серия координационных комплексов на основе металломакрогетероциклов со связью металл - металл с различными соединениями переходных металлов. Показано, что в таких системах редокс активный лиганд может находиться в разных зарядовых и спиновых состояниях, в том числе быть парамагнитным радикалом. Неспаренный электрон, делокализованный на макроцикле, участвует в магнитных взаимодействиях. Получена серия формально-нейтральных гетерометаллических комплексов с парамагнитным анион-радикальным макроциклом с сильными магнитными взаимодействиями (*J* достигает - 180 К) [1, 2].

Получена серия комплексов на основе тетрафенилпорфиринатов металлов (III) (M = Mn, Fe, In) с анионами красителя тиоиндиго за счет координации атома кислорода тиоиндиго на центральный атом металла-комплексообразователя порфирина [3]. Показано, что в зависимости от зарядового и спинового состояния тиоиндиго, а также его пространственного расположения в координационных комплексах наблюдается разный характер магнитного обмена, который может меняться с антиферромагнитного на ферромагнитный.

ЛИТЕРАТУРА

1. Faraonov M.A., Yudanova E.I., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Troyanov S.I., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *CrystEngComm*, **2023**, *25*, 4620-4637.
2. Faraonov M.A., Yudanova E.I., Kuzmin A.V., Yakushev I.A., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 12049-12056.
3. Nazarov D.I., Faraonov M.A., Nations S.M., Gutsev L.G., Yakushev I.A., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *Inorganic Chemistry*, **2024**, 63, 22677-22687.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер 124013100858-3).

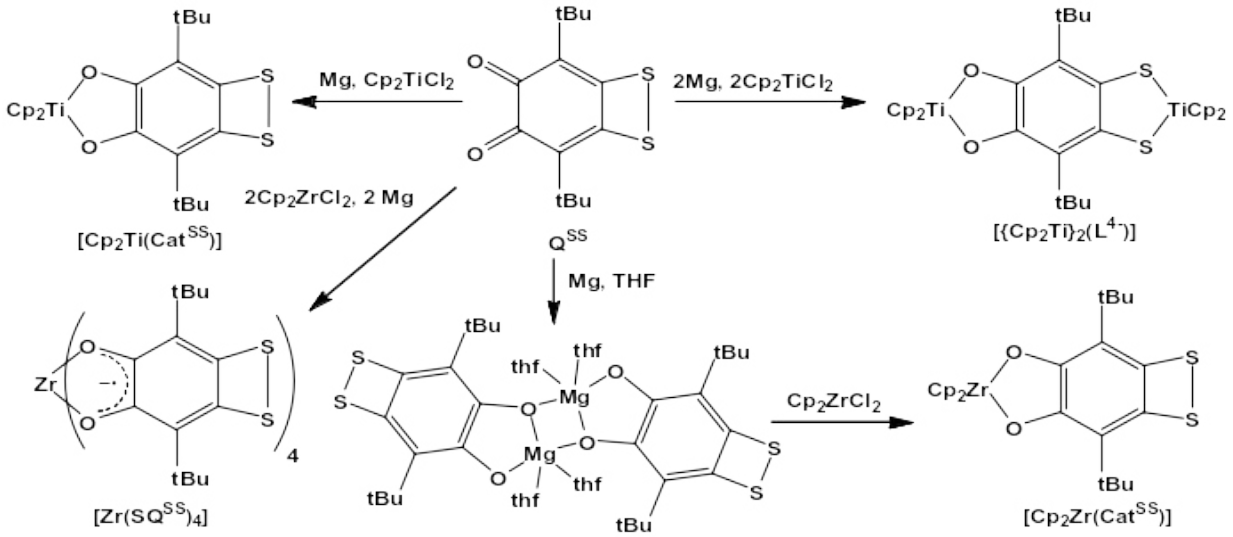
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ 4 ГРУППЫ С ПРОИЗВОДНЫМИ О-БЕНЗОХИНОНА

Филиппова Е.А. [1], Петров П.А.[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН*
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3
filippova@niic.nsc.ru

Комплексы ранних переходных металлов с циклопентадиенильными лигандами находят применение в каталитических процессах и в качестве металлорганических прекурсоров в органическом синтезе; тем не менее, количество их производных с редокс-активными лигандами достаточно ограничено. Нами были найдены синтетические подходы к металлоценовым производным металлов 4 группы со стерически загруженными 3,5- и 3,6-ди-*трет*-бутилзамещенными катехолатами (Cat^{35} и Cat^{36}, соответственно) [1] и с их N-замещенными аналогами – амидофенолятами (AP^R). Были препаративно получены и охарактеризованы моноядерные комплексы Zr и Hf $[Cp_2M(Cat^{36})]$, а также их семикоординированные аддукты с изонитрильным лигандом $[Cp_2M(Cat^{36})(^tBuNC)]$. Методом ЭПР были зарегистрированы малоустойчивые семихинолятные формы, образующиеся при окислении моноядерных катехолатов трифлатом серебра.

Были получены титано- и цирконоценовые комплексы с производными хинона, аннелированного 1,2-дитиетом (Q^{SS}). Комплексы $[\{Cp_2Ti\}_2(L^{4-})]$ и $[Cp_2Ti(Cat^{SS})]$ образуются в реакциях $[Cp_2TiCl_2]$, Mg и Q^{SS} в соответствующей стехиометрии. Реакция $[Cp_2ZrCl_2]$ с Mg и Q^{SS} приводит к элиминированию Cp-лигандов с образованием тетракис-семихинолята циркония $[Zr(SQ^{SS})_4]$ с антипризматической геометрией. Комплекс цирконоцена $[Cp_2Zr(Cat^{SS})]$, аналогичный титановому, удалось получить по реакции $[Cp_2ZrCl_2]$ с катехолатом магния $[Mg(Cat^{SS})(thf)_2]_2$.



ЛИТЕРАТУРА

1. Petrov P.A., Filippova E.A., Eltsov I.V., Sukhikh T.S., Piskunov A.V., Sokolov M.N. *J. Organomet. Chem*., **2021**, *949*, 121946.

СИЛИКАТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ, ДЕКОРИРОВАННЫЕ НИТРОЗИЛЬНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ Ru(II), КАК НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОТИВОРАКОВОЙ ТЕРАПИИ

Хазиева А.Р.[1], Костин Г.А.[2], Мустафина А.Р.[1]

[1] Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
[2] Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3
alsu_mukhamet@mail.ru

Интерес к нитрозильным комплексам рутения в настоящее время обусловлен их фотохимическими свойствами, то есть под воздействием света комплексы способны выделять свободный оксид азота. Как известно, оксид азота (NO) играет важную роль как в физиологических, так и патологических процессах. Для контролируемой доставки NO, комплексы рутения должны соответствовать многим требованиям, таким как эффективная интернализация клеток и дальнейшая доставка NO во внутриклеточное пространство. Недостаточная клеточная интернализация комплексов является весьма распространенной причиной их низкой терапевтической активности, и в литературе представлены два основных пути решения этой проблемы: оптимизация структуры и заряда комплексов и включение комплексов в состав наноматериалов.

В рамках представленной работы предложены наноархитектуры на основе силикатных наночастиц (SNs), модифицированных путем нековалентного взаимодействия полиэтиленимином (PEI) или поли-L-лизином (PL), как эффективные наноносители для двух анионных нитрозильных комплексов Ru(II). Образование положительно заряженного полиэлектролитного слоя на поверхности SNs приводит к связыванию отрицательно заряженных комплексов Ru(II) за счет электростатического взаимодействия. Выявлено, что наиболее устойчивыми являются PL-модифицированные наночастицы, декорированные нитрозильными комплексами Ru(II). В то время как для PEI-модифицированных наночастиц происходят спектральные изменения, что обусловлено внутрисферными перегруппировками комплекса Ru(II). Эти изменения связаны с основностью PEI- и PL- слоев, которые вызывают зависящее от времени превращение NO^+ в NO^{2-}. При этом комплексы рутения(II) в составе наночастиц сохраняют свою фотодинамическую активность, как и в водном растворе. Установлено, что модификация поверхности наночастиц диоксида кремния PEI и PL влияет на их токсичность в отношении клеток различных линий. Измерения «темновой цитотоксичности» показывают, что SNs-PL, загруженные нитрозокомплексами Ru(II), проявляют выраженный противораковый эффект по сравнению с их аналогами на основе SNs-PEI, что коррелирует с ограниченной конверсией NO^+ в NO^{2-} [1]. Таким образом, представленные гибридные наночастицы являются многообещающей основой для дальнейшего применения в качестве терапевтических агентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khazieva A., Mikhailov A., Kostin G., Kholin K., Nizameev I., Tarasov M., Gerasimova T., Lyubina A., Voloshina A., Budnikova Yu., Mustafina A. *Surfaces and Interfaces*, **2025**, *56*, 105674.

НОВЫЕ ИМИНОПИРИДИНОВЫЕ ЛИГАНДЫ И ИХ КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ: СПЕКТРОЭЛЕКТРОХИМИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Хризанфорова В.В., Файзуллин Р.Р., Морозов В.И., Будникова Ю.Г.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр, Казань, Россия
420088, Россия, г.Казань, ул.Арбузова, 8
khrizanforovavera@yandex.ru

Методом темплатного синтеза из хлорида цинка(II), аценафтенхинона и *n*-пиколил аминов (*n* = 2, 3, 4) были получены новые полидентантные иминопиридиновые лиганды с количественным выходом (Рисунок 1). Изучены их комплексообразующие свойства в отношении ионов переходных металлов, таких как Ni(II), Mn(II,I), Co(II). Методами оптической и ЭПР-спектроэлектрохимии, вольтамперометрии и препаративного электролиза было показано, что одно- и двухэлектронное восстановление комплексов является лигандоцентрированным. Были изучены электрокаталитические свойства синтезированных комплексов в реакциях получения молекулярного водорода и восстановления углекислого газа. Анализ данных по каталитической активности комплексов металлов в указанных реакциях демонстрирует важную роль некоординированного пиридинового заместителя в каталитическом механизме реакции.

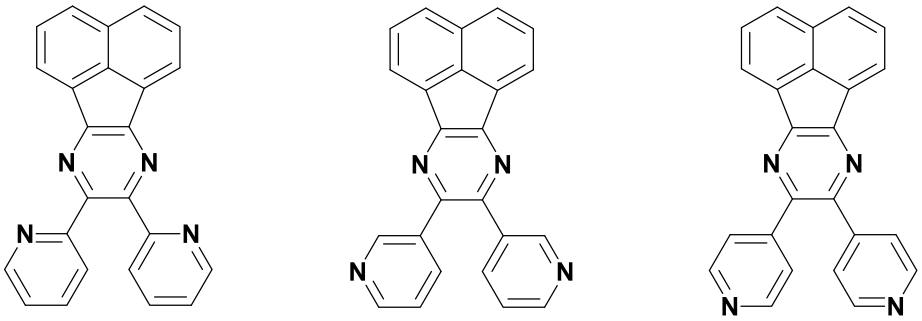


Рис. 1. Полидентантные лиганды, полученные в результате реакции с *n*-пиколил аминами

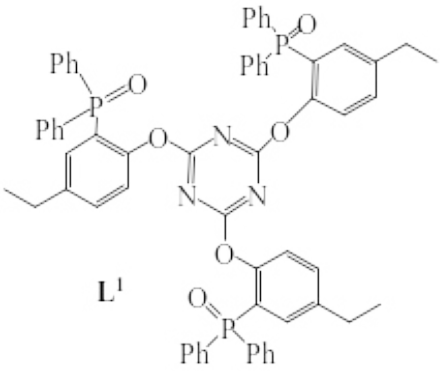
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-13-00026.

ОЦЕНКА СЕЛЕКТИВНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К s-, d- И f-ЭЛЕМЕНТАМ

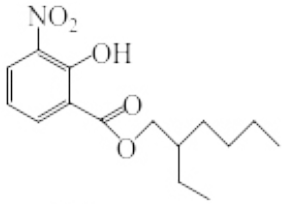
Цебрикова Г.С.[1], Баулин В.Е.[1,2], Соловьев В.П.[1], Иванова И.С.[3], Пятова Е.Н.[3], Илюхин А.Б.[3], Рогачева Ю.И.[2], Лапшина М.А.[2], Цивадзе А.Ю.[1,3]

[1]ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31/4
tsebrikova@yandex.ru
[2]ФИЦ ПХФ и МХ РАН, 142432, Московская область, Черноголовка, Северный пр-д, д. 1
[3]ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31

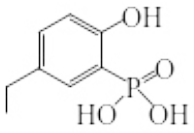
Эффективное решение проблем селективности является ключевым фактором создания новых технологий в области переработки минерального сырья, аналитической химии, биологии, медицины и др. Для этого требуется не только тщательное изучение свойств лигандов, но и поиск причин селективности. В данной работе показано, как оценка констант устойчивости образующихся комплексов важна для дизайна лигандов и получения высоких селективных свойств для различных приложений. Приведены примеры синтеза органических лигандов, содержащих различные координирующие фрагменты (дифенилфосфорильные, фосфонатные группы, фрагменты салициловой кислоты и её фосфорильного аналога), с селективностью к катионам лития (L^1, L^2), меди (L^3), кадмия (L^4), галлия (L^5) и в ряду РЗЭ (L^6), которые могут быть применены в качестве активных компонентов пластифицированных полимерных мембран ион-селективных электродов, эффективных экстрагентов и потенциальных противовоспалительных и радиофармацевтических препаратов. Оценка селективности выполнена на основе определения констант устойчивости комплексов ионов металлов с L^1–L^6 в растворах методами спектрофото- и потенциометрии с использованием программы ChemEqui.



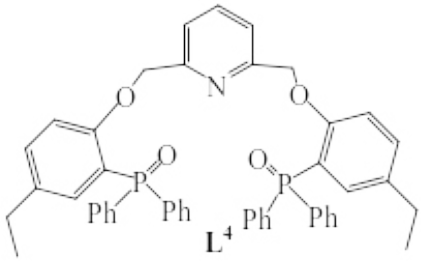
L^1



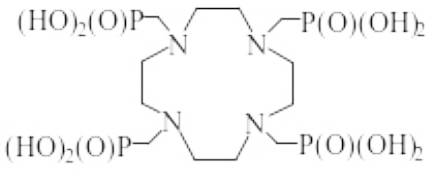
L^2



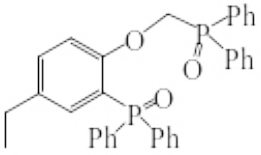
L^3



L^4



L^5



L^6

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер соглашения 075-15-2024-534.

БЕНЗОАТЫ ТЕРБИЯ-ЕВРОПИЯ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ТЕРМОМЕТРИИ

Целых Л.О., Уточникова В.В.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1, стр. 3
tcelykhlo@my.msu.ru

Температура – один из ключевых параметров, контролируемых в природных и технических системах. Однако традиционные методы измерения часто оказываются неприменимыми для подвижных объектов, микроскопических областей или при ограниченном доступе к поверхности. В таких случаях перспективным решением является бесконтактная люминесцентная термометрия, обладающая высоким быстродействием, пространственным и температурным разрешением, а также возможностью нанесения термочувствительного покрытия на сложные поверхности.

Особый интерес представляют координационные соединения лантанидов, в частности пары Tb^{3+} – Eu^{3+}, благодаря их узким полосам люминесценции, длительным временам жизни излучения и выраженному Стоксову сдвигу. Использование соотношения интенсивностей полос Tb^{3+} и Eu^{3+} позволяет исключить необходимость дополнительной калибровки датчика. Однако основным ограничением таких систем остаётся сравнительно низкая температурная чувствительность, обусловленная исключительно температурно-зависимым переносом энергии между ионами тербия и европия [1].

Одним из способов повышения температурной чувствительности может быть введение дополнительного термозависимого процесса, по-разному влияющего на люминесценцию ионов Tb^{3+} и Eu^{3+}. В данной работе исследуется влияние процесса дегидратации комплексов, поскольку известно, что молекулы воды эффективно тушат люминесценцию этих ионов, но процесс происходит с разной скоростью [2]. Температурно-зависимая дегидратация комплексов способна существенно изменить спектральный отклик системы на изменение температуры, что открывает новые возможности для разработки высокочувствительных люминесцентных термометров. Для проверки этой гипотезы были использованы гидратированные гетерометаллические бензоаты $Tb_{1-x}Eu_x(bz)_3(H_2O)_n$ (x = 0,005, 0,01, 0,03). Максимальное значение температурной чувствительности (S_r) водной суспензии $Tb_{0,97}Eu_{0,03}(bz)_3(H_2O)_n$ обусловлено процессами отщепления и присоединения молекул воды, которые происходят в разных температурных диапазонах при нагревании и охлаждении суспензии. При этом максимальное значение температурной чувствительности достигает 55 %/ºC при 65 ºC, что является максимальным значением для люминесцентных термометров такого типа. Порошки координационных соединений показали температурную чувствительность в диапазоне 25 – 400 ºC. При этом максимальная температурная чувствительность наблюдается именно при структурных изменениях в комплексах – при дегидратации в диапазоне температур 50 – 100 ºC.

ЛИТЕРАТУРА

1. Popelensky Th., Utochnikova V. *Dalton Transactions*, **2020**, *49*, 12156-12160.
2. Tcelykh L., Kozhevnikova V. et al., *Sensors and Actuators, A: Phys*, **2022**, *345*, 113787.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 20-73-10053.

МЕТОД ПОЛНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ

Цымбаренко Д.М.[1]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1 стр. 3
tsymbarenko@gmail.com

Координационные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) активно исследуются в связи с их уникальными магнитными и люминесцентными свойствами. Бурно развивается направление РЗЭ-содержащих пористых металл-органических координационных полимеров (MOF), в которых полиядерные вторичные строительные блоки образованы РЗЭ ионами. Полиядерные комплексы РЗЭ привлекают внимание как квантовые магнитные кубиты, материалы для магнитного охлаждения и т. д. Большие ионные радиусы РЗЭ приводят к высокой структурной гибкости их соединений и возможности структурных превращений, в том числе на локальном уровне. Поскольку функциональные свойства РЗЭ определяются в первую очередь их локальным окружением, исследование таких изменений особенно важно. Методы рентгеновской дифракции позволяют установить лишь усредненную структуру кристалла и оказываются малоинформативны при анализе материалов с низкой кристалличностью. Развиваемый нами подход основан на использовании данных полного рентгеновского рассеяния (Total X-ray Scattering), полученных на лабораторном монокристальном дифрактометре с Mo Kα излучением, с последующим анализом функции парного распределения (Pair Distribution Function, PDF). Метод TS-PDF позволяет исследовать строение кристаллических, аморфных материалов и даже растворов. В координационных соединениях РЗЭ тяжелые атомы металла вносят определяющий вклад в PDF, что позволяет извлекать структурную информацию непосредственно из экспериментальных данных.

Нами разработаны подходы к получению и анализу данных PDF для соединений РЗЭ различной топологии в твердом состоянии и в растворе [1]. Для полиядерных молекулярных кластеров $[Ln_4(OH)_4(tfa)_3(deta)_4(detaH_2)_2](tfa)_3$ изучена самосборка в растворе [1]. Для цепочечных координационных полимеров $[Ln_4(OH)_2(Piv)_{10}(H_2O)_2]_\infty$ исследовано переключение упаковки через промежуточную мезо-кристаллическую фазу [2]. Исследованы различия в структурной динамике двух политипов слоистых пропионатов РЗЭ $[Ln_2(Prop)_6(H_2O)_2]_\infty$ [3]. Изучены структурные изменения происходящие в координационных полимерах $(detaH2)_n[Ln(tfa)4]2_n$ и металл-органических каркасах $[(CH_3)_2NH]_2[Ln_2(bdc)_4(DMF)_2](H_2O)_2$ при удалении органических катионов и молекул гостей [4, 5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Tsymbarenko D. *et al*. *J. Appl. Cryst.*, ***2022***, *55,* 890–900. (Front Cover)
2. Grebenyuk D. *et al*. *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 8049–8061.
3. Kendin M., Shaulskaya M., Tsymbarenko D. *Cryst. Growth Des.*, ***2024***, *24,* 1474−1484.
4. Grebenyuk D. *et al*. *ACS Omega*, **2023**, *8,* 50, 48394–48404.
5. Burlakova M. *et al*. ***Dalton Trans.***, **2024**, ***53***, 18183-18192. (Hot Article)

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-73-10089.

САМОСБОРКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ «КЛЕТОК» НА ОСНОВЕ РЕДОКС-АКТИВНЫХ БИС-ДИОКСОЛЕНОВЫХ ЛИГАНДОВ: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, КОНФОРМАЦИОННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Черкасова А.В[1], Романенко Г.В.[2], Черкасов А.В.[1]

[1] *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия*
603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49.
[2]*Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3А
kanna@iomc.ras.ru

Маверик с соавт. впервые продемонстрировали [1], что макроциклические соединения могут быть эффективно получены путем включения металлических центров в циклический каркас. В данной работе нами синтезирована серия дитопных о-хиноновых лигандов с резорциновым спейсером Q_2Res, расположение хелатных сайтов которого сходно со структурой β-дикетонатного производного в [1]. Методом РСА установлено, что топология бис-диоксоленовых лигандов благоприятна для формирования биядерных металлациклов с кофациальным расположением металлических центров. На основе вновь полученных лигандов были синтезированы комплексы, которые являются первыми примерами металлоорганических клеток (МОК), собранных с использованием хелатных лигандов, потенциально способных к внутримолекулярным окислительно-восстановительным изомерным превращениям.

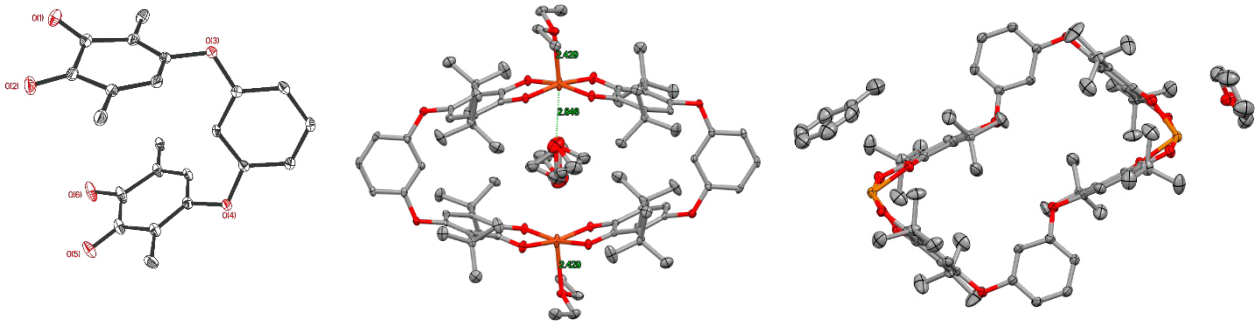


Рис. 1. Молекулярные структуры ди-*о*-хинона Q_2Res (слева, CH_3-группы *трет*-бутильных заместителей не приведены) и циклических комплексов никеля (в центре) и теллура (справа), полученных на его основе.

Топологию таких соединений можно описать как «открытую клетку», способную инкапсулировать различные молекулы растворителя в качестве гостевых лигандов (диэтиловый эфир, ТГФ, диоксан) [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Maverick A.W. and Klavetter F.E., *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 4129.
2. Cherkasova A.V., Cherkasov A.V., Martyanov K.A., Bogomyakov A.S., Khrustalev V.N., Kissel A.A., Kozhanov K.A., Kuropatov V.A. and Cherkasov V.K., *Dalton Trans.*, **2023**, 52, 15107.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 22-13-00373.

НОВЫЕ ПИНЦЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ И ПЛАТИНЫ НА ОСНОВЕ БИС-((ДИФЕНИЛ)ФОСФИНОКСИ)БЕНЗОЛА: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Волкова Д.С.[1], Чудин О.С.[1], Верпекин В.В.[1], Иваненко Т.Ю.[1], Васильев А.Д.[2], Кузин Н.Д.[1], Остапенко И.А.[1], Бурмакина Г.В.[1]

[1]Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», 660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок,50/24
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», 660036, г. Красноярск, Академгородок,50/38
oschudin@mail.ru

Пинцерные комплексы переходных металлов привлекают значительный интерес исследователей в области гомогенного катализа [1], создания на их основе функциональных материалов [2] и катализаторов электрохимического восстановления протонов до водорода (ЭВП) [3]. Нами разработан метод синтеза исходных галогенидных комплексов типа (^{Ph}POCOP^{Ph})M-X (M = Ni, X = I (**1**); M = Pt, X = Cl (**1a**)), содержащих пинцерный бис((дифенил)фосфинокси)фенильный лиганд. На основе соединений **1** и **1a** получена серия комплексов никеля(II) и платины(II) с различными σ-алкинильными лигандами (Схема 1). В результате замещения хлорида в комплексе **1a** получены новые соединения с различными Br-(**2a**), I-(**3a**) и NC-(**4a**)-заместителями при атоме платины.

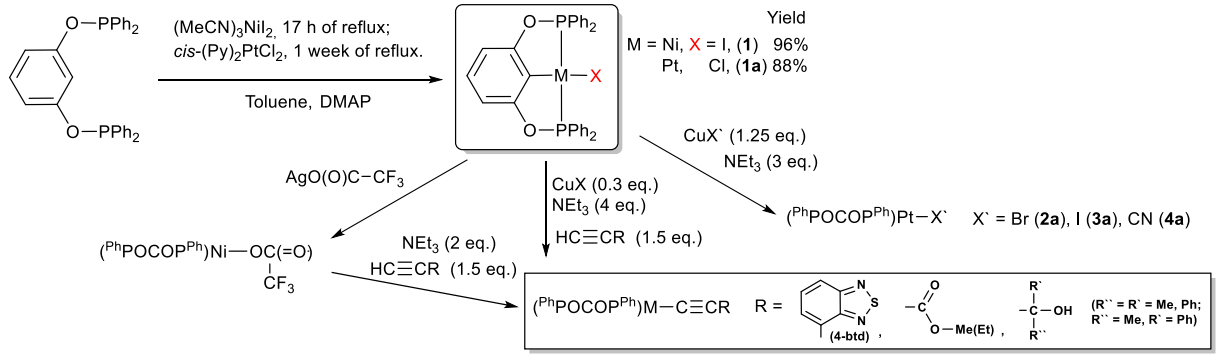


Схема 1.

Новые соединения охарактеризованы методами ИК и ЯМР спектроскопии. Структуры некоторых комплексов установлены методом РСА. Изучены редокс-свойства пинцерных комплексов Ni(II) и Pt(II) с различными терминальными лигандами, их каталитическая активность и стабильность в реакциях ЭВП. Предложен механизм ЭВП в присутствии комплексов. Впервые показано, что пинцерные комплексы Ni(II) могут быть эффективными катализаторами в реакциях электрокаталитического гидрирования левулиновой кислоты до γ-валеролактона и/или валериановой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. van Koten G., Milstein D. *Organometallic pincer chemistry*: Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, **2013**, *40*. 1–20.
2. Yam V.W.-W., Au V.K.-M., Leung S.Y.-L. *Chem. Rev., **2015**. 115(15)*, 7589–7728.
3. Lawrence M.A.W., Thompson C., Lorraine S. C. Inorg. Chim. Acta, **2024**, *560*, 121829.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект FWES-2021_0012) с использованием оборудования Красноярского регионального ЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И КООРДИНАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ Р-ХИРАЛЬНЫХ БИЦИКЛОАМИДОФОСФИТОВ

Чучелкин И.В., Рудь Е.С., Луканьков А.И., Журунова А.А., Честных Ф.В.

Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, Рязань, Россия
390000, Россия, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46.
chuchelkin1989@gmail.com

Получена группа C_1-симметричных лигандов (**A**) с напряжёнными *P*-хиральными бициклическими амидофосфитными каркасами (Рисунок 1).

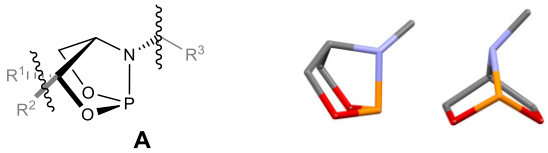


Рис. 1. Общая структурная формула новых бициклоамидофосфитов **A** (слева) и строение бициклического каркаса одного из них по данным РСА (справа).

Осуществлена оценка электронных параметров новых лигандов с применением квантово-химических расчётов в рамках теории функционала плотности (DFT), а также путём сравнения спектральных характеристик селенидов (**B**) и комплексов Pt(II) (**C**) и Rh(I) (**D**, **E**) (Рисунок 2) новых бициклоамидофосфитов с соответствующими характеристиками аналогичных производных известных лигандов фосфитной природы.

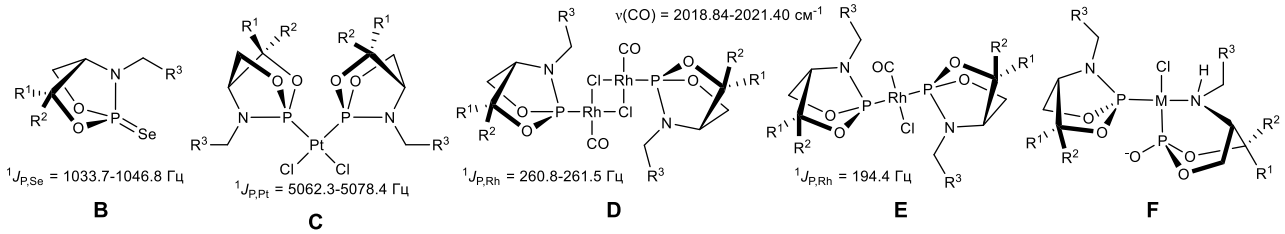


Рис. 2. Строение селенидных аддуктов **B** и комплексов **C-F**.

С участием лиганда, содержащего дополнительный фосфиновый донорный центр получены *P**,*P*-хелатные комплексы платины (**G**), родия (**H**) и палладия (**I**) (Рисунок 3).

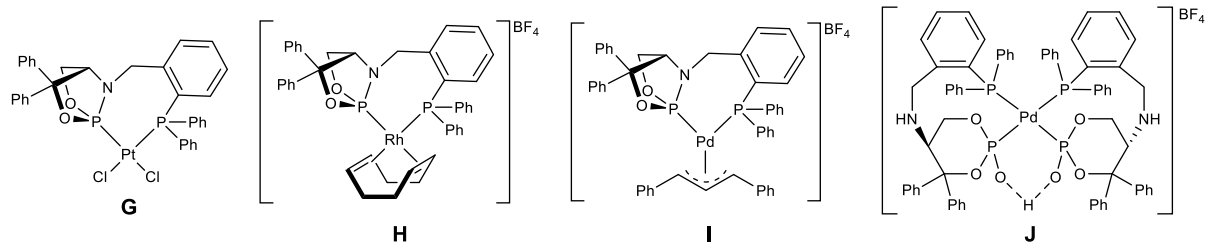


Рис. 3. Строение комплексов **G-J**.

Показана способность бициклоамидофосфитов к селективному гидролизу в координационной сфере металла с образованием координационных соединений (**F** и **J**) с P(III)-форм кислород-замещенными фосфиноксидами (Рисунки 2 и 3).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-73-01172.

СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕСОВ Eu^{3+} С 1,3-ДИКЕТОННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ КАЛИКС[4]АРЕНА В РАСТВОРЕ

Шведова А. Е.[1], Судакова С.Н.[1], Мамбетова Г. Ш.[1,2], Вацуро И. М.[3], Маслий А.Н.[2], Сякаев В.В.[1], Ковалев В.В.[3], Мустафина А.Р.[1], Подъячев С. Н.[1]

[1]Институт органической и физической химии им. А.Е Арбузова Российской академии наук, Казань, Россия

420088, Россия, Казань, ул. Арбузова, 8,

[2] Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

420015, Россия, Казань ул. К.Маркса, 68

[3] Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

119991, Россия, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1

a.shvedova@iopc.ru

Соединения с 1,3-дикетонными группами являются весьма привлекательными лигандами для получения комплексов с практически со всеми ионами металлов. Это прежде всего обусловлено высокой эффективностью хелатной координации этих функциональных групп, находящимися в енолятной форме. Кроме того, эти хромофорные лиганды способны эффективно сенсибилизировать люминесценцию некоторых ионов лантаноидов. Введение этих функциональных групп на пространственно-предорганизованную платформу калик[4]аренов расширяет возможности по настройке функциональных свойств комплексов.

cone/1,3-*alt*

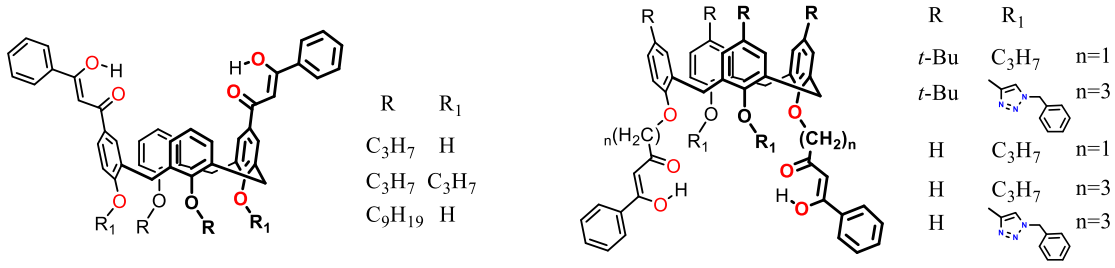


Рис. 1. Структуры 1,3-дикетопроизводных каликс[4]аренов

Нами впервые был осуществлен синтез 1,3-дикетопроизводных каликс[4]аренов в *конус* и *1,3-альтернат* изомерных формах, закрепленных на макроциклической платформе через карбонильный атом углерода. Установлен предпочтительный состав образуемых комплексов каликс[4]аренов с ионами Eu^{3+} (La^{3+}) в растворах, а также выявлено влияние способа закрепления хелатных групп и изомерной формы лигандов на структуру образуемых комплексов и их спектрально-люминесцентные свойства [1-3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Syakaev V. V et al. *Inorg. Chim. Acta.*, **2023**, *561*.
2. Shvedova A.E. et al. *Russ. J. Gen. Chem.,* **2024**, *94*, 1610-1624.
3. Podyachev S.N. et al. *Polyhedron*, **2024**, *264*, 117271

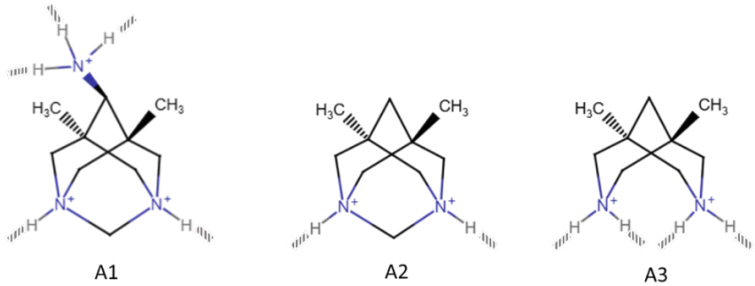
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-23-00050.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ТЕКТОНЫ В ОРГАНИЗАЦИИ СТРУКТУР ГАЛОГЕНОМЕТАЛЛАТОВ ЭЛЕМЕНТОВ 15 ГРУППЫ

Шестимерова Т.А.[1], Клыкова А.П.[1], Медведько А.М.[2], Гончаренко В.Е.[3], Лысенко К.А.[1], Метлин М.Т.[3], Вацадзе С.З.[1,2], Шевельков А.В.[1]

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова 119991, Москва, Россия,
[2] Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, Москва, Россия
[3] Институт физической химии им. П.Н. Лебедева РАН, 119991, Москва, Россия

Низкоразмерные галогенометаллаты постпереходных элементов (Pb^{+2}, Sb^{+3}, Bi^{+3}) интересны благодаря своим физико-химическим свойствам, в частности, фотолюминесцентным, пьезо- и сегнетоэлектрическим. Анионная подструктура соединений висмута и сурьмы обычно построена из октаэдров MX_6 (X = Cl, Br, I), изолированных или соединенных друг с другом разными способами. Существенное влияние на формирование анионной подструктуры, а также на взаимное расположение анионов и степень их искажения оказывает органический противоион. В данной работе рассмотрены строение и свойства галогеновисмутатов и галогеноантимонатов(III) крупных аммониевых катионов (рисунок), контролирующих образование структуры за счет своей формы, размера, а также формирования водородных связей N–H···X (X = Cl, Br, I, O, N). Например, катион A1 задействует все пять аммониевых атомов водорода и образует трехмерную сетку водородных связей, изолируя октаэдры MX_6. Соединения $(A1)[MX_6]\cdot 3H_2O$ (M = Sb, Bi и X = I; M = Sb и X = Br) имеют одну широкую полосу фотолюминесценции (ФЛ) в красной и ближней ИК области, со стоксовым сдвигом от 1.1 до 2.4 эВ. В хлоровисмутате другого катиона $(A2)_2[BiCl_6]Cl\cdot 3{,}5H_2O$ уже не один, а три симметрически независимых изолированных октаэдра $[BiCl_6]^{3-}$ и, как следствие, необычайно широкая полоса люминесценции (380 до 440 нм, 300 К). Иначе происходит образование структуры в галогенометаллатах катиона A3. Так для A3 образуется комплекс $[A3H_2O]_2[Bi_2I_{10}]\cdot 3H_2O$, со временем переходящий в $[A3H_2O]_2[Bi_2I_{10}]\cdot 2H_2O$, который, в свою очередь, после добавления иода превращается в $[A3H_2O]_2[Bi_2I_{10}(I_2)_2]$. В каждом из этих соединений катион прочно связывает молекулу растворителя, так же как в получаемом из ацетонитрила $[A3CH_3CN]_2[Bi_6I_{22}]\cdot 4CH_3CN$. В отличие от иода меньший по размеру бром может быть “пойман” катионом A3 вместо растворителя. Например, в комплексе $[A3_2Sb_2Br_{10}]\cdot 2H_2O$ анион $Sb_2Br_{10}^{4-}$ зафиксирован между двумя катионами, а ФЛ этого соединения существенно отличается (465 нм 300 К, 680 нм 77 К). Структурообразующая функция каждого из катионов сохраняется при изменении стехиометрических соотношений и условий синтеза, что может быть использовано для направленного синтеза других галогенметаллатов.



Примеры катионов, используемых в данной работе

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер АААА-А21-121011590082-2.

АГРЕГАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ЭМИССИЯ И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Шилов Р.А.[1], Туник С.П.[1]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

Циклометаллированные комплексы платины(II), содержащие пинцерные лиганды различных типов, являются перспективными фосфоресцентными излучателями, на основе которых возможно создание высокочувствительных сенсоров для биоимиджинга. Плоскоквадратная геометрия таких комплексов делает возможным формирование меж-/внутримолекулярных агрегатов за счет π-стэкинг взаимодействий между ароматическими системами пинцерных лигандов и металлофильных связей Pt-Pt. Такие взаимодействия приводят к проявлению эффекта агрегационно-индуцированной эмиссии, сопровождающегося батохромным сдвигом максимума эмиссии и значительным ростом квантового выхода.

Введение в состав комплекса групп, способных вступать в реакцию полимеризации, позволяет получать сополимеры с водорастворимыми полимерами, а добавление pH-чувствительных групп в состав лигандного окружения рениевых комплексов способно придать pH-чувствительность полученным сополимерам [1].

В настоящей работе был использован метод RAFT полимеризации для получения серии люминесцентных водорастворимых сополимеров комплексов платины(II) и поливинилпирролидона.

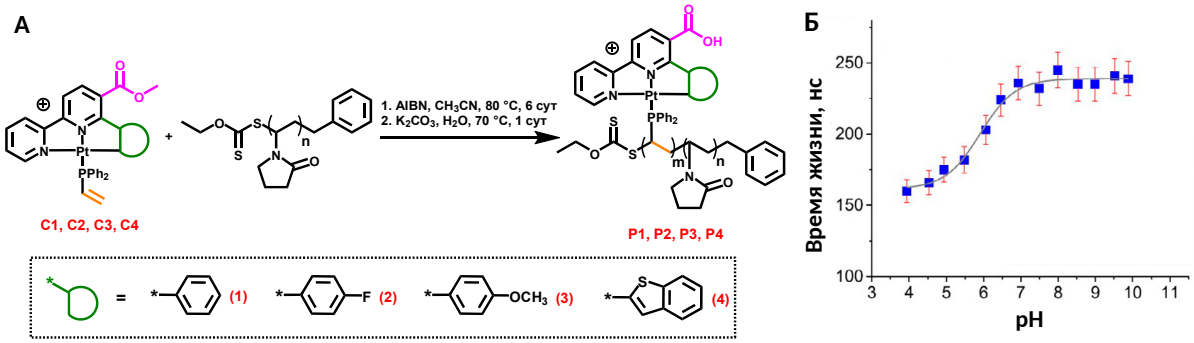


Рис. 1. А – синтез блок-сополимеров, Б – зависимость времени жизни эмиссии сополимера **P2** от pH водного раствора.

Полученные сополимеры водорастворимы и проявляют агрегационно-индуцированную эмиссию с максимумом полосы эмиссии в ближней инфракрасной области. Обнаружено, что гидролиз сложноэфирных групп в пинцерных лигандах приводит к появлению чувствительности времени жизни эмиссии к pH раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kisel K.S., Baigildin V.A., Mozzhukhina A.V., Zharskaia N.A., Silonov S.A., Shakirova J.R., Tunik S.P. Inorg. Chem., **2024**, 63, 35, 16348-16361.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-13-00084.

СТРУКТУРА, ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ, ЛАБИЛЬНОСТЬ, БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ГОМО- И ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d- И 4f-МЕТАЛЛОВ С АМИНОКИСЛОТАМИ, КАРБОКСИЛАТАМИ, АРОМАТИЧЕСКИМИ N-ДОНОРАМИ И ФОСФОРИЛИРОВАННЫМИ ДИТИОКАРБАМАТАМИ

Штырлин В.Г.[1], Бухаров М.С.[1], Серов Н.Ю.[1], Ермолаев А.В.[1], Ахмед М.А.[1], Жернаков М.А.[1], Губайдуллин А.Т.[2], Исламов Д.Р.[1], Мирзаянов И.И.[1], Гарифзянов А.Р.[1], Курамшин Б.К.[1], Аксенин Н.С.[1], Уразаева К.В.[1], Захаров А.В.[1]

[1]Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Россия
420008 г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1
[2]Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова ФИЦ «Казанский научный центр РАН», Казань, Россия
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
Valery.Shtyrlin@gmail.com

Понимание причин специфичности и селективности процессов в природе является важнейшей проблемой современной науки и техники. Значительный вклад в решение данной проблемы могут внести исследования в области координационной и бионеорганической химии. С этой целью в настоящей работе изучены структуры (в растворах и кристаллах), термодинамика образования, кинетика реакций замещения лигандов ряда гомо- и гетеролигандных комплексов 3d- и 4f-металлов с аминокислотами, ароматическими дииминами, включая 1,10-фенантролин и 2-метилдипиридо[3,2-f:2',3'-h]хиноксалин (MeDPQ), а также карбоксилатами и новыми фосфорилированными дитиокарбаматами на фоне солей различной концентрации при различных температурах и солевых фонах. Достоверные результаты получены с использованием комплекса взаимодополняющих методов, включая РСА, pH-метрию, СФ-метрию, ЭПР, ЯМР, ЯМР-релаксацию, метод остановленной струи, РСА, ИК-спектроскопию и масс-спектрометрию в сочетании с математическим моделированием, включая ряда программ, в том числе авторскую программу STALABS, а также квантово-химические расчеты методом DFT, моделирование методом МД, а также молекулярное моделирование (докинг).

В экспериментах с гомо- и гетеролигандными комплексами меди(II), цинка(II), VO(II) и др. обнаружились основания для их высокой биологической активности. Особый интерес представили новые комплексы меди(II) с фосфорилированными дитиокарбаматами, проявив особо высокую биологическую активность. Пристальное внимание привлекают комплексы 4f-металлов с MeDPQ, с помощью которых решена крупная проблема бесконтактного измерения температуры в криогенных и нормальных условиях. При использовании пар лантанидов тербий(III)–европий(III), диспрозий(III)–европий(III) и тербий(III)–самарий(III) с лигандом MeDPQ получены соединения, обладающие температурно-зависимыми люминесцентными свойствами. Значения относительной термической чувствительности находятся в том же диапазоне (3-3.5% K^{-1}), что и для известных соединений-лидеров, при этом их термическая стабильность (минимум до 400°C) превосходит соответствующие показатели у известных термометров на основе металлорганических каркасов и полимерных композитов.

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНО-ИНДУЦИРУЕМОГО НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В АНИОНЕ $[B_3H_8]^-$

Шуляк А.Т., Лукошкова А.А., Селиванов Н.А., Кубасов А.С., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, пр-т Ленинский, д. 31.

Замещенные производные октагидротриборатного аниона представляют собой уникальные соединения, которые можно рассматривать как прекурсоры для получения боридных высокотемпературных покрытий методом CVD [1], как «строительный материал» для получения высших замещенных бороводородов [2]. Также некоторые представители этих соединений могут обладать способностью к люминесценции[3]. К сожалению, замещенные трибораны до сих пор мало изучены ввиду сложности получения, как октагидротриборатного аниона, так и самих замещенных производных. Таким образом, целью настоящей работы является разработка подходов к синтезу замещенных производных октагидротриборатного аниона.

В ходе работы были разработаны, как новые методики синтеза замещенных производных (с использованием N-хлорсукцинимида, брома, гидрохлоридов аминов), так и усовершенствованы известные. Так, установлено, что с наибольшим выходом для аминзамещенных протекает реакция с хлоридом циркония в смеси тетрагидрофуран-толуол при охлаждении. В результате этих реакций получены новые замещенные производные с O, N, S – нуклеофилами (эфиры, амины, нитрилы, тиомочевины), в том числе и с амбидентатными нуклеофилами (диамины, аминокислоты). Структура некоторых из них установлена методом РСА монокристалла (рис.1).

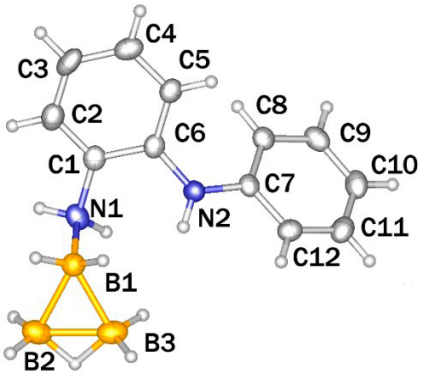


Рис. 1. Структура $[B_3H_7NH_2PhNHPh]$, установленная методом РСА монокристалла

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhizhin K.Y., Mal'Tseva N.N., Bykov A.Y., Kuznetsov N.T. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, *55(14)*, 2128-2147.
2. Ishii M, Kodama G. *Inorganic Chemistry,* **1990**, *29(4)*, 817-820
3. Chen X.M., Chi J.X., Li Y.Y., et al. *Chemical Communications*. 2025;61(11):2313-2316.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

МЕТАЛЛО-СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АМИДОПИРИДИНОВЫХ И ТЕТРАЗОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНА, КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ

Шурпик Д.Н.[1], Александрова Ю.И.[1], Махмутова Л.И.[1], Стойков И.И. [1]

[1] Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.
dnshurpik@mail.ru

На сегодняшний день в качестве функциональной основы для создания новых умных наноматериалов, а именно защитных покрытий, сенсорных плёнок, чипов, исследуют и применяют металлоорганические полимеры на основе полифункциональных макроциклических платформ. Наличие металла в структуре материала придает уникальные физико-химических свойства (окислительно-восстановительные, фотофизические, магнитные и т.д.), а макроциклический лиганд способствует сложной пространственной организации и возможности образования комплекса по типу гость-хозяин с малыми молекулами (газами, поллютантами, лекарственными препаратами).

В данной работе были получены перзамещённые пиллар[5]арены, содержащие амидопиридиновые и тиопиридиновые фрагменты, которые выступали в качестве макроциклических лигандов для образования металло-супрамолекулярных полимеров в присутствии ионов Cu^{+}, Cu^{2+}, Pd^{2+}. Структура и состав всех синтезированных макроциклов были подтверждены методами спектроскопии ИК, ЯМР ^{1}H, ^{13}C, МАЛДИ-ТОФ масс-спектрометрии и элементным анализом. Методом электронной спектроскопии поглощения было установлено образование комплекса между пиллар[5]ареном, содержащим 4-амидопиридиновый фрагмент, и катионами Cu^{2+} и Pd^{2+} с константами ассоциации $K_{2:1}$(пиллар[5]арен/Pd^{2+})=9827072 M^{-1}, $K_{2:1}$(пиллар[5]арен/Cu^{2+})=1133170 M^{-1}. При увеличении концентрации смеси пиллар[5]арен/Cu^{2+} и пиллар[5]арен/Pd^{2+} (2:1) до 10^{-2} М было установлено образование гелей металло-супрамолекулярных полимеров.

Также в рамках исследования разработан оригинальный синтетический подход, позволяющий ввести десять тетразольных фрагментов в структуру пиллар[5]арена. На основе макроциклов, содержащих тетразольные фрагменты, и электрохимически активного низкомолекулярного преобразователя электрохимического сигнала – красителя метиленового синего впервые разработан супрамолекулярный электрохимический зонд. Полученный нами супрамолекулярный зонд тетразольный пиллар[5]арен / метиленовый синий позволяет регистрировать изменения электрохимических сигналов метиленового синего, находящегося в составе комплекса, в зависимости от присутствия или отсутствия ионов Zn^{2+} и Co^{2+}. При этом в отсутствие макроцикла добавки металлов Zn^{2+} и Co^{2+} на циклические вольтамперограммы метиленового синего практически не влияли.

Работа выполнена за счет гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОГО КОМПЛЕКСА ТВ ПО ДАННЫМ МЕТОДА EXAFS

Шурыгин А.В.[1], Зернов Я.Г.[1], Немтинов В.И.[1], Тригуб А.Л.[2], Шишов А.С.[3]

[1]Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
690922, Россия, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10
[2]НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия
123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1
[3]Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, д. 159
shurygin.av@dvfu.ru

Оптически активные комплексные соединения лантаноидов используются в различных технологических сферах. В процессе синтеза получаемые комплексные соединения могут проявлять уникальное свойство – триболюминесценция, однако точно спрогнозировать их проявление не всегда удается. В процессе изучения триболюминесцентного центросимметричного комплекса $Tb(NO_3)_2(Acac)(Phen)_2$ было выявлено усиление люминесценции при низких температурах объяснить которое в рамках стандартных лабораторных исследований затруднительно.

На станции СТМ синхротронного комплекса КИСИ-Курчатов НИЦ «Курчатовский институт» был проведен эксперимент по непрерывному измерению спектров EXAFS L_3-края Tb при понижении температуры с комнатной до температуры жидкого гелия (50 К).

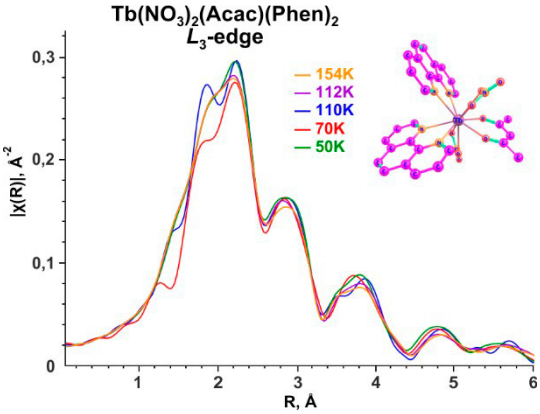


Рис. 1. Спектры EXAFS комплекса Tb(NO3)2(Acac)(Phen)2 при различной температуре

Ожидалось, что понижении температуры уменьшит температурные колебания и на спектрах положения максимумов будут неизменны, однако полученные данные (рисунок 1) свидетельствуют о изменении локальной атомной структуры первой координационной сферы. Подобный эксперимент был проведен и для комплекса $[Eu(Dbm)_4]NEt_4$, в котором данное явление обнаружено не было.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZNS-2024-0013).

НОВЫЕ ХИРАЛЬНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ «КЛЕТКИ» НА ОСНОВЕ СУЛЬФОНИЛКАЛИКС[4]АРЕНОВЫХ КЛАСТЕРОВ 3*d* МЕТАЛЛОВ И СТЕРЕОИЗОМЕРНО ЧИСТЫХ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫХ ЛИНКЕРОВ

Шутилов И.Д.[1,2], Овсянников А.С.[1,2], Исламов Д.Р.[1,2], Губайдуллин А.Т.[2], Литвинов И.А.[2], Дороватовский П.В.[3], Соловьева С.Е.[1,2], Антипин И.С.[1,2]

[1]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*
[2] *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*
[3]*Национальный Исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*
iliyashutilov308@gmail.com

Молекулярные координационные «клетки» на основе *3d*-металлокластеров сульфонилкаликс[4]арена (**SO_2CA**, рис.1), являются перспективными кристаллическими материалами с возможностью применения в катализе, молекулярном распознавании, хранении, транспорте, разделении различных субстратов в том числе хиральных соединений. Структуру и рецепторные свойства подобных координационных соединений можно настраивать путём варьирования геометрии и природы органических политопных карбоксильных линкеров, в качестве которых могут выступать функциональные производные 5-гидроксиизофталевой кислоты [1,2,3].

В данной работе предложен и реализован на практике подход целенаправленного синтеза хиральных энантиомерно чистых линкеров на основе производных 5-гидроксиизофталевой кислоты, содержащей R-/S-метилбензиламинные, ментильные борнильные, пролиновые и триптофановые заместители (Рис.1). Кроме того, были разработаны методы синтеза и получены новые хиральные дикислоты на основе R-/S-метилбензиламинов (Рис.1). Взаимодействие полученных соединений с [M^{II}_4]-металлокластерами сульфонилкаликс[4]арена (M=Co, Zn, Ni) привело к получению хиральных координационных «клеток», структура которых была подтверждена комплексом физико-химических методов анализа. Получены предварительные результаты по способности полученных «клеток» участвовать в распознавании хиральных молекул-гостей в растворе и твердой фазе.

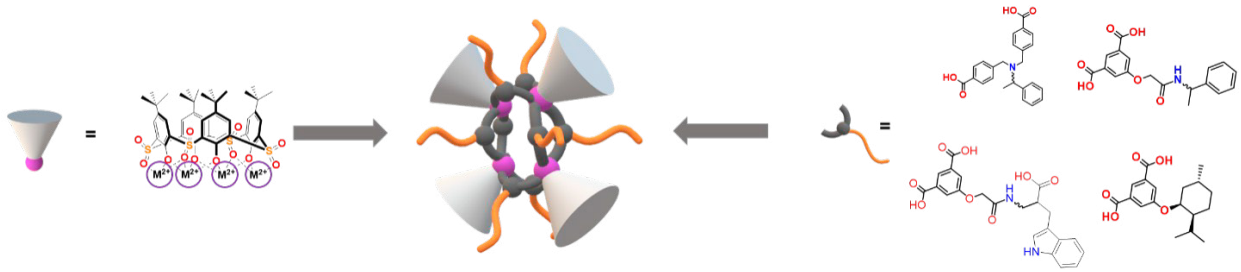


Рис. 1. Схема синтеза новых хиральных супрамолекулярных наноконтейнеров на основе *3d*-кластеров сульфонилкаликс[4]арена и энантиомерно чистых дикарбоксилатных линкеров это на рисунке не показано

ЛИТЕРАТУРА

1. Joseph G., Bryne T., Carole A., Morrison, Jason B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024.**
2. Antipin I., Alfimov M., Arslanov V., Burilov V., Vatsadze S., Voloshin Y. *Russ. Chem. Rev.,* **2021**, 90.
3. Khariushin I., Bulach V., Solovieva S., Antipin I., Ovsyannikov A., Ferlay S. *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, 513.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 19-73- 20035.

ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РУТЕНИЯ С ЛИГАНДАМИ СОДЕРЖАЩИМИ ФРАГМЕНТ БЕКСАРОТЕНА, НАКОПЛЕНИЕ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ В IN VIVO ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Шутков И.А.[1], Бабаева Г.[2], Скворцов Д.А.[1], Милаева Е.Р.[1], Назаров А.А.[1]

[1]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
119991, Россия, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1/3
[2]НИИ молекулярной и клеточной медицины Медицинского института Российского университета дружбы народов
117198, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6
ilya-shutkov@med.chem.msu.ru

В 2021 году FDA одобрило в качестве орфанного препарата для лечения рака желудка первое соединение рутения – BOLD-100, а в настоящий момент ведется активная работа по одобрению в качестве полноценного лекарственного препарата. Интерес к соединениям рутения в поиске новых противоопухолевых агентов обусловлен рядом преимуществ по сравнению с платиновыми препаратами, например, более низкая общая токсичность и отсутствие кросс-резистентности к препаратам платины за счет иного механизма действия. При этом в современной медицинской химии широко распространены комплексы металлов с органическими лигандами, обладающими собственной биологической активностью, которые могут скорректировать профиль активности целевых соединений.

В данной работе получена серия металлоорганических соединений рутения с имидазольными лигандами, содержащими фрагмент бексаротена, обладающего собственным механизмом противоопухолевого действия. Полученные соединения двойного действия показали высокую активность и селективность в *in vitro* тестах на серии клеточных линий рака человека и фибробластов человека.

Для отобранного по результатам первичного скрининга комплекса рутения были проведены расширенные биологические испытания и тесты *in vivo*, в которых исследовали противоопухолевую эффективность, распределение соединения в организме и общую токсичность.

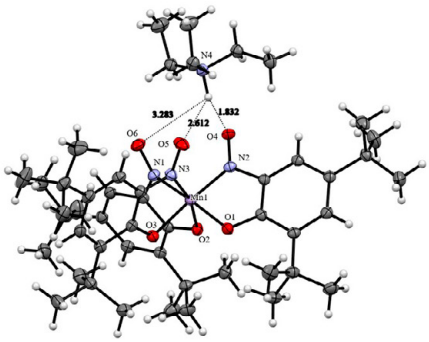
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-63-00016.

МЕДЛЕННАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И НЕОБЫЧНОЕ СПИНОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В КОМПЛЕКСАХ МАРГАНЦА С 3,5-ДИ-*ТРЕТ*-БУТИЛ-1,2-БЕНЗОХИНОН-1-МОНОКСИМОМ

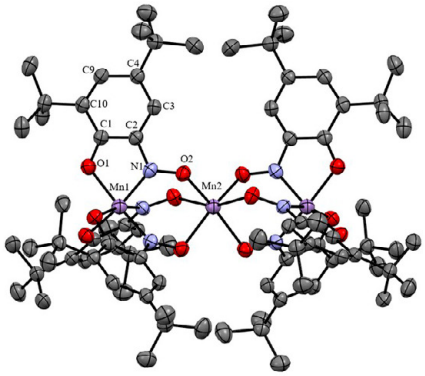
Щербаков И. Н., Казачкова В. И., Кроткий И. И., Любченко С. Н., Попов Л. Д.

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия
344090, Россия, г. Ростов-на-Дону ул. Зорге, д. 7
shcherbakov@sfedu.ru

Реакцией перхлората марганца(II) с 3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохинон-1-моноксимом (**HL**) были синтезированы моно- $(HNEt_3)[MnL_3]$ (**I**) и трехъядерный $[MnL_3]Mn[MnL_3]$ (**II**) комплексы [1-3]. Строение соединений было установлено методом РСА, свойства изучены с помощью комплекса физико-химических методов (ИК, ЭПР спектроскопии, низкотемпературной магнитометрии в постоянном и переменном поле).



I



II

По результатам изучения температурной зависимости магнитной восприимчивости основным электронным состоянием соединения **II** является S = 7/2, соединения **I** – S = 1/2. Оба соединения характеризуются медленной релаксацией намагниченности в приложенном постоянном магнитном поле (H = 5000 Э), что относит их к семейству полеиндуцированных молекулярных магнетиков. Следует отметить, что ни для комплексов Mn(II), ни для соединений с основным состоянием S = 1/2 такое поведение ранее не наблюдалось.

В докладе будут рассмотрены варианты описания магнитных свойств полученных соединений и распределения электронной и спиновой плотности на основании проведенных квантово-химических расчетов (B3LYP/6-311G(d), CASSCF) и экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shcherbakov I. N., Krotkii I. I., Kazachkova V. I., Lyubchenko S. N., Efimov N. N., Tsaturyan A. A., Lazarenko V. *Dalton Trans.*, **2024**, *53*, 6860–6864.
2. Krotkii I. I., Yu. Shcherbakova E., Lyubchenko S. N., Efimov N. N., Kiskin M. A., Lazarenko V. A., Knyazev P. A., Kubrin S. P., Borodkin G. S., Shcherbakov I. N. *Polyhedron*, **2024**. *251*, 116876.
3. Shcherbakov I. N., Krotkii I. I., Kazachkova V. I., Lyubchenko S. N., Efimov N. N., Tsaturyan A. A., Lazarenko V. *Dalton Trans.*, **2025**, *In press.*

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-23-00956.

РАЗВИТИЕ ПОДХОДОВ К СИНТЕЗУ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II) – ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Якушев И.А.[1], Панина М.В.[1,2]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., 31

[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Россия, г. Москва, ул. Миусская пл., д. 9

ilya.yakushev@igic.ras.ru

Биметаллические катализаторы на основе металлов платиновой группы в настоящее время активно применяются в многочисленных промышленно важных технологических процессах [1]. Как правило, к активному металлоцентру (Pt, Pd и т.д.) вводится дополнительный неблагородный металл, способствующий стабильности катализатора и значительному изменению его характеристик и эксплуатационных показателей. В связи с этим актуальным направлением исследований становится поиск способов управления составом и структурой каталитически активного центра, в том числе и методами химического синтеза – через получение заранее подготовленных прекатализаторов детерминированного строения и состава. В настоящей работе синтезированы [2] и изучены химические свойства ряда биядерных биметаллических карбоксилатных комплексов $[M_1(OOCMe)_4M_2]$ (рис. 1а), где M_2 – атом дополнительного металла. Также показана возможность изменения состава комплексов при помощи введения металлосодержащих карбоновых кислот [3], и получения триметаллических координационных соединений (рис. 1б).

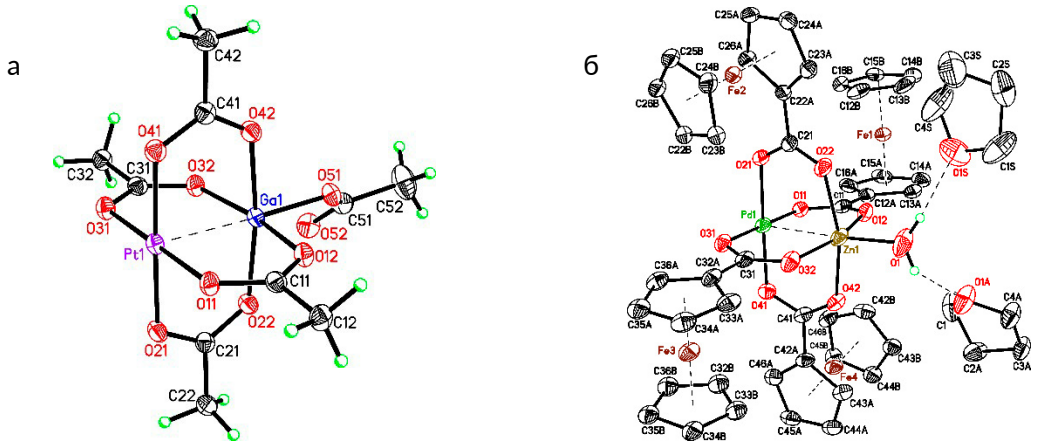


Рис. 1. Структура комплексов-предшественников катализаторов

ЛИТЕРАТУРА

1. Hagen J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 3rd ed., Wiley-VCH, **2015**.
2. Yakushev I.A., Stolarov I.P., Cherkashina N.V., Churakov A.V., Zubavichus Y.V., Markov A.A., Gekhman A.E., Vargaftik M.N., *Inorganica Chimica Acta*, **2020**, *508*, 119631.
3. Якушев И.А., Дюжева М.А., Стеблецова И.А. Корнев А.Б., Черкашина Н.В., Варгафтик М.Н. *Координационная химия*, **2022**, т. 48, № 3, стр. 157-167.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.



СТЕНДОВЫЕ

СТРУКТУРА, ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ И КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМАХ 3d-МЕТАЛЛЫ – ДИТИОКАРБАМАТЫ – АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИИМИНЫ

Аксенин Н.С.[1], Штырлин В.Г.[1], Бухаров М.С.[1], Серов Н.Ю.[1]

[1]*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Россия*

420008 г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1

aksenin-n@mail.ru

Дитиокарбаматы могут стабилизировать металлы в широком диапазоне степеней окисления, однако окислительно-восстановительные превращения 3d-металлов и, в частности, меди в биологических системах в присутствии дитиокарбаматных лигандов остаются малоизученными. Однако именно эти процессы играют решающую роль в понимании механизмов противоракового, противовоспалительного и противовирусного действия как самих дитиокарбаматов, так и их комплексов с d-металлами.

В данной работе методами pH- и СФ-метрии, Stopped-flow и математического моделирования по программе STALABS [1] изучены термодинамика комплексо-образования, окислительно-восстановительные превращения, структура и спектральные характеристики комплексов в системах медь(II) – PDTC и медь(II) – ароматический N-донор – PDTC на фоне 0.15 M NaCl при 37.0°C.

Впервые установлены pH-зависимые окислительно-восстановительные превращения комплексов меди(II) с фосфорилированными дитиокарбаматами (PDTC) в присутствии избытка меди(II) с соотношением медь(II)/PDTC 2:1 в отсутствие других окислителей в водном растворе. Изменения спектра в данных превращениях совпадают с изменениями спектра при окислении комплекса $[Cu^{II}(PDTC)_2]^{2-}$ йодом или кислородом. Примеры зависимостей представлены на Рис. 1.

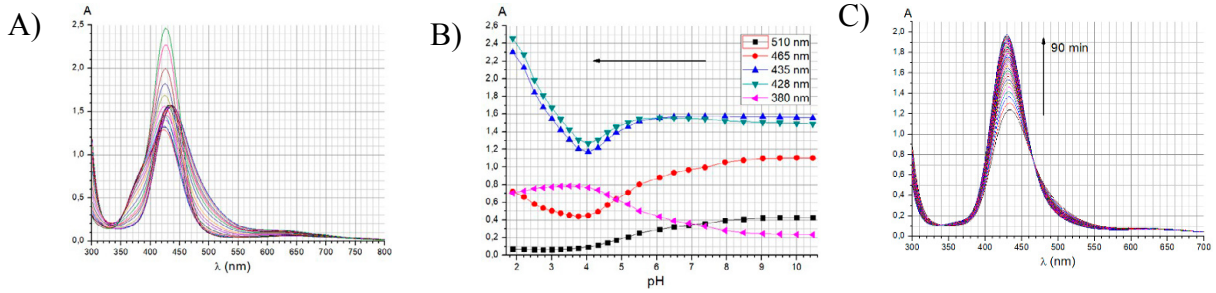


Рис. 1. A), B) Спектры поглощения и зависимости оптической плотности (A) от pH комплекса меди(II) с фосфорилированным дитиокарбаматом K_2cHex(OEt)PDTC, $c_{Cu^{2+}} = 2{,}24 \cdot 10^{-4}$ M, $c_{K2cHex(OEt)PDTC} = 2{,}41 \cdot 10^{-4}$ M, $T = 37.0$°C, 0.15 M NaCl. **C)** Спектры поглощения раствора комплекса меди(II) с фосфорилированным дитиокарбаматом K_2cHex(OEt)PDTC при окислении воздухом, $c_{Cu^{2+}} = 1{,}16 \cdot 10^{-4}$ M, $c_{K2cHex(OEt)PDTC} = 2{,}41 \cdot 10^{-4}$ M, $T = 37.0$°C, 0.15 M NaCl.

В продолжение исследований была изучена кинетика образования и разложения комплексов марганца(II) с фосфорилированными дитиокарбаматами при различных значениях pH и соотношениях металл/фосфорилированный дитиокарбамат. Для моделирования сложных процессов совместного образования и разложения комплексов был использован математический комплекс Kintecus [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Shtyrlin V.G., GilyazetdinovE.M., Serov N.Yu., Pyreu D.F., Bukharov M.S., Krutikov A.A., Aksenin N.S., Gizatullin A.V., Zakharov A.V. *Inorg. Chim. Acta,* **2018**, 477, 135-147.
2. Ianni James C., Kintecus, Windows Version 6.01, 2017, www.kintecus.com.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ И КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕДИ(I) НА ОСНОВЕ P,N-ЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

Ахмадгалеев К.Д., Рычкова И.А., Стрельник И.Д., Герасимова Т.П., Мусина Э.И., Карасик А.А.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8
E-mail: kamilahmadgaleev@gmail.com

Тетраядерные комплексы меди(I) демонстрируют интенсивную эмиссию в видимом спектре и двухполосную люминесценцию, что делает их перспективной основой для разработки люминесцентных сенсоров и функциональных материалов. Их чувствительность к термо-, вапо- и механохромным воздействиям открывает возможности для создания ратиометрических термометров и сенсоров, реагирующих на внешние стимулы. В рамках данной работы был получен тетраядерный комплекс и координационные полимеры меди(I) с циклическими P,N-лигандами аминометилфосфинового ряда (Рис. 1) [1,2].

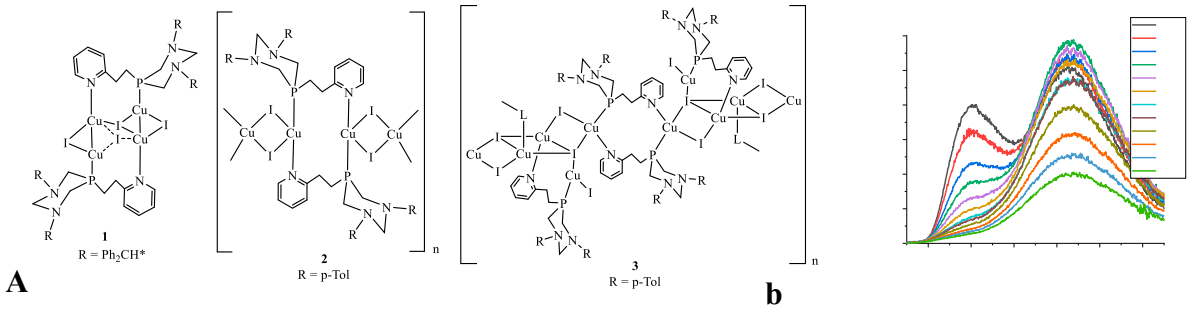


Рис. 1. Структуры комплексов меди(I) (**a**). Термохромизм люминесценции комплекса **1** (**b**)

Октаэдрический комплекс **1** проявляет двухполосную люминесценцию в сине-жёлтом диапазоне (максимумы при 452 нм и 550 нм). Наличие температурной зависимости от соотношения интенсивностей полос позволяет использовать такие системы в качестве ратиометрических люминесцентных термометров. Координационные полимеры **3** и **4** проявляют интенсивную люминесценцию в синей области спектра (максимумы при 441 нм и 451 нм соответственно), при этом механическое воздействие вызывает обратимое смещение максимума люминесценции в зелёную область, что расширяет их применение в люминесцентных сенсорах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Strelnik I., Shamsieva A., Akhmadgaleev K., Gerasimova T., Dayanova I., Kolesnikov I., Fayzullin R., Islamov D., Musina E., Karasik A., Sinyashin O. *Chem. − A Eur. J.*, **2023**, 29, e202202864.
2. Strelnik I.D., Kolesnikov I.E., Kalinichev A.A., Gerasimova T.P., Akhmadgaleev K.D., Dayanova I.R., Karasik A.A. *Mendeleev Commun.*, **2024**, 34, 457–471

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 25-63-00021.

АНАЛИЗ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ЗОЛОТА(III) С N',N'-ДИМЕТИЛБИГУАНИДОМ

Байдина И.А., Первухина Н.В., Крючкова Н.А., Макотченко Е.В.

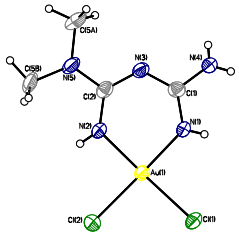
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

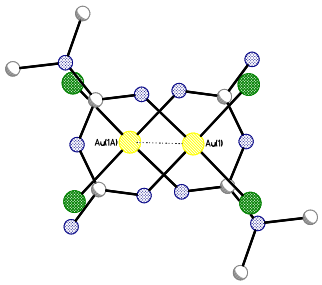
Интерес к комплексным соединениям золота, содержащим N',N'-диметилбигуанид, обусловлен поиском новых соединений, в связи с их потенциальным биомедицинским применением. Первоначальная задача при изучении таких соединений – выяснение особенностей их строения. В последние годы в координационной химии большое внимание уделяется изучению нековалентных взаимодействий между структурными единицами, которые характеризуются расстояниями меньшими суммы ван-дер-ваальсовых радиусов. Хотя их относят к слабым взаимодействиям, они играют важную роль в построении кристаллических структур, и, как следствие, зачастую определяют свойства соответствующих материалов.

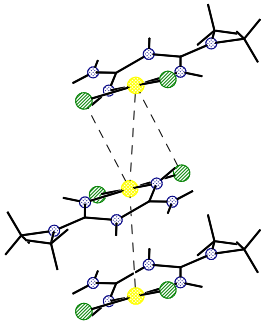
В работе проанализированы синтезированные и охарактеризованные методом РСА соединения золота(Ш) с N',N'-диметилбигуанидом ($NH_2C(=NH)NHC(=NH)N(CH_3)_2$). Исследования РСА показали, что 1,1-диметилбигуанид выступает как бидентатный лиганд в нейтральной или в депротонированной форме. Структуры исследованных соединений относятся к молекулярному типу. Основные структурные единицы соединений – комплексные катионы $[Au(dmbgH)Cl_2]^+$ в *цис*-форме. В комплексах длины ковалентных связей Au—N лежат в интервале 1.961 – 1.985 Å, средние значение связей Au—Cl составляют 2.281 Å. Наличие разных внешнесферных анионов (Cl^-, ClO_4^-, $[AuCl_4]^-$) практически не отражается на геометрических характеристиках комплекса за исключением значений угла перегиба металлоцикла по линии N...N.

В структурах найдены аурофильные и другие невалентные взаимодействия с участием атомов золота и проведены квантово-химические расчеты с использованием DFT расчетов и анализов QTAIM, NBO, NCI.

Во всех изученных соединениях атом золота дополняют свою координацию до (4+1+1) за счет невалентных взаимодействий с атомами хлора или азота соседних комплексов. При этом комплексы золота в структурах объединены в димеры и стопки с расстояниями Au...Au 3.73 и 3.39 Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов (4.6 Å).







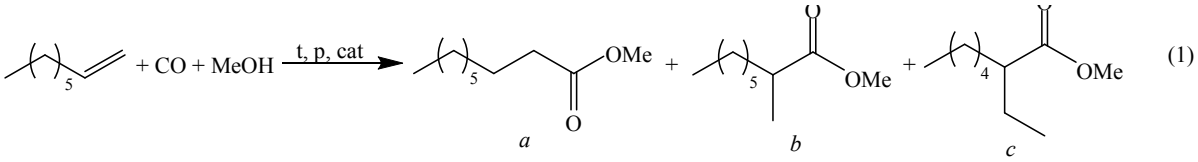
Показано, что именно металлофильные взаимодействия определяют стопочный мотив структур.

АКТИВНОСТЬ ДИФОСФИНОВЫХ ПРОМОТОРОВ В РЕАКЦИИ МЕТОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЯ ОКТЕНА-1

Баташев С.А., Севостьянова Н.Т.

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, Тула, Россия
300026, Россия, г. Тула, пр. Ленина, д. 125
batashevsa@tolstovsky.ru

Метоксикарбонилирование октена-1 приводит к образованию изомерных сложных эфиров (реакция (1)), наибольшую ценность среди которых представляет эфир *a* как возможный полупродукт в синтезе ванилиламида пеларгоновой кислоты – действующего компонента противоревматических лекарственных средств [1].



Наиболее активными и селективными катализаторами этой реакции являются палладий-фосфиновые системы с сильными протонными кислотами [1, 2]. В данной работе реакцию (1) осуществляли в среде толуола в присутствии каталитических систем $Pd(OAc)_2$ – L – TsOH (где L – органодифосфиновые арилзамещенные промоторы с мостиком C_4, в том числе содержащие и не содержащие в арильном заместителе гетероатомы F, S и O; TsOH – моногидрат п-толуолсульфокислоты) при температуре 80 ºС и давлении CO 2,1 МПа в реакторе из диамагнитной нержавеющей стали, снабженном магнитной мешалкой, пробоотборником и термопарой. Через определенные промежутки времени отбирали пробы реакционной массы, которые анализировали методом ГЖХ. Среди апробированных 8 дифосфинов наибольшую активность и селективность проявил транс-2,3-бис(дифенилфосфинометил)норборнан, для которого ранее была установлена высокая активность в модельной реакции метоксикарбонилирования циклогексена [3]. По-видимому, реакция (1) протекает по гидридному механизму, начало которому дают H-Pd-комплексы, образующиеся с участием TsOH и содержащие бидентатные дифосфиновые лиганды. Ключевым фактором, влияющим на скорость и селективность реакции (1), является стерический фактор, который, в частности, можно охарактеризовать натуральным углом «захвата» (bite angle) [3]. Для наиболее эффективного дифосфина транс-2,3-бис(дифенилфосфинометил)норборнана значение этого угла в образуемых комплексах с Pd-центром, рассчитанное неэмпирическим методом ab initio в расширенном базисном наборе 3-21G с помощью программы HYPERCHEM 8.0.8, составляет 124º.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sevostyanova N.T., Batashev S.A. *EurJOC*, **2025**, *28*, e202401010.
2. Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. *Катализ в промышленности*, **2023**, *15*, 37-55.
3. Нифантьев И.Э., Баташев С.А., Толорая С.А., Тавторкин А.Н., Севостьянова Н.Т., Воробьев А.А., Багров В.В., Аверьянов В.А. *Кин.Кат.*, **2012**, *53*, 483-490.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-20019, https://rscf.ru/project/25-23-20019/.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ БОРА С ПСЕВДОГАЛОГЕНИДНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Бильбулян А.А.[1], Жданов А.П.[2], Жижин К.Ю.[2]

[1] Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева", 125047, Москва Миусская площадь, дом 9

[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, дом 31

bilbulyanalina@gmail.com

Одной из актуальных задач, связанных с химией кластерных анионов бора, является разработка методов его направленной функционализации. При этом получение координационных соединений на основе замещенных *клозо*-боратов позволяет существенно расширить функционал целевых соединений и материалов. Данный синтетический подход может быть использован в создании веществ с потенциальной фармакологической активностью.

Циано- и тиоцианопроизводные *клозо*-боратных анионов общего вида $[B_nH_{n-1}X]^{2-}$, n=10,12, X= CN, SCN являются удобными лигандами для создания координационных соединений на основе Pt(II), Pt(IV), Pd(IV) за счет координации через атом азота. *Клозо*-борат-содержащие лиганды с псевдогалогенидными заместителями получали как с помощью многостадийного процесса, основанного на введении и последующем нуклеофильном замещении фенилиодониевой группы, так и прямым взаимодействием псевдогалогенов с кластерными анионами бора.

Для полученных производных $[B_nH_{n-1}X]^{2-}$, n=10,12, X= CN, SCN были исследованы процессы комплексообразования с металлами платиновой группы. Например, реакция аниона $[B_nH_{n-1}X]^{2-}$ с терпиридиновым комплексом палладия(II) протекает в соответствии со схемой:

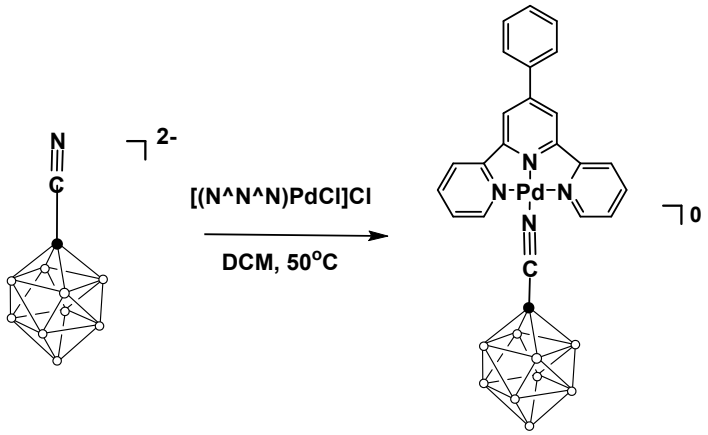


Схема 1. Реакция аниона $[B_nH_{n-1}X]^{2-}$ с терпиридиновым комплексом палладия(II).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

МОНОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА С АЗОМЕТИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА И АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ, КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭМИТТЕРЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ УСТРОЙСТВ

Брага Е.В.[1], Гусев А.Н.[1], Мамонтов К.М.[1]

[1]Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия
295007, Россия, г. Симферополь, пр-т В.И. Вернадского, 4.
braga.yelena@ya.ru

Синтезированы и исследованы семь новых комплексов цинка с азометиновыми лигандами на основе 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она и алифатических аминов, перспективные для использования в качестве синих эмиттеров в органических светоизлучающих диодах (OLED). Лиганды и комплексы были охарактеризованы методами ИК, ЯМР 1H, РФА и ТГА/ДСК. Структура трех комплексов установлена с помощью монокристаллического РСА. Геометрия координационного полиэдра соединений представляет собой искаженный тетраэдр. Максимумы эмиссии в твердом состоянии находится в области 425-445 нм, а квантовый выход варьирует от 10 до 23%. Для соединения на основе бензиламина зафиксировано явление эмиссии, зависящей от длины волны возбуждения. Для применения в органических светоизлучающих диодах на основе трех соединений были изготовлены электролюминесцентные устройства, демонстрирующие синее излучение и яркость до 4850 Кд/А.

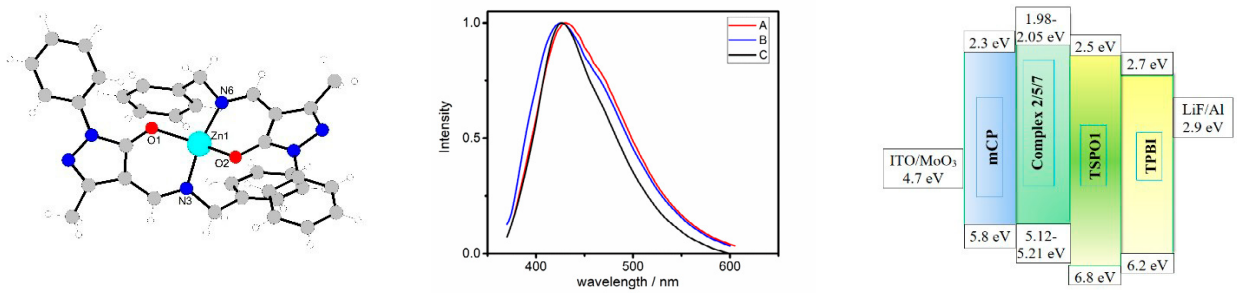


Рис. 1. Структура комплекса ZnL_2 на основе бензиламина, спектры электролюминесценции и строение электролюминесцентных устройств A, B и C

Таблица 1. Электролюминесцентные характеристики устройств A-C

Устройство	Максимальная яркость, Кд/м^2	Максимальная эффективность по току, Кд/А	EQE, %	Координаты цветности CIE (x, y)
A	4710	9.3	3,1	0.15:0.09
B	3580	6.8	2,4	0.15:0.10
C	4850	10.1	3,5	0.16:0.13

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-23-00143.

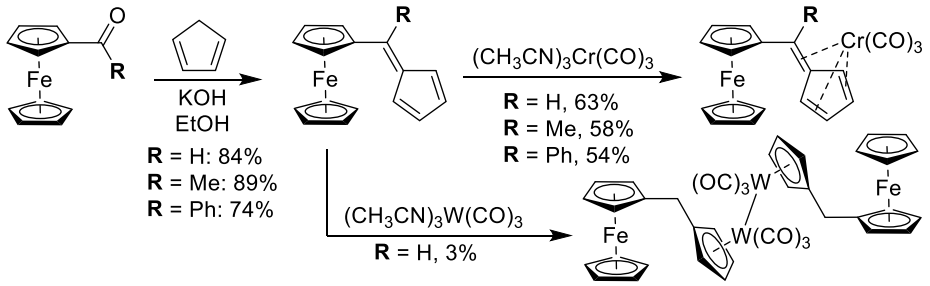
ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ ФУЛЬВЕНЫ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Бурлуцкий Р.О.[1], Гук Д. А.[1], Моисеева А.А.[1], Чураков А.В.[2], Леменовский Д.А.[1]

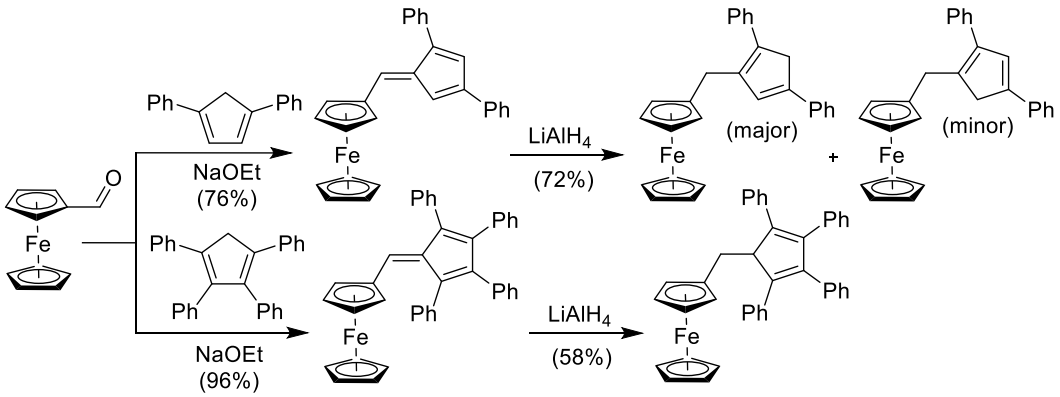
[1]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1
[2]Институт общей и неорганической химии Российской академии наук, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинский проспект, д. 31
rb.chem.msu@gmail.com

Одна из надежных стратегий синтеза лигандов для циклопентадиенильных комплексов переходных металлов основана на взаимодействии замещенных фульвенов с нуклеофильными реагентами. Кроме того, в силу особой чувствительности фульвеновой системы к электронному влиянию заместителей, металлоорганические производные фульвенов – промежуточные соединения в синтезе биметаллических комплексов – представляют для металлоорганической химии самостоятельный интерес.

В настоящей работе синтезированы новые фульвеновые комплексы хрома, содержащие ферроценильный заместитель. В аналогичных условиях получен димерный циклопентадиенильный комплекс вольфрама, в котором рентгеноструктурное исследование обнаруживает прямой контакт **W–W** (d = 3.22Å). Из данных рентгеноструктурного анализа хромсодержащих биметаллических комплексов следует, что атомы **Fe** и **Cr** могут взаимодействовать через общий лиганд, геометрия которого допускает сопряжение p-орбиталей фульвенового фрагмента и циклопентадиенильного кольца. Электрохимическое исследование показывает, что введение ферроценильного заместителя облегчает как окисление фульвенового комплекса (за счет +M-эффекта), так и его восстановление (за счет стабилизации экзо-радикала).



Помимо этого, синтезированы и исследованы новые ферроценсодержащие фульвены с фенильными заместителями в циклическом фрагменте. Замещенные циклопентадиены, полученные при их восстановлении, послужат платформой для новых биядерных комплексов самых разных переходных металлов.



ГАЛОГЕННОЕ СВЯЗЫВАНИЕ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПЛАТИНЫ(II) С ДИАРИЛИОДОНИЕВЫМИ КАТИОНАМИ

Бусыгина А.А.[1], Елисеева А.А.[1], Иванов Д.М.[1], Солдатова Н.С.[2]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9
[2]Томский политехнический университет, Томск, Россия
634050, Россия, Томская обл., Томск, пр. Ленина, д. 30
st077081@student.spbu.ru

В последнее десятилетие наблюдается рост числа работ, посвящённых исследованию галогенных связей (ГС) и их аналогов с участием соединений переходных металлов [1]. Плоско-квадратные комплексы платины(II) активно исследуются в качестве акцепторов ГС и халькогенных связей за счёт стерически доступных лигандов и металлоцентра, выступающих нуклеофилами по отношению к донорам σ-дырок [2].

Наиболее распространёнными соединениями, выступающими донорами ГС при галогенном связывании являются органические производные иода(I), тогда как соединения иода(III) и, в частности, соединения диарилиодония, представляют собой даже более перспективный класс органических доноров ГС ввиду наличия двух σ-дырок на атоме иода [3].

В настоящей работе синтезирована серия новых анионных комплексов платины(II) с диарилиодониевыми катионами – $[Ar^1Ar^2I][PtCl_3(Me_2SO)]$ (Ar^1/Ar^2 = Ph/Ph **1**, Ph/Mes **2**, Mes/Mes **3**), структура которых была подтверждена рядом физико-химических методов анализа, включая рентгеноструктурный анализ (РСА) на монокристаллах (рисунок 1).

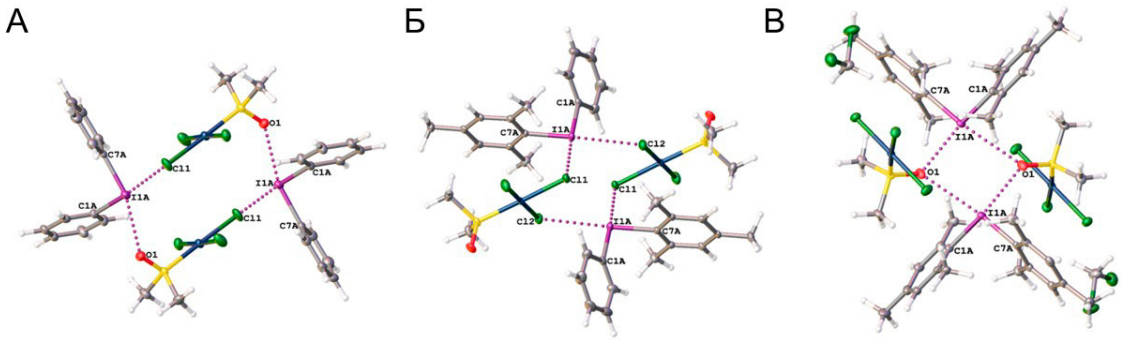


Рис. 1. Тетрамеры, образованные I···X (X = Cl, O) ГС в структурах: А) комплекса **1**; Б) комплекса **2**; В) комплекса **3**.

Методами РСА в кристаллических структурах комплексов **1**–**3** были обнаружены ГС I···Cl как с хлоридными лигандами аниона, так и контакты I···O с атомом кислорода сульфоксидного лиганда. Показано, что при замене заместителей в диарилиодониевом катионе происходит смена акцептора ГС. Теоретические расчёты (QTAIM, ELF, MEP, ED/ESPmin) подтвердили нековалентную природу обнаруженных контактов, где атом иода(III) в составе катиона действует в качестве электрофила по отношению к нуклеофильным атомам Cl и O в анионе, формируя межионные I···X (X = Cl, O) ГС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ivanov D.M., et al. *Chem. – Eur. J.*, **2022**, *28*, 2, e202103173.
2. Busygina A.A. et al. *Cryst. Growth Des.*, **2024**, *24*, 24, 10235–10246.
3. Suslonov V.V., et al. *Cryst. Growth Des.*, **2021**, *21*, 9, 5360–5372.

АНТИПРОЛИФЕРАТИВНЫЕ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛАТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ФЕНОЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Ворошилкина К.М., Антонец А.А., Милаева Е.Р., Назаров А.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1
voroschilkina@gmail.com

Соединения Pt(II) широко применяются для терапии онкологических заболеваний. К минусам этих соединений можно отнести большое количество побочных эффектов, возникающих при их применении. Один из способов преодоления недостатков платиновых лекарственных средств это переход от соединений Pt(II) к соединениям Pt(IV), которые представляют собой более химически инертные структуры, что обеспечивает снижение общей токсичности платиновых препаратов.

Целью данной работы является разработка соединений Pt(IV) на основе известных соединений Pt(II), таких как цисплатин и оксалиплатин. Комплексы Pt(IV) содержат в своей структуре дополнительные положения, которые могут быть модифицированы различными фрагментами молекул, обладающими собственной биологической активностью. Например, пространственно затрудненные фенолы способны проявлять антиоксидантную активность в условиях нормального внутриклеточного pH. Подобная модификация способна снизить токсичность платиновых препаратов по отношению к здоровым клеткам.

В данной работе были получены новые соединения, представляющие собой пролекарства на основе использующихся в клинической практике препаратов – цисплатина и оксалиплатина. Платиновый центр связан с антиоксидантным фрагментом линкерами различной длины, что позволяет установить зависимость структура-активность.

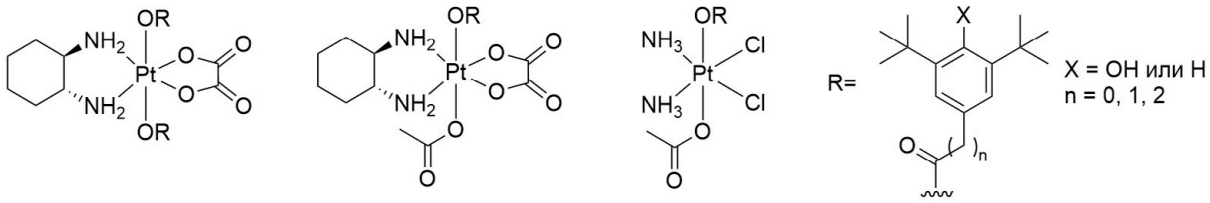


Рис. *1*. Структуры полученных соединений Pt(IV)

Все полученные соединения были охарактеризованы с использованием методов ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Противоопухолевая активность была оценена с помощью МТТ-теста на серии клеточных линий рака человека. Большинство полученных соединений демонстрируют антипролиферативную активность значительно превышающую активность цисплатина. Дополнительно была оценена способность соединений индуцировать апоптоз и некроз клеток рака толстой кишки человека на клеточной линии HCT116. Антиоксидантная активность полученных соединений оценивалась с использованием модельных методов DPPH и CUPRAC. Было показано, что наличие гидроксильной группы в структуре соединения обуславливает его антиоксидантную активность, в некоторых случаях превышающую активность стандарта – тролокса. Была также проведена оценка липофильности полученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-63-00016.

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИФТОРОКТАПРОПИЛПОРФИРАЗИНАТА КРЕМНИЯ

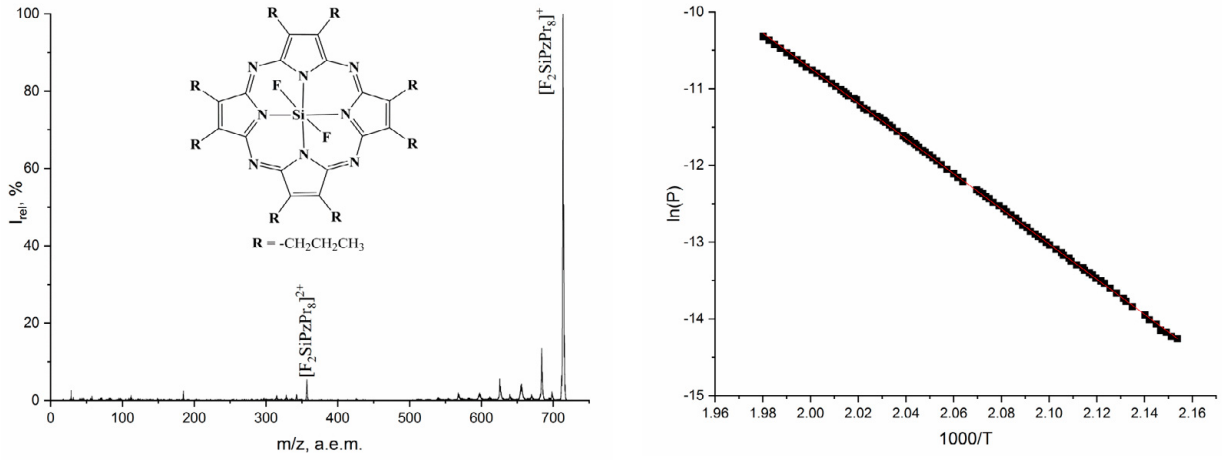
Вьялкин Д.А., Ерошин А.В., Рычихина Е.Д., Жабанов Ю.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. 7, 153000, Иваново, Россия
vyalkinda@gmail.com

Фталоцианины (Pc) и порфиразины (Pz) – синтетические аналоги природного порфирина. Простота в синтезе, высокая термическая и химическая стабильность являются неоспоримым преимуществом фталоцианинов и порфиразинов перед порфиринами. Данные соединения нашли ряд применений в области органической электроники, в фотовольтаике (OPV) и в качестве материалов для светоизлучающих диодов (OLED).

В данной работе впервые был получен кремний(IV) комплекс с октапропилпорфиразином посредством реакции комплексообразования соответствующего свободного лиганда с $HSiCl_3$ в присутствии триазабициклодецена в среде кипящего пиридина. Замещение аксиальных гидроксогрупп на фторид-лиганды осуществлялось обработкой полученного соединения раствором плавиковой кислоты.

Масс-спектрометрическое исследование процесса сублимации дифтороктапропилпорфиразината кремния ($F_2SiPzPr_8$) проводилось с помощью эффузионного метода Кнудсена на масс-спектрометре МИ-1201, модифицированном для термодинамических исследований. Наиболее интенсивный пик в масс-спектре (Рисунок 1(а)) соответствует молекулярному иону $[F_2SiPzPr_8]^+$ (m/z = 714 а.е.м.). На рисунке 1(б) представлена температурная зависимость ln(P)=f(1000/T) для молекулярного иона. Каждая точка на графике соответствует ионному току, измеренному после его стабилизации при заданной температуре, а затем пересчитанному в давление насыщенного пара. Значение энтальпии сублимации было рассчитано по уравнению Клаузиуса-Клайперона и составило 191(4) кДж/моль в температурном интервале 464 – 511 К. Значение энтропии сублимации составило 293(2) Дж/моль.



а б

Рисунок 1. а) зарегистрированный масс-спектр $F_2SiPzPr_8$, вставка – структурная формула $F_2SiPzPr_8$; б) температурная зависимость натурального логарифма давления насыщенного пара в температурном интервале 464 – 511 К.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 24-73-10107.

ПОСТМЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ 4 ГРУППЫ И АОС (БЕЗ МАО) В СИНТЕЗЕ СВМПЭ, ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Гагиева С.Ч.[1], Тускаев В.А.[1,2], Вихров А.О.[1], Булычев Б.М.[1]

[1]МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, 1
E-mail: sgagieva@yandex.ru
[2]ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, ул. Вавилова 28

Нами разработаны оригинальные методы самоиммобилизации и иммобилизации на хлорид магния постметаллоценовых комплексов металлов 4 группы с хелатирующими лигандами ОО-типа – диольными, фенолоспиртовыми, а также ONO-, ONNO- и OSO-типов. Установлен модифицирующий эффект соединений магния и лития на синтезированных пост-металлоценовых катализаторах.

Использование синтезированных хлоридных и изопропоксидных комплексов с диольными, фенолоспиртовыми лигандами в присутствии бинарного активатора {$3Et_2AlCl+Bu_2Mg$}, привело к получению высокоэффективных катализаторов синтеза СВМПЭ (активность до 4200 кг ПЭ моль$^{-1}$ ч$^{-1}$ атм^{1}).

Показано, что синтезированные постметаллоценовые каталитические системы способны производить полиэтилен с морфологией, позволяющей перерабатывать его методом твердофазного формования сверхвысокопрочных (разрывная прочность выше 2.5 ГПа) и сверхвысокомодульных (модуль упругости выше 150 ГПа) ориентированных нитей и волокон.

Синтезированные титановые комплексы позволяют с высокой эффективностью проводить сополимеризацию этилена с высшими α-олефинами (до 4914 кг$_{сополим.}$/моль Ti·час атм, максимальное включение сомономера до 20.1 %).

Полученные сополимеры, структура которых варьирует от полукристаллического до аморфного состояния, характеризуются относительно высокими значениями молекулярных масс (0.9 - 4.8·10^5 Да) и широкими молекулярно-массовыми распределениями (Mw/Mn = 4.3-20.0).

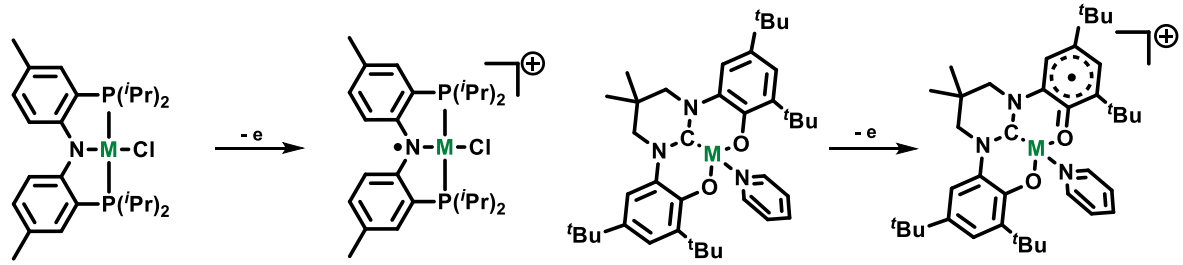
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 23-13-00089.

КООПЕРАЦИЯ МЕТАЛЛ-ЛИГАНД В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ ПИНЦЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ НИКЕЛЯ

Гафуров З.Н.,[1] Загидуллин А.А.,[1] Белкова Н.В.,[2] Яхваров Д.Г.[1]

[1]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088 Казань, ул. Академика Арбузова, 8.
[2]ИНЭОС РАН, 119334 Москва, ул. Вавилова, 28 стр. 1.
E-mail: zufargo@gmail.com

Химия комплексов переходных металлов с редокс-активными лигандами интенсивно развивается в последние десятилетия благодаря богатому разнообразию их практически полезных свойств [1]. Доклад будет посвящен исследованию электрохимических и структурных особенностей пинцерных комплексов металлов подгруппы никеля, содержащих редокс-активные лиганды. Представлены данные о синтезе новых пинцерных комплексов с общей формулой [(PNP)MCl] и [(OCO)M(Py)] (M = Ni, Pd, Pt).



Методом циклической вольтамперометрии в комбинации с *in situ* УФ-видимой- и ЭПР-спектроэлектрохимией установлено, что электроокисление комплексов первой группы ([(PNP)MCl]) приводит к формированию стабильных катионных аминил-радикальных комплексов, где неспаренный электрон преимущественно локализован на атоме азота лиганда. Напротив, окисление второй группы комплексов ([OCO]M(Py)) сопровождается образованием феноксил-радикальных комплексов с локализацией свободного электрона на периферийных фенольных группах [2]. Экспериментально показано, что полученные комплексы проявляют высокую активность в качестве медиаторов электрокаталитического окисления этаноламинов – стойких органических загрязнителей, – предотвращая пассивацию рабочей поверхности электрода. Кроме того, обнаружено, что ионные комплексы с формулой [M(PNP)(CH_3CN)][BF_4] являются высокоэффективными катализаторами электровосстановления протонов и процесса гидросилилирования алкенов [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kagilev A. A., Gafurov Z. N., Yakhvarov D. G., et al. *J. Electroanal. Chem*., **2024**, *956*, 118084.
2. Mikhailov I. K., Gafurov Z. N., Kagilev A. A., Yakhvarov D. G., et al. *Catalysts*, **2023**, *13*, 1291.
3. Gafurov Z. N., Mikhailov I. K., Kagilev A.A., Yakhvarov D. G., et al. *Inorg. Chim. Acta.,* **2025**, *578*, 122522.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

КОМПЛЕКСЫ БИДЕНТАТНЫХ КИСЛОТ ЛЬЮИСА $Z[OB(C_6F_5)_2]_2$ (Z= m-C_6H_4, p-C_6H_4, C_6F_4, $C_{12}F_8$) С ПИРАЗИНОМ

Глухович Е.В.[1], Кудина П.И.[1], Лисовенко А.С.[1], Казаков И.В.[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Россия*
199034, Россия, г.Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9
e7188@mail.ru

Важной особенностью бидентатных и полидентатных кислот Льюиса является способность выступать в качестве селективных хелатирующих агентов для оснований Льюиса, обеспечивая образование молекулярных комплексов типа «гость-хозяин» [1,2]. Нами был разработан синтетический метод получения бидентатных кислот Льюиса $Z[OB(C_6F_5)_2]_2$ (Z= m-C_6H_4, p-C_6H_4, C_6F_4, $C_{12}F_8$**)** путем элиминирования пентафторбензола при взаимодействии растворов $B(C_6F_5)_3$ и соответствующего спирта в толуоле [3].

В данной работе синтезированы и охарактеризованы комплексы бидентатных кислот Льюиса $Z[OB(C_6F_5)_2]_2$ (Z = m-C_6H_4, p-C_6H_4, p-C_6F_4, p-$C_{12}F_8$) с бидентатным основанием пиразином. Комплексы состава 1:1 обладают яркой окраской, нехарактерной для данного типа комплексов. Методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей показано, что появление окрашивания в комплексах может объясняться эффектом π-π взаимодействия между ароматическим кольцом в молекуле кислоты и N-гетероциклическим кольцом пиразина.

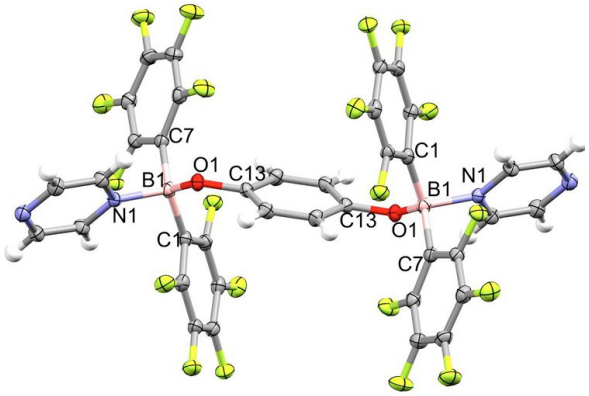


Рис. 1. Структура соединения p-$C_6H_4[OB(C_6F_5)_2]_2$·2pyz в кристалле.

Методом квантово-химических расчетов (M06-2X/def2-TZVP) определены термодинамические характеристики процессов диссоциации комплексов на свободные фрагменты в газовой фазе. Показано, что среди комплексов состава 1:1 наиболее энергетически стабильны соединения с одной донорно-акцепторной связью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Niermeier P., Blomeyer S., Bejaoui Y.K.J., Beckmann J.L., Neumann B., Stammler H.-G., Mitzel N.W. Angew. *Chem. Int. Ed. Engl.*, **2019**, 58(7), 1965.
2. Weisheim E., Reuter C.G., Heinrichs P., Vishnevskiy Y.V., Mix A., Neumann B., Stammler H.-G., Mitzel N.W. *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 12436.
3. Kudina P.I., Lisovenko A.S., Kryukova M.A., Kazakov I.V. *Eur.J. Inorg.Chem.*, **2024**, e202400548

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования».

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО СМЕШАННОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА УРАНИЛА

Гнедов А.А.[1], Григорьев М.С.[2], Пушкин Д.В.[1]

[1]Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, Самара, Россия
443086, Россия, г. Самара, Московское шоссе, д. 34.
[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, Россия
119071, Россия, г. Москва Ленинский проспект, 31, корп. 4
gnedov.aa@ssau.ru

Нами был синтезирован новый комплекс состава $((C_2H_5)_4N)_2[UO_2NO_3Br_3]$. Соединение было получено в результате изотермического испарения водного раствора, содержащего адипиновую кислоту, нитрат уранила и тетраэтиламмоний бромид.

Структура кристалла установлена методом рентгеноструктурного анализа. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. P1, Z = 2. Координационными полиэдрами атомов урана являются пентагональные бипирамиды состава UO_5Br_2, аксиальные позиции бипирамиды занимают атомы кислорода уранильной группы. Экваториальная плоскость бипирамиды образована двумя атомами кислорода нитрат-иона (тип координации B^{01}) и тремя атомами брома (тип координации M^1). Обозначение типов координации дано в соответствии с [1]. Полиэдром Вороного-Дирихле атомов урана является пентагональня призма объемом 12.71 Å^3. Катион уранила в составе комплекса имеет линейное и равноплечное строение. Расстояния U=O составляют 1.763 Å, а угол, образованный аксиальными атомами кислорода равен 180º. Урансодержащими группировками в структуре соединения $((C_2H_5)_4N)_2[UO_2NO_3Br_3]$ являются островные единицы состава $[UO_2NO_3Br_3]^{2-}$, которым соответствует кристаллохимическая формула $AB^{01}(M^1)_3$, где $A = UO_2^{2+}$, $B^{01} = NO_3^-$, $M^1 = Br^-$.

Проведено ИК спектроскопическое исследование полученного соединения. В полученном спектре присутствовали полосы поглощения, отвечающие группам (UO_2^{2+}), (NO_3^-), (–CH_2–), (–CH_3). По бэджероподобному уравнению [2] с использованием частоты колебания катиона уранила (ν_3 = 940 см$^{-1}$) было рассчитано межатомное расстояние U=O, которое составило 1.757 Å. Полученные результаты согласуются с данными РСА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. *Acta Crystallogr*., **2009,** *B65(1)*, 45-53.
2. Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б. *Журн. неорган. химии,* **1984,** *29*, 1529-1532.

СОЕДИНЕНИЯ ИРИДИЯ, РУТЕНИЯ И ЗОЛОТА С ФОСФИТНЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ГЛЮКОЗЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ АГЕНТЫ

Гончар М.Р.[1], Милаева Е.Р.[1], Назаров А.А.[1]

[1]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1, с. 3
mari.kainas@yandex.ru

Поиск альтернативы платины в металлосодержащих противоопухолевых препаратах является одной из значимых задач в современной медицинской химии. Результаты исследований показали, что комплексы золота, рутения и иридия обладают высоким потенциалом для создания новых аналогов противоопухолевых препаратов. Данные металлы не являются биогенными и не вовлекаются в метаболизм, но обладают токсичностью, а кинетика комплексов данных металлов, так же, как и платины, находится во временных рамках клеточного цикла. Фосфорорганические соединения, в свою очередь, представляют собой хорошо известный класс биологически активных молекул, которые применяются в клинической практике против глаукомы, сердечно-сосудистых заболеваний, грибковых и вирусных инфекций.

Целью данной работы является получение соединений Ru(II), Ir(III) и Au(I) с фосфитными лигандами на основе глюкозы, а также изучение их физико-химических и биологических свойств с целью отбора данных комплексов в потенциальные лекарственные препараты. Были получены новые комплексы иридия, золота и рутения с фрагментом биологически активного вещества – бексаротена – и исследованы их антипролиферативная активность и стабильность в водных растворах.

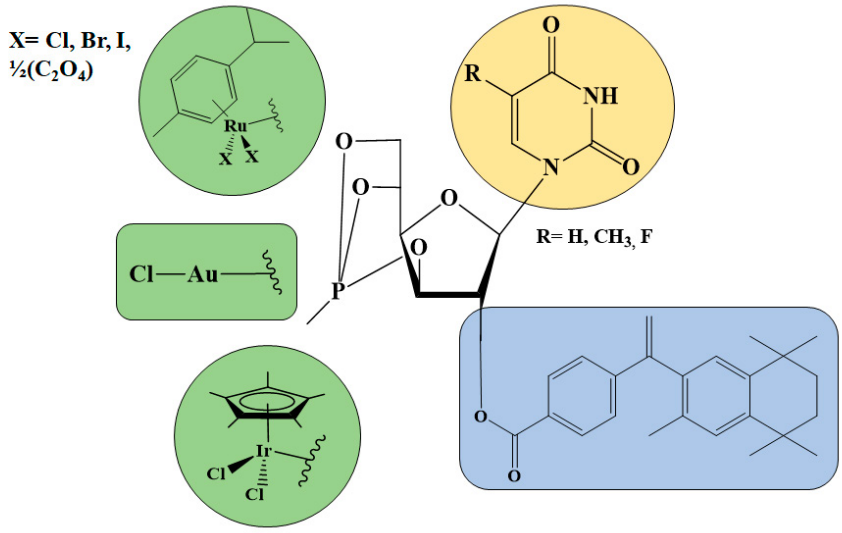


Рис. 1. Общая схема молекулярного конструирования новых соединений Ru(II), Ir(III) и Au(I)

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №20-33-90081 и №19-53-12042.

WATER SOLUBLE pH-DEPENDENT MOLECULAR SWITCH BASED ON PHOSPHORUS (V) PHTHALOCYANINE

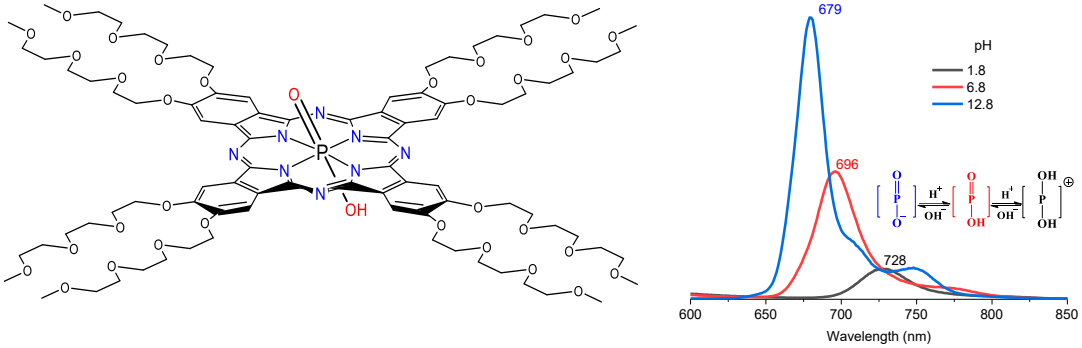
Gorshkov E.V.,[1,2] Safonova E.A.,[3] Polovkova M.A.,[3] Gorbunova Yu.G.[1,2,3]

[1]Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, MSU, 119991, Russia, Moscow, Leninskie Gory, 1-51
[2]Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry Russian Academy of Science, 119991, Russia, Moscow, Leninsky pr. 31
[3]Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Science, 119071, Russia, Moscow, Leninsky pr. 31-4.
19goga99@bk.ru

Phosphorus (V) phthalocyanines (PcPs) are promising photosensitizers for biomedical applications due to absorption in visible and near-IR range of spectrum, intensive fluorescence and efficient reactive oxygen species generation. Recently, it was demonstrated that the fluorescence of PcPs with axial OH-ligands is sensitive to pH changes because of protonation and deprotonation of hydroxyl-groups [1].

In this study we present a novel water-soluble amphoteric complex (gly-Pc)P(O)OH (***A***) which physical-chemical and photophysical properties depend on the pH of the media. The compound ***A*** can exist in three fluorescent forms – cationic (A^+), neutral (A^0) and anionic (A^-) according to the pH of the media with emission maxima of **728**, **696** and **679** nm respectively.

The neutral and protonated forms of the complex tend to aggregate in aqueous solution that leads to a significant decrease of the fluorescence quantum yield (from 0.13 to 0.01).



*Molecular structure of **A** (left) and fluorescence spectra of the A^-, A^0 and A^+ forms (right) in H_2O.*

UV-Vis and spectrofluorometric titration of the aqueous solution of ***A*** demonstrated that A^+ is present within the pH range of 1 to 3, at values ranging from 3 to 4.5 a mixture of A^+ and A^0 is observed, with the range from 4.5 to 7 corresponding to A^0, the range from 7 to 8.5 corresponding to the coexistence of A^0 and A^-, and finally, A^- existing individually at pH greater than 8.5.

Additionally, it was determined that compound ***A*** exhibited low light and dark toxicity against the human breast carcinoma cell line and human fibroblasts. Consequently, this compound has the potential to be used as a biocompatible pH sensor.

REFERENCES

1. Safonova E.A., Kolomeychuk F.M., Gvozdev D.A., Tsivadze A.Yu., Gorbunova Yu.G. *Molecules*, **2023**, *28(3),* 1094.

This work was supported by grant RSF № 25-23-00739

НОВЫЙ ОКСОКОМПЛЕКС ЖЕЛЕЗА (III) С *L*-ВАЛИНОМ

Горянский А.М.[1], Чаркин Д.О.[1], Чернявский Д.Р.[1], Якушев И.А.[2]

[1]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1с3
[2]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
119991, г. Москва, ул. Ленинский проспект, 31
aleksandr.gorianskii@chemistry.msu.ru

В последние годы наблюдается заметный рост интереса к основным карбоксилатам железа (III) $[Fe_3O(RCOO)_6(H_2O)_3]X$. Вследствие большой доступности исходных реагентов-источников железа, а также универсальности ядра $[Fe_3O]^{7+}$ как химически инертного строительного блока для широкого спектра материалов, данные соединения находят широкое распространение. В зависимости отприроды заместителей комплексы общего состава $[Fe_3O(L_1)_6(L_2)_3](A)_7$, где L_1, L_2 – лиганды, A – кислотный остаток, возможно получать металлоорганические каркасы (metall-organic frameworks, MOFs) [1], способные к селективной сорбции, катализаторы окисления и модельные объекты – низкомолекулярные аналоги железосодержащих протеинов, в частности – ферритина.

Изотермическим упариванием получен новый оксокомплекс железа (III) с валином состава $[Fe_3O(L\text{-Val})_6(H_2O)_3](NO_3)_7 \cdot 6H_2O$. Из-за разветвлённого бокового радикала в молекулах *L*-валина соединение не изоструктурно известным аналогам с другими аминокислотами [2, 3].

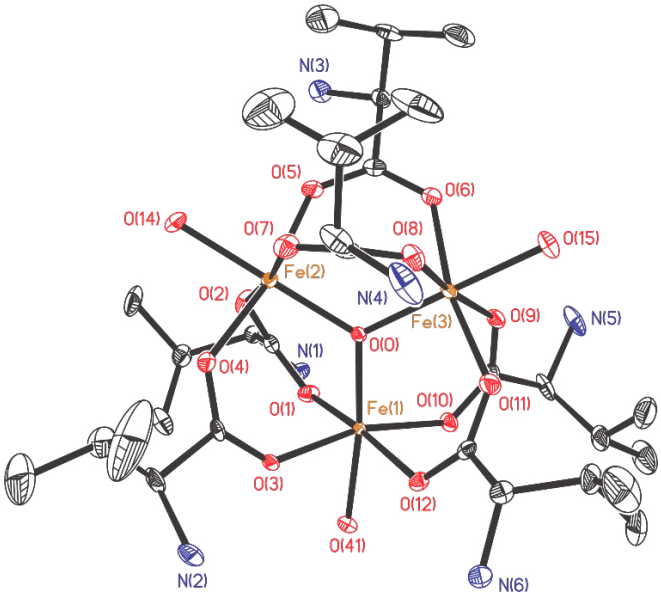


Рис. *2*. Структура Fe_3O-кластера с L-валином, полученная в результате РСА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang Y., Ma Y.-N., Zhang H.-F., Yan J., Liu T.-L., Li M., Xue D.-X. *Cryst. Growth & Design*, **2024**, *24*, 4884-4888.
2. Turte K.I., Lazaresku A.G., Simonov Yu.A., Lipkovsky Ya., Dvorkin A.A., Patron L., *Koordinatsionnaia khimiia*, **1996**, *22*, 45.
3. Silva M.R., Beja A.M., Paixão J.A., Martin-Gil J. *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.*, **2014**, *218*, 557-560.

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II), НИКЕЛЯ(II) И КОБАЛЬТА(II) В РАСТВОРАХ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ И КОМПЛЕКСОНОВ

Гридчин С.Н.[1], Никольский В.М.[2]

[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7.
[2] Тверской государственный университет, Тверь, Россия
170100, Россия, г. Тверь, ул. Желябова 33
sergei_gridchin@mail.ru

В настоящей работе представлены результаты потенциометрических, калориметрических, спектрофотометрических и вольтамперометрических исследований процессов кислотно-основного взаимодействия и образования комплексов цинка(II), никеля(II) и кобальта(II) в растворах некоторых аминокислот и комплексонов.

В качестве объектов исследования использованы триметилендиамин-N,N,N’,N’-тетрауксусная, тетраметилендиамин-N,N,N’,N’-тетрауксусная, гексаметилендиамин-N,N,N’,N’-тетрауксусная, этилендиамин-N,N,N’,N’-тетрауксусная, N-(β-гидроксиэтил)-этилендиамин-N,N’,N’-триуксусная, этилендиамин-N,N’-диглутаровая, этилендиамин-N,N’-диянтарная, этилендиамин-N,N’-бис-(β-гидрокси-α-пропионовая), этилендиамин-N,N’-бис-(α-пропионовая), N-(β-гидроксиэтил)-имино-N,N-диуксусная, N-метилимино-N,N-диуксусная, нитрило-N,N,N-триуксусная, имино-N,N-диуксусная, аспарагиновая, глутаминовая кислоты, аланин, глицин, диглицин, серин, гомосерин, треонин, триэтаноламин.

При 298.15 К в интервале значений ионной силы от 0.1 до 1.5 моль/л определены величины констант и тепловых эффектов исследованных равновесий. Полученные результаты сопоставлены с данными для ряда родственных аминокарбоновых соединений. Проанализировано влияние природы и концентрации “фонового” электролита на реализацию протолитических и координационных равновесий. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ($\lg K^\circ$, ΔG°, ΔH°, ΔS°) соответствующих реакций. Рассмотрены возможные причины изменения энтальпийного и энтропийного вкладов в устойчивость комплексов в зависимости от строения центрального иона и структуры лиганда.

Исследованы процессы электроосаждения сплавов цинка с никелем и кобальтом на медь и сталь 08КП. Проанализировано влияние конкурирующих равновесий комплексообразования и кислотно-основного взаимодействия в растворах амино- и карбоксилсодержащих соединений на электрохимические процессы, протекающие на поверхности электрода. На основании результатов настоящего исследования и выполненных ранее исследований растворов некоторых хелатообразующих соединений разработаны комплексные электролиты для получения гальванических сплавов цинк–никель и цинк–кобальт. Осаждаемые покрытия обладают хорошими механическими и антикоррозионными свойствами.

Работа выполнена в рамках Государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2023-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

PALLADIUM(II) COORDINATION COMPLEXES WITH ACENAPHTHENEQUINONE-DERIVED LIGANDS: SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERIZATION, AND FUNCTIONAL PROPERTIES

Gukova A.K.[1,2], Komlyagina V.I.[1,2], Chekhov E.V.[1,2], Bakaev I.V.[1], Ulantikov A.A.[1], Shaposhnikov N.O.[1,2], Romashev N.F.[1], Gushchin A.L.[1]

[1]Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
630090, Russia, Novosibirsk, Acad. Lavrentiev Ave., 3.
[2]Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia
630090, Russia, Novosibirsk, Pirogova str., 1.

Among the redox-active acceptor ligands, iminoacenaphthenes represent a well-studied class of organic compounds. Their key feature is the ability to accept and donate up to four electrons, enabling electron exchange with a coordinated metal center. Hydrazinoacenaphthenones, also derived from acenaphthenequinone, exhibit similar redox properties; however, the presence of additional NH-acidic sites allows them to coordinate as anionic ligands [1,2].

In this work, three acenaphthenequinone derivatives and four palladium(II) complexes based on them were synthesized. The ligand $C_{24}H_{16}N_2O_2$ (4-OH-C_6H_4-bian) was obtained by condensation of acenaphthenequinone with 4-hydroxyaniline in a 1:2 molar ratio in ethanol, catalyzed by a small amount of acetic acid. Similarly, ligands $C_{20}H_{11}NO_5$ (3,5-$(COOH)_2$-C_6H_3-mian) and $C_{21}H_{15}NO_5$ (3,5-$(COOMe)_2$-C_6H_3-mian) were synthesized by the reaction of acenaphthenequinone with 5-aminoisophthalic acid or its methyl ester, respectively.

The complex [Pd(4-OH-C_6H_4-bian)Cl_2] was prepared in 80% yield by reacting 4-OH-C_6H_4-bian with [Pd$(PhCN)_2Cl_2$] in acetone. The complex [Pd(3,5-$(COOMe)_2$-C_6H_4-bian)Cl_2] was synthesized by heating equimolar amounts of [Pd$(PhCN)_2Cl_2$] and 3,5-$(COOMe)_2$-C_6H_4-mian in DMF, during which the ligand underwent *in situ* transformation into 3,5-$(COOMe)_2$-C_6H_4-bian.

Complexes of the general formula [Pd(2-R-C_6H_4-mhan)$_2$] (where R = H, CH_3) were obtained by reacting [Pd$(PhCN)_2Cl_2$] with R-Ph-mhan in a 1:2 molar ratio in the presence of excess sodium ethylate in dichloromethane. Their redox properties were investigated using cyclic voltammetry (CV), revealing a series of irreversible oxidation processes and reversible reduction processes. Electronic absorption spectra (EAS) were also recorded, showing absorption maxima attributed to intra-ligand charge transfer (ILCT) transitions.

The complex [Pd(phen)(Ph-mhan)]SO_3CF_3 was synthesized by first reacting [Pd(phen)Cl_2] with two equivalents of $AgSO_3CF_3$, followed by removal of the AgCl precipitate and addition of one equivalent of Ph-mhan to the filtrate. The EAS of [Pd(phen)(Ph-mhan)]SO_3CF_3 exhibited a red-shifted absorption band, characteristic of push-pull complexes. To elucidate the observed electronic transitions, quantum chemical calculations were performed using the sTD-DFT method on the optimized geometry of the $[Pd(phen)(Ph\text{-}mhan)]^+$ cation.

REFERENCES

1. Bakaev I.V., Romashev N.F., Komlyagina V.I., Samsonenko D.G., Gushchin A.L. *New J. Chem.*, 2023, 47, 18825-18834.
2. Bakaev I.V., Komlyagina V.I., Ulantikov A.A., Romashev N.F., Gushchin A.L. *New J. Chem.*, 2024, 48, 18456-18464.

This research was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 24-73-10014).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ ЦИНКА С 2,6-ДИМЕТОКСИ-4-ТЕТРАЗОЛИЛФЕНИЛОКСИ-ГРУППАМИ

Гуляева А.С.[1], Кардаполов Д.А.[1], Зиминов А.В.[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)*
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26-26/49
Babyshark1.1@yandex.ru

Синтез новых периферийно и неперифериййно замещенных водорастворимых металлофталоцианинов, содержащих различные биологически активные заместители, представляет большой практический интерес для фотодинамической терапии (ФДТ). Наиболее часто, придание водорастворимости достигается введением заряженных гидрофильных заместителей во фталоцианиновое кольцо. Одним из известных водорастворимых фотосенсибилизаторов фталоцианинового ряда является трисульфофталоцианин алюминия (Фотосенс), обладающий рядом недостатков [1]. В связи с этим, поиск новых анионных металлофталоцианинов представляется весьма актуальным. В качестве таких заместителей мы предложили использовать производные тетразолов, способных образовывать водорастворимые натриевые соли. Ранее металлофталоцианины с тетразол-содержащими заместителями практически не исследовались [2].

На рисунке 1 представлен синтез неперифериййно (**1**) и периферийно (**2**) замещенных натриевых солей тетраксис [2,6-диметокси-(3)4-(1*H* тетразол-5-ил)фенокси]фталоцианинов цинка.

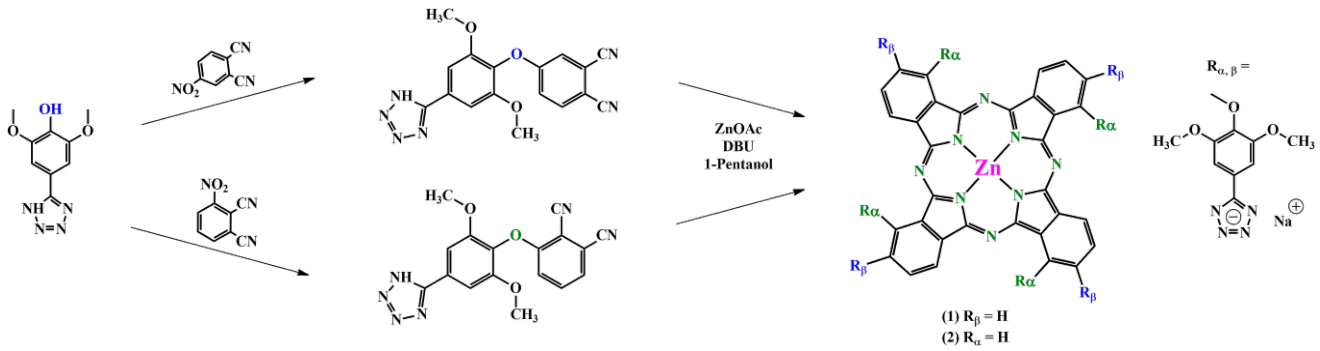


Рис. 1. Схема синтеза фталоцианинов цинка **1** и **2**

Для соединений **1**, **2** были определены диапазоны концентраций растворов в ДМСО, при которых соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бера, а также квантовые выходы синглетного кислорода. Показано, что закону Бугера-Ламберта-Бера, соответствуют концентрации до 14 μM для **1** и 7 μM для **2**, в тоже время квантовый выход синглетного кислорода для **1** составил 52% и 74% для **2** относительно незамещенного фталоцианина цинка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stranadko E.F., Skobelkin O.K., Litvin G.D., *Voprosy onkologii*, **1995**; *41(2),* 134-138.
2. Зиминов А.В., Деркачева А.С., Хотянович Д.В., Форсова К.А., Рамш С.М. *Известия СПбГТИ(ТУ)*, **2024**, *70(96)*, - С. 65-68.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТОВ ЦИНКА И МАРГАНЦА(II) С НЕКОТОРЫМИ АМИДАМИ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ– ПРЕКУРСОРЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ИЛИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДОВ

Давыдова М.Н.[1], Герусова А.Е.[1], Янищук Е.И.[1], Караваев И.А.[1], Савинкина Е.В.[1], Бузанов Г.А.[2], Кубасов А.С.[2]

[1]МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
119571, Россия, г. Москва, пр-кт Вернадского, д. 86. 2 Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д.31 davydova_m@mirea.ru

На сегодняшний день нанотехнологии являются одним из перспективных направлений в материаловедении. Перспективными областями применения наночастиц оксида цинка является медицина, углеводородная энергетика, промышленность. Наноматериалы на основе различных оксидов марганца применяются в медицинской терапии и диагностике, в электрохимических устройствах в качестве катализаторов [1].

Одним из распространенных методов получения наноразмерных оксидов металлов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в модификации «горения растворов» [2–3].

Целью работы являлся подбор оптимальных условий синтеза координационных соединений цинка и марганца(II) с амидами – карбамидом (Ur), метилкарбамидом (MeUr) – прекурсоров при получении наноразмерных оксидов металлов.

В результате кристаллизации из водных растворов были выделены и охарактеризованы совокупностью физико-химических методов анализа (CHN-анализ, комплексонометрическое титрование, РФА, ИК-спектроскопия, РСА, ТГА-ДСК) ряд соединений: $[Zn(MeUr)_6](NO_3)_2$, $[Mn(H_2O)_2(Ur)_4](NO_3)_2$, $[Mn(Ur)_6](NO_3)_2$.

Результаты РСА показали, что во все выделенные соединения представляют собой ионные комплексы, в которых координационное число центрального иона равно 6; координация амидов осуществляется через донорный атом кислорода. В случае соединения $[Mn(H_2O)_2(Ur)_4](NO_3)_2$ внутреннюю сферу дополняют также молекулы воды, расположенные в транс-положении друг к другу.

ТГА-ДСК были проведены в широком интервале температур. Было показано, что продуктами термодеструкции образцов являются наночастицы оксидов металлов, формирование в системе которых подтверждает РФА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шитова Е.С, Макаров Ф.А., и др. *Наноиндустрия*, **2023**, 16 (1), с. 30-40. https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.1.30.40
2. Borysiewicz M.A., *Crystals*, **2019**, 9 (10), С. 505. https://doi.org/10.3390/cryst9100505
3. Караваев И.А., Савинкина Е.В., Григорьев М.С., Бузанов Г.А., Козерожец И.В., *Журнал неорганической химии*, 2022, том 67, № 8, с. 1080–1086. https:// DOI: 10.31857/S0044457X22080189

АНИОНЫ *транс*-$[Cu(NH_2SO_3)_2X_2]$ (X = Cl, Br) КАК СТРОИТЕЛЬНЫЕ БЛОКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ГИБРИДНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Дегтерев Д.С.[1], Чаркин Д.О.[1,2], Киреев В.Е.[2], Аксёнов С.М.[1,2]

[1] *Химический факультет МГУ, Москва, Россия*
[2] *ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Мурманская область, Россия*

Сульфамат-анионы, благодаря наличию двух функциональных групп, могут выступать в качестве амбидентных лигандов с заметным предпочтением ионов переходных металлов к координации донорной аминогруппы. В литературе упоминаются производные анионов $[Cu(NH_2SO_3)X_2]^{2-}$ (X = Cl^- и Br^-) [1], однако данные об их кристаллических структурах (в частности, о типе координации меди) отсутствуют.

В настоящей работе путем изотермического упаривания водных растворов получены и структурно охарактеризованы соединения состава $(enH_2)[Cu(NH_2SO_3)X_2]$ и $A_2[Cu(NH_2SO_3)X_2]$ (A = K, Rb, Cs). Рассматриваемое семейство соединений удалось расширить за счет катионов более тяжелых щелочных металлов и этилендиаммония, но получить $(NH_4)_2[Cu(NH_2SO_3)X_2]$ и $Cs_2[Cu(NH_2SO_3)Br_2]$ в наших условиях не удалось. Во всех структурах присутствуют анионы *транс*-$[Cu(NH_2SO_3)X_2]$ с плоскоквадратной координацией Cu^{2+} (в отличие от $[Cu(NH_2SO_3)_2(H_2O)_2]$ с октаэдрической координацией и мостиковыми сульфамат-анионами). $K_2[Cu(NH_2SO_3)Cl_2]$ и $K_2[Cu(NH_2SO_3)Br_2]$, в отличии от рубидиевых и этилендиаммонийных аналогов, кристаллизуются в разных пространственных группах – $P\bar{1}$ и $P2_1/c$, соответственно. В отличие от аммонийных, сульфаматные комплексы Cu^{2+} окисляют I^-, SCN^- и тиомочевину.

Для кристаллов хлоридных составов характерна глубокая сине-фиолетовая окраска, для бромидных – темно-зеленая, почти черная. До начала кристаллизации окраска растворов соответствует окраске галогенидных комплексов Cu(II). Это указывает на неустойчивость комплексов *транс*-$[Cu(NH_2SO_3)X_2]$ в водных растворах.

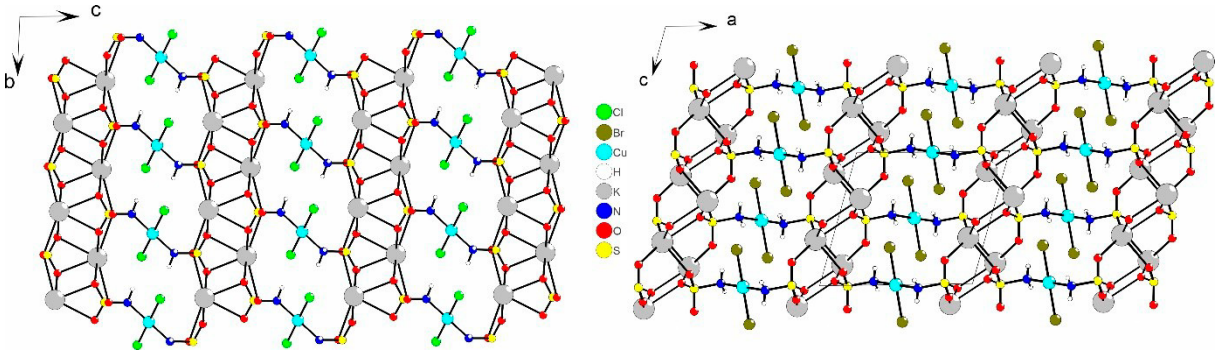


Рис. 1. Кристаллические структуры $K_2[Cu(NH_2SO_3)Cl_2]$ (слева) и $K_2[Cu(NH_2SO_3)Br_2]$ (справа)

ЛИТЕРАТУРА

1. Lautie A., Lecuir L. *Spectrochim. Acta* **1976**, *32A*, 1323-1326.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ КИСЛОТ ЛЬЮИСА ЭЛЕМЕНТОВ 13-ой ГРУППЫ С I2 и ICl

Елисеев А.Д.[1], Помогаева А. В.[1], Казаков И.В.[1], Тимошкин А.Ю.[1]

[1]Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9 st117533@student.spbu.ru

В докладе будут представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований взаимодействия I_2 и ICl с кислотами Льюиса (LA) $E(C_6F_5)_3$ (E=B, Al, Ga, In) и $Al\{OCR_3\}_3$ (R=CF_3, C_6F_5) [1].

На M06-2X/def2-TZVP уровне теории были рассчитаны структурные и энергетические характеристики молекулярных комплексов E(C6F5)3·D и $Al\{OC(CF_3)_3\}_3$·D (D=I_2, ICl) в газовой фазе и в растворах ацетонитрила и бензола в рамках SMD-модели. В газовой фазе при стандартных условиях неустойчивыми к процессу диссоциации ($\Delta_{дисс}G^0298<0$) являются следующие комплексы: B(C6F5)3·D (D=I2, ICl) – ввиду низкой энергии донорно-акцепторной связи (29.4 и 29.1 кДж·моль$^{-1}$ соответственно); Al{OC(CF3)3}3·I2 – ввиду высокой энергии реорганизации кислоты Льюиса (49.1 кДж·моль$^{-1}$). Остальные молекулярные комплексы являются слабо связанными ($\Delta_{дисс}G^0298$ не превышает 16.8 кДж·моль$^{-1}$).

В растворе устойчивыми к диссоциации ($\Delta_{дисс}G^0298>0$) являются комплексы наиболее сильных из исследуемой выборки кислот – Al(C6F5)3 и Al{OC(CF3)3}3 (табл. 1).

Таблица 1. $\Delta_{дисс}G^0298$, кДж·моль$^{-1}$ в растворе для комплексов LA·XX' *оптимизация геометрии не достигла сходимости

Растворитель	LA	I_2	ICl
C6D6	$Al(C_6F_5)_3$	15.1	11.7
	$Al\{OC(CF_3)_3\}_3$	6.0	*
CH_3CN	$Al(C_6F_5)_3$	20.9	13.7
	$Al\{OC(CF_3)_3\}_3$	25.4	20.3

Исследование побочной реакции (1) показало, что редокс-разложение является наиболее выгодным процессом для всех комбинаций E(C6F5)3 и IX' (X' = I, Cl), кроме пары $B(C_6F_5)_3 + I_2$.

$$E(C_6F_5)_3 + nXX' = E(C_6F_5)_{3-n}X_n + nC_6F_5X' \quad (1)$$

Экспериментальные исследования методами ЯМР- и электронной спектроскопии растворов $E(C_6F_5)_3$ ($E(C_6F_5)_3{\cdot}Et_2O$ для Ga и In) и IX' (X'=I, Cl) в CCl_4, C_7D_8 и C_6D_6 показали, что для E=Al, Ga, In реализуется процесс (1) с последовательным замещением всех C6F5-групп на атомы галогенов (^{27}Al ЯМР-спектр подтвердил полную конверсию $Al(C_6F_5)_3$ в AlI_3). $B(C_6F_5)_3$ не реагирует с I_2 и ICl в интервале температур 233–350 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pomogaeva A.V., Lisovenko A.S., Kazakov I.V., Zavgorodnii A.S., Glukhovich E.V., Eliseev A.D., Afanasev A.Y., Sharapova D.A., Kulikova Y.I., Timoshkin A.Y. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2025**, *28*, e202400620.

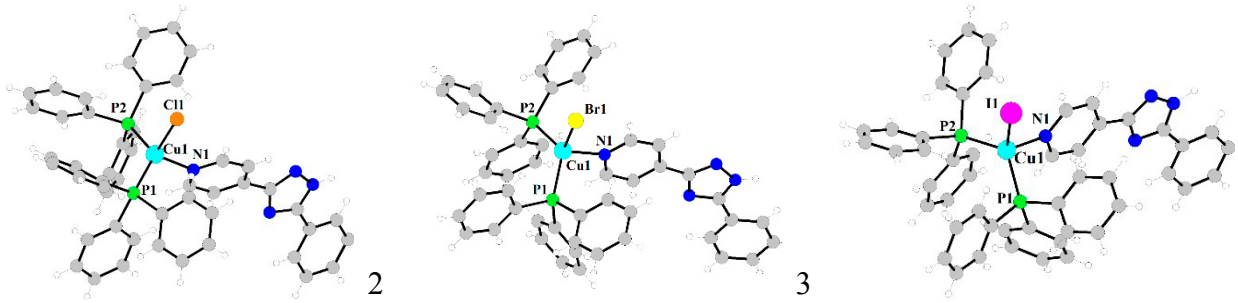
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-13-00314) с использованием оборудования ресурсных центров научного парка СПбГУ «Вычислительный центр СПбГУ» и «Магнитно-резонансные методы исследования».

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ(I) НА ОСНОВЕ 3-ПИРИДИН-4-ИЛ-5-ФЕНИЛ-1Н-1,2,4-ТРИАЗОЛА, ПРОЯВЛЯЮЩИЕ TADF-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ И МЕХАНОХРОМИЗМ

Захаров К.С., Брага Е.В., Гусев А.Н.

Институт биохимических технологий, экологии и фармации ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», Симферополь, Россия
295007, Россия, г. Симферополь, пр. Вернадского, д. 4.
kostya.zakharov002@mail.ru

С целью поиска новых экологически чистых TADF (Thermally Activated Delayed Fluorescence) излучателей, как альтернатива традиционным соединениям на основе платины, осмия или иридия, обладающих данным механизмом, были синтезированы и исследованы координационные соединения меди(I) типа $[CuX(PPh_3)_2(L)]$ (X = Cl, Br, I; L=3-пиридин-4-ил-5-фенил-1H-1,2,4-триазол; PPh_3=трифенилфосфин) [1]. Установлено, что соединения обладают TADF-люминесценцией и обратимым механохромизмом при переходе из кристаллического состояния в аморфное, демонстрируя высокие квантовые выходы люминесценции в видимой области при 298 K и 77 K. Кристаллическая структура и природа эмиссии соединений были определены с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 1) и фотофизических исследований (рис. 2). На основе данных комплексов изготовлена серия легированных высокоэффективных OLED с зеленым излучением (рис. 3). Комплексы 1–3 являются перспективными материалами для создания органических электролюминесцентных устройств.



1 2 3

Рис. 1. Структура комплексов 1, 2, 3

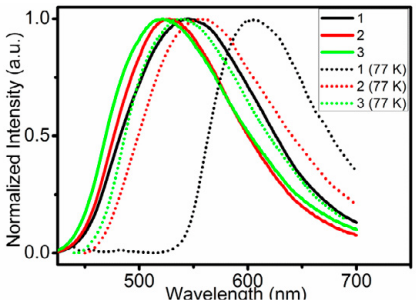


Рис. 2. Спект ири

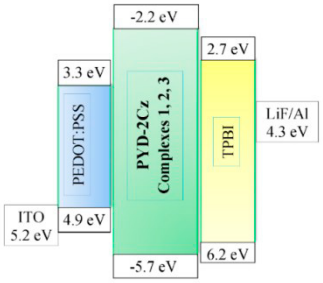


Рис. 3. Ст КС

ЛИТЕРАТУРА

1. Gusev. A., Braga E., Zamnius E., Ali A., Baryshnikov G., Kiskin M., Linert W. *Dalton Transactions*, **2023**, 52, 14995–15008.

$[Al(OC(CF_3)_3)_2OH]_3$ – ШЕСТИЧЛЕННЫЙ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ГЕТЕРОЦИКЛ С МОСТИКОВЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Завгородний А.С.[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*
199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, дом 7-9
a.zavgorodny@spbu.ru

Метилалюмоксан (МАО) используется в качестве предкаталитического активатора для производства полиолефинов в промышленности в масштабах миллионов тонн уже более 40 лет. В связи с этим МАО и другие алюминийорганические соединения с общей формулой $[RAl(\mu\text{-}O)]_n$ хорошо изучены. Показано, что гидролиз триалкилалюминия происходит через образование комплекса $R_3Al{\cdot}H_2O$, который отщепляет молекулу алкана с образованием гидроксидов диалкилалюминия $[R_2Al(\mu\text{-}OH)]_n$, которые отщепляют ещё одну молекулу алкана на один атом алюминия, образуя алкилалюмоксаны $[RAl(\mu\text{-}O)]_n$ [1].

При этом промежуточные продукты гидролиза: комплексы $R_3Al{\cdot}H_2O$ и гидроксиды диалкилалюминия $[R_2Al(\mu\text{-}OH)]_n$ – чрезвычайно нестабильны и малоизучены.

Первым структурно охарактеризованным гидроксидом диалкилалюминия был тример $[(^tBu)_2Al(\mu\text{-}OH)]_3$, выделенный Мэйсоном с соавторами в 1993 году [2]. Соединение образуется как один из продуктов контролируемого гидролиза трис-третбутилалюминия при температуре -78°C и разлагается при комнатной температуре. С тех пор соединения состава $[R_2Al(\mu\text{-}OH)]_n$ продолжают оставаться неуловимыми.

В данной работе удалось выделить и структурно охарактеризовать циклический тример гидроксида диперфтортретбутоксиалюминия $[Al(OC(CF_3)_3)_2OH]_3$, стабильный в инертной атмосфере сухого аргона при комнатной температуре.

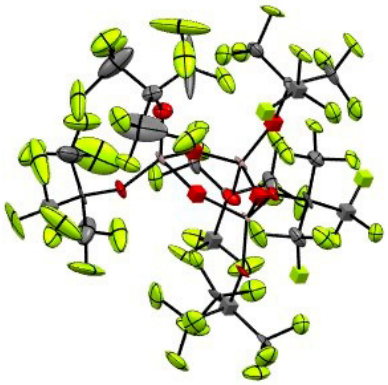


Рис. 1. Кристаллическая структура $[Al(OC(CF_3)_3)_2OH]_3$ (атомы водорода опущены).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bolesławski M., Serwatowski J. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 159–166.
2. Mason M.R., Smith J.M., Bott S.G., Barron A.R. *J. Am. Chem. Soc.,* **1993**, *115*, 4971–4984.

Работа выполнена с использованием оборудования научного парка Санкт-Петербургского государственного университета (ресурсный центр «Рентгенодифракционные методы исследования»).

СТАБИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КВАНТОВЫЕ БИТЫ И СЕНСОРЫ

Житкеев Р.[1,2], Порываев А.С.[2], Федин М.В.[2]

[1]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск ул. Пирогова, д. 1.
[2]Международный Томографический Центр СО РАН, Новосибирск, Россия,
630090, Россия, г. Новосибирск ул. Институтская, д. 3А.
Эл. почта: r.zhitkeev@g.nsu.ru

Квантовые вычисления и квантовая обработка информации относятся к числу наиболее актуальных и перспективных направлений современной науки, вероятно, ведущих человечество к новой технологической революции. Реализация данного вида технологий позволит многократно увеличить эффективность и скорость компьютерных вычислений. Подобного рода обработка в решающей степени зависят от наличия подходящих квантовых битов (кубитов), методов управления ими, их свойств и доступности и, разработка которых является огромной проблемой для ученых в течение последних десятилетий. Для них существуют строгие требования, такие как длинные времена когерентности и масштабирование квантовых систем. Кандидатами на роль кубитов являются захваченные ионы, сверхпроводники, квантовые точки и парамагнитные молекулы. Среди них наиболее интересными являются молекулярные спиновые кубиты (МСК) на парамагнитных молекулах поскольку позволяет выполнить направленный дизайн спиновой системы. Возможность изучения данного типа МСК с помощью методов импульсного электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяет детально охарактеризовать их поведение, определить времена релаксации и концентрацию радикалов.

Одним из ярких примеров МСК являются металл-органические полимерные каркасы (МОКП) с нанесенными или встроенными парамагнитными центрами. МОКП представляют собой перспективные материалы, содержащие металлические узлы (ионы металлов или кластеры), соединенные органическими линкерами посредством координационных связей. Отличительной особенностью МОКП к селективной сорбции молекул гостя является преимуществом для применения данных материалов при разделении и хранении газовых смесей, доставки лекарственных препаратов, использование в качестве сенсоров для детекции различных молекул. При этом сами парамагнитные частицы могут входить в состав как самого МОКП, так и быть встроены непосредственно во время синтеза или нанесены постсинтетически, что позволяет обеспечить равномерное распределение МСК по пористой матрице.

В данной работе в качестве МСК были использованы стабильные радикала встроенные в пористую систему диамагнитных МОКП ZIF-8 и MOF-808. Данные МОКП содержащие стабильные органические радикалы были изучены с помощью методов стационарной и импульсной ЭПР спектроскопии, подтверждающие применимость и перспективность данных кандидатов в качестве потенциальных кубитов и сенсоров.

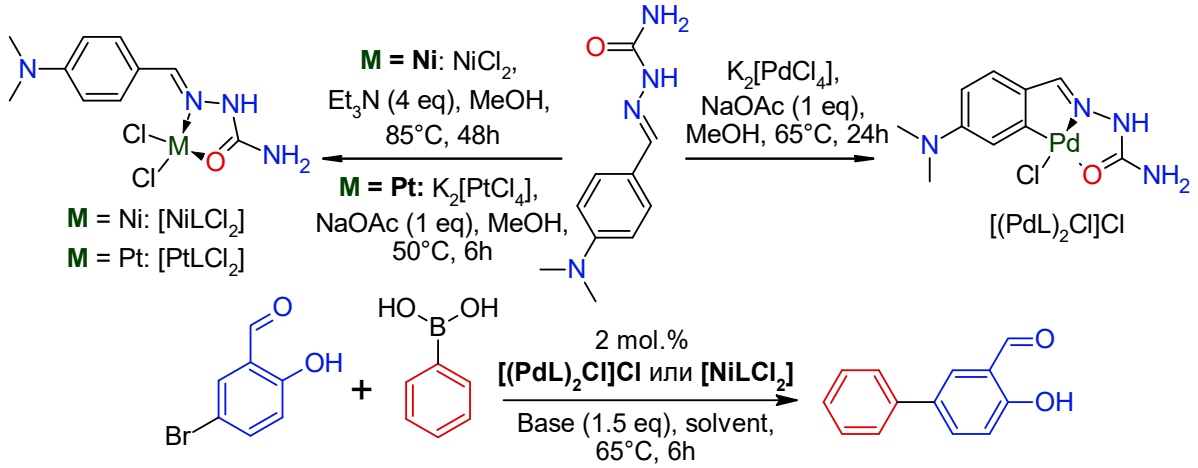
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 22-73-10239).

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Ni(II), Pd(II), Pt(II) С (2*E*)-2-{[4-(ДИМЕТИЛАМИНО)ФЕНИЛ]МЕТИЛИДЕН}ГИДРАЗИН-1-КАРБОКСАМИДОМ

Игонин А.С.[1], Чернова У.Д.[1], Байчурин Р.И.[1], Годовиков И.А.[2], Исаева Е.И.[1]

[1]*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия*
191186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, д. 48.
[2]*Иститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия*
119334, Россия, г. *Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.*
as@igonin-02.ru

Координационные соединения переходных металлов с семикарбазонами представляют интерес в связи большим потенциалом областей их применения. Ранее было показано, что комплексы палладия(II) с семикарбазонами являются перспективными катализаторами реакции С-С кросс-сочетания Сузуки-Мияуры [1]. В данной работе рассмотрена возможность комплексообразования Ni(II), Pd(II) и Pt(II) с (2*E*)-2-{[4-(диметиламино)фенил]метилиден}гидразин-1-карбоксамидом с целью получения потенциальных катализаторов [2], и биологически активных веществ [3].



Полученные соединения были охарактеризованы различными методами физико-химического анализа, включающими ИК-спектроскопию, масс-спектрометрию и эксперименты спектроскопии ЯМР (^{1}H, ^{13}C, HMBC, HMQC, NOESY).

Каталитическая активность комплексов **[(PdL)$_2$Cl]Cl** и **[NiLCl$_2$]** была продемонстрирована на модельной реакции Сузуки-Мияуры с использованием 5-бромсалицилового альдегида в качестве субстрата. Также было изучено влияние условий (природы основания, катализатора и растворителей) на выход целевого бифенила. Выявлено, что наибольшие выходы бифенила (97%) наблюдаются в системе: **[(PdL)$_2$Cl]Cl** (2 mol.%), ацетат натрия, толуол-вода (4:1). Выделение продукта реакции осуществлялось при помощи препаративной колоночной хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Igonin A.S., Isaeva E.I., Baichurin R.I., Makarenko S.V. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2025**, *95*, 88–96.
2. Chernyshev V.M., Ananikov V.P. *ACS Catal.*, ***2022***, *12,* 1180–1200.
3. Beraldo H., Gambinob D. *Mini-Rev. Med. Chem*., **2004**, *4*, 31–39.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ ФТОРИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

Иванов Т.Э.[1,2], Романенко Н.Р.[2], Конарев Д.В.[2], Фараонов М.А.[2]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, ФФФХИ, Москва, Россия*

[2]*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: ivanovte@my.msu.ru

Фталоцианины (Pc) — широкое семейство макроциклических соединений, используемых в качестве промышленных красителей, нашедших в настоящее время свое применение в качестве компонентов для создания различных функциональных материалов. Свойства фталоцианинов можно варьрировать путем введения различных атомов металлов в центральную полость и различных заместителей на периферию макроциклов. Другой стратегией регулирования свойств Pc является их окисление или восстановление, что приводит к появлению на макроцикле неспаренного электрона, способного участвовать в реализации обменного взаимодействия. Металломакроциклы с парамагнитными центральными атомами металла представляют особый интерес, поскольку спин, локализованный на металлах, может взаимодействовать с электронами, делокализованными по макроциклу.

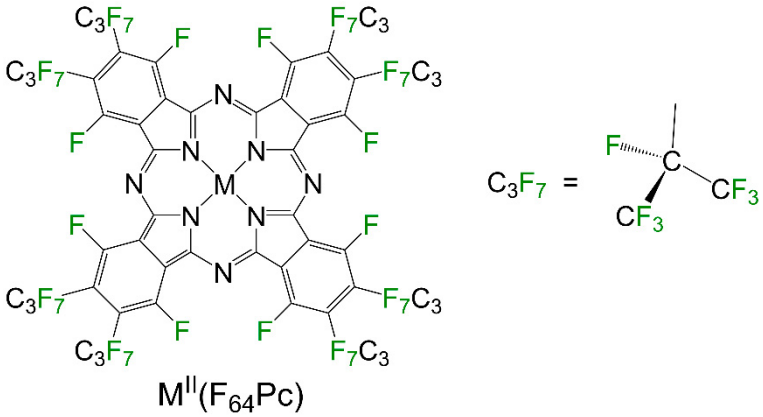


Рис. 1. Структура перфторированного фталоцианина металла (II) ($M^{II}F_{64}Pc$) (M = Co, Ni).

В данной работе исследовано восстановление высокофторированных фталоцианинов кобальта(II) и никеля(II) с использованием графита калия (KC_8) и криптанда. В результате были получены соли: {криптанд(K^+)}[$Co^{I}(F_{64}Pc)^{2-}$]$^-$·$2C_6H_4Cl_2$ (**1**), {криптанд(K^+)}[$Ni^{II}(F_{64}Pc)^{\bullet 3-}$]$^{\bullet -}$·$2C_6H_4Cl_2$ (**2**), {криптанд(K^+)}$2[Ni^{II}(F_{64}Pc)^{4-}]^{2-}$ (**3**). Показано, что восстановление $Co^{II}F_{64}Pc$ протекает по атому металла с образованием диамагнитного аниона [$Co^{I}(F_{64}Pc)^{2-}$]$^-$ (**1**), тогда как при восстановлении $Ni^{II}F_{64}Pc$ реализуется восстановление макроцикла с формированием парамагнитных радикал-анионов ([$Ni^{II}(F_{64}Pc)^{\bullet 3-}$]$^{\bullet -}$) (S = 1/2) (**2**).

Все соли были получены в виде монокристллов, что позволило установить кристаллическую и молекулярную структуру соединений, а также изучить оптические и магнитные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-13-00060.

4.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЗАМЕЩЕННЫМИ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТАМИ ($[2\text{-}B_{10}H_9(NHC(R)NHC_2H_4SH]^-$, R = Me, Et, ^{n}Pr, ^{i}Pr) И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫМИ ЛИГАНДАМИ

Иванова А.А.[1], Жданов А.П.[2], Жижин К.Ю.[2]

[1]*Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", 101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д.20*

[2]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, дом 31*

aaivanova_31@edu.hse.ru

Наночастицы золота (ЗНЧ) привлекают внимание ученых благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, включая биосовместимость и оптические характеристики, что открывает возможности для применения в медицине и биотехнологии. Они используются для обнаружения биомолекул, доставки лекарств и имеют антиоксидантные свойства. Метод синтеза определяет размер и форму частиц, что влияет на функциональность. Кроме того, исследуется возможность создания конъюгатов золотых наночастиц и борных кластеров $[BnHn]^{2-}$ (n = 10, 12), обладающих термической стабильностью, низкой токсичностью, а также прочностью полиэдрического каркаса.

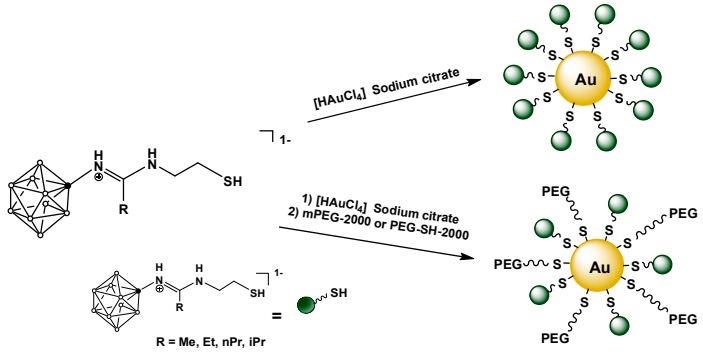


Схема 1. Синтез ЗНЧ цитратным способом с дополнительной стабилизацией.

В работе изучен процесс получения стабилизированных наночастиц золота методом прямого взаимодействия тетрахлораурата водорода и выделенных в виде солей натрия/цезия амидин-замещенных *клозо*-декаборатов с тиольными группами. Полученные сферические ЗНЧ диаметром 40–50 нм демонстрировали незначительную устойчивость и склонность к агломерации. Для получения более стабильных золей был использован синтез с поэтапной заменой стабилизирующих лигандов с сохранением диаметра ядра ЗНЧ. Продукты реакций охарактеризованы данными динамического рассеяния света, энергодисперсионного анализа поверхности, электронной микроскопии, а также методом ICP-OES.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 24-13-00295).

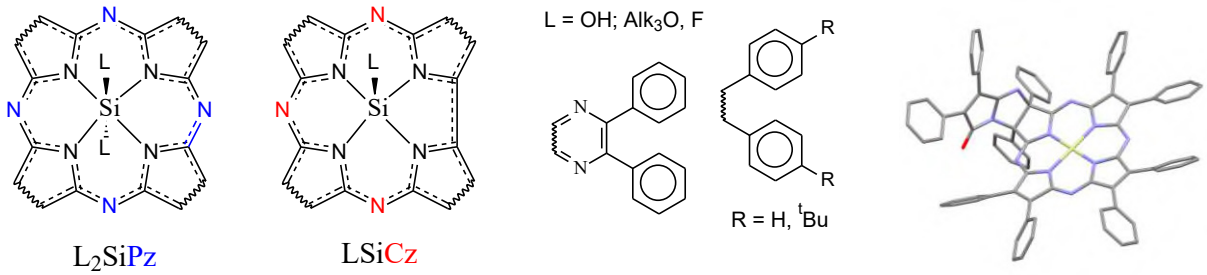
КОМПЛЕКСЫ КРЕМНИЯ(IV) С ПОРФИРАЗИНАМИ И КОРРОЛАЗИНАМИ

Иванова С.С., Рычихина Е.Д., Стужин П.А.

ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
svsiv@isuct.ru

Комплексы кремния с фталоцианинами (L_2SiPcs) вызывают интерес благодаря довольно простой процедуре их синтеза и возможности модификации двух аксиальных лигандов (L) для адаптации их физико-химических свойств для использования в фотомедицине, фотовольтаике, фотокатализе и т. д. [1]. Сжатие макроцикличесткого лиганда с образованием тетрабензокорролазинов (LSiTBCzs) – аналогов Pc, в которых отсутствует один из *мезо*-атомов азота, может даже усилить некоторые потенциально полезные фотохимические и фотофизические свойства [2].

В данной работе получены комплексы кремния с β-октаарилзамещенными порфиразинами (L_2SiPzs) и корролазинами (LSiCzs) [3] и их пиразин-аннелированными производными (Рисунок 1А). Проведен анализ синтетических подходов к получению комплексов Si, а также их спектральных, фотохимических и кислотно-основных свойств сравнительно с бензоаннелированными аналогами (L_2SiPcs). При синтезе Si октафенипорфиразината кроме целевого соединения образуется необычный комплекс с макроциклом хлоринового типа, структура которого была разрешена с помощью РСА (Рисунок 1Б, аксиальные лиганды не показаны).



L_2SiPz LSiCz

А Б

Рисунок 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mitra K., Hartman M. C. T. *Org. Biomol. Chem*. **2021**, *19*, 1168.
2. Zhang X.-F. *Coord. Chem. Rev*. **2015**. *285*. 52-64.
3. Rychikhina E.D., Ivanova S.S., Novakova V., Stuzhin P.A. *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 6831.

ОСОБЕННОСТИ СТЕРЕОХИМИИ ПНИКТОГЕНОВ В УГЛЕРОДНОМ ОКРУЖЕНИИ

Каддик П.П.[1], Карасев М.О.[1], Пушкин Д.В.[1], Карасева И.Н.[2]

[1]Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, 443086, Россия, Самара, Московское шоссе, д. 34.
[2]Самарский государственный технический университет, 443100, Россия, Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244
E-mail: maxkarasev@inbox.ru

Пниктогены – элементы подгруппа группа азота. Пниктогенорганические соединения играют исключительно важную роль в современной органической химии благодаря своим уникальным свойствам и широкому спектру применения. В связи с этим выявление основных стереохимических особенностей пниктогенов в структурах, содержащих связи Pn−C (Pn = N, P, As, Sb, Bi) является актуальной задачей кристаллохимии. Кристаллохимический анализ осуществляли в рамках стереоатомной модели строение кристаллов [1].

Согласно результатам кристаллохимического анализа, атомы пниктогенов по отношению к атомам углерода в структурах кристаллов проявляют координационные числа 1–4 (в случае атомов азота и мышьяка), 1–5 (в случае атомов фосфора), 2–5 и 10 (в случае атомов сурьмы), 2–6 и 10 (в случае атомов висмута).

Значения объемов полиэдров Вороного-Дирихле атомов пниктогенов закономерно увеличивается при движении по группе сверху вниз, например, в ряду NC_4 – PC_4 – AsC_4 – SbC_4 – BiC_4 величина объема ПВД центрального атома принимает значения 4.9(2), 8.6(3), 10.2(3), 13.0 (4) и 14.5(5) $Å^3$ соответственно.

Второй момент инерции полиэдров Вороного-Дирихле при переходе от атомов азота к атомам висмута в пределах погрешности не изменяется в рамках одного и того же координационного числа и в случае тетракоординированных атомов пниктогенов равен 0.090(2), что указывает на ярко выраженный ковалентный характер связей Pn–C, где Pn = N, P, As, Sb, Bi.

Величина D_A, характеризующая градиент электронной плотности в области ядер атомов, в случае высоковалентных состояний атомов пниктогенов равна нуля, в то время как в случае низковалентных состояний принимает ненулевые значения, обусловленные наличием у низковалентных атомов пниктогенов стереоактивной неподеленной электронной пары.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blatov V.A., Serezhkin V.N. Stereoatomic model of the structure of inorganic and coordination compounds, *Russ. J. Inorg. Chem.,* **2000**, 45(2), S105-S222.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ МУЛЬТИПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОФИЛЯ АНТИПРОЛИФЕРАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ ДИАМИНОКАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ

Лебедев Т. Д.[1], Серебрянская Т. В.[2], Ивашкевич О. А.[2], Кинжалов М. А.[3]

[1]Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 32.
[2]Научно-исследовательский институт физико-химических проблем,
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
220030, Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская, д. 14.
[3]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
119034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9–11
m.kinzhalov@spbu.ru

Металлоорганические соединения представляют собой перспективную платформу для рационального дизайна новых фармакофорных систем, демонстрирующих широкий спектр биологической активности, включая антимикробную, противоопухолевую и противовоспалительную. Однако, несмотря на значительный прогресс в области синтеза и характеризации новых металлоорганических комплексов, их внедрение в клиническую практику сталкивается с рядом методологических сложностей.

Ключевой проблемой, существенно ограничивающей трансляцию экспериментальных результатов в медицинское применение, является необходимость комплексного изучения молекулярных механизмов биологического действия данных соединений. Этот процесс требует проведения многоэтапных исследований, включающих установление корреляции между структурой и активностью, а также идентификацию молекулярных мишеней.

Ранее нами был разработан новый класс высокоактивных и селективных антипролиферативных агентов на основе диаминокарбеновых комплексов палладия(II) и платины(II), демонстрирующих выраженную цитотоксическую активность в отношении панели опухолевых клеточных линий, включая резистентные к классическим химиотерапевтическим препаратам модели [1].

В рамках настоящего исследования детальный анализ механизмов индуцированной клеточной гибели под действием синтезированных диаминокарбеновых комплексов был проведен с применением высокопроизводительной автоматизированной флуоресцентной микроскопии в сочетании с мультипараметрическим анализом морфологических и биохимических маркеров апоптоза, некроптоза и аутофагии (подробнее о методе [2]). Полученные данные были подвергнуты компаративному анализу с эталонными профилями 60 антипролиферативных соединений органической природы с установленными механизмами действия. Результаты исследования выявили статистически значимые различия в паттернах клеточного ответа на воздействие диаминокарбеновых комплексов по сравнению со всеми протестированными классами клинически применяемых противоопухолевых агентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Serebryanskaya T.V., Kinzhalov M.A. et al. *Chem. Eur. J.,* **2024**, *30*, e202400101.
2. Lebedev T.D. et al. *Cell Death Discov.,* **2024**, *10*, 181.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-13-20028.

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С УЧАСТИЕМ ИЗОЦИАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) И ПЛАТИНЫ(II)

Комова П.В., Кинжалов М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, РФ
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9
st106277@student.spbu.ru

Разработка лекарственных препаратов на основе соединений переходных металлов представляет собой перспективное направление в медицинской химии. Хотя клиническое применение таких соединений пока ограничено, в последние годы одобрены первые препараты на основе палладия и рутения. Ключевые преимущества металлокомплексов включают структурное разнообразие и возможность контролируемого лигандного обмена, что позволяет создавать пролонгированные лекарственные формы. Однако низкая гидролитическая стабильность многих комплексов долгое время сдерживала их применение.

Современные исследования опровергли представление о нестабильности металлоорганических соединений, доказав высокую устойчивость некоторых классов, например, диаминокарбеновых комплексов платины. В нашей научной группе изучаются комплексы платины и палладия с изоцианидами и ациклическими диаминокарбенами, демонстрирующие перспективность для создания противоопухолевых препаратов, действующих через нековалентное связывание с биологическими мишенями [1, 2].

В данной работе синтезирована серия изоцианидных комплексов палладия(II) и платины(II) общей формулы *транс*-[$MI_2(CNC_6H_4$-Cl-4$)_2$] (M = Pd, Pt) и исследована их способность к образованию нековалентных взаимодействий с молекулярным иодом. Установлено, что совместная кристаллизация комплексов с I_2 приводит к формированию аддуктов состава *транс*-[$MI_2(CNC_6H_4$-Cl-4$)_2]\cdot I_2$. Рентгеноструктурный анализ выявил наличие коротких контактов между одним из атомов иода молекулы I_2 и координированным иодид-лигандом комплекса. Наблюдаемые межмолекулярные взаимодействия соответствуют критериям галогенной связи, где комплекс выступает в качестве акцептора. Полученные данные подтверждают способность электронодонорных иодидных лигандов металлокомплекса участвовать в направленных донорно-акцепторных взаимодействиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kinzhalov M. A., Luzyanin K. V. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2022**, *67*, 48–90.
2. Kinzhalov M. A. et al. *Chem. Eur. J.*, **2024**, e202400101.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 25-13-20028) и с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

НОВЫЙ КАТИОННЫЙ 3d-4f-КОМПЛЕКС ДИСПРОЗИЯ С ДВУМЯ РАЗЛИЧНЫМИ ЖЕЛЕЗООРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Коротеев П.С., Илюхин А.Б., Шаповалов С.С.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., 31. pskoroteev@list.ru

Исследования *3d-4f*-гетерометаллических комплексов - важное направление современной координационной химии. Сравнительно немногочисленным среди них является класс комплексов, содержащих *3d*-металлоорганический фрагмент. Подобный тип соединений является сравнительно новым, и долгое время среди карбоксилатов такого рода были известны, в основном, производные ферроцена [1]. Представляет интерес расширить число металлоорганических лигандов, способных к образованию *3d4f*-гетерометаллических комплексов. (Трикарбонилжелезо)сорбиновая кислота $(CO)_3Fe(\eta^4\text{-Hsba})$ (Hsba = $CH_3CH{=}CHCH{=}CHCO_2H$) является давно известным стабильным железоорганическим производным. При взаимодействии DyCl3·6H2O, (CO)3Fe(η^4-Hsba) и 1,1′-бис-(дифенилфосфиноксидо)ферроцена Fe(η^5-C5H4P(O)Ph2)2)

(DppfO2) в присутствии триэтиламина получен *3d-4f*-гетерометаллический комплекс [Dy((CO)3Fe(sba))2(DppfO2)2]Cl·8EtOH·H2O (**I**). Комплекс был структурно исследован.

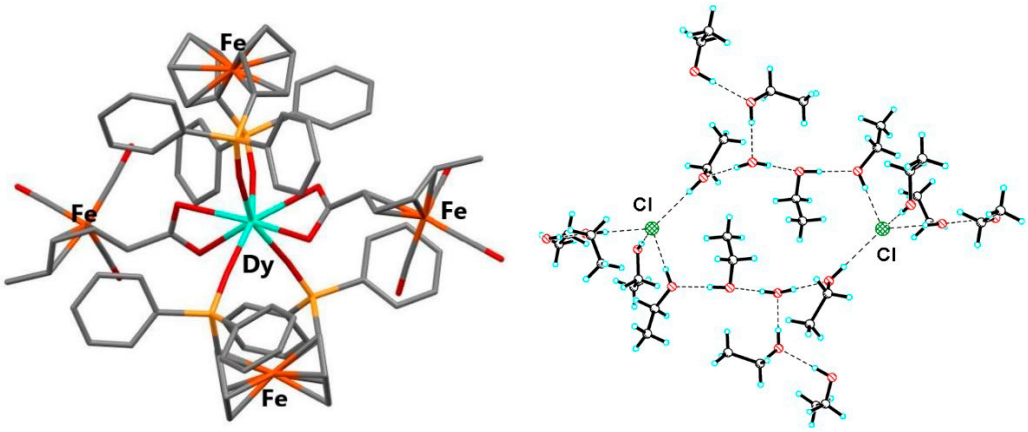


Рис. 1. Строение катиона в комплексе **I** (слева) и строение центросимметричного ассоциата {Cl·H2O·8EtOH}2 в структуре **I** (справа).

Лиганды (CO)3Fe(η^4-sba)$^-$ присутствуют в составе комплексного катиона (рис. 1, слева) в виде двух энантиомеров. В структуре **I** имеют место супрамолекулярные взаимодействия, в частности, стекинг между ароматическими кольцами фосфиноксидных фрагментов. Сольватные молекулы EtOH и H2O совместно с анионом Cl^- образуют центросимметричный ассоциат {Cl·H2O·8EtOH}2 (рис. 1, справа).

ЛИТЕРАТУРА

1. Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Ефимов Н.Н., Илюхин А.Б., Новоторцев В.М., *Коорд. Хим.*, **2014**, *40 (7)*, 438-448.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОМПЛЕКСЫ d- И f-МЕТАЛЛОВ С РЕДОКС АКТИВНЫМ ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫМ ЛИГАНДОМ – ТРУКСЕНОНОМ

Кривенко К.Д.[1], Шестаков А. Ф.[1], Фараонов М.А.[1], Конарев Д. В.[1]

[1]*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия*
142432, Россия, г. Черноголовка, пр. академика Н.Н. Семенова, д. 1
kkrvd@mail.ru

Органические π-сопряженные молекулы представляют собой перспективные компоненты для получения высокопроводящих соединений или в качестве лигандов для получения магнитных комплексов с ионами d- и f-металлов. Такие молекулы могут быть восстановлены, в результате чего образуются анион-радикалы, способные эффективно передавать магнитный обмен между закоординированными ионами металлов. В свою очередь, молекулы данного типа, обладающие высокой симметрией, представляют особый интерес, поскольку они могут иметь вырожденные ВСМО орбитали, а их дианионы или трианионы потенциально могут демонстрировать триплетные или даже квартетные основные состояния, соответственно.

В работе были получены и исследованы анион-радикальные и дианионные соли труксенона (Tr) (Рис. 1) и комплексы на его основе с ионами d- и f-металлов.

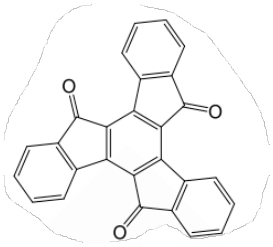


Рис. 1. Молекулярная структура труксенона.

Труксенон является π-сопряженной молекулой с высокой C_{3h} симметрией (Схема 1). Такая симметрия должна способствовать вырождению LUMO орбитали, что может приводить к триплетному основному состоянию дианиона. Молекула также обладает карбонильными группами, которые при восстановлении способны координировать ионы металлов. В ходе работы были синтезированы и изучены анион-радикальные и дианионнные соли Tr: $\{Bu_3MeP^+\}(Tr^{\bullet-})$, $\{Cp^*_2Co^+)(Tr^{\bullet-}) \cdot 2C_6H_4Cl_2$, $\{\{Криптанд[2.2.2](Cs^+)\}_2(Tr^{2-})$, $\{Cp^*_2Co^+\}\{Tb^{III}(TMHD)_3 \cdot Tr\}^{-} \cdot 1.5C_7H_8$ и $\{Cp^*_2Co^+\}\{Mn^{II}(acac)_2 \cdot Tr\}^{-} \cdot 2{,}4C_6H_4Cl_2$. Все соединения были получены в виде монокристаллов, что впервые позволило изучить молекулярную структуру, оптические и магнитные свойства анионов Tr, а так же координационных соединений на их основе. Показано снятие вырождения орбиталей при несимметричном подходе катионов и координации и возникновение сильного магнитного обмена между $Mn^{II}(acac)_2$ и $Tr^{\bullet-}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krivenko K.D., Shestakov A.F., Faraonov M.A., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V., *Eur. J. Inorg. Chem*, **2025**, DOI: 10.1002/ejic.202400760

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер 124013100858-3).

НОВЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МАРГАНЦА(+2)

Курамшин Б.К.[1], Штырлин В.Г.[1], Миронов В.А.[1], Зыков С.И.

[1]*Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия*
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1

Координационные полимеры марганца представляют интерес как перспективные магнитные материалы, материалы для катализа редокс-процессов, металлорганические каркасы. В данной работе получено 4 новых координационных полимера марганца(+2): три карбоксилатных и один ванадатный комплекс.

Соединение **1**, $K_2Mn_3(CH_3COO)_8$, получено синтезом из $Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$ (полученный по литературной методике[1]) и $KMnO_4$ – таким образом, при попытке доокислить марганец(+3) в составе исходного соединения было получено соединение марганца(+2). Соединение **2**, $NaMn_2(CH_3COO)_5$, получено из $Mn(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ и CH_3COONa. Оба соединения представляют собой координационные полимеры, содержащие марганец в октаэдрическом окружении атомов кислорода. Кристаллизация сходных ацетатных полимеров контролируется размером противоиона (Na^+ или K^+). Установленная ранее в литературе структура $(NBu_4)_2Mn_3(CH_3COO)_8$ не содержит полимерной цепи [2], что еще раз говорит о контроле структуры размером катиона.

Соединение **3**, $K_4Mn_8(C_4H_4O_4)_9(HC_4H_4O_4)_2$, получено взаимодействием ацетата марганца(+2), $Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$ с янтарной кислотой в пиридине в присутствии хлорида калия. Структура **3** представляет собой двумерный полимер. Попытка получить сходные полимер с адипиновой кислотой не привела к успеху, что говорит о контроле кристаллизации оптимальным образованием водородных связей между слоями данного полимера, связанным с оптимальной длинной кислого иона дикарбоксилата.

Соединение **4**, $Mn(VO_3)_2(H_2O)Py$, получено гидротермально из системы, содержащей оксид ванадия(+5), $Mn(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ и пиридин в водной среде. Структура соединения представляет собой разветвленный полимер, в котором октаэдрическая координация марганца(+2) обеспечиваетс я 1 молекулой пиридина, 1 молекулой воды и 4 атомами кислорода полимерного аниона $(VO_3^-)_n$.

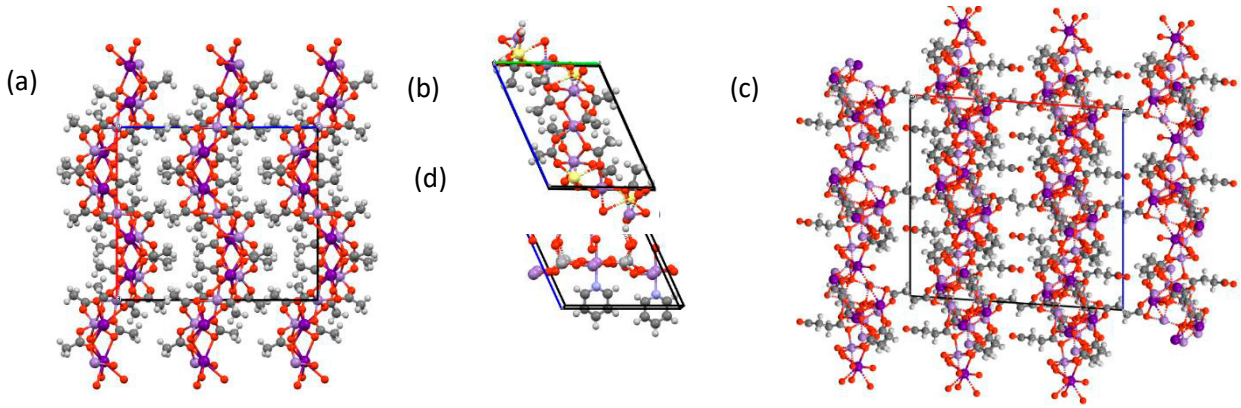


Рис. 1. Структуры координационных полимеров: (a) $K_2Mn_3(CH_3COO)_8$, (b) $NaMn_2(CH_3COO)_5$, (c) $K_4Mn_8(C_4H_4O_4)_9(HC_4H_4O_4)_2$, (d) $Mn(VO_3)_2(H_2O)Py$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lys T. *Acta Cryst.*, **1980**, *36*, 2042-2046.
2. Reynolds III R.A., Dunham W.R., Coucouvanis D. *Inorg. Chem*. **1998**, *37*, 1232-1245.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ ДИМЕРНЫХ АНАЛОГОВ ИЗОЦИАНИДОВ

Кушнерова О.А.[1], Кочнева И.М.[1], Додонов В.А.[1]

[1]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия, 603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.*
kushnerova@iomc.ras.ru

Соединения, содержащие кратные связи между тяжелыми элементами основных групп, проявляют уникальные физические и химические свойства, не присущие их легким аналогам [1]. Например, фосфаалкины R–C≡P, аналоги нитрилов, были открыты лишь в 1981 году и в настоящее время широко используются в качестве прекурсоров фосфорорганических соединений [2]. Изоцианиды также являются хорошо изученным классом органических соединений, выступающих в качестве реагентов для многокомпонентных реакций и лигандов в координационной химии [3]. Однако, более тяжелые аналоги изоцианидов вида R–N≡E (E = элемент 14 группы) до сих пор не получены.

Подход к получению аналогов тяжелых изоцианидов, разрабатываемый в нашей группе, заключается в использовании ряда анилинов с объемными арильными заместителями: $^{H,Me}ArNH_2$, $^{Me,Me}ArNH_2$, $^{tBu,Me}ArNH_2$ ($^{H,Me}Ar$ = 2,6-(Ph)$_2$-$C_6H_4CH_3$, $^{Me,Me}ArNH_2$ = 2,6-(p-tol)$_2$-$C_6H_4CH_3$, $^{tBu,Me}ArNH_2$ = 2,6-(p-tBuC_6H_4)$_2$-$C_6H_4CH_3$). Взаимодействие этих анилинов с $M(NTMS_2)_2$ (M = Sn, Pb) приводит к образованию имидов $[ArNM]_2$, которые представляют собой димеры. Имиды олова являются восстановителями, их реакции с йодом или пероксидом бензоила приводят к окислению только одного атома металла. Также имиды олова $[ArNSn]_2$ обладают редким для комплексов Sn(II) явлением – фотолюминесценцией в растворе и в твердом состоянии, параметры которой превосходят известные (рис. 1) [4].

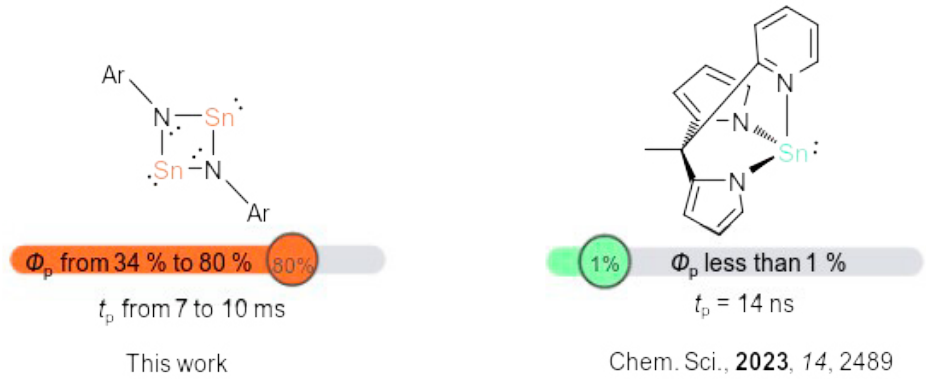


Рис. 1. Параметры фотолюминесценции $[ArNSn]_2$ и известного комплекса олова(II).

ЛИТЕРАТУРА

1. Taeufer T., et al. *Chem. Sci.,* **2023**, 14, 3018.
2. Regitz M., et al. *Chem. Rev.,* **1990**, 90, 191.
3. Patil P., et al. *Green. Chem.,* **2020**, 22, 6902.
4. Patil P., et al. *Chem. Sci.*, **2023**, 14, 2489.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-73-10150.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ С ЛИГАНДАМИ БУХВАЛЬДА

Левина Е.Е.[1,2], Сахапов И.Ф.[1], Загидуллин А.А.[1], Яхваров Д.Г.[1,2]

[1] *Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - ФИЦ КазНЦ РАН, 420088, Казань, Россия*

[2] *Химический институт им. А.М. Бутлерова, ФГАОУВО Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань, Россия*

evalevina.05@mail.ru

В процессе эволюции катализаторов и разнообразных динамических процессов возникают каталитические системы, называемые «коктейлями». Под этим термином понимается динамическая система, включающая смесь различных металлсодержащих компонентов — комплексов, кластеров и наночастиц [1].

Катализатор Карстедта, получаемый из гексахлорплатиновой кислоты (H_2PtCl_6), находит широкое применение в органическом синтезе благодаря своей высокой эффективности и активности в реакциях гидрогенизации, восстановления и кросс-сочетания. Этот катализатор обладает способностью избирательно взаимодействовать с определёнными функциональными группами, что делает его важным инструментом в синтезе сложных молекул и кремнийорганических полимеров, обеспечивая сохранение целостности одних функциональных групп при восстановлении других [2].

Лиганды Бухвальда представляют собой фосфиновые лиганды, имеющие общую формулу Ar-PR_2, где Ar — *орто*-замещенная арильная группа, а R — органический заместитель. Пространственное напряжение вокруг атома фосфора, создаваемое этими лигандами, ограничивает доступ реагентов к металлу и повышает селективность реакций, а арильная группа усиливает донорные свойства фосфорного центра [3-5].

В настоящей работе описан процесс получения катализатора Карстедта из гексахлороплатиновой кислоты и 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, а также его использование для получения новых каталитически активных комплексов Pt(0) с лигандами Бухвальда, которые показали высокую каталитическую активность в реакциях гидросилилирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ruiz-Castillo P., Buchwald S. L. *Chem. Rev.,* **2016**, *116*, 12564–2649.
2. Lukin R.Y., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Bekmukhamedov G.E., Yakhvarov D. G. *Polymers*, **2020**, *12*, 2174.
3. Eremin D.B., Ananikov V.P. *Coord. Chem. Rev.,* **2017**, 2–19.
4. Anderson K.W., Tundel R.E., Ikawa T. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45,* 6523–6527.
5. Lukin R.Y., Sukhov A.V., Kachmarzhik A.D., Dobrynin A.B., Khayarov, K.R., Sinyashin, O.G., Yakhvarov, D.G. *Organometallics*, **2023**, *42*, 2447-2452.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПЕРОКСОГЕРМАНАТ АММОНИЯ – ПРЕКУРСОР ДЛЯ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ГЕРМАНИЯ

Михайлов А.А.[1], Медведев А.Г.[1], Приходченко П.В.[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.
mikhaylov.alex.chem@gmail.com

Соединения германия широко используются в микроэлектронике, оптике, солнечных элементах и сенсорах. Однако, их высокая стоимость зачастую требует разработки методик с высоким, близким к количественному выходом по германию. Для этого необходимы новые удобные исходные соединения германия с более высокой реакционной способностью и лучшей растворимостью в воде по сравнению с известными прекурсорами. Было предложено использовать кристаллический пероксогерманат аммония $(NH_4)_6[Ge_6(\mu\text{-}OO)_6(\mu\text{-}O)_6(OH)_6]\cdot 6H_2O$ для синтеза высокорастворимой формы оксида германия. Термическое разложение последнего при 300 °C в течение 10 мин. позволяет получить аморфный GeO_2 с растворимостью в воде 100 г/л, что более чем в 20 раз выше растворимости аморфного GeO_2. Такой раствор может быть использован для взаимодействия с основными и кислотными реагентами, давая широкий спектр солей, включая, сульфид германия, гидрофосфат германия и германат калия. В отсутствие кислоты или основания из водного раствор GeO_2 выпадает гексагональный оксид германия [1].

Использование данного подхода позволяет контролировать количество загружаемого в систему германия и тем самым синтезировать композиционные материалы на основе соединений германия с заданным составом. В частности, были синтезированы материалы на основе оксида, сульфида, нитрида и фосфида германия и восстановленного оксида германия с разным содержание активной фазы. Показана возможность использования данных материалов в составе анодов литий-ионных аккумуляторов [2,3]. Были достигнуты значения удельной электрохимической емкости сравнимые с теоретической, рассчитанные на основе содержания германия, при 100 мА $г^{-1}$, (т. е. 2595 против 2465 мАч $г^{-1}$ для Ge_3N_4 и 1790 против 1850 мАч $г^{-1}$ для GeP) [2].

Анод на основе GeS_2-rGO продемонстрировал исключительную стабильность, превысив 1000 циклов, с зарядными емкостями, превышающими 1220 и 870 мАч $г^{-1}$ при скоростях 2 и 5 А $г^{-1}$ соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grishanov D.A., Churakov A.V., Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Lev O., Prikhodchenko P.V. *Inorg. Chem.,* **2019**, 58, 3, 1905–1911.
2. Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Grishanov D.A., Fazliev T.M., Chernyshev V., Mel'nik E.A., Tripol'skaya T.A., Lev O., Prikhodchenko P.V. *International Journal of Molecular Sciences*, **2023**, 24, 6860.
3. Grishanov D.A., Nikolaev V.A., Gun J., Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Prikhodchenko P.V., Lev O. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2024**, 660, 780-791.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-13-00426-П.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АНТЕННОГО ЛИГАНДА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ RU (II) С СОПРЯЖЁННЫМИ 2-АРИЛИМИДАЗОЛАМИ

Мишуринский С.А.[1], Елин А.Д.[1], Сиротин М.А.[1,2], Лаврова М.А.[1], Долженко В.Д.[1]

[1]*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские Горы, д. 1, с. 3
[2]*Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия*
119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 4
sergei.mishurinskii@chemistry.msu.ru

Комплексы рутения(II) используются в качестве сенсибилизаторов в солнечных ячейках Гретцеля и в настоящее время демонстрируют рекордные значения эффективности. В красителях-«чемпионах» в качестве якорных лигандов используются 4,4`-дикарбокси-2,2`-бипиридины, а в качестве донорных - монодентатные -NCS-группы, комплексы с которыми лабильны, что приводит к быстрому падению эффективности ячейки. Замена изотиоцианатов на бидентатный C^N лиганд позволяет повысить инертность комплексов, но в то же время приводит к ухудшению оптических и электрохимических свойств красителя, поэтому дизайн лигандов остается актуальной задачей. В качестве донорных лигандов в данной работе выбраны 2-арилимидазолы. Целью данной работы является синтез и исследование новых ЦМК рутения(II) с 4,4`-дикарбокси-2,2`-бипиридином и различными сопряженными 2-арилимидазолами.

Изучена серия комплексов [1] состава $Ru(dmdcbp)_2(L\text{-}X)PF_6$, где X - различные заместители в арильном фрагменте 1-фенил-2-арилбензимидазола (-H, -Me, $-CF_3$, -F, -Cl, $-NMe_2$, -CN, $-NO_2$, -OMe). Структура и состав полученных комплексов установлены методами ЯМР и MALDI, а свойства изучены с помощью ЦВА, ЭСП и спектроскопии люминесценции. Увеличение донорности заместителя приводит к батохромному сдвигу максимумов поглощения и испускания и снижению окислительно-восстановительного потенциала, причем σ-донорный заместитель -Me оказывает большее влияние, чем π-донорный -OMe. Комплексы обладают фосфоресценцией в ближней ИК-области, а время жизни возбужденного состояния уменьшается при увеличении донорного заместителя. Фотоаноды, сенсибилизированные некоторыми соединениями, протестированы в ячейке Гретцеля. Наибольшую эффективность продемонстрировал комплекс с двумя метоксигруппами.

Для изучения влияния сопряженной системы лигандов на свойства красителей были исследованы комплексы с 1-фенил-2-арилфенантроидазолами (-H, -OMe, -Me, -F). Увеличение сопряженной системы не приводит к увеличению коэффициентов экстинкции соединений, но приводит к небольшому сдвигу полос поглощения и испускания, увеличению окислительно-восстановительного потенциала на 0,04 В и двукратному уменьшению времени жизни возбужденного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Носков А.А., Петров В.В. *Ж. физ. химии*, **2025**, *80*, 1625-1632.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-73-20183.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ КОБАЛЬТА(II) И НИКЕЛЯ(II) С 1,1,2,2-ТЕТРА(4-КАРБОКСИПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ЭТАНОМ

Нестерова А.И.[1,2], Потапов А.С.[1,2]

[1]Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1
[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3
a.nesterova1@g.nsu.ru

В настоящее время химия металл-органических координационных полимеров (МОКП) активно развивается. Это связано с тем, что такие материалы могут быть получены из различных строительных блоков и лигандов, которые определяют их структуру и свойства. Особенно интересны МОКП, созданные на основе переходных металлов, таких как никель и кобальт. Эти соединения могут найти применение в электрокатализе [1], а также для хранения и разделения газов [2].

В данной работе были получены три новых трехмерных координационных полимера на основе никеля и кобальта с 1,1,2,2-тетра(4-карбоксипиразол-1-ил)этаном (H_4L): $[Co_2L(H_2O)_3]\cdot DEF\cdot 3H_2O$ (**1**), $[M_2L(H_2O)_4]\cdot 3DMF\cdot 2H_2O$, где M= Ni^{2+}, Co^{2+} (**2-3**). Кристаллические структуры МОКП **1-3** установлены методом монокристального рентгеноструктурного анализа, чистота и стабильность подтверждены методами порошковой рентгеновской дифракции, элементного и термогравиметрического анализа, и ИК-спектроскопии. МОКП **1-3** содержат каналы с диаметром окон около 3 Å и максимальным диаметром пор около 5 Å, которые в свежесинтезированных соединениях заполнены неупорядоченными молекулами растворителя (Рисунок).

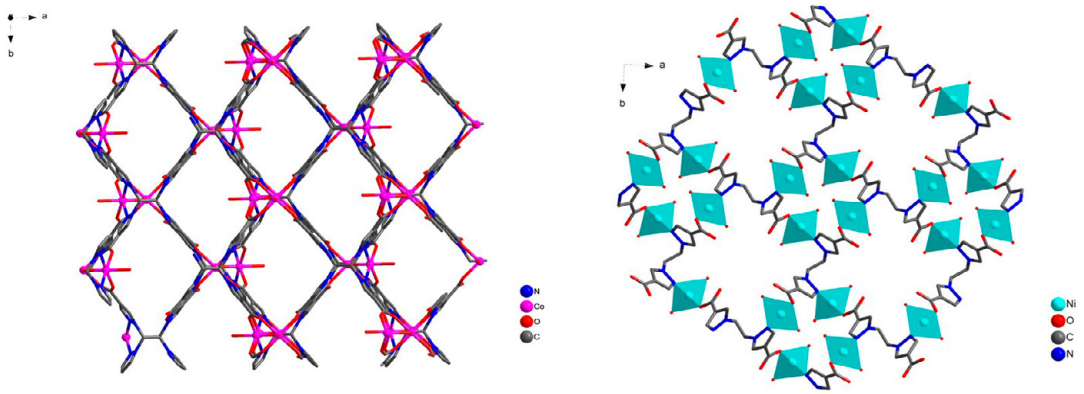


Рисунок. Строение координационных полимеров **1-3**.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuwamura N., Konno T. *Inorg. Chem. Front,* **2021**, *8*, 2634.
2. Коваленко К.А., Потапов А.С., Федин В.П. *Успехи химии*, **2022**. *91*. RCR5026.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-43-00017.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 2D/2D/0D ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА, МАЛОСЛОЙНОГО ЧЕРНОГО ФОСФОРА И ФОСФИДА КОБАЛЬТА В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Никитин М.М.[1], Кучкаев Айдар М.[1,2], Кучкаев Айрат М.[1,2], Сухов А.В.[1,2], Козлова Е.А.[3], Синяшин О.Г.[2], Яхваров Д.Г.[1,2]

[1]Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
420008, Респ. Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, 18
[2]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ «КазНЦ РАН», Казань, Россия
420088, Россия, Респ. Татарстан, г. Казань,ул. Академика Арбузова д. 8
[3]ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова Российской Академии Наук, Новосибирск, Россия
630090, Новосибирская обл., г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева 5

В последние десятилетия активно разрабатываются фотокаталитические системы получения водорода, который рассматривается в качестве экологичной альтернативы ископаемым источникам энергии. Благодаря простоте получения, высокой каталитической стабильности и узкой ширине запрещенной зоны (2.7 эВ) графитоподобный нитрид углерода (g-C_3N_4) является перспективным материалом для создания фотокатализаторов реакции выделения водорода, активных при облучении светом видимого диапазона. Однако вследствие быстрой рекомбинации фотогенерируемых электронов и дырок g-C_3N_4 в чистом виде проявляет низкую каталитическую активность в данном процессе. Повышения каталитической активности можно добиться путем пространственного разделения зарядов за счет введения компонентов с отличающейся зонной структурой. Одним из перспективных материалов для создания нанокомпозитов с g-C_3N_4 является малослойный черный фосфор (МЧФ) [1]. Кроме того, декорирование МЧФ наночастицами на основе переходных металлов позволяет создавать новые активные центры для различных каталитических процессов.

В данной работе предложен подход к получению трехкомпонентного нанокомпозита на основе g-C_3N_4 и МЧФ, декорированного наночастицами фосфида кобальта Co_2P (Co_2P@МЧФ) [2]. Материал был охарактеризован с использованием набора современных физико-химических методов анализа. Исследование каталитической активности в реакции выделения водорода под действием излучения длиной волны 400 нм показало, что фотокаталитическая активность полученного нанокомпозита g-C_3N_4/МЧФ/Co_2P в 25 раз превышает активность чистого g-C_3N_4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuchkaev A.M., Lavate S., Kuchkaev A.M., Sukhov A. V., Srivastava R., Yakhvarov D.G. *Energy Technology*, **2021**, 9, 2100581.
2. Kuchkaev A.M., Zhurenok A.V., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Kashansky V.S., Nikitin M.M., ... & Yakhvarov D.G. *Kinetics and Catalysis*, **2024**, 65(5), 579.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-13-00427.

РАЗРАБОТКА ИОН-СЕЛЕКТИВНЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Новиков С.С.[1,2], Турышев Е.С.[1], Копытин А.В.[1], Жижин К.Ю.[1], Кузнецов Н.Т.[1]

[1]Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 31.
[2]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1
exsergion@gmail.com

На сегодняшний день молекулярно-импринтированные полимеры (MIP) активно используются в различных областях науки и технологий, особенно в аналитической химии, в частности, в потенциометрии. [1,2]

Особый интерес в потенциометрии представляет обнаружение биологически активных соединений, например, прокаина гидрохлорида. Прокаина гидрохлорид — местный анестетик с противовоспалительным эффектом, который используется в медицине, в частности, в стоматологии и офтальмологии.

В рамках данной работы был синтезирован молекулярно-импринтированный полимер с шаблоном – прокаина гидрохлоридом. Были также исследованы потенциометрические характеристики мембраны (рис. 1).

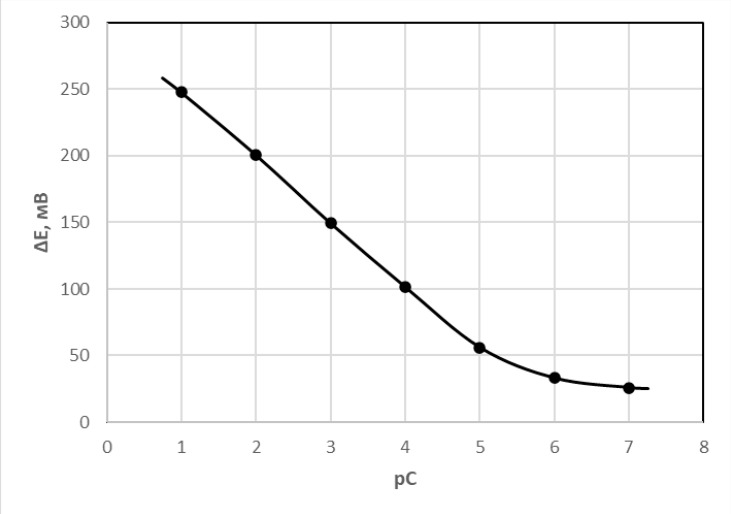


Рис. 1. Потенциометрическая функция ИСЭ при определении прокаина гидрохлорида.

Экспериментально полученная зависимость обладает субнернстовским откликом (54,2 мВ) и линейным диапазоном концентраций (10^{-1} − 10^{-5} М). Мембрана характеризуется быстрым временем отклика и высокой селективностью к неорганическим катионам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gkika D.A., Tolkou A.K., Lambropoulou D.A., Bikiaris D.N., Kokkinos P., Kalavrouziotis I.K., Kyzas, G.Z. *RSC Applied Polymers*, **2024**, *2*(2), 127-148.
2. Zhizhin K.Yu., Turyshev E.S., Pautova A.K., Beloborodova N.V., Kuznetsov N.T. *Russ. Chem. Rev*., **2024**, 93(5), 1-13.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ 12 ГРУППЫ С ФЕНИЛБЕНЗОТИАЗОЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

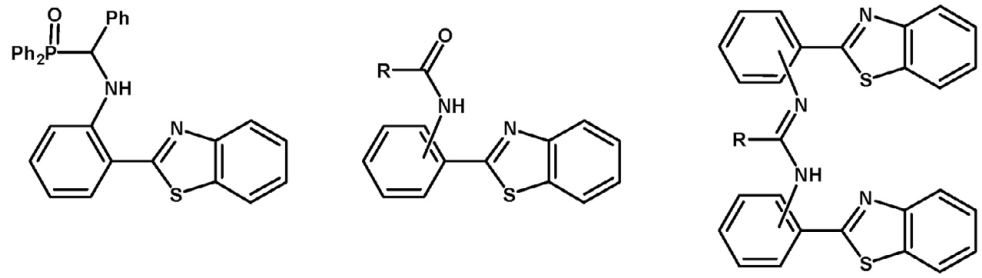
Оленников В.Е.[1, 2], Сухих Т.С.[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1

Современные исследования демонстрируют возрастающий интерес к координационным соединениям металлов 12-ой группы с гетероциклическими лигандами, содержащими аминофенилбензотиазольный фрагмент. Такие комплексы представляют особую исследовательскую ценность благодаря интересному сочетанию структурных особенностей и функциональных свойств [1].

В рамках настоящего исследования были синтезирован и исследован ряд новых координационных соединений с лигандами на основе аминофосфиноксидов, амидов и амидинов, содержащих фенилбензотиазольный фрагмент (схема). Наши исследования выявили принципиальные различия в координационном поведении этих лигандов.



Особый интерес представляют люминесцентные свойства полученных соединений. Они проявляют интенсивную фотолюминесценцию в видимой области спектра, причем ее характеристики существенно зависят от трех ключевых факторов: (1) природы центрального атома; (2) природы лиганда; (3) фазового состояния соединения.

Важнейшим результатом стало обнаружение эффекта обратимой смены механизма люминесценции при фазовых переходах, индуцированных внешними воздействиями [2]. Этот феномен, связанный с переключением между ESIPT-флуоресценцией и фосфоресценцией, открывает новые перспективы и возможности в фундаментальном и прикладном планах.

Квантово-химическое моделирование методами DFT позволило установить ключевые закономерности влияния структурных параметров на фотофизические характеристики. Особое внимание уделено роли конформационных изменений фенилбензотиазольного фрагмента в процессах возбуждения и релаксации, а также влиянию природы заместителей на энергетику ESIPT-процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pylova E.K., Sukhikh T.S., Prieto A., Jaroschik F., Konchenko S.N. *Molecules* **2025,** *30* (8), 1659.
2. Olennikov V.E., Zvereva V.V., Kriventsov V.V., Konchenko S.N., Sukhikh T.S. *Inorg. Chem.* **2025**. В печати. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c00222

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-23-00389.

СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЙ КАРКАС КАДМИЯ И 1-(ПИРАЗОЛ-4-ИЛ)-1,2,3-ТРИАЗОЛ-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Осипов А. В.[1,2], Потапов А. С.[1,2]

[1]*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1
[2]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия*
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3
a.osipov1@g.nsu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – уникальный класс кристаллических пористых соединений, которые могут применяться в различных областях химии и промышленности: разделение газов или жидких органических соединений, направленная доставка лекарственных средств, катализ и др. В литературе известны соединения включения различных органических соединений в поры каркаса за счет взаимодействия с координационно ненасыщенными ионами металла или за счет взаимодействия с π-системой стенки поры [1].

1-(Пиразол-4-ил)-1,2,3-триазол-4-карбоновая кислота – жесткий лиганд, имеющий сопряженную π-систему и два координационных сайта, способных к образованию пористых структур. Взаимодействием этого лиганда с нитратом кадмия(II) в присутствии 200 эквивалентов различных ароматических соединений в смеси ДМФА и воды были получены соединения включения для толуола и 1,2-дихлорбензола, структура которых была установлена методом монокристального рентгеноструктурного анализа. В обоих случаях ароматические циклы локализованы перпендикулярно кристаллографической оси *c* и чередуются с локализованными молекулами ДМФА (рис. 1). Гостевые молекулы взаимодействуют со стенками пор каркаса посредством CH-π контактов, в случае 1,2-дихлорбензола также присутствует донорно-акцепторное взаимодействие атомов хлора с атомами углерода карбоксильных групп лиганда.

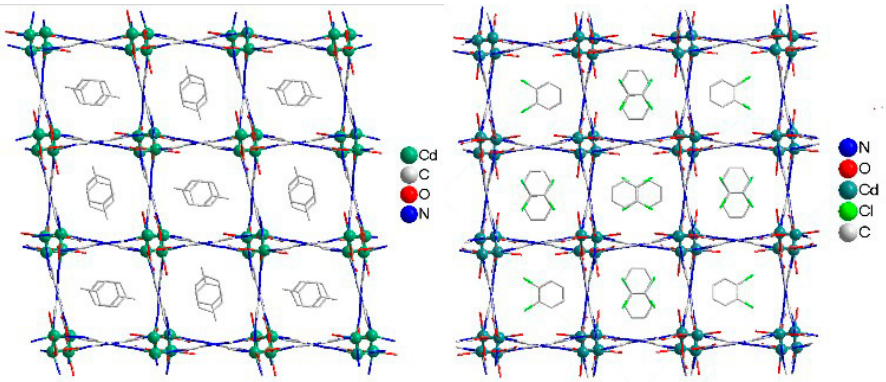


Рис. 1. Соединения включения толуола (слева) и 1,2-дихлорбензола (справа) в поры каркаса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Miguel-Casañ E., Orton G.R.F., Schier D.E., Champness N.R. *Adv. Mater.*, **2025**, 2414509.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-43-00017.

КОМПЛЕКСЫ Eu(II), СОДЕРЖАЩИЕ АНИОННЫЕ ПЕРФТОРМЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛЯТНЫЕ И НЕЙТРАЛЬНЫЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ, КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Eu(II) С КЛАСТЕРНЫМИ АНИОНАМИ

Остросаблин А.Н.[1], Ильичев В.А.[1], Рогожин А.Ф.[1], Бочкарев М.Н.[1]

[1]ИМХ РАН, Нижний Новгород, Россия
603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
ostrosablin.a@yandex.ru

Двухвалентный европий (Eu^{2+}) занимает особое место среди люминесцирующих ионов лантаноидов по причине устойчивости своего двухвалентного состояния и наличию разрешенной по чётности *f-d* люминесценции. В отличие от *f-f*, *f-d* люминесценция сильно зависит от химического окружения иона лантаноида. Ранее нами был получен комплекс двухвалентного европия $[Eu(DME)_4][Cu_2I_4]$, проявляющий интенсивную термически зависимую двухполосную люминесценцию, исходящую из двух центров – $Eu(DME)_4^{2+}$ и $Cu_2I_4^{2-}$ [1]. Для получения этого соединения был использован комплекс двухвалентного европия с анионными перфтормеркаптобензотиазолятными лигандами $Eu(DME)_2(mbt^F)_2$.

В данной работе были синтезированы комплексы двухвалентного европия с тем же анионным лигандом и рядом макроциклических лигандов, показанных на рис. 1. Ожидается, что такие комплексы могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения соединений двухвалентного европия с кластерными анионными лигандами, проявляющими двухполосную фотолюминесценцию, в которых люминесценция Eu^{2+} варьируется за счёт природы макроциклического лиганда.

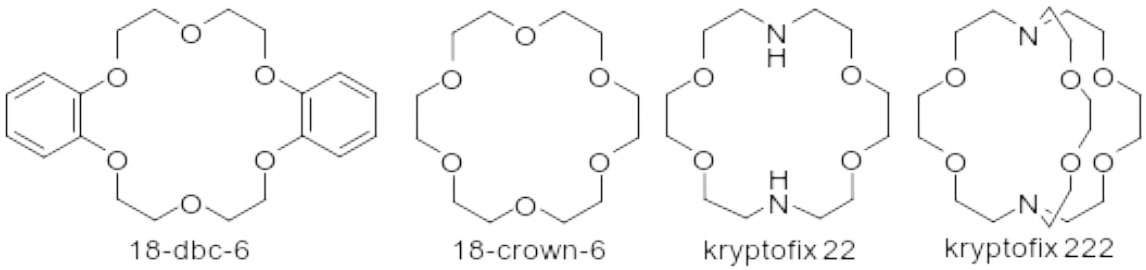


Рис. 1. Структурные формулы макроциклических лигандов.

Целевые соединения $Eu(18\text{-dbc-}6)(mbt^F)_2$, $Eu(18\text{-crown-}6)(mbt^F)_2$, $Eu(kryptofix\ 22)(mbt^F)_2$, $Eu(kryptofix\ 222)(mbt^F)_2$ были получены реакцией $Eu(DME)_2(mbt^F)_2$ с соответствующими макроциклами, структура первых трёх соединений установлена методом РСА. Активным в реакциях с металлогалогенидами (CuI, PbI_2, $InBr_3$) оказался только комплекс европия с лигандом kryptofix 222, с которым были получены люминесцентные биэлементные продукты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ilichev V.A., Silantyeva L.I., Rogozhin A.F., Yablonskiy A.N., Andreev B.A., Rumyantsev R.V., Fukin G.K., Bochkarev M.N. *Dalton Trans*, **2021**, *50*, 14244-14251.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 20-73-10115.

ПЛЁНКИ И ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ Eu (III) С ВЫСОКО- И НИЗКОМЕТОКСИЛИРОВАННЫМИ ПЕКТИНАМИ

Пашагин А.В.[1], Сибгатуллин Т.А.[1], Иванова В.Ю.[2], Шмелев А.Г.[3],Чевела В.В.[2], Микшина П.В.[1]

[1]*Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ Казанский научный центр РАН*
420111, Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31.
[2]*Казанский Федеральный Университет, Казань, Россия*
420008, Россия, г. *Казань*, ул. *Кремлевская,*, *д. 29/1*
[3] *Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань*, *Россия*
420029, Россия, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7
pavmail73@gmail.com

В настоящее время актуальной задачей является создание механически прочных газопроницаемых безопасных и биодеградируемых пленок для пищевой промышленности, поскольку фитогормон этилен, высвобождающийся в процессе хранения растительной продукции, вызывает ее порчу. Известно, что газопроницаемость пленкам могут придавать полисахариды, в частности, пектиновые вещества. Включение в состав таких пленок флуоресцентных меток дополняет перспективы их использования в качестве газопроницаемого покрытия возможностью скрытой маркировки продукции. В качестве такой метки могут быть использованы редкоземельные металлы, комплексы которых с пектиновыми полисахаридами обладают уникальными свойствами, в том числе биомедицинскими и люминесцентными. В качестве основы для получения комбинированных пленок пищевого и медицинского назначения часто используют поливиниловый спирт (ПВС), функционализированный введением различных компонентов для достижения целевых физико-химических и биологических свойств.

В нашей работе методом отливки на фторопластовой подложке были получены гибкие композитные пленки на основе ПВС двух типов, включающие комплексы высоко- и низкоэтерифицированных яблочных пектинов с ионами европия (Eu^{3+}). Сопоставлены механические и флуоресцентные свойства пленок в зависимости от степени этерификации пектина. Установлено, что добавление к ПВС пектина с европием приводит к увеличению комплексного модуля сдвига на фоне увеличения отношения модуля потерь к модулю накоплений. Эти изменения зависят от степени этерификации пектина и концентрации европия. Анализ спектров люминесценции выявил, что при возбуждении на длине волны 395 нм на спектрах люминесценции пленок ПВС с низкоэтерифицированным пектином появляется сигнал, соответствующий высокочувствительному переходу – иона европия с низшего возбужденного состояния в основное: $^5D_0 -> ^7F_2$ 618 нм. При включении в состав ПВС плёнки высоко-этерифицированного пектина наблюдается батохромный сдвиг: $^5D_0 -> ^7F_2$ 621 нм.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение в состав ПВС-плёнок пектинов со степенью этерификации 40-60% и Eu^{3+} (200-300 мкмоль/г) позволит создавать упаковку с возможностью проводить маркировочную оценку продукции, сохраняя ключевые механические свойства плёнок ПВС.

Благодарности: Коллективному спектро-аналитическому Центру изучения строения, состава и свойств веществ и материалов (ЦКП-САЦ) ФИЦ КазНЦ РАН за техпомощь в экспериментах по реологии (MCR 702e) и люминесценции (Fluorolog-QM).

СРАВНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НЕКОТОРЫХ ТРИКАРБОКСИЛАТОУРАНИЛАТОВ ЦЕЗИЯ

Пирожков П.А.[1], Савченков А.В.[1]

[1]*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия, 443086, Россия, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34.*
pavel.pirozhkov.00@mail.ru

Цель работы заключается в сравнении структурных особенностей трикарбоксилатоуранилатов цезия состава $Cs[UO_2L_3]$, где L = $C_3H_7COO^-$ [1], $C_3H_5COO^-$ [2], $CH_3CH(CH_3)COO^-$ [3] и $CH_2C(CH_3)COO^-$ [4].

Кристаллические структуры с бутират-, изобутират- и метакрилат-ионами характеризуются идентичным мотивом упаковки и кристаллизуются в пространственных группах $P2_12_12_1$, $P2_13$ и $R3$ соответственно. Из литературы известно, что чем лучше размер лиганда соответствует размеру внешнесферного катиона, тем симметричнее итоговая структура [1]. Следовательно, среди рассматриваемых соединений катиону цезия по размеру больше всего соответствует изобутират-ион.

Три указанные изотипные соединения формируют каркасную структуру, в то время как несоответствие размеров катиона цезия кротонат-иону приводит к частичной деполимеризации с образованием слоистой структуры и пространственной группе $P\bar{1}$.

Объём полиэдра Вороного-Дирихле атомов урана в собственной подрешётке, V_{UU}, равен 443(2), 452(8), 461 и 476 для производных с метакрилат-, кротонат-, бутират- и изобутират-ионами соответственно. Увеличение параметра V_{UU} при переходе от ненасыщенных к насыщенным углеводородным радикалам связано не только с увеличением числа атомов в лиганде, но и с наличием разупорядоченных углеводородных фрагментов в структурах производных бутират- и изобутират-ионов.

Природа лиганда не оказывает закономерного влияния на объём полиэдра Вороного-Дирихле атома урана, который равен 9.40(1), 9.44(8), 9.26, 9.28 для структур с метакрилат-, кротонат-, бутират- и изобутират-ионами соответственно. Указанные величины согласуются с литературными данными [5].

Геометрия катиона уранила также не зависит от природы лиганда в рассматриваемых структурах, на что указывают величины угла $[O–U–O]^{2+}$ и расстояния U–O: 179.71, 177.92(73), 179.01, 180.00°, а также 1.77, 1.77(3), 1.75(3), 1.75 Å для производных с метакрилат-, кротонат-, бутират- и изобутират-ионами соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Savchenkov A.V., et al. *Polyhedron*, **2015**, *91*, 68–72.
2. Savchenkov A.V., et al. *ZAAC*, **2015**, *641*, 1182–1187.
3. Savchenkov A.V., et al. *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 1849–1856.
4. Klepov V.V., et al. *Polyhedron*, **2017**, *133*, 40-47.
5. Serezhkin V.N., et al. *Appl. Solid State Chem*., **2018**, *2*, 2-16.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 20-73-10250.

WATER SOLUBLE pH-SENSORS BASED ON P(V) PORPHYRINS

Polovkova M.A.[1], Efimova I.A.[1], Safonova E.A.[1], Gorbunova Yu. G.[1,2,3]

[1]Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr., 31, building 4, Moscow, 119071, Russia

icemarin@mail.ru

[2]Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr., 31, Moscow, 119991, Russia

[3]Lomonosov Moscow State University, Faculty of fundamental physical and chemical engineering, Leninskie Gory, 1, building 51, Moscow, 119991, Russia

The pH of human tissues, organs and biological fluids is tightly regulated by acid-base homeostasis and ranges from 1 (in the stomach) to 9 (in urine) [1]. Consequently, the development of biocompatible pH sensors is an urgent task for biomedical applications. Fluorescence methods are particularly attractive because of their non-invasiveness, greater specificity and visibility of the response as well as ease of use.

In this work, the pH - sensing properties of water soluble P(V) porphyrin, bearing axial-OH ligands and N-containing *meso*-pyridyl-substituent ($[(MPyP)P(OH)_2]^+$) possesses 4 different fluorescent acid-base forms upon pH change of the medium (Fig.1).

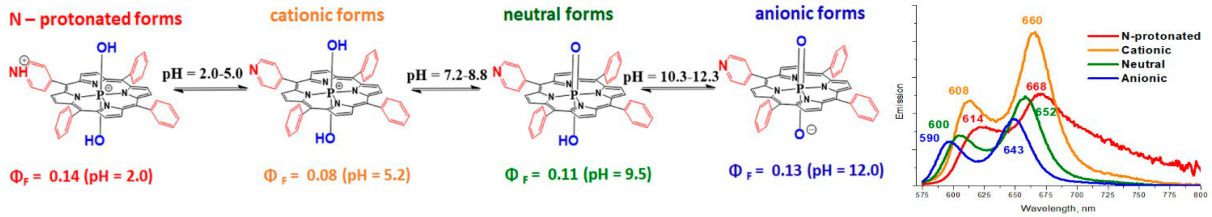


Fig. 1. The pH-depending forms of $[(MPyP)P(OH)_2]^+$, their fluorescence quantum yields (Φ_F) and emission spectra

The influence of the pH of the media on the photophysical properties was investigated by spectrofluometric titration of aqueous solution of $[(MPyP)P(OH)_2]^+$, protonation of both axial groups and *meso*-nitrogen is possible. The titration demonstrated four plateaus and three transitions (at pH = 2.0-5.0, 7.2-8.8 and 10.3-12.3) on the pH dependence curve of the emission maxima. A comparison of the plateau regions of P(V) tetra-phenyl-porphyrin with OH-axial ligands ($[(TPP)P(OH)_2]^+$) and $[(MPyP)P(OH)_2]^+$ demonstrates that an additional transition is observed for $[(MPyP)P(OH)_2]^+$ at pH = 2.0-5.0. In order to determine whether this transition corresponds to the deprotonation of the axial OH-groups or the NH-proton of the pyridyl-group, the spectrofluorimetric pH titration was performed for the analogous P(V) mono-pyridyl-three-phenylporphyrin with OEt-axial ligands ($[(MPyP)P(OEt)_2]^+$). The NH-deprotonation process was clearly shown to be responsible for this transition.

Thus, complexes demonstrate a dependence of their emission spectra on pH that makes these compounds promising fluorescent pH-sensors in a wide pH range (2.0-12.3).

REFERENCES

1. Proksch E. *J. Dermatol.*, **2018**, *45*, 1044–1052.

This work was supported by grant RSF № 25-23-00739.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КОБАЛЬТА(II, III) С АМИНОТРИС-(МЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ) КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Попова Т.В.[1], Щеглова Н.В.[2]

[1]Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия
142611, Россия, г. Орехово-Зуево, ул. Зеленая, д. 22
[2]Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия
424001, Россия, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д. 1
tvpopova45@yandex.ru

Исследование комплексных соединений кобальта(III) представляет собой актуальное направление координационной химии благодаря их высокой устойчивости и перспективам применения, в том числе в качестве химиотерапевтических препаратов [1-3] и селективных катализаторов в электрохимических процессах [4]. Высокое состояние окисления кобальта эффективно стабилизируется полиаминами [5] и комплексонами ряда полиаминополикарбоновых кислот [6].

В данной работе проведено сравнительное исследование комплексных соединений кобальта(II, III) с аминотрис-(метиленфосфоновой) кислотой (H_6ATMP). В водных растворах с pH > 3 катионы кобальта(II) формируют с ATMP равновесную смесь протонированных и депротонированной координационных частиц составов $[CoH_5ATMP]^+$ (lgβ = 1,89), $[CoH_4ATMP]^0$ (lgβ = 3,50), $[CoH_3ATMP]^-$ (lgβ = 6,14), $[CoH_2ATMP]^{2-}$ (lgβ = 8,70), $[CoHATMP]^{3-}$ (lgβ = 11,67) и $[CoATMP]^{4-}$ (lgβ = 14,70), характеризующиеся значительной термодинамической и кинетической стабильностью. Добавление пероксида водорода в щелочные растворы системы Co(II) – ATMP обеспечивает окисление металлоцентра с образованием желто-коричневых хелатов кобальта(III) составов $[CoH_2ATMP]^-$ (lgβ = 2,58), $[CoHATMP]^{2-}$ (lgβ = 3,77) и $[CoATMP]^{3-}$ (lgβ = 8,58). Согласно полученным данным, для ATMP характерен значительно меньший стабилизирующий эффект по сравнению с аминокарбоксилатными лигандами. Кроме того, установлено, что в водных растворах ATMP-хелаты кобальта(III) весьма кинетически не стабильны и подвергаются гидролитическому разложению с выделением в твердую фазу оксогидроксокобальта(III).

ЛИТЕРАТУРА

1. Gowdhami B., Ambika S., Karthiyayini B., Ramya V., Kadalmani B., Vimala R.T.V., Akbarsha M.A. *Toxicol. in Vitro*, **2021**, *75*, 105201-105213.
2. Giriraj K., Kasim M.S.M., Balasubramaniam K., Thangavel S.K., Venkatesan J., Suresh S., Shanmugam P., Karri C. *Appl. Organomet. Chem.*, **2022**, *36*, 1-15.
3. Bonsignore R., Trippodo E., Di Gesu R., Carreca A.P., Rubino S., Spinello A., Terenzi A., Barone G. *Dalton Trans.*, **2024**, *53*, 6311-6322.
4. Savelyeva T.F., Khromova O.V., Larionov V.A., Smolyakov A.F., Fedyanin I.V., Belokon Y.N., Maleev V.I. *Catalysts*, **2021**, *11*, 152-163.
5. Голубцов М.С., Щеглова Н.В. *Современные проблемы медицины и естественных наук*, **2019**, *8*, 198-199.
6. Щеглова Н.В., Попова Т.В., Смотрина Т.В. *Изв. АН. Сер. Хим.*, **2022**, *5*, 946-952.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С АЦЕТАМИДОМ – ПРЕКУРСОРЫ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ

Савинкина Е.В.[1], Караваев И.А.[1], Григорьев М.С.[2], Бузанов Г.А.[3], Кубасов А.С.[3], Ретивов В.М.[4], Козерожец И.В.[3], Конарев П.В.[4], Волков В.В.[4]

[1] *Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия*

[2] *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, корп. 4,Москва, 119071 Россия*

[3] *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия*

[4] *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, 1, Москва, Россия*

savinkina@mirea.ru

Синтезированы координационные соединения нитратов редкоземельных элементов с ацетамидом (AA) $[Ln(AA)_4(NO_3)_3]$, где Ln = La (**I**), Ce (**II**), Pr (**III**), Nd **(IV**), $[Sm(AA)_3(H_2O)(NO_3)_3]$ (**V**) и $[Ln(AA)_3(NO_3)_3]$, где Ln = Tb (**VI**), Dy (**VII**), Er (**VIII**), Yb **(IX**), охарактеризованные с помощью физико-химических методов анализа (ICP-MS, элементный анализ, ИК-спектроскопия, РФА, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия).

Молекулярное строение комплексов I, II, IV, V, VIII установлено методом РСА.

В структурах молекулярных комплексов I, II и IV, кристаллизующихся в орторомбической сингонии (пр. гр. *Pccn*), центральные ионы РЗЭ координируют вокруг себя четыре монодентатных молекулы ацетамида и три бидентатно-хелатирующих нитрат-иона. Неполный рентгеноструктурный анализ для комплекса III подтвердил его изоструктурность комплексам I, II, IV.

При уменьшении радиуса центрального атома по ряду РЗЭ от неодима к самарию не происходит уменьшения координационного числа, но один из ацетамидных лигандов замещается на молекулу воды (триклинная сингония, пр. гр. *P*-1). Центральный ион самария координирует вокруг себя одну молекулу воды, три монодентатных молекулы ацетамида и три бидентатно-хелатирующих нитрат-иона.

При дальнейшем уменьшения радиуса центрального атома происходит уменьшение координационного числа от 10 до 9 за счёт удаления внутрисферной молекулы воды. Методом РФА показано, что комплексы VI–VIII изоструктурны. В молекулярном комплексе VIII (моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/n$) во внутренней координационной сфере центральный ион эрбия координирует вокруг себя три монодентатных молекулы ацетамида и три бидентатно-хелатирующих нитрат-иона.

Изучены процессы термолиза соединений в широком интервале температур. В результате процессов, отвечающих условиям самораспространяющегося высокотемпературного синтеза за счёт наличия в составе соединений окислителя (нитрат) и восстановителя (ацетамид) в интервале 330–420°C, с последующим нагреванием образовавшихся основных нитратов в течение 20 мин получены наноразмерные оксиды состава M_2O_3 (M = La, Nd, Sm, Dy, Er, Yb), CeO_2, Pr_6O_{11}, Tb_4O_7 с размерами частиц 20–90 нм.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ СЕРИИ АЛКИНИЛФОСФИН-СУЛЬФИДОВ

Семёнов С.К., Лугинин М.Е., Грачёва Е.В.

Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
198504, Россия, г. Петергоф, г. Санкт-Петербург, пр. Университетский, д. 26.
st122347@student.spbu.ru

Фосфин-сульфид является известным классом функциональных групп, однако его свойства в составе более сложных соединений, в отличие от аналогичных фосфин-оксида[1] и фосфониевой соли [2], в литературе практически не описаны. Будучи присоединен к донорному сайту, например, к алкильному фрагменту, координирующемуся к металлоцентру, фосфин-сульфид может способствовать проявлению новых функциональных свойств комплексного соединения. В частности, из-за наличия атома серы в молекуле, становится возможной «дополнительная» координация к некоторым металлоцентрам, например, к атомам золота(I). Сульфидная группа также делает возможным использование фосфин-сульфидов в качестве сурфактантов для наночастиц золота [3].

В ходе настоящей работы была получена и охарактеризована серия новых алкинильных соединений на основе фосфин-сульфида с различными ароматическими линкерами между донорным сайтом и функциональной группой.

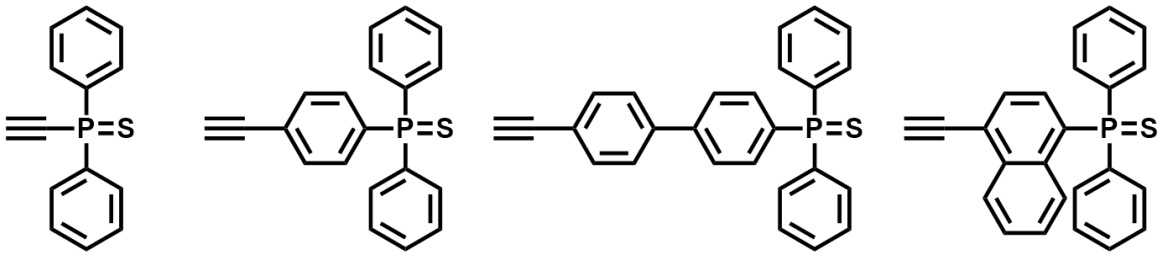


Рис. *3*. Структуры полученных соединений

ЛИТЕРАТУРА

1. Ha-Thi M.H., Souchon V., Hamdi A., Métivier R., Alain V., Nakatani K., Lacroix P., Genet J., Michelet V., Leray I. *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12,* 9056–9065.
2. Paderina A., Slavova S., Petrovskii S., Gracheva E. *Inorg. Chem. ACS*, **2023**, *62*, 18056–18068.
3. Chung W., Simmonds A., Griebel J., Kim E., Sug H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 11409–11412.

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования вещества», «Криогенный отдел».

МЕМБРАННЫЙ ТРАНСПОРТ МОНО- И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СУБСТРАТОВ ЛИПОФИЛЬНЫМИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЛЯМИ АЛКОКСИФОСФОРИЛМЕТАН(ДИОКТИЛАЛКИЛАММОНИЯ)

Сенченко Т.Т., Давлетшина Н.В., Ермакова Е.А., Долгова Д.Р., Давлетшин Р.Р.

Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия
420008, Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 1/29.

Соли алкоксифосфорилметан(триалкиламмония) представляют собой цвиттер-ионные соединения, включающие отрицательно заряженную фосфонатную группу и положительно заряженный четвертичный атом азота (Рис.1.):

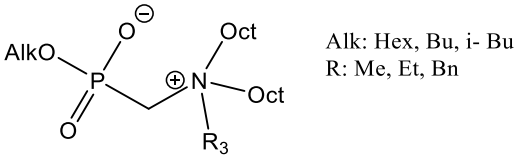


Рис.*4*. Структурная формула солей алкоксифосфорилметан(диоктилалкиламмония)

В настоящей работе изучаются мембранно-транспортные свойства ряда липофильных солей алкоксифосфорилметан(диоктилалкиламмония), по отношению к ряду моно- и полифункциональным карбоновым кислотам. Установлено, что эффективность транспорта монооснovных субстратов низкая, ввиду большого вклада неиндуцируемого транспорта, эффективность которого определяется липофильностью субстратов: значение потоков холостого опыта J_0 в ряду монооснovных кислот увеличиваются в порядке возрастания длины их углеводородной цепочки (Рис. 2):

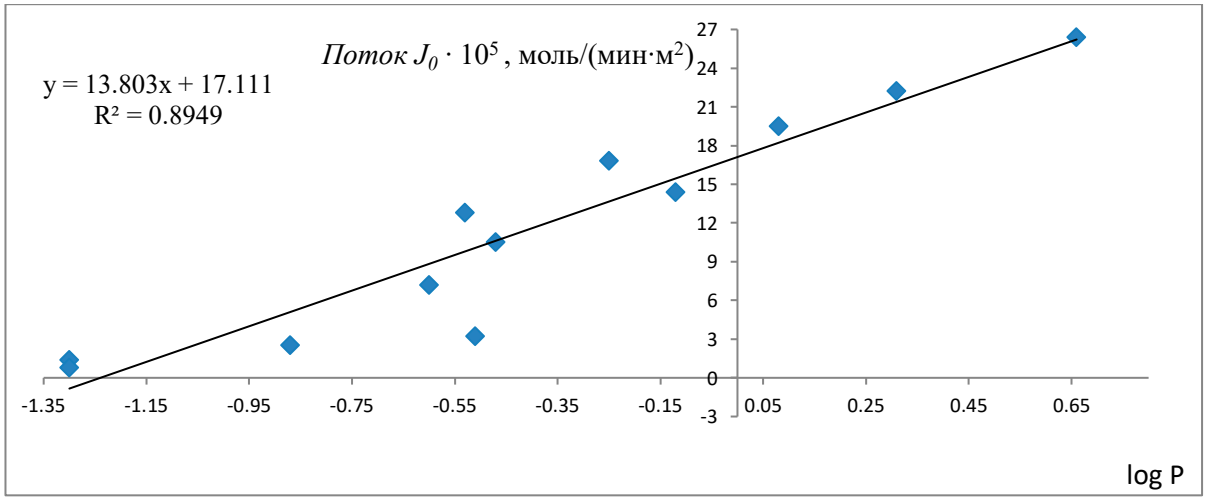


Рис.5. Зависимость значений log P от величины потока холостого опыта (J_0) субстратов

Для полифункциональных субстратов – щавелевой, *d,l*-яблочной, лимонной и *d*-винной кислот зафиксированы потоки от средних до высоких значений, в зависимости от длины алкильного заместителя у атома фосфора. Высокие значения потока полифункциональных субстратов объясняются образованием Н-комплексов со множественными водородными взаимодействиями между молекулами воды отдающей фазы, субстратом и переносчиком. С использованием метода ИК-спектроскопии установлены основные центры координации переносчиков.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ $[\{Re_6Q_8\}(PnPh_3)_n(MeO)_{6-n}]^m$ (Q = S ИЛИ Se, Pn = P, As, Sb)

Сибиряков М.С.[1, 2], Кашник И.В.[2], Брылев К.А.[2]

[1]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1
[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3.
m.sibiryakov@g.nsu.ru

Октаэдрические кластерные комплексы рения с общей формулой $[\{Re_6Q_8\}L_6]^m$ (Q = S или Se, L – апикальный лиганд) привлекают большое внимание исследователей в течение последних двух десятилетий. Для данных соединений характерна фосфоресценция в красной области спектра, а следовательно, можно предположить их потенциальное использование в качестве компонентов люминесцентных материалов, агентов для фотодинамической терапии и биовизуализаторов [1, 2]. Кластерное ядро $\{Re_6Q_8\}^{2+/3+}$ является относительно инертной частью комплекса, тогда как апикальные лиганды могут быть замещены либо модифицированы в ходе различных химических превращений. Таким образом, модифицируя лигандное окружение данных комплексов, возможно не только получить новые кластерные соединения, но и направленно изменить их фотофизических характеристик, поскольку апикальные лиганды значительно влияют на люминесцентные свойства кластерных комплексов.

Недавно нами были синтезированы гексаметоксидные комплексы $[\{Re_6Q_8\}(MeO)_6]^{4-}$, которые ввиду наличия относительно лабильных апикальных лигандов удобно вовлекать в реакции лигандного обмена в органических растворителях. В результате исследования системы «$[\{Re_6Q_8\}(MeO)_6]^{4-}$ + $PnPh_3$» были синтезированы и охарактеризованы комплексы *транс*-$[\{Re_6Se_8\}(PnPh_3)_4(MeO)_2]$, *транс*-$[\{Re_6S_8\}(PPh_3)_4(MeO)_2]$ и *цис*-$[\{Re_6Q_8\}(PPh_3)_4(MeO)_2]$. Путём дальнейшей модификации лигандного окружения *транс*-$[\{Re_6Q_8\}(PPh_3)_4(MeO)_2]$ и *транс*-$[\{Re_6Se_8\}(SbPh_3)_4(MeO)_2]$ была продемонстрирована возможность получения $[\{Re_6Q_8\}(PPh_3)_5(MeO)]^+$ и $[\{Re_6Q_8\}(PPh_3)_6]^{2+}$, а также комплексов *транс*-$[\{Re_6Q_8\}(PPh_3)_4(CF_3COO)_2]$ и *транс*-$[\{Re_6Se_8\}(SbPh_3)_4(CF_3COO)_2]$, содержащих трифторацетатный лиганд в качестве апикального.

В результате работы были получены и охарактеризованы 17 новых октаэдрических кластерных комплексов рения. Для большинства соединений были записаны спектры люминесценции и определены квантовые выходы и времена жизни. Впервые были получены гексарениевые комплексы, содержащие 5 или 6 молекул трифенилфосфина в качестве апикального лиганда, а также комплексы с трифторацетатным апикальным лигандом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kashnik I.V., Rebours J., Dumait N., Brylev K.A., Molard Y. *J. Mater. Chem. C*, **2024**, *12*, 8398-8407.
2. Akhmadeev B.S., Nizameev I.R., Kholin K.V., Voloshina A.D., Gerasimova T.P., Gubaidullin A.T., Romashchenko A.V., Zavjalov E.L., Kashnik I.V., Brylev K.A., Mustafina A.R. J. Colloid Sci., **2024**, 659, 1052-1062.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 19-73-20196-П.

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ПЕРФТОРАРИЛХАЛЬКОГЕНИДЫ – АННЕЛИРОВАННЫЕ АРЕНЫ. ДАННЫЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Смирнов А.С.[1], Торубаев Ю.В.[2], Рожков А.В.[1]

[1]Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия
199034 Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная 7/9.
[2]Химический факультет университета Бен-Гуриона в Негеве, г. Беэр-Шева, Израэль.
84105 Израэль, г. Беэр-Шева,
a.s.smirnov@mail.spbu.ru

Как было показано в последние годы, нековалентные взаимодействия имеют большое теоретическое и практическое значение [1]. Подробно изучаются отдельные типы таких взаимодействий, создана их классификация [2]. Часто разные типы нековалентных взаимодействий представлены в одной молекулярной системе и действуют одновременно. В частности, была обнаружена способность перфтортеллуридов взаимодействовать с электронодонорными аренами за счёт σ-дырок, локализованных на атоме халькогена, а также π-дырок на обеднённых электронами перфторзамещённых ароматических кольцах. Сокристаллизация бис-(перфторпирид-4-ил)теллурида ($TePy^F_2$) с ароматическими системами (дурол, нафталин, фенантрен, пирен, трифенилен) привела к соответствующим кристаллическим структурам, в которых π-дырки и обе σ-дырки молекулы $TePy^F_2$ задействованы в формировании коротких контактов с ареном–акцептором нековалентного взаимодействия.

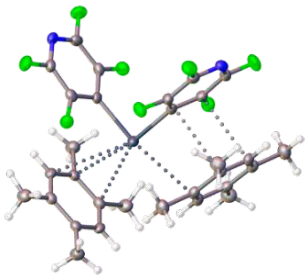


Рис. Межмолекулярные взаимодействия в структуре сокристаллизата бис-(перфторпирид-4-ил)теллурида с дуролом. Точками показаны два типа контактов (C···C и Te···C).

Установлена зависимость характера нековалентного связывания от размера ароматической системы акцептора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Haque A., Alenezi K.M., Khan M.S., Wong W.-Y., Raithby P.R. *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, *52*, 454–472.
2. Aakeroy C.B., Bryce D.L., Desiraju G.R., Frontera A., Legon A.C., Nicotra F., et al. *Pure Appl. Chem.,* **2019**, *91*, 1889–1892.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-23-00075. Исследование проведено с помощью ресурсных центров научного парка СПбГУ: РДМИ, МРМИ, МАСВ. Жидкий азот получен из Криогенного центра СПбГУ.

СИНТЕЗ ИТТЕРБИЕВОГО АНАЛОГА КОМПЛЕКСА ИМИДА ОЛОВА НА ОСНОВЕ ОБЪЕМНЫХ АНИЛИНОВ

Сосулина С.С.[1], Додонов В.А.[1]

[1]*Институт металлорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород, Россия*
603952, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49.
dodonov@iomc.ras.ru

Органические светодиоды (OLED) представляют собой инновационные устройства, основанные на тонких плёнках органических соединений, способных излучать свет под действием электрического тока. Ключевую роль в эффективности и стабильности OLED-устройств играет молекулярная структура эмиссионных и транспортных слоёв. Современные исследования в области химии OLED сосредоточены на синтезе новых π-конъюгированных соединений, донорно-акцепторных систем и стабильных хост-материалов.

Металлокомплексы на основе объемных анилинов ($^{R1,R2}ArNH_2$ = 2,6-((4-$R^1C_6H_4)_2CH)_2$-4-R^2-C_6H_2-NH_2; R^1=H, R^2=Me) обладают уникальными свойствами, что связано с их пространственным строением. Ранее было обнаружено, что комплекс имида олова на основе объемных анилинов демонстрирует смешанную металлоцентрированную и люминесценцию с переносом заряда лигандов с высокими параметрами времени жизни и квантового выхода.

С целью улучшения параметров люминесценции были проведены попытки получения иттербиевого аналога этого комплекса. Так, взаимодействие $^{H,Me}ArNH_2$ приводит к образованию комплекса **1**; обработка 4 экв. NaH – комплекса **2**; последовательная обработка 4 экв. t-BuOK, 4 экв. BuLi и 1 экв. YbI_2 приводит к образованию комплекса **3**.

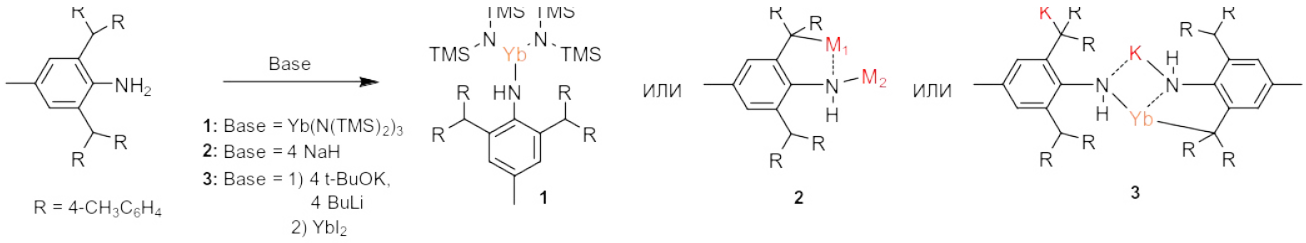


Схема 1. Синтез комплексов **1**–**3**

ЛИТЕРАТУРА

1. Jayanta Bauri, Ram Bilash Choudhary, Gobind Mandal. *J Mater Sci,* **2021**, *56*, 18837–18866.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-73-10150.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ХЕЛАТИРУЮЩИХ ГРУПП В СТРУКТУРЕ ПИРИДИН-ДИАЗАКРАУН-ЭФИРА НА СВЯЗЫВАНИЕ КАТИОНОВ СВИНЦА

Тарасенко О.В.[1,2], Щукина А.А.[1], Зубенко А.Д.[1], Иконникова И.С.[3]

[1]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук, Москва, Россия
119334, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1
[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1
[3]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1
taraseoksana@yandex.ru

В последние годы наблюдается активное развитие радиофармацевтической отрасли, большое внимание уделяется разработке новых радиофармпрепаратов (РФП), которые представляют собой прочные комплексы лигандов с ионами радионуклидов, пришитые посредством линкера к векторной биомолекуле. Разработка хелаторов для эффективного связывания катионов металлов является актуальной задачей, так как на данный момент не существует идеального лиганда, удовлетворяющего требованиям по скорости комплексообразования и устойчивости полученных комплексов.

Среди доступных радионуклидов особый интерес представляют изотопы свинца, которые могут использоваться как в диагностике, так и при терапии онкологических заболеваний. Pb^{2+} имеет большой радиус (0.98-1.49 Å), а также обладает высоким сродством к лигандам, содержащим кислород или азот [1], поэтому объектом исследования была выбрана серия производных пиридин-диазакраун-эфира с различными по природе хелатирующими группами (схема 1).

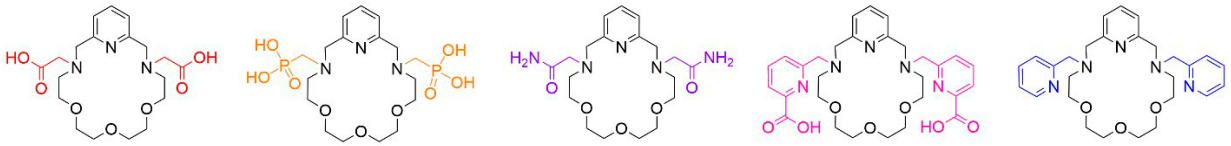


Схема 1. Изучаемые хелаторы

В процессе изучения комплексообразования было выявлено, что все лиганды образуют с катионом свинца комплексы в соотношении M:L=1:1. Исследование устойчивости комплексов в сыворотке белков крови показало практически полное отсутствие перехелатирования для **PADA** и **PADPA** в течение суток. Комплекс лиганда **PADPA** со свинцом также оказался устойчивым при изучении биораспределения *in vivo*. Таким образом, пиколинатное производное **PADPA** является наиболее перспективным для разработки радиофармпрепарата для радионуклидов свинца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ingham A., Kostelnik T.I., McNeil B.L., Patrick B.O., Choudhary N., de Guadalupe Jaraquemada-Peláez M., Orvig C. *Dalton Trans*, **2021**, *50*, 11579.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-13-00424.

СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ $[Co(NH_3)_5Cl]CrO_4$ И $[Co(NH_3)_6](CrO_4)Cl$

Тарасова П.В.[1,2], Филатов Е.Ю.[1], Коренев С.В.[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 3.
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2
p.arshavskaya@g.nsu.ru

Шпинели — это группа минералов и синтетических соединений с общей формулой AB_2O_4, где A^{2+} и B^{3+} — металлы (например, магний, алюминий, железо), занимающие тетраэдрические и октаэдрические пустоты в КПУ кислорода, соответственно. Шпинели обладают высокой термической и химической стабильностью, являются перспективными материалами для катализа, электрохимии и оптоэлектроники [1]. В частности, $CoCr_2O_4$ проявляет каталитическую активность в промышленно значимых реакциях окисления, например в реакции разложения дихлорметана (CH_2Cl_2) на CO_x, HCl и Cl_2. Каталитические свойства материалов на основе шпинелей сильно зависят от их морфологии, состава и степени кристалличности [2]. Таким образом, целесообразно синтезировать каталитически активные наночастицы для данных применений.

Синтез наночастиц может осуществляться различными методами, включая золь-гель технологию, гидротермальный синтез и др. Среди них - термическое разложение координационных соединений-предшественников является одним из перспективных подходов, так как позволяет контролировать состав, дисперсность и морфологию получаемых наноматериалов [3].

В данной работе были опробованы различные исходные соединения для оптимизации методик синтеза кобальт-хромовых шпинелей. Так, получены комплексные соли состава $[Co(NH_3)_5Cl]CrO_4$ и $[Co(NH_3)_6](CrO_4)Cl$. Соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного и рентгенофазового и термического анализа. Термические свойства полученных солей изучены в различных атмосферах (окислительной (20 об.% O_2 и 80 об.% Ar), инертной (He) и восстановительной (10 об.% H_2 и 90 об.% He)). Продукты термолиза были охарактеризованы методом РФА. Показано, что независимо от используемого соединения-предшественника, в окислительной атмосфере при ~450°C происходит формирование фазы шпинели состава $Co[Cr_{2-x}Co_x]O_4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li Y., Yuan Z., Meng F. *Sensors*, **2020**, *20*, 5413.
2. Wang Y., Jia A.P., Luo M.F., Lu J.Q. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2015**, *165*, 477-486.
3. Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Gosteva A.N. *Russian Journal of General Chemistry*, **2021**, *91*, 1834-1861.

СПИН-КРОССОВЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Mn(III) С ПАРАМАГНИТНЫМ ПРОТИВОИОНОМ $[Co(pdms)_2]^{2-}$

Тиунова А.В.[1], Казакова А.В.[1], Корчагин Д.В.[1], Ягубский Э.Б.[1]

[1]*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия,*
142432, Россия, г. Черноголовка, пр. академика Н.Н. Семенова, д. 1
a_tiunova96@mail.ru

Мономолекулярные магниты (SMM) и спин-кроссоверные соединения (SCO) являются наиболее интенсивно изучаемыми примерами материалов с молекулярной бистабильностью. Хотя на сегодняшний день синтезировано достаточно много таких соединений на основе моноядерных и полиядерных комплексов 3d металлов (а также редкоземельных элементов в случае SMM), материалы, обладающие двумя свойствами одновременно, встречаются редко. Одним из подходов к созданию магнитных мультистабильных систем является синтез ионно-парных соединений, в которых катионный и анионный компоненты проявляют различные свойства (SCO и SMM).

В настоящей работе был использован дианион $[Co^{II}(pdms^{2-})_2]^{2-}$ (H_2pdms = 1,2-бис(метансульфонамидо)бензол), который демонстрирует медленную магнитную релаксацию в нулевом поле, обладает сильной одноосной магнитной анизотропией (D = -115 $см^{-1}$) и высоким эффективным барьером намагниченности (U_{eff} = 118 $см^{-1}$). Были синтезированы трехкомпонентные комплексы с катионами $[Mn^{III}(3,5\text{-diHal-sal}_2323)]^+$: $\{[Mn(3,5\text{-diCl-sal}_2323)]_2[Co(pdms)_2]\}\cdot(H_2O)_x$ (**1**), $\{[Mn(3,5\text{-Br,Cl-sal}_2323)]_2[Co(pdms)_2]\}\cdot(H_2O)_x$ (**2**) и $\{[Mn(3,5\text{-diBr-sal}_2323)]_2[Co(pdms)_2]\}\cdot(H_2O)_x$ (**3**). Эти комплексы являются изоструктурными, элементарная ячейка содержит два кристаллографически неэквивалентных катиона Mn, один анион Co и неупорядоченные молекулы воды, которые легко теряются при хранении или нагревании кристаллов.

Анализ кристаллических структур и магнитной восприимчивости **1-3** показал, что при температуре 100 K катионы Mn находятся в низкоспиновом состоянии (S = 1), а при повышении температуры до 350 K претерпевают постепенный неполный спиновый переход в высокоспиновое состояние (S = 2). Для обнаружения возможной медленной магнитной релаксации, связанной с анионом $[Co(pdms)_2]^{2-}$ была исследована динамическая магнитная восприимчивость **1-3**. Однако сигналы χ'' не наблюдались ни в нулевом поле, ни при приложении постоянного магнитного поля, что указывает на подавление медленной магнитной релаксации в этих соединениях. Укороченные расстояния между Co и Mn (6,75-6,76 Å) в структурах **1-3** приводят к значительным диполь-дипольным взаимодействиям между спиновыми центрами, способствуя очень быстрой магнитной релаксации, связанной с квантовым туннелированием намагниченности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по государственным заданиям 124013100858-3 и 124020200104-8.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ХАЛЬКОГЕНОЛЯТОВ ЗОЛОТА(I)

Ткаченко П.А.[1], Абрамов П.А.[1]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 3.
tkachenko@niic.nsc.ru

Химия халькогенолятов золота и серебра {M(QR)} (Q = S, Se, Te; R – органический заместитель) очень разнообразна и непредсказуема, а сами соединения вызывают интерес исследователей, поскольку такие фрагменты способны выступать в качестве строительных блоков для разнообразных кластеров, обладающих специфичными оптическими свойствами и электронным строением [1]. В ходе наших исследований были получены новые типы халькогенолятных комплексов типа $[Au(SR)]_n$, благодаря использованию перфторированных ароматических тиолов. Присутствие фтора в структуре способно оказывать положительное влияние на оптические свойства, структурную стабильность и поверхностную активность слоистых материалов [2,3]. Было показано, что на основе $[Au(S\text{-}4\text{-}C_6H_4F)]_n$ возможно создание различных функциональных материалов для использования в качестве экологически чистых люминофоров или новых типов полупроводников [4]. Однако, на сегодняшний день $[Au(S\text{-}4\text{-}C_6H_4F)]_n$ является единственным известным примером фторосодержащих халькогенолятов золота(I).

В данной работе представлены методы получения новых халькогенолятных комплексов золота состава $[Au(SAr^f)]_n$ (SArf = SC_6F_5, $SC_6F_4\text{-}CF_3$). Полученные материалы изучены методом ДСК. Для синтезированных соединений описаны превращения в новые координационные полимеры различной природы ($[Au_4(SR)_4]_n \cdot nDMSO$ и $[\{Au(py)_2\}\{Au(SR)_2\}]_n$) в присутствии диметилсульфоксида и пиридина. Выделенные из ДМСО и пиридина полимеры структурно охарактеризованы. Для исходных материалов $[Au(SAr^f)]_n$ представлены данные по фотолюминисценции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sanwal P., Raza A., Miao Y.-X., Lumbers B., Li G. Advances in coinage metal nanoclusters: From synthesis strategies to electrocatalytic performance, *Polyoxometalates,* **2024**, 3, 9140057. https://doi.org/10.26599/POM.2024.9140057.
2. Hight-Huf N., Pagaduan J.N., Katsumata R., Emrick T., Barnes M.D. Stabilization of Three-Particle Excitations in Monolayer MoS 2 by Fluorinated Methacrylate Polymers, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, 13, 4794–4799. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.2c01150.
3. Kim J.T., Hyeon D.S., Hanzawa K., Kanai A., Kim S.Y., Lee Y.J., Hosono H., Bang J., Lee K. Role of fluorine in two-dimensional dichalcogenide of SnSe 2, *Sci. Rep.*, **2018**, 8, 1645. https://doi.org/10.1038/s41598-018-20111-y.
4. Vaidya S., Hawila S., Zeyu F., Khan T., Fateeva A., Toche F., Chiriac R., Bonhommé A., Ledoux G., Lebègue S., Park J., Kim W.J., Liu J., Guo X., Mesbah A., Horike S., Demessence A. Gold(I)–Thiolate Coordination Polymers as Multifunctional Materials: The Case of Au(I)– p -Fluorothiophenolate, *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **2024**, 16, 22512–22521. https://doi.org/10.1021/acsami.4c01958.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-13-00319.

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ГЕНЕРАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА ФТАЛОЦИАНИНОМ В МАТРИЦЕ МОКП

Томилов А.С.[1,2], Язикова А.А.[1,2], Порываев А.С.[2], Федин М.В.[2]

[1]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2
[2]Международный Томографический Центр СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3А
a.tomilov1@g.nsu.ru

Синглетный кислород – высокореакционная форма молекулярного кислорода – представляет большой интерес для исследователей за счёт своих окислительных способностей. Так, высокая активность синглетного кислорода может быть использована в тонком органическом синтезе, для очистки от загрязнителей и стерилизации газов и жидкостей [1,2], а также в фотодинамической терапии рака [3]. Для генерации синглетного кислорода используются фотосенсибилизаторы – вещества, способные под действием света переходить в возбуждённое триплетное состояние, далее взаимодействующее с молекулярным кислородом. Зачастую фотосенсибилизаторы представлены порфиринами и фталоцианинами за счёт их биосовместимости.

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – класс веществ, отличающихся высокой пористостью и стабильностью структуры [4]. Это позволяет использовать МОКП в качестве удобной матрицы для нанесения веществ с необходимой активностью.

В рамках данной работы мы провели инкапсуляцию фотосенсибилизатора фталоцианинового ряда в МОКП MOF-808 и ZIF-8. После этого образцы подвергались облучению, а образование синглетного кислорода в системе изучалось методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Таким образом, был исследован процесс гетерофазного образования синглетного кислорода. Для определения синглетного кислорода использовалась спиновая ловушка, что позволяет изучать эффективность его диффузии внутри матрицы МОКП и за её пределы, а также кинетические закономерности образования синглетного кислорода. Полученные данные имеют важное значение для понимания возможностей полученных систем по созданию необходимых концентраций синглетного кислорода для потенциальных практических применений.

ЛИТЕРАТУРА

1. DeRosa M.C., Crutchley R.J. *Coordination Chemistry Reviews,* **2002**, *233-234*, 351-371.
2. Wang Y. et al. *Journal of Hazardous Materials*, **2024**, *461*, 132538.
3. Chilakamarthi U., Giribabu L. *The Chemical Record*, **2017**, *17*, 775-802.
4. Furukawa H. et al. *Science*, **2013**, *341*, 1230444.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-43-10002.

ПРИМЕНЕНИЕ N-БЕНЗИЛИДЕНАНИЛИНОВЫХ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ АГЕНТОВ

Трошин И.И.,[1,2] Медведько А.В.,[2] Назаров А.А.,[3] Вацадзе С.З.[2]

[1]РТУ МИРЭА – Российский технологический университет, Россия
119571, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86
[2]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47
[3]Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, 1, с. 3
xocechan@gmail.com

В последние десятилетия вопрос эффективного лечения раковых заболеваний становится все более актуальным. Биологические исследования различных комплексов d – элементов продемонстрировали их высокую противоопухолевую активность. Одними из самых популярных лекарственных средств в химиотерапии рака являются комплексы платины. Они хорошо зарекомендовали себя, однако имеют ряд существенных недостатков. Таким образом существует потребность в создании соединений, превосходящих соединения платины.

Металлорганические соединения рутения могут выступать как альтернатива соединениям платины, так как имеют широкие координационные возможности уникальных механизм противораковой активности и транспорта в организме.

В данной работе рассматривается противоопухолевая активность впервые полученных циклометаллированных комплексов рутения. Методы получения схожих веществ были описаны ранее [1]. Большая часть соединений, помимо стандартных спектральных методов, также была охарактеризована с помощью рентгеновской дифракции на монокристаллах.

Варьирование заместителей в анилиновом фрагменте производилось с целью определения их влияния на растворимость, биодоступность, стабильность и биологическую *in vitro* активность итоговых соединений. Цитотоксичность соединений была исследована на 4 раковых клеточных линиях человека (A549, MCF-7, A2780 и A2780Cis) и на здоровой клеточной линии (HEK293). Полученные соединения проявляют высокую селективную токсичность по отношению к раковым клеткам.

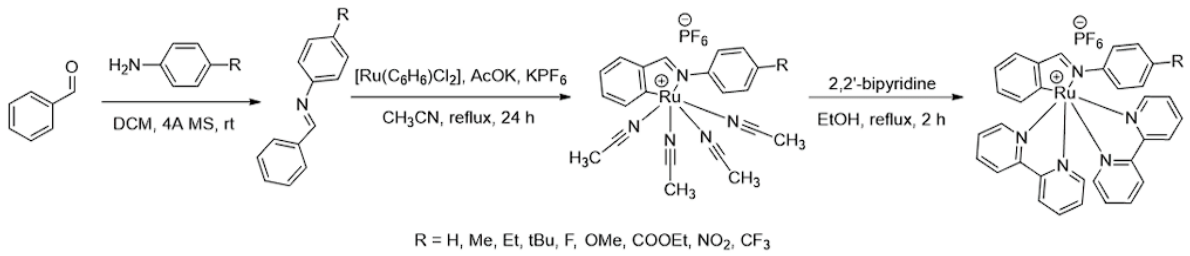


Схема 1. Схема синтеза полученных комплексов рутения

ЛИТЕРАТУРА

1. Medved'ko A.V., Ivanov V.K., Kiskin M.A., Sadovnikov A.A., Apostolova E.S., Grinberg V.A., Emets V.V., Chizhov A.O., Nikitin O.M., Magdesieva T.V., Kozyukhin S.A. *Dyes and Pigments*. **2017**, 140(334).

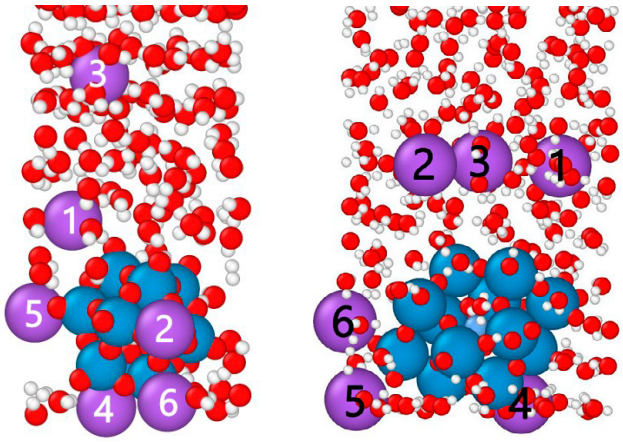
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-23-00066.

STRUCTURE OF BARRIER LAYES FORMED BY POLYTUNSTATES ON A MERCURY/AQUEOUS SOLUTION INTERFACE AS DERIVED FROM MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS

Tuzov D.A.[1], Nazmutdinov R.R.[1], M.I. Borzenko[2], T.T. Zinkicheva[1]

[1]Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation
420015, Kazan, K. Marx Str. 68
[2]Department of Electrochemistry, Faculty of Chemistry, Moscow State University, Moscow, Russian Federation
119991, Moscow, Leninskie Gory 1/3
nazmutdi@mail.ru

Polyoxotungstate anions in aqueous solutions are known to form adlayers at a mercury electrode which disclose selective barrier properties in different heterogeneous electron transfer reactions (reduction of cations and anions) [1, 2]. Such electrochemical interfaces were investigated by electrochemical measurements so far, however relevant microscopic information is still lacking. In this work we address the structure of the adlayers formed by $W_{12}O_{40}H_2^{6-}\bullet 6Na^+$ (meta-polyoxotungstate, m-W) and $[W_{12}O_{42}H_6]^{6-}\bullet 6Na^+$ (para-polyoxotungstate, p-W) at a mercury/water interface by means of density functional theory and classical molecular dynamics (MD) simulations (see computational details in Ref.[3]). We observed a remarkable difference in the structure of both adlayes (see Fig.1).



(a) (b)

Some cations are incorporated directly in the adlayer, while the others form solvent separated ionic pairs. The structure of the p-W layer was found to be looser as compared with the m-W one. Because of the dipole character of distribution of the Na^+ ions near the m-W and p-W anions, a local electrostatic field might affect significantly penetrating redox active cations and anions through the barrier. The results obtained elucidate qualitatively available experimental data.

Fig. 1. Snap shots of the unit cells used in MD simulations on equilibrium trajectories (mercury electrode is in the bottom of picture); (a) – m-W, (b) – p-W. Red, white, blue and violet colors correspond to the O, H, W atoms and Na^+ cations.

REFERENCES

1. Borzenko M.I., Tsirlina G.A., Petrii O.A. *Mend. Comm*. **2002**, *12*, 126-127.
2. Borzenko M.I., Tsirlina G.A., Petrii O.A. *Rus. J. Electrochem*. **2000**, *36*, 452-455.
3. Тузов Д.А., Зинкичева Т.Т., Курносова Д.Р., Борзенко М.И., Назмутдинов Р.Р. *Вестник технологического университета*, **2025**, *28*, 32-38.

This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-23-00398). We are also indebted to G.A. Tsirlina for helpful discussions.

СОЕДИНЕНИЕ ТРИТИАДОДЕКААЗАГЕКСАФИРИНА КОБАЛЬТА С ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМ ПЕРЕНОСОВ ЗАРЯДА МЕТАЛЛ–ЛИГАНД

Фараонов М.А.[1], Назаров Д.И.[1], Шестаков А.Ф.[1], Кузьмин А.В.[2], Хасанов С.С.[2], Исляйкин М.К.[3], Иванов Е.Н.[3], Конарев Д.В.[1]

[1]ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия
142432, Россия, г. Черноголовка, пр-т. акад. Семенова, д. 1.
[2]Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна российской академии наук, Черноголовка, Россия
142432, Россия, г. Черноголовка, пр-т. акад. Осипьяна, д. 2.
[3]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
153000, Россия, г. Иваново, пр-т Шереметевский, д. 7.
maksimfaraonov@yandex.ru

Металломакрогетероциклы широко используются как основа различных материалов. Они могут образовывать комплексы с парамагнитными металлами, сам лиганд также может быть радикалом.

В данной работе исследовано восстановление свободного тритиадодекаазагексафирина, H_3Hhp, графитом калия в присутствии ацетилацетоната кобальта (II) и криптанда[2.2.2]. В результате получены кристаллы соединения $\{Cryptand[2.2.2](K^+)\}_2\{(Co^I_2Co^{II}O)^{2+}(Hhp^{\bullet 4-})\}^{2-} \cdot 2C_6H_4Cl_2$ (**1**). Установлена кристаллическая структура соединения **1**, исследованы его оптические и магнитные свойства. Магнетохимические исследования указывают на слабое магнитное взаимодействие между $Hhp^{\bullet 4-}$ (S = 1/2) и Co^{II} (S = 1/2) центрами ниже 100 К. При нагревании выше 100 К происходит обратимый внутримолекулярный перенос заряда кобальт – лиганд с образованием $\{(Co^ICo^{II}_2O)^{3+}(Hhp^{5-})\}^{2-}$ аниона, содержащего три парамагнитных центра – два низкоспиновых атома Co^{II} (S = 1/2) и Hhp^{5-} с триплетным основным состоянием (S = 1). Рассчитано, что разница энергий между основным $\{(Co^I_2Co^{II}O)^{2+}(Hhp^{\bullet 4-})\}^{2-}$ и возбужденным $\{(Co^ICo^{II}_2O)^{3+}(Hhp^{5-})\}^{2-}$ составляет около 500 К. Электронный спектр поглощения соединения 1 содержит широкую полосу поглощения с максимумом при 1810 нм (5500 $см^{-1}$), которая обусловлена разрешенным симметрией низкоэнергетическим d–π переходом при поглощении кванта света.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nazarov D.I., Kuzmin A.V., Islyaikin M.K., Ivanov E.N., Shestakov A.F., Faraonov M.A., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. *New Journal of Chemistry*, **2025**, 49, 1631-1639.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-13-00060.

ИССЛЕДОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ СОЛЬВАТНЫХ КРИСТАЛЛОВ ФТАЛОЦИАНИНА ЖЕЛЕЗА(III)

Федонин А.П., Ившин К.А., Зиннатуллин Р.Г., Метлушка К.Е., Катаева О.Н.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение
ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г.Казань, ул. Академика Арбузова, д.8
anton.fedonin@mail.ru

Получен ряд сольватных сокристаллов аквацианофталоцианина железа(III) с некоторыми полярными апротонными растворителями. Их структура и однородность были установлены методами рентгеноструктурного анализа и порошковой дифрактометрии. Во всех изученных кристаллах октаэдрический ион железа аксиально координирован молекулой воды и циано-группой. Было показано, что тип структурной организации кристаллов зависит от количества и размера молекул растворителя, находящихся в их элементарной ячейке.

Выявлено 3 типа межмолекулярных взаимодействий, определяющих кристаллическую упаковку сольватных кристаллов: сильные водородные связи между молекулами координационной воды и сольватными молекулами растворителей, π-π взаимодействия фталоцианиновых фрагментов и слабые водородные связи C-H···N между фталоцианиновыми фрагментами и циано-группой, координирующей ион железа.

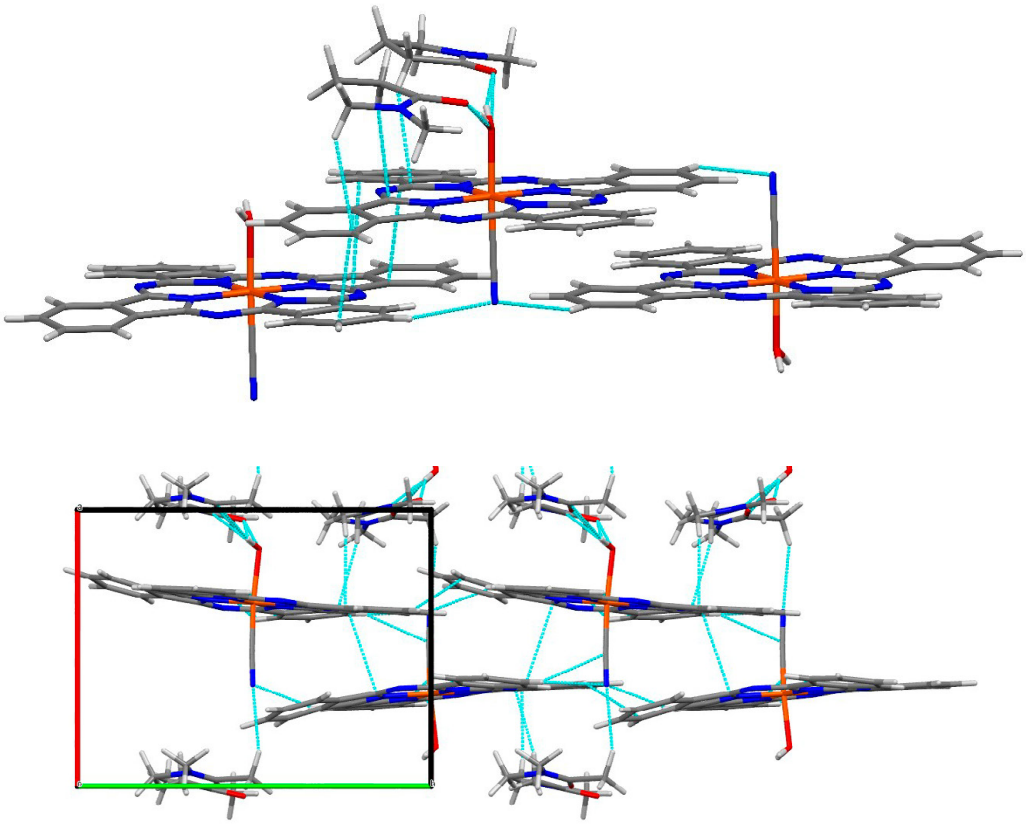


Рис. Фрагменты кристаллической упаковки и взаимодействия в кристаллах фталоцианиновых комплексов железа(III).

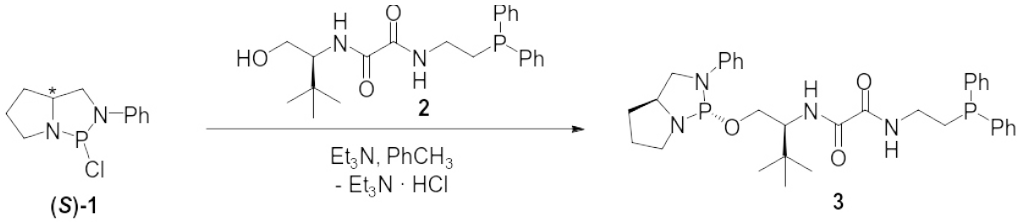
Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №25-73-20029.

СИНТЕЗ ФОСФИНО-ДИАМИДОФОСФИТА НА ОСНОВЕ ОКСАЛАМИДА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АСИММЕТРИЧЕСКОМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗЕ

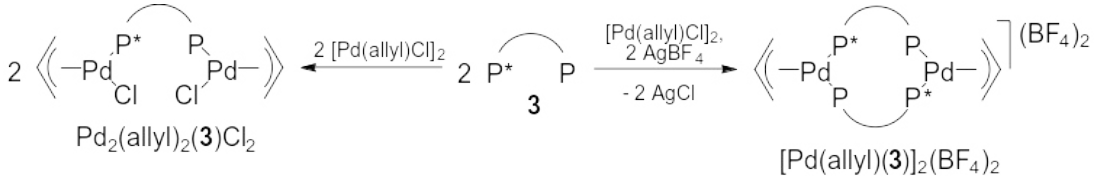
Фирсин И.Д., Сухова Е.И., Чернушкин М.И., Лутикова С.А.

Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, Рязань, Россия
390000, Россия, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46.
i.firsin@rsu-rzn.ru

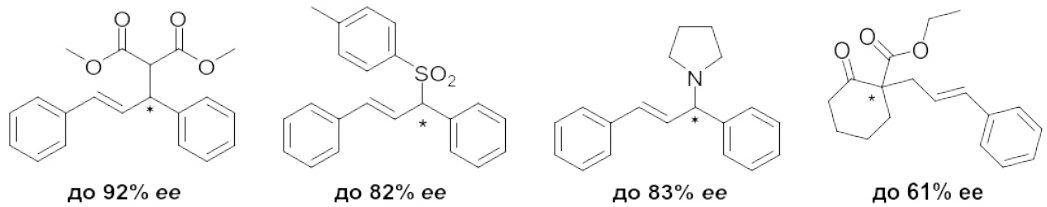
Новый фосфино-диамидофосфит **3** был получен реакцией **2** с фосфорилирующим реагентом (*S*)-**1** в присутствии избытка Et3N в среде толуола. Структура полученного лиганда подтверждена методом ЯМР.



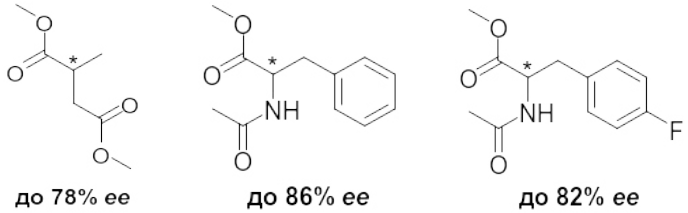
Для фосфино-диамидофосфитного лиганда **3** в среде ТГФ были синтезированы нейтральный комплекс состава $Pd_2(allyl)_2$(**3**)Cl_2 и катионный биядерный комплекс [Pd(allyl)(**3**)]$_2(BF_4)_2$ типа "голова к хвосту".



Полученный лиганд протестирован в Pd-катализируемых асимметрических реакциях алкилирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата диметилмалонатом (до 92% *ee*), сульфонилирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата *n*-толуолсульфинатом натрия (до 82% *ee*), аминирования (*E*)-1,3-дифенилаллилацетата пирролидином (до 83% *ee*), алкилирования циннамилацетата этил-2-оксоциклогексанкарбоксилатом (до 61% *ee*).



Новый фосфино-диамидофосфит был использован в Rh-катализируемом гидрировании прохиральных метиловых эфиров ненасыщенных кислот.



СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕТРАСЕЛЕНОТЕТРАЦЕНА С АНИОНАМИ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Флакина А.М.[1], Конарев Д.В.[1], Фараонов М.А.[1], Назаров Д.И.[1], Хасанов С.С.[2], Кузьмин А.В.[2], Зверев В.Т.[2]

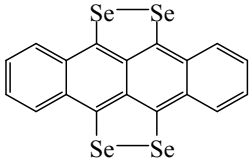
[1]ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, Россия

[2]Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия

142432, Россия, г. Черноголовка, пр-т. акад. Семенова, д. 1.

flakina@icp.ac.ru

В последние годы активно развивается область исследований, посвященных получению и исследованию новых полифункциональных соединений, способных одновременно проявлять проводящие, оптические, магнитные свойства. Нами получены и исследованы новые гибридные слоистые соединения на основе донора тетраселенотетрацена (TSeT) с гексафторацетилацетонатами Dy(III), Pr(III), Mn(II) и Co(II).



TSeT

В соединениях Dy (III), Pr(III) и Mn(II) анионы образуют трехмерные соты, в каналах которых расположены стопки из молекул донора. В соли кобальта в стенки каналов встраивается дополнительно одна нейтральная молекула TSeT. Из-за димеризации TSeT и неравномерного распределения зарядов на молекулах TSeT соли с Mn(II) и Co(II) не показывают спинов, характерных для $TSeT^{\bullet+}$. Стопки TSeT в солях с Dy(III) и Pr(III) слабо димеризованы и триплетное состояние димеров заселяется выше 150 K. В результате с них наблюдается проводимость полупроводникового типа. Исследование магнитных свойств показало, что соль диспрозия $\{TSeT_{1.5}\}^{\bullet+}[Dy(hfac)_4]^-$ [1] проявляет необычные магнитные свойства и является моноионным магнитом с барьером перемагничивания U_{eff} = 27.9 $см^{-1}$ и магнитным гистерезисом при 2 K во внешнем магнитном поле 1000 Oe.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flakina A.M., Nazarov D.I., Faraonov M.A., Yakushev I.A., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Zverev V.N., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev, D.V. *Int. J. Mol. Sci.,* **2024**, *25*, 8068.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (регистрационный номер 124013100858-3).

КООРДИНАЦИОННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЦИННАМАТ-ИОНОВ В КОМПЛЕКСАХ С *d*- ИЛИ *f*-МЕТАЛЛАМИ

Фомина В.А.[1], Карасев М.О.[1], Пушкин Д.В.[1]

[1]*Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия*
443011, Россия, г. Самара, ул. Академика Павлова, д. 1.
vlad.slava.f@yandex.ru

Осуществлен кристаллохимический анализ циннаматсодержащих комплексов *d*- или *f*-металлов с использованием полиэдров Вороного-Дирихле. В качестве центральных атомов-комплексообразователей выступали 3*d*-металлы (все, кроме Cr), 4*d*-металлы (Y, Ag, Cd), 5*d*-металлы (Os, Pt) и *f*-металлы (все лантаниды, кроме Pm, и актинид – U(VI)). Кристаллографическая информация была взята из базы данных CCDC. Также были использованы данные о строении изученных нами 15 циннаматсодержащих комплексов уранила.

Согласно полученным данным, в 116 соединениях 232 кристаллографически неэквивалентных циннамат-иона по отношению к атомам *d*- или *f*-металлов проявляют 6 типов координации (рис. 1), обозначение дано в соответствии с [1]. Бидентатно-циклический тип B^{01} встречается наиболее часто (93 иона, 40.1%), что связано с его реализацией во всех комплексах уранила. На втором месте бидентатно-мостиковый тип B^{2} (66 ионов, 28.4%), менее распространен тип координации B^{11} (40 лигандов, 17.2%), за ним следует тип координации M^{1} (29 лигандов, 12.5%) и лишь по два циннамат-иона проявляют типы координации M^{2} и T^{11} (0.9%). Отметим, что в структурах 7 соединений в качестве донорных атомов коричной кислоты или метил-, фенил- или *n*-метилфенилциннамата выступали атомы С алифатической группы. Выявлено, что циннамат-ион в отличие от бензоат- и фенилацетат-ионов не координируется по типу: B^{3}, B^{4}, B^{21}, H^{000001} [2].

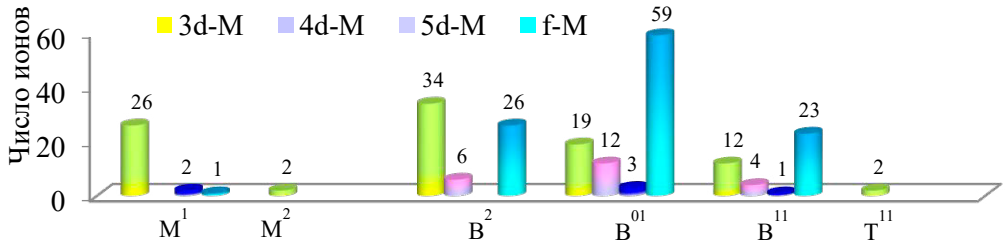


Рис. 1. Типы координации циннамат-ионов в соединениях с *d*- или *f*-металлами.

На основе правила 18 электронов дана количественная оценка электронодонорной способности циннамат-ионов относительно атомов *d*- или *f*-металлов. Установлено, что при переходе от типа координации B^{2} к B^{11} для одного и того же атома металла и при переходе от одного атома металла к другому по периоду слева направо с сохранением типа координации лиганда значение электронодонорной способности циннамат-ионов уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B., Smirnova E.S., Grachova E.V., Ostrova P.V., Antipin M.Yu. *Acta Cryst*, **2009**, *B65*, 45-53.
2. Karasev M.O., Fomina V.A., Karaseva I.N., Pushkin D.V. *Russ. J. Coord. Chem*, **2023**, *49*, 247-256.

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ АЛЬФА-БРОМКОРИЧНОГО АЛЬДЕГИДА И БЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОНА ПО РЕАКЦИИ АБРАМОВА

Хайдарова В.Ф.[1], Седов А.Н.[1], Давлетшин Р.Р.[1], Давлетшина Н.В.[1], Ившин К.А.[2]

[1]Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань, Россия
420008, Россия, г. Казань, ул. Лобачевского, д. 1/29.
[2]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН,
Казань, Россия, 420029, Россия г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8.
fern.ancient@gmail.com

α-Гидроксифосфонаты представляют собой важный класс фосфорорганических соединений с широкой биологической активностью и координационными свойствами. [1, 2]. Ярким примером их практического применения являются ациклические аденинсодержащие нуклеозидфосфонаты — пролекарства адефовира и тенофовира, одобренные для терапии гепатита В и ВИЧ-инфекции благодаря их широкому спектру противовирусного действия [3, 4].

В рамках настоящей работе методом реакции Абрамова был получен обширный ряд α-гидроксифосфонатов. (Схема 1).

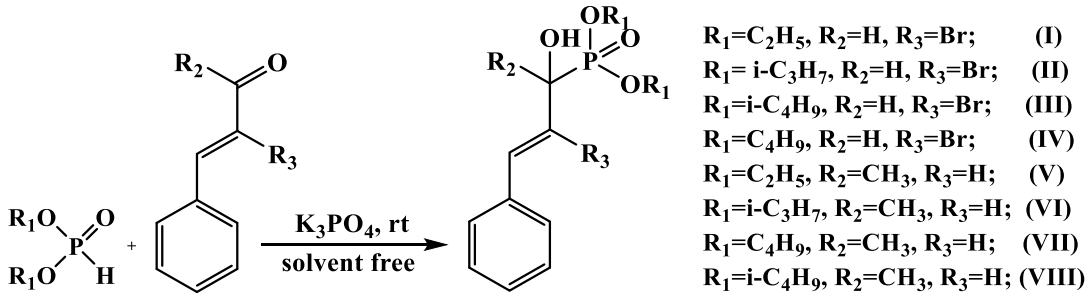


Схема 1. Схема синтез α-гидроксифосфонатов **I-VIII**

Синтез соединений I–VIII проводили при комнатной температуре в присутствии 10 мол. % K3PO4. Реакционный процесс завершался в течение 30 минут. Все полученные соединения — белые кристаллические порошки. Выделение и очистку продуктов осуществляли методом перекристаллизации из гексана. Для установления структуры соединений **I–VIII** использовали комбинацию методов: ЯМР-спектроскопию ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, ИК-спектральный анализ и рентгеноструктурный анализ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Desai J., Wang Y., Wang K., Wang S.R., Malwal E., *ChemMedChem.*, **2016**, 11, 2205-2215.
2. Carmona-Sarabia, L, Velez G. Q., Escalera-Joy A. M., Mojica-Vasquez D., Esteves-Vega S., Peterson-Peguero E. A., Lopez-Mejias V., *Inorganic chemistry*, **2023**, 62, 9440 – 9453.
3. De Clercq E., *Antiviral research*, **2007**, 75, 1-13.
4. Kasthuri M., Chaloin L., Perigaud C., Peyrottes S., *Tetrahedron: Asymmetry*, **2011**, 22, 1505-1511.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00328, https://rscf.ru/project/24-23-00328/

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni(II) С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАРБЕНАМИ (NHC)Ni(H)(η^5-C_5H_5)

Хазипова О.В., Савостьянов А.П.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 346428, Россия, г.Новочеркасск, ул. Просвещения, 132
hov.nvk@gmail.com

Гидридные комплексы никеля занимают важное место в металлоорганической химии [1]. В последние годы химия этих комплексов активно развивается благодаря их высокой каталитической активности в различных химических процессах. Они находят широкое применение в реакциях изомеризации, полимеризации и восстановления алкенов, а также в реакциях функционализации C-H связей в органических молекулах. Поэтому разработка новых методов синтеза этих комплексов является актуальной задачей.

В рамках нашего исследования был разработан новый, эффективный и простой метод синтеза гидридных комплексов никеля с N-гетероциклическими карбенами (схема 1). Данный метод основан на реакции хлоридных комплексов (NHC)Ni(Cl)(η^5-C_5H_5) с тетрагидридоалюминатом натрия. Этот подход позволяет получить необходимые комплексы (NHC)Ni(H)(η^5-C_5H_5) с высоким выходом и чистотой.

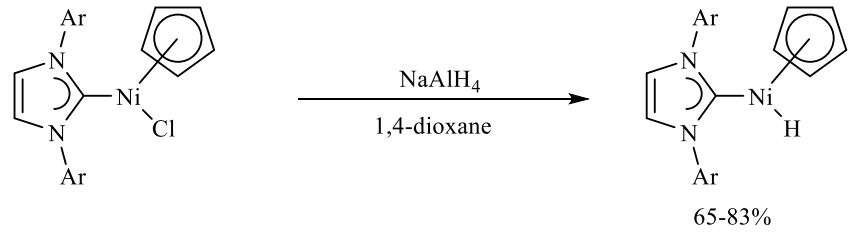


Схема 1. Синтез гидридных комплексов никеля с N-гетероциклическими карбенами (NHC)Ni(H)(η^5-C_5H_5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Eberhardt N.A., Guan H. *Chem. Rev.,* **2016**, *116*, 8373-8426.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-23-00424.

THE COEXISTENCE OF SCO AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY IN MN(III) COMPLEXES WITH ELECTROACTIVE TCNQ: EFFECTS OF HALIDE SUBSTITUENTS AND CRYSTAL ENGINEERING

Chetverikova D. K.[1], Tiunova A.V.[1], Kazakova A.V.[1]Korchagin D.V.[1] Shilov G.V.[1], Yagubski E.B.[1]

[1]Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS
142432, Ac. Semenov avenue 1, Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation
geier25@vk.com

Bifunctional materials exhibiting both magnetic switching and electrical conductivity are promising for molecular spintronics. This study compares two Mn(III) complexes with electroactive TCNQ anions: monohalogenated derivative [Mn(5-Cl- sal_2323)]TCNQ·$2CH_3CN$ (**I**) and dihalogenated one [Mn(3,5-diCl-sal_2323)]$(TCNQ)_2$ (**II**), their crystal structures, conducting and magnetic properties.

Complex **I** exhibits a sharp transition between low-spin (LS, S=1) and high-spin (HS, S=2) states of Mn(III) in the range 73–123 K. Hysteresis width = 50 K (largest reported for d^4 SCO systems), indicating strong cooperativity mediated by supramolecular interaction. Weak hydrogen bonding between cations and anions allows structural flexibility, facilitating SCO. Room-temperature conductivity: $\sigma \approx 1\times10^{-4}$ $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ (along TCNQ stacks). Activation energy: $\Delta = 0.20$ eV. [1].

Complex **II** exhibits a broad spin transition of 100–400 K. Only ~ 80 % HS conversion at 400 K. X-ray analysis: progressive elongation of Mn–N bonds, but LS state persists at low temperatures. Rigid crystal packing (no solvent molecules) suppresses full SCO. Stronger halogen interactions may hinder spin-state switching. Lower Conductivity $\sigma\approx5\times10^{-5}$ $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ (anisotropic, highest along TCNQ chains). Higher activation energy (Δ = 222 meV). Charge Distribution: Strongly localized TCNQ, disrupting π-stacking efficiency [2].

REFERENCES

1. Kazakova A.V., Tiunova A.V., Korchagin D.V., Shilov G.V., Yagubskii E.B., Zverev V.N., Yang S.C., Lin J.-Y., Lee J.F., Maximova O.V., Vasiliev A.L. *Chemistry Europe, **2019**, 25, 10204-10213*.
2. Tiunova A.V., Korchagin D.V., Kazakova A.V., Shilov G.V., Buravov L.I., Dmitriev A.I., Zhidkov M.V., Zverev V.N., Yagubskii E.B., Aldoshin S.M. *EurJIC, **2024**, 27, 18.*

The research was carried out within the framework of the State Assignments 124013100858-3 and 124020200104-8 using the equipment of the Computational and Analytical Center of the FRC PCP MC RAS.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF IRIDIUM COMPLEXES WITH 2-(2,4,6-TRIMETHYLPHENYL)IMINOACENAPHTHENE-1-ONE

Chekhov E.V.[1,2], Bakaev I.V.[1], Gukova A.K.[1,2], Komlyagina V.I.[1,2], Ulantikov A.A.[1], Shaposhnikov N.O.[1,2], Romashev N.F.[1], Gushchin A.L.[1]

[1]Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
630090, Russia, Novosibirsk, Acad. Lavrentiev Ave., 3.
[2]Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia
630090, Russia, Novosibirsk, Pirogova st., 1.
e.chekhov@g.nsu.ru

In the recent decades, the chemistry of mono- and bis(imino)acenaphthenes (Ar-mian, Ar-bian), and their complexes has been actively developed. This interest from the research community is largely due to the redox activity of these compounds and their ability to exist in several stable oxidation states and to undergo reversible transformations between them. It is worth noting separately that changing the substituents in the aromatic rings of these compounds makes it possible to influence the ease of redox transformations. These factors together make metal complexes with iminoacenaphthenes a promising platform for developing effective catalysts. It is worth noting that the coordination chemistry of Ar-bian has been studied most thoroughly. There are fewer coordination compounds with Ar-mian, which can be explained by the lower donor ability of these ligands compared to Ar-bian, leading to low stability of the resulting complexes.

The reaction of $[Ir(cod)Cl]_2$ (cod = 1,5-cyclooctadiene) with 2-(2,4,6-trimethylphenyl)iminoacenaphthene-1-one (tmp-mian) in chloroform yielded the complex compound [Ir(L1)(tmp-mian)] (**1**). During the reaction, the cod double bond is oxidized. The remaining carbon atom is directly coordinated to the iridium atom. In this case, the proton located in the α position to the remaining double bond is eliminated, as a result of which the formed fragment is coordinated as an allyl anion [1]. Cyclic voltammogram of **1** revealed quasi-reversible oxidation process and quasi reversible reduction process at the potentials of 1.33 V and -0.56 V (vs. Ag/AgCl), respectively. Oxidation process can be associated with the quasi-reversible pair Ir(IV)/Ir(III) [2], and the reduction process with the reduction of Ar-mian to the anion-radical state.

The complex compound [Ir(L2)(tmp-mian)] (**2**) was obtained by the reaction of $IrCl_4$ with tmp-mian in the presence of hydroquinone as a reducing agent. During the reaction, one equivalent of tmp-mian is coordinated, the remaining equivalent is hydrolyzed releasing aniline, which in turn is metallated at the CH_3 group. The CV of complex **2** showed a quasi-reversible process in the anodic region caused by the Ir(IV)/Ir(III) pair [2], as well as a quasi-reversible process followed by an irreversible process in the cathodic region having a ligand-centered character.

REFERENCES

1. Flood T.C., Iimura M., Perotti J.M., Rheingold A.L., Concolino T.E. *Chem. Comm.*, **2000**, *17*, 1681-1682.
2. Ladouceur S., Zysman-Colman E. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, *17*, 2985-3007.

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ IBR С ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНОМ

Шарапова Д. А., Завгородний А. С.

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9.
st117524@student.spbu.ru

Гексаметилентетрамин (HMTA) является полифункциональным основанием Льюиса и образует стабильные комплексы со многими кислотами Льюиса. Галогены и двухатомные интергалогениды – яркие примеры таких кислот: их взаимодействие с HMTA приводит к образованию комплексов со связью N-X (X = I, Br). HMTA образует комплексы состава 1:1 и 1:2 с ICl, I_2 и Br_2 [1], но комплексы с IBr неизвестны. В данной работе были синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы HMTA с IBr в соотношении 1:1 (рисунок 1) и 1:2 (рисунок 2).

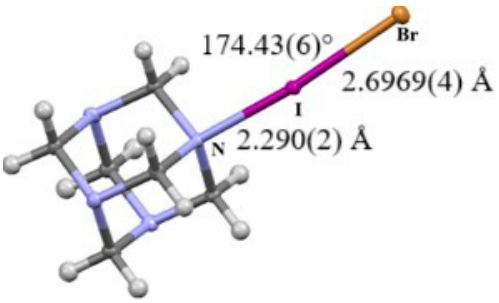


Рис. 1. Структура комплекса IBr·HMTA в кристалле.

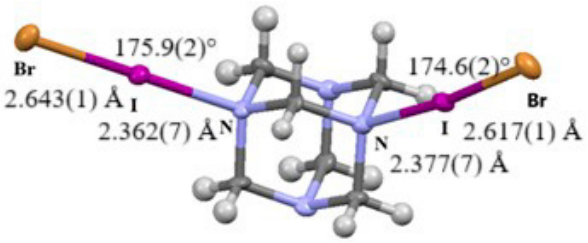


Рис. 2. Структура комплекса2IBr·HMTA в кристалле.

Синтез проводили в растворе дихлорметана по реакции:

$$^{x}/_{2}I_2 + {}^{x}/_{2}Br_2 + HMTA \rightarrow xIBr{\cdot}HMTA\ (x = 1\text{-}2)$$

Выпавший осадок перекристаллизовали из метанола. Полученные соединения охарактеризованы с помощью РСА, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Чистота образцов была подтверждена методом РФА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anyfanti G., Bauzá A., Gentiluomo L., Rodrigues J., Portalone G., Frontera A., Rissanen K., Puttreddy R. *Front. Chem.*, **2021**, *9*, 1-11.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-13-00314) с использованием оборудования научного парка Санкт-Петербургского государственного университета (ресурсный центр «Рентгенодифракционные методы исследования»).

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДИГИДРАТА ДИМЕТАКРИЛАТА УРАНИЛА

Шимин Н.А.

Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, Самара, Россия
443086, Россия, г. Самара, Московское шоссе, д. 34.
shimin.na@ssau.ru

Проведен совмещенный термогравиметрический и дифференциальный термический анализ разложения соединения состава $[UO_2(C_4H_5O_2)_2(H_2O)_2]$ на Shimadzu DTG-60. Скорость нагрева составила 10 град/мин. Прокаливание вели в платиновых тиглях в воздушной атмосфере, в качестве эталона использовался **α**-Al_2O_3. Установлено, что весовой формой является U_3O_8. Практическая и теоретическая потеря массы составили 40.5%. Состав промежуточных продуктов исследован с помощью метода инфракрасной спектроскопии. Схема разложения приведена на рис. 1.

При температуре 80°С начинается дегидратация комплекса с образованием безводного диметакрилата уранила, сопровождающаяся эндотермическим эффектом (198 Дж/моль). Процесс завершается при 130°С, практическая потеря массы составила 7.6%, теоретическая – 7.9%.

На второй стадии происходит частичное разложение $UO_2(C_4H_5O_2)_2$ с экзотермическим эффектом в 195 Дж/моль. Параллельно идет процесс твердофазной полимеризации, что подтверждается отсутствием в ИК спектре полос поглощения, определенных для ν(C=C), сопряженных с двойной связью C=O (1643 и 1626 $см^{-1}$), ν(=CH-H) = 3024 $см^{-1}$ и δ(CH_2=) = 871 $см^{-1}$). Кристаллохимический анализ $[UO_2(C_4H_5O_2)_2(H_2O)_2]$ [1], показал, что расстояния между центрами ближайших связей C=C в структуре составляют от 4.05 до 4.20 Å, а группировки CH_2=C(CH_3)- в расположены параллельно (угол 180°), что удовлетворяет топохимическим критериям Шмидта [2] протекания твердофазной реакции [2+2]-циклоприсоединения.

На третьей стадии протекает сильное экзотермическое превращение (2051 Дж/моль). Методом ИК спектроскопии установлено, что образуется механическая смесь весовой формы U_3O_8 (широкая полоса поглощения при 735 $см^{-1}$) и оксалата уранила (полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям UO_2^{2+} при 903 $см^{-1}$ и валентным колебаниям карбоксильной группы при 1528 $см^{-1}$).

На четвертой стадии заметное разложение образовавшегося оксалата уранила до образования U_3O_8 начинается уже при температуре выше 350°С, что объясняет частичное разложение оксалата уже на третьей стадии. По всем видимости, сильный экзотермический эффект, локально увеличивший температуру образца до 365°С, вызвал частичное разложение оксалата уранила до образования весовой формы.

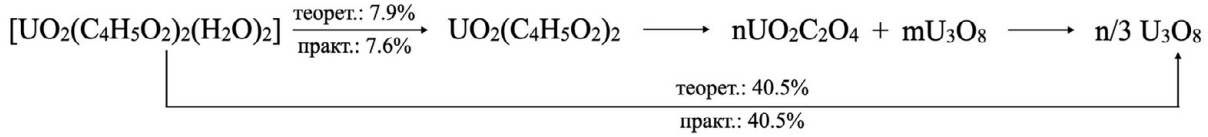


Рис. 1. Схема термического разложения $[UO_2(C_4H_5O_2)_2(H_2O)_2]$

ЛИТЕРАТУРА

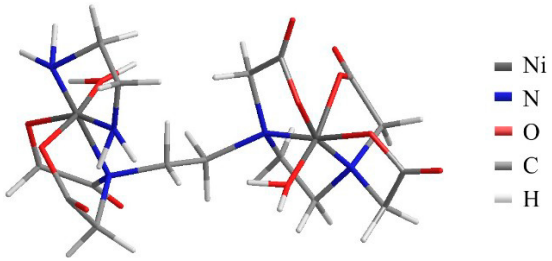
1. Serezhkina L.B., Grigorev M.S., Shimin N.A., Klepov V.V., Serezhkin V.N. *Rus. J. of Inorg. Chem.*, **2015**, *60*, 672-683.
2. Schmidt G.M.J. *Pure Appl. Chem*., **1971**, *27*, 647-678.

СМЕШАННОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ(II) С ДИЭТИЛЕНТРИАМИПЕНТАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ И ЭТИЛЕНДИАМИНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Щеглова Н.В.[1], Попова Т.В.[2], Кузьмина Л.Л.[1]

[1]Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия
424001, Россия, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д. 1
[2]Государственный гуманитарно-технологический университет, Орехово-Зуево, Россия
142611, Россия, г. Орехово-Зуево, ул. Зеленая, д. 22
ecoanalit@marsu.ru

Исследование смешаннолигандных комплексных соединений, сочетающих полидентатные лиганды и ионы биогенных металлов, представляет актуальное направление современной координационной химии благодаря их уникальным структурным особенностям и функциональным свойствам, что открывает возможности разработки новых катализаторов, терапевтических агентов и диагностических средств [1-3]. Диэтилентриаминпентауксусная кислота (Dtpa) образует с катионами никеля(II) как моноядерные $[NiH_3Dtpa]^0$ (lgβ = 6,21), $[NiH_2Dtpa]^-$ (lgβ = 9,10), $[NiHDtpa]^{2-}$ (lgβ = 11,38), $[NiDtpa]^{3-}$ (lgβ = 20,66), так и биядерные координационные частицы $[Ni_2Dtpa]^-$ (lgβ = 23,88). Ранее установлено, что высокая полидентатность Dtpa препятствует формированию моноядерных смешаннолигандных координационных частиц [5]. Однако в составе биядерных координационных частиц Dtpa не обеспечивает полное насыщение координационной сферы двух металлоцентров, что подтверждено исследованием тройной системе, содержащей катионы никеля(II), Dtpa и бидентатный лиганд этилендиамин (En). Установлено, что в кислых водных растворах исследуемой тройной системы реализуется формирование биядерных координационных частиц $[Ni_2Dtpa]^-$ (lgβ = 25,03), а при переходе в щелочные среды зафиксировано образование биядерного смешаннолигандного хелата состава $[Ni_2DtpaEn]^-$:



Мольное соотношение компонентов в координационной сфере смешаннолигандного комплекса $[Ni_2DtpaEn]^-$ (lgβ = 34,71) доказана методом серий насыщения, а его индивидуальность подтверждена детальным исследованием электронных спектров поглощения водных растворов тройной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Daniel S., Vijayakumar M., Gandigawad A., Dateer R.B., Budagumpi S., *Energy Fuels*, **2024**, *38*, 14632-14644.
2. Mandal B., Pramanik A., Sarkar D., Haldar A., Das D., Saha R., Mandal D., Bhattacharyya S. *Chem. Med. Chem.*, **2024**, *19*, 1-16.
3. Ogawa T., Wenger O.S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*, 1-7.
4. Щеглова Н.В., Попова Т.В. *Изв. АН. Сер. Хим.*, **2020**, *69*, 1771-1777.
5. Попова Т.В., Щеглова Н.В. *Ж. физ. химии*, **2022**, *96*, 806-810.

СМЕШАННО-ЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (I) С Р-МЕЗИТИЛЗАМЕЩЕННЫМИ 1,5,3,7-ДИАЗАДИФОСФАЦИКЛООКТАНАМИ И БИПИРИДИНОМ

Яхъя В.А.[1], Мусина Э.И.[1], Карасик А.А.[1]

[1]*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*

420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8

Гетеролептические комплексы меди (I) с дифосфиновыми и дииминовыми лигандами вызывают интерес благодаря своим люминесцентным свойствам, которые могут быть использованы для создания органических светодиодов нового поколения [1]. Преимущество использования предлагаемых в данной работе циклических аминометилфосфинов в качестве структурообразующих лигандов заключается в их повышенной пространственной жесткости и стерической загруженности, предотвращающих уплощение геометрии комплекса в возбужденном состоянии, что должно способствовать повышению квантовых выходов люминесценции.

Комплексы **4–6** были получены последовательным взаимодействием раствора 1,5,3,7-диазадифосфациклооктана **1–3** в дихлорметане с тетрафтороборатом меди (I) и бипиридином (Схема 1).

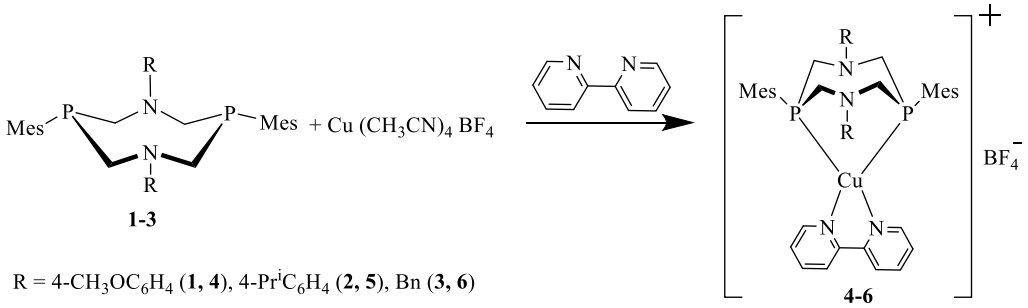


Схема 1. Синтез смешанно-лигандных комплексов **4–6**

Яркоокрашенные порошки комплексов **4–6**, выделенные после упаривания реакционной смеси и кристаллизацией их этилового спирта, были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, в том числе РСА.

Комплексы **4–6** демонстрируют многополосную эмиссию в темно-синей и красной области видимого спектра. Совокупность фотофизических данных и квантово-химических расчетов выявила, что синяя эмиссия происходит из синглетного возбужденного состояния, тогда как красная эмиссия ($\lambda_{макс}$ ≈ 610-615 нм) обусловлена термически активированной замедленной флуоресценцией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ravaro, L. P., Zanoni, K. P. S., de Camargo, A. S. S. *Energy Reports,* **2020,** *6,* 37-45.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-43-00125.



ЗАОЧНЫЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С 2,2',3,4 ТЕТРАГИДРОКСИ-3'-СУЛЬФО-5'-ХЛОРОАЗОБЕНЗОЛОМ

Абилова У.М., Гаджиева С.Р., Чирагов Ф.М.

Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан, AZ1148, улица Академика Захида Халилова - 23
e-mail: u.abilova@mail.ru

Палладия(II) являются активными комплексобразователями и взаимодействуют с органическими реагентами практически любого типа. Однако их характерной особенностью является способность образовать очень прочные соединения с азотсодержащими лигандами. По этому было изучено комплексобразование палладия с -2,2',3,4 тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-хлороазобензолом в присутствии третего компонента –диантипирилметана (ДАМ).

Установлены оптимальные условия комплексообразования: pH среды, концентрации реагирующих компонентов, температуры и времени. Методом спектрофотометрического анализа вычислены основные спектрофотометрические характеристики комплексов ($pH_{опт.}$, $\lambda_{опт.}$, молярный коэффициент поглощения, состав комплексов, интервал подчинения закону Бера, константы устойчивости). Установлено, что под влиянием третьего компонента-оптимальный pH образования комплексных соединений смещается в кислую область. Увеличивается значение молярного коэффициента поглощения и константа устойчивости всех комплексов в присутствии поверхностно-активных веществ.

Таблица. Спектрофотометрические характеристики комплексов

комплекс	pH	λmax, нм	пропорция	$E_{макс} \times 10^4$	Интервал подчинения закон Бера (mkq/ml)	lgK
Pd- R	3	490	1:1	1.25	0.42-4.24	5,03
PdR-ДАМ	2	490	1:2:2	3,3	0.21-5.09	14,96

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на спектрофотометрическое определение палладия(II) с использованными реагентами в виде однороднолигандного и разнолигандных комплексов. Исследуемые реакции комплексообразования были сравнены по чувствительности и избирательности и были выбраны методы, обладающие высокими аналитическими показателями. Установлено, что разнолигандные комплексные соединения характеризуются высокой избирательностью. Разработанной методикой можно определить палладия в разных природных объектах.

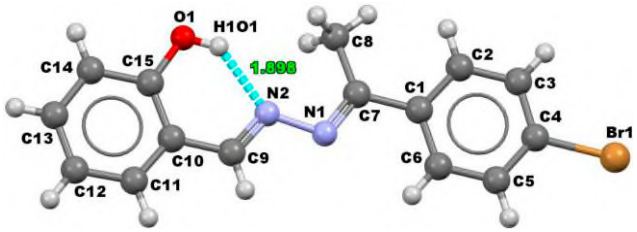
НОВАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЖЕЛЕЗА (III) В ПОЧВЕ

Гаджиева С.Р., Алиева Ф.С., Мамедова Ч.А., Чырагов Ф.М.

Бакинский Государственный Университет, химический факультет
e-mail: farqana_chem@mail.ru

На основе салицилового альдегида был синтезирован новый реагент –2-(((1-(3-бромфенил)этилиден)гидрозоно)метил) фенол ($C_{15}H_{13}BrN_2O$) и его кристаллическая и молекулярная структура изучено методом рентгеноструктурного анализа.

Строение реагента (R) расшифровано прямым методом, уточнено методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Монокристалл имеет моноклинную сингонию и состоит из 2 ароматических колец. Соединение содержит ион Br. Молекула имеет плоскую структуру. В структуре имеются 1 внутримолекулярные водородные связи: длина H1...N2 равна 1,898 Å. Координаты остальных атомов водорода рассчитаны из геометрических соображений и уточнены по модели «наездник». Все расчеты выполнены с использованием пакета программ SHELXTL.



Исследовано взаимодействие железа (III) с 2-(((1-(3-бромфенил)этилиден)-гидрозоно)метил)фенолом в присутствии и отсутствии этиленди амина (ЭД).

Методика анализа. Навеску почвы, взятой из верхних и нижних слоях почвы Беситчайского Государственного заповедника Восточно-Зангезурского Экономического района Азербайджана (0,5 г) растирали в агатовой ступке и прокаливали в муфельной печи в течение 3 ч. После охлаждения навесок обрабатывали в графитовой чашке смесью 16 мл конц. HF, 5 мл конц. HNO3 и 15 мл конц. HCl при температуре 50-60 ºC. С целью удаления избытка фтороводорода 3 раза добавляли в растворы по 8 мл конц. HNO3 и выпаривали каждый раз до 5-6 мл. После этого растворы переносили в мерных колб объемом 100 мл и доводили их объем до метки дистиллированной водой. Аликвоту полученного раствора переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл и добавляли 2 мл 1×10^{-3} R и 0,6 мл 1×10^{-3} ЭД и разбавляли до линии с буферным раствором. Содержание железа (III) в образцах находили по градуированному графику. Точность методики проверяли с методом AAS.

Таблица 1. Результаты определения железа(III) в почвах (n=5; p=0,95).

Образец	Фотометрический метод, мг/л	AAS-1N, мг/л
1	2,97±0,003	2,97±0,002
2	10,5±0,005	10,5±0,003

В 20–30 см глубине окультуренных горных серо-коричневых почв значения концентрация железо понижается до 2,97 мг/л, а на горнолесных коричневых почвах наоборот увеличивается до 10,5 мг/л превышая ПДК в 2 с лишним раза.

КООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНА С ГЛЮКОЗОЙ И ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Аль-Каравi А.М., Князев А.В., Корокин В.Ж., Диаалдаин Х.М., Сомов Н.В.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
603022, Россия, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23.
muvafak@bk.ru

Комплексные соединения лантана и лантаноидов с аминокислотами представляют собой интересную область исследований в координационной химии и материаловедении, ввиду уникальных физико-химических свойств ряда редкоземельных элементов, способных связываться с аминокислотными лигандами через карбоксильные группы [1]. Координационные комплексы могут иметь различные структуры: кластерные, димерные или полимерные, в зависимости от соотношения компонентов, условий синтеза и природы используемых аминокислот.

Координационные соединения лантана с биологически значимыми лигандами были получены классическим методом изотермического испарения насыщенного водного раствора хлорида или перхлората металла с аминокислотой при значении pH от 2 до 4 и при температуре 80 ºC. Первичные структуры кристаллов определяли методом рентгеноструктурного анализа. Графическое изображение кристаллических структур $[La_2(Glu)_2(H_2O)_8]Cl_4(H_2O)$ (рис. 1, слева) и $[La(Gly)_3(H_2O)_2](ClO_4)_3$ (рис. 1, справа) [2], где голубой шар – La, красный шар – O, фиолетовый шар – N, серый шар – C, белый шар – H, представлено на рисунке 1.

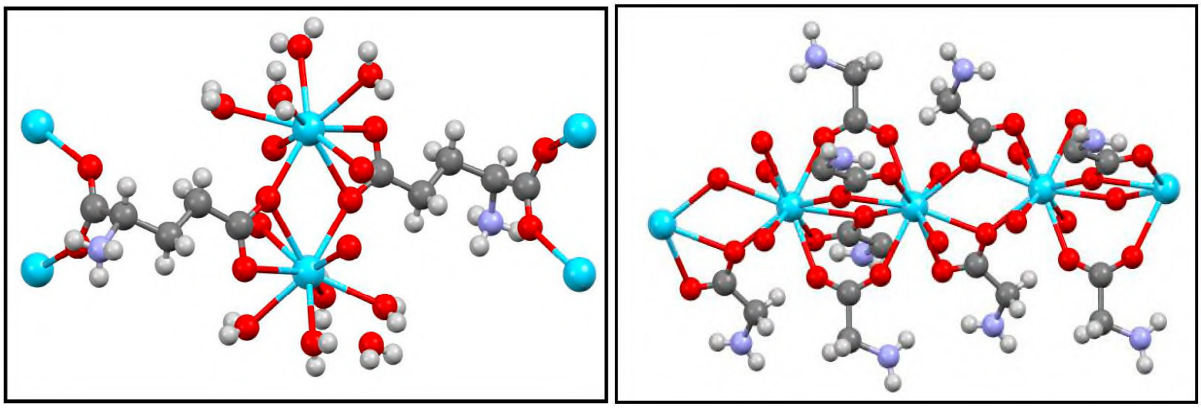


Рис. 1. Графическое изображение полученных кристаллических структур лантана

Комплекс перхлората лантана с глицином получен в виде монокристалла, который кристаллизовался в триклинной сингонии с пространственной группой $P1^{-}$, комплекс хлорида лантана с глутаминовой кислотой кристаллизовался в ромбической сингонии с пространственной группой $P\ 2_1\ 2_1\ 2_1$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kremera C., Torresa J., Domınguezb S., Mederos A. *Coor. chem. rev*, **2005**, *249*, 567-590.
2. Knyazev A.V., Alahmad A.K., Somov N.V., Knyazeva S.S., Markin A.V. *J. chem. crystallography*, **2021**, *51*, 491-496.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ(V) С 6-БЕНЗОИЛТИОХИНОЛИНОМ

Бекназарова Н.С., Шоалифов Дж.О.

Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан
734025, Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17.
nazira64@inbox.ru

Изучение комплексообразования рения(V) с 6-бензоилтиохинолином показало, что в среде 6 моль/л HHal (Hal - Cl, Br) образуются координационные соединения состава [$ReOLCl_4$] и [$ReOLBr_4$].

Проведенные ИК - спектроскопические исследования синтезированных комплексов рения(V) с 6-бензоилтиохинолином показало, что в спектре некоординированного 6-бензоилтиохинолина в области 900-690 $см^{-1}$ наблюдаются средние полосы поглощения при 645 $см^{-1}$, 682 $см^{-1}$, 704 $см^{-1}$, 758 $см^{-1}$, 682 $см^{-1}$, 835 $см^{-1}$ и очень интенсивная полоса при 898 $см^{-1}$, также в области 2000-1500 $см^{-1}$, а также сильная полоса проявляется при 1790 $см^{-1}$. Анализ ИК - спектров комплексов состава [$ReOLCl_4$] и [$ReOLBr_4$] с ИК-спектром некоординированного 6-бензоилтиохинолина показал, что в спектрах комплексов некоторые полосы поглощения некоординированного лиганда сохраняются, а некоторые из них претерпевают смещение. Сильная полоса, которая в спектре некоординированного лиганда проявлялась при 1690 $см^{-1}$ и была отнесена к C=O группе, в спектре монозамещенного хлоридного комплекса эта полоса, претерпевая высокочастотное смещение, с большей интенсивностью проявляется при 1680 $см^{-1}$, что даёт основание предполагать, что атом кислорода карбонильной группы участвует в координации с рением(V). В ИК спектре аналогичного бромидного комплекса эта полоса вовсе исчезает. Полоса, которая в спектре некоординированного 6-бензоилтиохинолина при 898 $см^{-1}$, нами была отнесена к валентным колебаниям ν(CS)-группы, в спектре комплекса состава [$ReOLCl_4$], где L-6-бензоилтиохинолин, смещается в низкочастотную область и проявляется на 10 $см^{-1}$. На основании изучения ИК-спектров свободного 6-бензоилтиохинолина и комплексов рения(V) с этим органическим лигандом установлено, что независимо от соотношения реагирующих компонентов и природы галогенидного иона, атом металла координируется с 6-бензоилтиохинолином монодентатно, посредством атома кислорода карбонильной группы хинолинового гетероцикла.

Об образовании комплексных соединений указанного состава свидетельствуют данные по изучению молярной электрической проводимости, а также термогравиметрии. По данным кондуктометрии установлено, что при растворении синтезированных комплексов рения(V) с 6-бензоилтиохинолином в диметилформамиде молекулы растворителя вытесняют из внутренней сферы комплексов один или два галогенидных иона. С повышением температуры процесс вытеснения внутрисферных ионов усиливается. Сравнение электрической проводимости оксохлоридных и оксобромидных комплексов Re (V) с 6–бензоилтиохинолином показало, что при увеличении температуры значение электрической проводимости бромидных комплексов выше, чем хлоридных.

Термогравиметрическим методом показано, что на термограмматы оксогалогенидных комплексов Re(V) с 6-бензоилтиохинолином, сопровождаются рядом эффектов на кривых ДТА, ДТG и TG. В области температур 80-120ºС никакие эффекты не проявляются. Этот экспериментальный факт, а также по данным ИК спектроскопических исследований, для оксогалогено-6-бензоилтиохинолиновых комплексов свидетельствуют о том, что комплексы не содержит кристаллизационную и координационную воду.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЗЭ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Беттельс Е.К.[1], Савинкина Е.В. [1], Караваев И.А. [1], Бузанов Г.А[2], Григорьев М.С.[3]

[1]Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА–Российский технологический университет, фундаментальная и прикладная химия, Москва, Россия
[2]Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
3 Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
E-mail: elizavetabettels@yandex.ru

В данной работе, применялся метод SCS как доступный способ получения материалов на основе РЗЭ в размерном диапазоне от 10 до 100 нм, где прекурсорами выступают комплексные соединения РЗЭ [1][2]. Подобный непрямой метод синтеза целевых материалов РЗЭ позволяет селективно контролировать размер и пористость частиц при их получении.

В процессе работы выделено более 40 кристаллических соединений в изучаемых системах: соль РЗЭ – органический лиганд – растворитель, где источниками трехвалентных солей служили их нитраты и перхлораты, а органическую часть представляли амиды (Ur, FA и DMA). Координационные соединения - прекурсоры проанализированы CHN-анализом, ИК – спектроскопией, рентгенографическими методами анализа (РСА и РФА), с их последующим изучением их термического разложения методами ТГ-ДСК.

На порошковых дифрактограммах не наблюдается пиков других фаз или примесей, что указывает на фазовую чистоту соединений, так же удалось обнаружить несколько структурно-аналогичных серий в выделенных комплексах. Нитратные комплексные соединения Ln^{3+} имеют молекулярное строение, перхлоратные же комплексные соединения представляют собой ионные соединение, что связано со слабо координируемой природой ClO_4^- - ионов и применением полярных растворителей.

Термическая обработка выделенных нитратных и перхлоратных комплексов комплексных РЗЭ проходила в потоке воздуха с постепенной скоростью нагрева (10град/мин.). В случае первых деструкция идет поэтапно, о чем свидетельствуют последовательные эндотермы на кривой ДТА при низких температурах (100 - 150ºС) и высокий пик экзотермы в диапазоне 300-350ºС. Формирование фазы кристаллических оксидов РЗЭ заканчивается при температуре около 600ºС.

Термическое разложение перхлоратных прекурсоров идет преимущественно в одну стадию (кроме комплексов с FA) и имеет характерный для ОВР ярко выраженный экзотермический эффект при 328-395ºС. Пик экзотермы достаточно узкий и резкий, что вероятно, связано с более высокой скоростью протекающего процесса, чем в случае нитратных соединений. Наблюдается изменения и в составе конечных продуктов, связанные с тем, что в процессе разложения Cl^- – ионы встраиваются в кристаллическую решетку и формируют фазу стабильных оксихлоридов РЗЭ.

Методом рентгенофазового анализа подтверждено наличие чистой оксидной и оксихлоридной структуры продуктов, а рассчитанный диаметр кристаллитов (Dc) лежит в интервале 30-70 нм для LnOCl и 12 - 57 нм для L_2O_3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Savinkina E.V., Karavaev I.A., Grigoriev M.S., Buzanov G.A., Davydova M.N. *Inorg. Chim. Acta*, **2022**, V. 532, P. 120759.
2. Bettels, E.K., Polukhin, M.S., Karavaev, I.A. et al. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2024**.V.69.P.1510 –1519.

СОРБЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Бобожонов Х.Ш.[1,2], Усманова Х.У.[3], Сманова З.А.[1]

[1] Национальный университет Узбекистана, РУз, 100174, г.Ташкент, р-н Алмазарский, ул.Университетская, 4-дом.

[2]МВД Республики Узбекистан, РУз, 100029, г.Ташкент, Яккасарайский район, ул. Юнуса Раджаби, 1.

[3]Университет общественной безопасности Республики Узбекистан, РУз, 100109, Ташкентская область, Зангиатинский район, пос. Чорсу.

world.0707@7mail.ru

Разработка хемосенсорных материалов — важная задача современной аналитической химии. Особое внимание уделяется системам для определения токсичных металлов в природных, промышленных и пищевых объектах. Одним из перспективных направлений является использование иммобилизованных органических реагентов в качестве чувствительных слоёв оптических датчиков.

Исследовано влияние иммобилизации на химические и аналитические свойства гидроксиантрахинонов, полиоксифлавонов и оксиазосоединений, а также их взаимодействие с ионами Al(III), Be(II), Zn(II), Pb(II), Th(IV) и W(VI) [1–3]. Установлены закономерности влияния электронного возбуждения на распределение молекулярных и ионных форм в растворе и на твёрдой фазе, что существенно влияет на область существования реагентов в основном и возбуждённом состояниях.

На основании данных ИК- и люминесцентной спектроскопии, а также квантово-химических расчётов предложен механизм образования люминесцирующих комплексов. Показано, что фотоиндуцированное изменение донорно-акцепторных свойств реагентов в иммобилизованном состоянии превышает соответствующие значения в растворе на 2,69–4,1 порядка по сравнению с основным и на 0,74–1,5 порядка — с возбужденным состоянием [4]. Иммобилизация приводит к повышению селективности и чувствительности анализа. Разработанные сорбционно-флуорометрические методики успешно применены для анализа минерального сырья, объектов окружающей среды и пищевых продуктов [5, 6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Сманова З. А., Усманова Х. *Вестник НУУз. Естественные науки,* **2017,** *3/2*, 469-471.
2. Бобожонов Х. Ш., Усманова Х. У., Сманова З. А. *Universum: Chem. Biol*., **2020**, *10,* 76, 20-24.
3. З.А. Сманова, Х.У.Усманова. *Узбекский химический журнал.* **2018**, *3,* 89-95.
4. Z.A. Smanova, X.U.Usmsnova, N.K.Madusmanova, B.B.Bobojanov, G.O‘.Maxmudova. *Turkish Online Journal of Qualitative Inquiry (TOJQI)*, **2021**, *12*, 9, 6113-6119.
5. Z.Z. Yakhshieva, Kh.U. Usmanova, Kh.B. Zhuraev, Yo.T. Akhmadjonova, F.A Umarov, Karabaeva G.B.F.A. Umarov, *Journal of Survey in Fisheris Sciences,* **2023**, *10,* 2C, 3322-3337.
6. Бобожонов Х.Ш., Усманова Х.У., Сманоа З.А. *Композиционные материалы. Научно-технический и производственный журнал,* **2024**, *4*, 111-114.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ (Z)-10-(2-(3-ХЛОРОПИРАЗИН-2-ИЛ)ГИДРАЗИНИЛИДЕН)ФЕНАНТРЕН-9(10H)-ОНА

Боженкова С.С.[1], Полянская Н.А.[1,2,3]

[1]Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Мал. Калужская 1, Москва, Российская Федерация, 119071
[2]Российский университет дружбы народов, Миклухо-Маклая, 6, Москва, Российская Федерация, 117198
[3]Медицинский университет имени академика Б.В. Петровского, Тверская, 11, Москва, Российская Федерация, 125993
svetik2899@rambler.ru

Для изучения процессов комплексообразования в растворах и установления возможного состав комплексов, было проведено спектрофотометрическое титрование растворов соединения (Z)-10-(2-(3-хлоропиразин-2-ил)гидразинилиден)фенантрен-9(10H)-она (HL) с водными растворами солей некоторых *d*-металлов.

Анализ электронных спектров поглощения (рис. 1А) и кривых насыщения комплексных соединений HL показывает, что в растворе образуются комплексы преимущественно состава $[Me(L)_2]$. В кристаллическом состоянии выделен комплекс с Ni^{2+} и охарактеризован методом РСА (рис. 1Б).

В результате реакции комплексообразования молекула HL, координированная в анионной форме, способна менять свою конфигурацию [1,2]. Рентгеноструктурные исследования показали, что молекула лиганда присоединяется к атому никеля в форме s-цис, s-трансизомера с образованием двух пятичленных металлоциклов, выполняя функцию N,N,O-тридентатно-хелатного лиганда. В полученном комплексе координационным полиэдром никеля является несколько искаженный октаэдр.

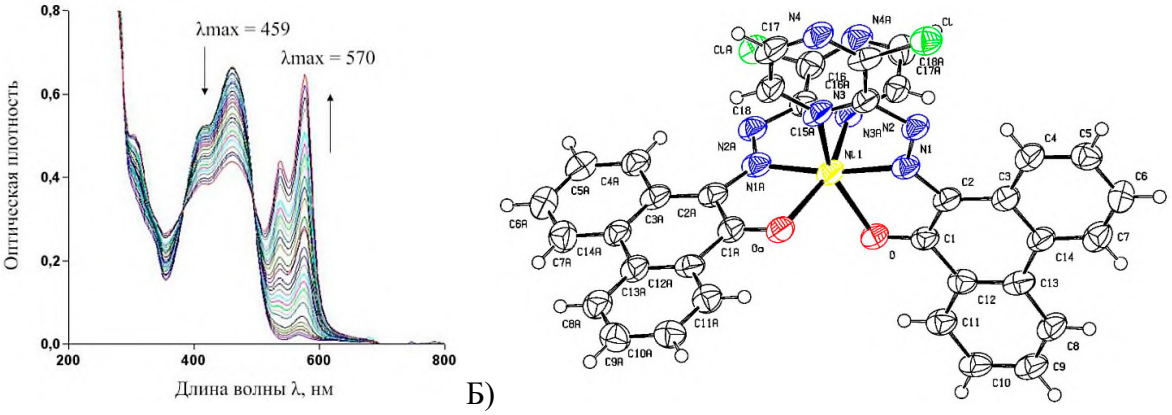


Рис. 1. А) ЭСП титрования HL раствором соли Ni^{2+}; Б) РСА комплексного соединения $[Ni(L)_2]$

ЛИТЕРАТУРА

1. Davydov V.V., Polyanskaya N.A., Linko R.V., Ryabov M.A., Sergienko V.S., Sokol V.I. *Crystallography Reports*, **2012**, 57, 227-234.
2. Garnovskii D.A., Vlasenko V.G., Aleksandrov G.G. et al. *Russ J Coord Chem*, **2018**, 44, 596–603.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЪЮГАТОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОВ И ИНГИБИТОРОВ ТИРОЗИНКИНАЗ

Бортневская Ю.С.[1], Захаров Н.С.[1], Сеньков В.С.[1], Градова М.А.[2], Брагина Н.А.[1], Жданова К.А.[1]

[1]МИРЭА-Российский технологический университет, Москва, Россия
119454, Россия, г. Москва, пр-т. Вернадского, д. 78.
[2]Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия
119334, Россия, г. Москва ул. Косыгина, д. 4.
Bortnevskaja2000@yandex.ru

Фотодинамическая терапия (ФДТ) – неинвазивный метод лечения онкологических заболеваний, основанный на взаимодействии фотосенсибилизатора (ФС), света и кислорода. ФС, содержащие в своей структуре тетрапирроловый макроцикл, при возбуждении светом генерируют активные формы кислорода, вызывающие окислительный стресс и повреждение клеточных структур. Одним из основных факторов, влияющих на ФДТ, является структура фотодинамического агента. Металлированные производные тетрапирролов часто используются в качестве фотосенсибилизаторов, поскольку обладают интенсивным поглощением, длительным временем жизни триплетного состояния и низкую темновую токсичность по сравнению со свободноосновными аналогами.

Также для эффективного применения ФДТ требуется селективное накопление ФС в опухоли. Наличие в структуре ФС низкомолекулярного ингибитора тирозинкиназ, блокирующего действие рецепторов эпидермального фактора роста (EGFR), сверхэкспрессирующихся в опухолях, может обеспечить адресную доставку ФС к патологическим тканям [1].

В данной работе разработаны подходы к синтезу конъюгатов металлированных *мезо*-арилпорфиринов с низкомолекулярным ингибитором тирозинкиназ (ТКИ) – Эрлотинибом, который расположен либо вблизи макроцикла, либо отделен от него алифатическими спейсерами из пяти и десяти метиленовых звеньев; таргетных фотосенсибилизаторов с расширенной π-системой, поглощающих в инфракрасном диапазоне спектра. Реакции медь-катализируемого азид-алкинового циклоприсоединения и кросс-сочетания Соногаширы легли в основу ковалентного связывания фотосенсибилизаторов с ТКИ.

В рамках изучения агрегационного поведения синтезированных конъюгатов были оценены их спектрально-люминесцентные параметры в средах солюбилизаторов (PVP, Pluronic, Cremophor). Полученные данные указывают на максимально эффективную стабилизацию мономолекулярной флуоресцентно-активной формы катионных конъюгатов в мицеллах Pluronic F-127. Таким образом биосовместимый солюбилизатор Pluronic F-127 является перспективной лекарственной формой для биологического тестирования целевых фотосенсибилизаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bortnevskaya Y.S., Shiryaev, N. A. *Pharmaceutics,* **2023**, *15, 1284*

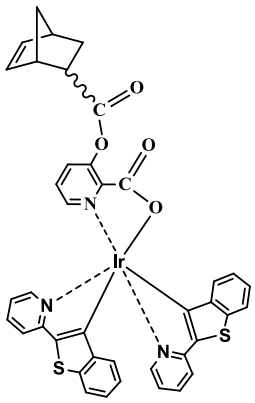
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-73-10176.

НОРБОРНЕНЗАМЕЩЕННЫЙ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫЙ КОМПЛЕКС ИРИДИЯ(III) И ВОДОРАСТВОРИМЫЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ ПОЛИМЕР НА ЕГО ОСНОВЕ. СИНТЕЗ, ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

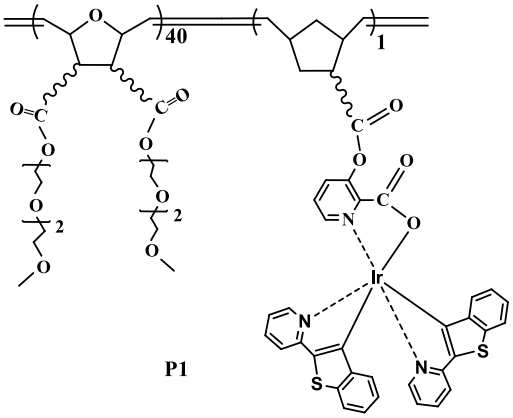
Бочкарев Л.Н.[1], Паршина Ю.П.[1], Ковылина Т.А.[1], Комарова А.Д.[2,3], Ширманова М.В.[2]

[1] Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия, 603950,
Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49.
lnb@iomc.ras.ru
[2] Приволжский исследовательский медицинский университет, Нижний Новгород, Россия, 603005, Россия, г. Нижний Новгород, пл. Минина и Пожарского, д.10/1.
[3] Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия, 603005, Россия, г. Нижний Новгород, пр-т Гагарина, д. 23.

Синтезирован новый комплекс иридия(III) с бензотиофенилпиридильными циклометаллирующими лигандами и дополнительным норборнензамещенным пиколинатным лигандом (соединение **1**) и на его основе методом метатезисной полимеризации получен водорастворимый полимер **P1**, проявляющий интенсивную кислород-зависимую фотолюминесценцию (ФЛ) оранжевого цвета.



1



P1

Полимер **P1** выделен в виде устойчивого на воздухе смолообразного вещества хорошо растворимого в THF, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, H_2O и нерастворимого в гексане. Полимерный продукт идентифицирован ИК-, ЯМР-спектроскопией и ГПХ. Молекулярная масса *M*w составляет 39200, молекулярно-массовое распределение *M*w/*M*n – 1.42.

Спектры ФЛ полимера **P1** в CH_2Cl_2 и H_2O содержат широкие полосы с максимумами при 605 и 660 нм, обусловленные переходами с переносом заряда с металла на лиганд (^{3}MLCT), смешанными с лиганд-центрированными (^{3}LC) переходами в циклометаллированных комплексах иридия, связанных с полимерной цепью. Квантовые выходы ФЛ полимера **P1** в дегазированном водном растворе составляют 0.93%, в аэрированном растворе – 0.55%.

Установлено, что полимер **P1** проявляет низкую цитотоксичность по отношению к опухолевым клеткам CT26 (колоректальный рак мыши) и может рассматриваться как потенциальный люминесцентный сенсор кислорода в живых клетках и тканях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-15-00294.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПОЛИМОРФИЗМ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ПСЕВДОПОЛИМЕРНОГО ДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНОГО КОМПЛЕКСА ЗОЛОТА(III)-ТАЛЛИЯ(III) СОСТАВА $[Au(S_2CNPr_2)_2][TlCl_4]$

Бредюк О.А.[1], Иванов А.В.[1]

[1]*Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук, Благовещенск, Россия*
675000, Россия, г. Благовещенск, пер. Рёлочный, д. 1.
oxabreduk@rambler.ru

Двойной дитиокарбаматно-хлоридный комплекс золота(III)-таллия(III) состава $[Au(S_2CNPr_2)_2][TlCl_4]$ (**I**) получен в качестве индивидуальной формы связывания золота(III) из раствора $H[AuCl_4]$/2M HCl полимерным дипропилдитиокарбаматом таллия(I), $[Tl_2(S_2CNPr_2)_2]_n$. По данным РСА выявлена способность кристаллов комплекса I к проявлению полиморфизма: в области низких температур (при 220 K) реализуется α-форма, тогда как при 296 K стабильна β-форма. Кристаллическая структура полиморфных модификаций α-I/β-I включает три (*A*, *B, C*)/два (*A*, *B*) изомерных комплексных катиона $[Au(S_2CNPr_2)_2]^+$ (плоско-тетрагонального строения, обусловленного внутриорбитальным dsp^2-гибридным состоянием центрального атома золота) и 2/1 неэквивалентных комплексных аниона $[TlCl_4]^-$ (искаженно-тетраэдрического строения, sp^3-гибридное состояние комплексообразователя). Взаимное связывание ионных структурных единиц за счет вторичных взаимодействий невалентного типа, главными из которых являются парные связи S···Cl, сопровождается построением двух видов супрамолекулярных лент (рис. 1а, б).

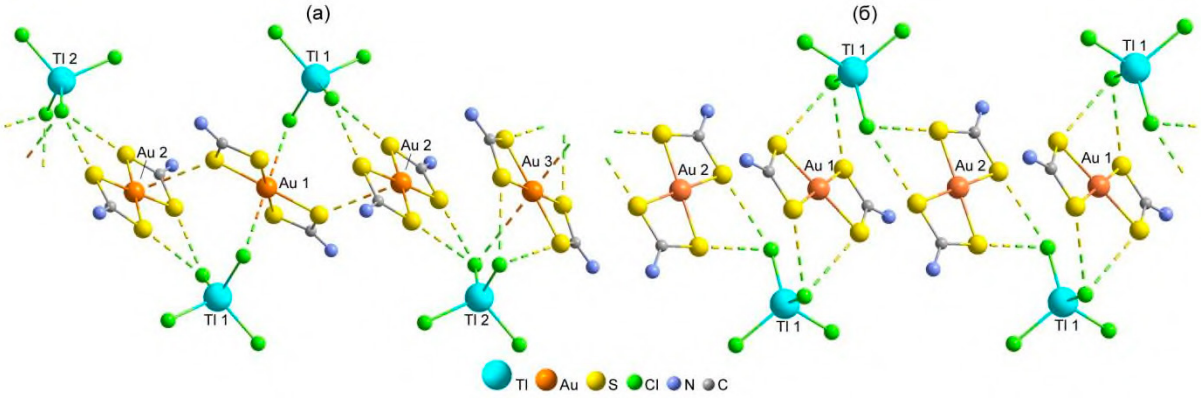


Рис. 1. Фрагменты катион-анионных псевдополимерных лент α-I (а) и β-I (б). Пунктиром показаны вторичные связи Au···S, Au···Cl и S···Cl. Алкильные группы не приведены.

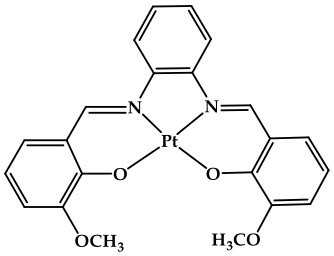
В псевдополимерных лентах α-I центросимметричный катион *A* и два нецентросимметричных *B* объединяются вторичными связями Au···S в триады типа $[B\cdots A\cdots B]^{3+}$. В дополнительной структурной стабилизации триад принимают участие анионы $[Tl(1)Cl_4]^-$, образующие межионные вторичные связи S···Cl и Au···Cl. Тогда как анионы $[Tl(2)Cl_4]^-$ участвуют в связывании обсуждаемых триад с катионом *C* (рис. 1а). Самоорганизация ионных структурных единиц β-модификации приводит к построению более простой супрамолекулярной ленты, в центральной части которой чередуются неэквивалентные центросимметричные катионы золота(III) *A* и *B*. По краям ленты локализованы анионы $[TlCl_4]^-$, выступающие в роли двойных линкеров и участвующие в попарном связывании катионов за счет двух пар неэквивалентных халькогенных связей S···Cl (рис. 1б).

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЗОМЕТИНА H_2(msalphen) И КОМПЛЕКСА Pt(II) НА ЕГО ОСНОВЕ

Бугров Д.А.[1], Ардашева Л.П.[1,2], Борисов А.Н.[1]

[1]Российский государственный педагогический университет имени А.И.Герцена, Санкт-Петербург, Россия
119186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48.
[2]Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия
198095, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 4
L_ardasheva@mail.ru

Повышенный интерес исследователей к ароматическим азометинам и комплексам на их основе обусловлен перспективами применения их в качестве прекурсоров электропроводящих материалов, характеризующихся также сенсорными, каталитическими и люминесцентными свойствами. В работе обсуждаются спектрально-люминесцентные свойства N,N'-бис(3-метоксисалицилиден)-*о*-фенилендиамина и его платинового комплекса, а также возможность синтеза полимеров на их основе.



При комплексообразовании ожидаемо происходит изменение природы люминесцирующего состояния. Об этом свидетельствует батохромный сдвиг максимума полосы испускания в этаноле при 298 К с 465 нм для H_2(msalphen) до 620 нм для [Pt(msalphen)]. Установлено, что форма и положение максимумов полос люминесценции как азометина, так и комплекса не зависят от энергии возбуждающего света, что свидетельствует о единственном низшем электронно-возбужденном состоянии. Низшее э.в.с. комплекса может быть отнесено к типу переноса заряда металл-лиганд. При 298 К люминесценция [Pt(msalphen)] в этаноле наблюдается только в деаэрированных условиях, в отличие от многих других аналогичных комплексов [1]. Наиболее вероятным механизмом тушения является обменно-резонансный перенос энергии от триплетного э.в.с. комплекса к кислороду.

При электрохимическом окислении [2] в потенциодинамическом режиме в апротонном растворителе получена проводящая полимерная форма комплекса [Pt(msalphen)]. Поли-[Pt(msalphen)] характеризуется электрохромными свойствами: восстановленная форма имеет красный цвет, а окисленная – коричнево-зелёная. Полимер на основе свободного азометина также был получен, но при химическом окислении в водном щелочном растворе.

Показано, что восстановленная форма поли-[Pt(msalphen)] в электролитной среде проявляет фотовольтаическую активность. В зависимости от толщины полимера и состава фонового раствора величина фотопотенциала модифицированного электрода достигала 150-200 мВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shagisultanova G.A., Ardasheva L.P. *Russ. J. Coord. Chem*., **1999**, *25*, 788-794.
2. Голяков А.М., Щукарев А.В., Ардашева Л.П., Борисов А.Н. *Ж. общ. хим.*, **2013**, 83, 368-374.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ Ni^{2+} С (Z)-10-(2-(2-(4-ФЕНИЛТИАЗО-2-ИЛ)ГИДРАЗИНИЛИДЕН)ФЕНАНТРЕН-9(10H)-ОНОМ

Бударин.Н.А.[1], Боженкова С.С.[2], Хрусталёв В.Н.[1], Полянская Н. А.[1,2,3]

[1]Российский университет дружбы народов, Миклухо-Маклая, 6, Москва, Российская Федерация, 117198
[2]Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Мал. Калужская 1, Москва, Российская Федерация, 119071
[3]Медицинский университет имени академика Б.В. Петровского, Тверская, 11, Москва, Российская Федерация, 125993
1132220836@pfur.ru

В результате реакции комплексообразования получено новое координационное соединение Ni^{2+} и (Z)-10-(2-(2-(4-фенилтиазо-2-ил)гидразинилиден)фенантрен-9(10H)-оном (L). Согласно РСА координационное соединение кристаллизуется в соотношении металл:лиганд – 1:2 (рис. 1). Установлено, что процесс комплексообразования приводит к переходу органической молекулы из гиразо- в азоформу с последующим образованием аниона, отрицательный заряд в которой локализован на атоме кислорода как наиболее электроотрицательном.

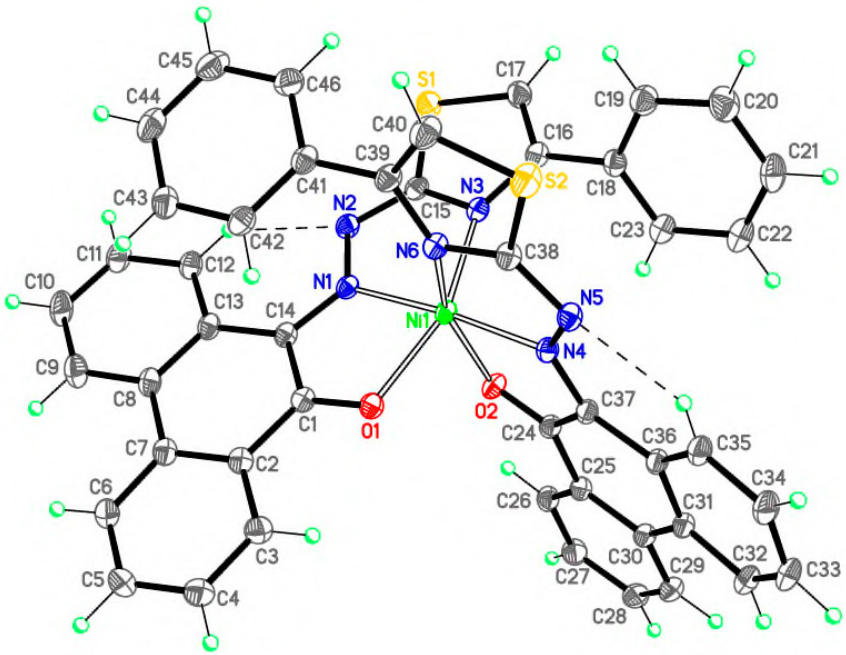


Рис. 1. РСА комплексного соединения $[Ni(L)_2]$

Видно, что органическая молекула участвует в координации в виде тридентатно-хелатного лиганда в ионизированной форме. Атом никеля имеет искаженную октаэдрическую конфигурацию. Доказано, что HL будет вступать в реакции комплексообразования в виде аниона и присоединяться к атому металла через атом кислорода, атом азота азогруппы и атом азота гетероциклического фрагмента, образуя при этом пятичленные металлоциклы.

N,S-СОДЕРЖАЩИЕ КРЕМНЕЗЕМЫ – СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ КИСЛЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Буслаева Т.М., Волчкова Е.В., Титова П.М.

МИРЭА-Российский технологический университет, Москва, Россия
119454, Россия, г. Москва, пр. Вернадского, 78
buslaevatm@mail.ru

В настоящем сообщении представлены результаты исследования по сорбции ионов платиновых металлов $[RhCl_6]^{3-}$ и $[PtCl_6]^{2-}$ на кремнеземах, полученных на основе силикагеля марки Davisil Grade 62 (W. R. Grace&Co., США), фракция 0.07–0.2 мм (60–200 меш), удельная поверхность 327 $м^2/г$, диаметр пор 13.7 нм, с использованием в качестве модификатора поверхности глицидоксипропилтриэтоксисилана и содержащих третичный атом азота и сульфидную серу (условное обозначение сорбентов AC-D)[1].

Выявлены зависимости сорбции вышеуказанных комплексов из индивидуальных кислых хлоридных растворов синтезированными сорбентами в статических и динамических условиях. На основании полученных данных (зависимости от времени, концентрации HCl, хлорид-иона, H^+ и др. в статике) сделан вывод, что по эффективности N,S-содержащие кремнеземы уступают сорбентам на основе полиэтилениминов, но существенно превосходят серосодержащие сорбенты [1, 2].

Установлено, что на величину сорбции не влияет присутствие в растворах примесных ионов цветных металлов и железа.

Показано, что лучшими десорбентами, обеспечивающими количественный переход целевых компонентов из фазы сорбента в элюат, являются: для платины 2 М HCl, для родия – нагретый до 80 °С 20% - ный раствор хлорида аммония. При совместном присутствии ионов платиновых металлов в растворе именно на стадии десорбции происходит их полное разделение.

Предложен способ приготовления растворов гексахлородиата(III) триводорода из элюатов с целью их последующего нанесения на керамическую основу из оксидов циркония и редкоземельных металлов для получения материалов, обладающих каталитической активностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боднарь Н.М., Буслаева Т.М., Эрлих Г.В., Марютина Т.А., Копылова Е.В., Мингалев П.Г. *Ж. неорган. химии*, **2021**, *66,* 549-556.
2. Буслаева Т.М., Эрлих Г.В., Волчкова Е.В., Мингалев П.Г. Панина Н.С. *Ж. неорган. химии*, **2022**, *67,* 1095-1107.

Работа выполнена в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» по проекту РТУ МИРЭА «Разработка технологических основ получения керамических материалов на основе редкоземельных металлов и диоксида циркония, используемых в специальной технике и катализе».

[1] Сорбенты синтезированы на Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова.

АЛКОГОЛЯТЫ И ФЕНОЛЯТЫ МАГНИЯ – НОВЫЕ КОМПОНЕНТЫ Al/Mg АКТИВАТОРОВ ПОСТ-МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Гагиева С.Ч.[1], Тускаев В.А.[1,2], Вихров А.О.[2], Булычев Б.М.[1]

[1]МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, 1
[2]ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва, ул. Вавилова, 28

С момента открытия циглеровских катализаторов, на которых производится большая часть полиолефиновых материалов, основное направление работ по их изучению и применению было сосредоточено на совершенствовании пре-катализаторов – соединений переходных металлов. В то же время исследованию со-катализаторов (активаторов) уделяется гораздо меньше внимания. Однако правильный выбор активатора определяет не только активность каталитической системы, но и спектр ее действия, а также свойства получаемых полимеров.

Среди известных активаторов циглеровских каталитических систем полимеризации олефинов различных типов значительный интерес представляют биметаллические металлоорганические активаторы общего состава {$nAlk_mAlCl_{3-m}$+Alk_2Mg}. Внимание к данным соединениям обусловлено их способностью активировать практически все типы пре-катализаторов полимеризации олефинов, что позволяет производить едва ли не все марки полиэтилена. Однако и эти активаторы не лишены своих недостатков, первый из которых заключается в отсутствии производства несольватированных алкилмагниевых соединений в РФ, получение которых является нетривиальной задачей. Второй недостаток основывается на необходимости использования больших избытков диалкилалюминийхлоридов (500-4000), что вызывает возражения в случае применения в промышленных условиях. Эти недостатки стимулируют к изучению и созданию новых композиций активатора.

Одним из решений для преодоления первой проблемы Al/Mg активаторов может быть замена несольватированных диалкилмагниевых соединений более доступными алкоксидами и феноксидами магния, в связи с чем нами была синтезирована линейка из пяти магниевых активаторов (схема 1). Полученные соединения в сочетании с различными алюминийорганическими компонентами были протестированы в полимеризации этилена.

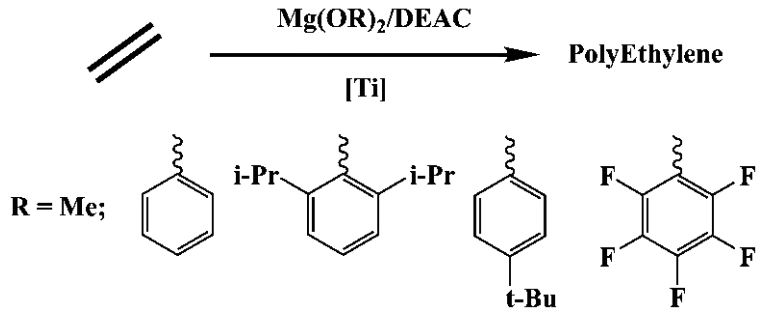


Схема 1. Синтезированные алкоксиды и феноксиды магния

Было показано, что пост-металлоценовые каталитические системы на примере титандихлоридного комплекса с салигениновым лигандом, активированного смесью из полученных феноксидов магния и диэтилалюминийхлорида, способны к эффективной полимеризации этилена с активностью до 3000 $кг_{ПЭ}\cdot(моль_{Ti}\cdot ч\cdot атм)^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда №23-13-00089.

СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЯ $Rb_4(H_2O)_6[Cu(H_2O)_6](InF_6)_2$ ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Войт Е.И., Логвинова В.Б., Меркулов Е.Б.

Институт химии ДВО РАН, Владивосток
evoit@ich.dvo.ru

С целью получения новых данных по стереохимии фторидоиндиатов (III) проведен синтез новых комплексных соединений In(III) со смешанными катионами. Получено новое соединение $Rb_4(H_2O)_6[Cu(H_2O)_6](InF_6)_2$ в системе $RbF–CuF_2·2H_2O–InF_3·3H_2O–H_2O/HF$. Его колебательные спектры и дифрактограммы отличаются от известных соединений. Методы ИК, КР спектроскопии являются мощным инструментом, позволяющим сделать предположение о строении $Rb_4(H_2O)_6[Cu(H_2O)_6](InF_6)_2$.

Присутствие набора полос ~3010 (νOH), 1631 (δHOH) и 905-837, 683-566 (δ_{lib}) $см^{-1}$ в ИК спектре подтверждает образование катионов $Cu(H_2O)_6^{2+}$ с молекулами H_2O, вовлеченными в прочные Н-связи (2.5-2.7Å) в структуре. В целом полосы νOH и δHOH уширены за счет координационной связи.

Составная широкая ИК и КР полоса с несколькими узкими максимумами в области 3328-3228 $см^{-1}$ (νOH) и затянутое плечо ~1691 $см^{-1}$ (δHOH) предположительно относится к растяжению и изгибу связей молекул H_2O, образующих протон-гидратную область в межанионном пространстве с Н-связями вследствие избытка молекул H_2O в составе соединения. Положение плеча ~1691 $см^{-1}$ предполагает образование Н-связей (2.7-3.0Å) и динамические движения протонов $HO↔H^+↔H_2O$ при комнатной температуре. Кроме того, эти молекулы H_2O могут частично координировать Rb^+ (Н-связи ~2.7-2.8Å).

Характеристические полосы искаженного октаэдрического катиона $Cu(H_2O)_6^{2+}$ (эффект Яна-Тейлора) в КР спектре малоинтенсивны и перекрываются с полосами колебаний иона $[InF_6]^{3-}$. К симметричному растяжению связей νCu-O (ν_1 A1g) можно отнести только слабый КР пик ~350 $см^{-1}$ [3, 4]. В ИК спектре полосу ~409 $см^{-1}$ – к моде ν_{as}Cu-O (ν_3, T_{1u}), она перекрывается характеристической полосой ν_{as}In-F иона $[InF_6]^{3-}$.

Положение основных линий в КР спектре соответствует образованию октаэдрических анионов $[InF_6]^{3-}$ со средней длиной связей In-F 2.0-2.1Å. К модам иона $[InF_6]^{3-}$ относятся пики ~490 (ν_1, A_{1g}) ν_sIn-F, 420(ν_2, E_g) νIn-F, 222(ν_5, T_{2g}) $см^{-1}$ в КР спектре, а в ИК спектре проявляется полоса ~432 $см^{-1}$ (ν3, T_{1u}), что соответствует данным [1, 2]. По результатам РФА структура нового соединения имеет слоевое строение. Предполагаем, что анионный слой состоит из $[InF_6]^{3-}$.

Таким образом, структура соединения $Rb_4(H_2O)_6[Cu(H_2O)_6](InF_6)_2$ состоит из слоев ионов $[InF_6]^{3-}$. Избыточный отрицательный заряд компенсируется внешнесферными катионами $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, катионами Rb^+ и связанными между собой молекулами H_2O.

ЛИТЕРАТУРА

1. Reisfeld M.J. *Spectrochim. Acta.* **1973.** 29A. 1923 -1926.
2. Nakomoto K. ИК и КР спектры неорганических коррдинационных соединений М: Мир. 1991. 536 с.
3. Bushiri M.J., Nayar V.U. *Spectrochim. Acta.* **2002.** 58A. 899–909.
4. Jhon Mauricio Aguirre A.D, Adamo Gutiérrezb D.,Oscar iraldo C.D. *J. Braz. Chem. Soc.* **2011.** 22. 546-551.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (государственное задание FWFN-2025-0005.

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ СУЛЬФОНАМИДОВ

Глинов К.А.[1], Веремейчик Я.В.[1], Галеева А.И.[2], Галяметдинов Ю.Г.[2]

[1]Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия
236041, Россия, г. Калининград, ул. Александра Невского, д. 14
[2]Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68
k.a.glinov@yandex.ru

Лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) обладают большим потенциалом применения в биомедицине, фармацевтике и тераностике благодаря своим уникальным физико-химическим характеристикам [1]. ЛЖК могут использоваться в качестве средств адресной доставки лекарственных препаратов при этом, ведение люминесцентных комплексов лантаноидов позволяет визуализировать процесс доставки и релизинга как *in vitro*, так и *in vivo*. [2]

Синтезировано новое сульфонамидное соединение (4-((1-карбокси-2-(4-гидроксифенил)этил)карбамоил)-3,4-дигидо-1*H*-бензо[c][1,2]тиазин-2,2-диоксид-3-карбоновая кислота) реакцией Дильса-Альдера, где в роли диена выступал N-сульфиниланилин, а в роли диенофила – малеинамид (L)-тирозина (рис. 1). С синтезированным соединением были получены лиотропные жидкокристаллические системы на основе монододецилового эфира декаэтиленгликоля, воды и солей лантаноидов ($La(NO_3)_3$, $Eu(NO_3)_3$, $Tb(NO_3)_3$, $Sm(NO_3)_3$, $Pr(NO_3)_3$, $Gd(NO_3)_3$). Для изучения процессов диффузии методом ЯМР-релаксации были получены сульфонамид-содержащие ЛЖК-системы на основе D_2O с метками Gd(III). Полученные лантаноидсодержащие ЛЖК-комплексы характеризуются гексагональной лиомезофазой. Для всех систем были сняты и описаны ИК-Фурье спектры. Изучены их люминесцентные свойства. Установлены температуры фазовых переходов методом поляризационной оптической микроскопии.

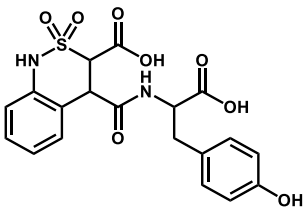


Рис. 1. Структура нового сульфонамида

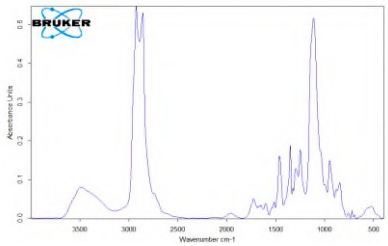


Рис. 2. ИК-спектр ЛЖК-системы на основе D_2O с Gd(III)

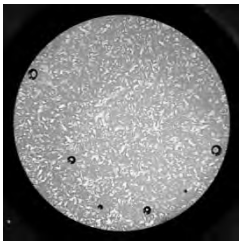


Рис. 3. Фотография ЛЖК-системы на основе D_2O с Gd(III) (x100) (ПОМ)

ЛИТЕРАТУРА

1. Галеева А.И., Безруков А.Н., Крупин А.С., Галяметдинов Ю.Г., *Жидк. крист. и их практич. использ.* **2024**,. 24(2), 32 – 42.
2. Глинов К.А., Маилов А.С., Веремейчик Я.В., Галеева А.И., Галяметдинов Ю.Г., *Жидк. крист. и их практич. использ.* **2024**, 24(3), 14–24.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант № FZSG-2023-0008).

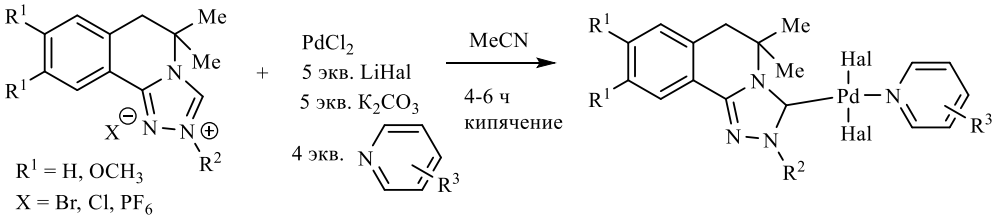
PEPPSI-КОМПЛЕКСЫ Pd(II) С 2,4,6-ТРИМЕТИЛПИРИДИНОМ – НОВЫЙ ТИП ЦИТОТОКСИЧЕСКИХ АГЕНТОВ

Глушков В.А.[1,2], Ермакова Л.С.[1], Гаврилова Ю.И.[2], Нистратова М.В.[2]

[1]*Институт технической химии Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, 614068, Пермь, ул. Академика Королева, д. 3*
e-mail: glusha55@gmail.com
[2]*Пермский государственный национальный исследовательский университет,*

.

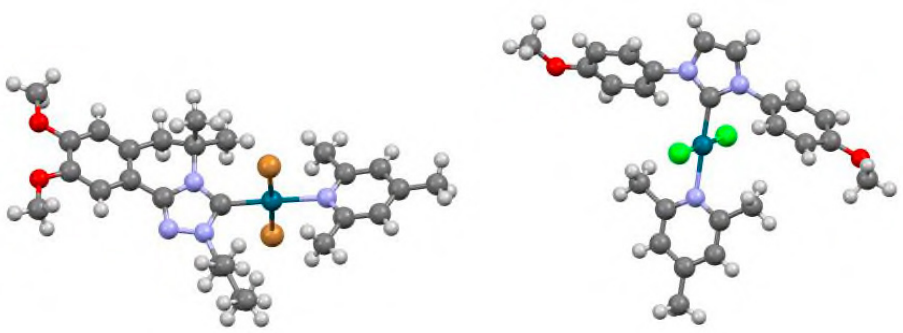
Синтезированы PEPPSI-комплексы палладия(II) (Pyridine Enhanced Precatalysts: Synthesis, Stabilization and Initiation) на основе солей 1,2,4-триазоло[3,4-*a*]изохинолин-2-ия [1] с замещенными пиридинами:



R^2 = Et, Bu, C_7H_{15}, 2,4,6-$Me_3C_6H_2CH_2$; R^3 = H, 2-Me, 3-Me, 4-Me, 2,4,6-Me_3; Hal = Cl, Br

Выходы комплексов составили 5-45%; в качестве побочного продукта образовывался комплекс $PdCl_2$ (замещенный пиридин), выходы 8-30%. Изучение цитотоксической активности новых комплексов по МТТ тесту показало, что наиболее активными в отношении линий клеток HCT116 (колоректальная карцинома) и A549 (карцинома легкого) являются производные с 2,4,6-триметилпиридином (γ-коллидином). Их активность в некоторых случаях составляла IC_{50} 0.7-1.4 μM, при индексе селективности для HCT116, равном 9.7-10.6 в сравнении с нераковыми клетками HEK293 [2].

Были получены также PEPPSI-комплексы Pd(II) с γ-коллидином и некоторыми 1,3-диарилимидазолами. Строение новых комплексов подтверждено данными ЯМР ^1H, ^{13}C и рентгеноструктурным анализом:



ЛИТЕРАТУРА

1. Ермакова Л.С., Леонтьев Н.О., Денисов М.С., Борисова И.А., Дмитриев М.В., Глушков В.А. *Журнал общей химии,* **2024**, *94*, 1021-1031.
2. Ермакова Л.С., Грачева В.С., Майорова О.А., Дмитриев М.В., Белоглазова Ю.А., Глушков В.А. *Известия АН, сер. хим.*, **2024**, *73*, 1072-1081.

Работа выполнена в рамках госзадания, тема № 124021400012-1.

ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОЛЕЙ $Ag_2[B_{12}Cl_{12}]$ В ПРИСУТСТВИИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ТРИАРИЛФОСФИНОВ

Голубев А.В.[1], Быков А.Ю.[1], Жижин К.Ю.[1], Кузнецов Н.Т.[1]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.
golalekseival@mail.ru

Пергалогенированные кластерные анионы бора $[B_nHal_n]^{2-}$ (где n = 6–12, Hal = F, Cl, Br, I) принадлежат к классу слабокоординирующих лигандов [1]. Изучение их комплексообразующих свойств может способствовать расширению ряда координационных соединений, содержащих лабильные лиганды [2], что открывает перспективы для направленного синтеза функциональных материалов с заданным составом.

Третичные фосфинхалькогениды представляют собой важный класс лигандов, координационная способность которых варьируется в зависимости от природы халькогена: от жестких донорных лигандов до мягких. Данные соединения способны образовывать координационные комплексы с металлами посредством халькогенового атома, обладающего насыщенной электронной оболочкой [3].

В настоящей работе исследованы процессы координации триарилфосфинхалькогенидов (X = S, Se) с солями $Ag_2[B_{12}Cl_{12}]$. Установлено, что кристаллизация из метанольных растворов при недостатке лиганда приводит к образованию полимерных структур состава $\{(Ag_4(XPPh_3)_4)(B_{12}Cl_{12})_2\}_n$. При использовании ацетона в качестве растворителя в аналогичных условиях формируются полимерные цепочки $\{(Ag_2(XPPh_3)(Me_2CO)_2)(B_{12}Cl_{12})\}_n$, тогда как введение дополнительного эквивалента лиганда способствует образованию комплексов $\{Ag_2(XPPh_3)_2(B_{12}Cl_{12})\}_n$. Увеличение концентрации лиганда приводит к формированию димерных катионов $[Ag_2(SPPh_3)_5]^{2+}$ или $[Ag_2(SePPh_3)_6]^{2+}$, при этом кластерный анион $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ располагается во внешней координационной сфере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Knapp C., Compr. Inorg. Chem. II (Second Ed.) From Elem. to Appl., **2013**, *1*, 651–679.
2. Golubev A.V., Kubasov A.S., Malinina E.A., Nikiforova S.E., Goeva L.V., Avdeeva V.V., Bykov A.Yu., Novikov R.A., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T., *Crystal Growth & Design* **2024** *24* (8), 3319-3332
3. Contel M., Edwards A.J., Garrido J., Hursthouse M.B., Laguna M., Terroba R., *J. Organomet. Chem*., 2000, 607, 129

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ХИНГИДРОНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Гороховская Э.А., Межуев Я.О., Щербаков В.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9.
el2698@yandex.ru

Исследование реакций окисления производных фенола является важным научным направлением, поскольку эти соединения являются как биологически активными веществами, так и компонентами различных производственных процессов. В комплексе молекулы связаны водородными связями, донор электронов – гидрохинон, а акцептор – хинон. В результате окисления хингидрона персульфатом калия образуется хинон и происходит восстановление персульфат-ионов до гидросульфат-ионов (рис. 1).

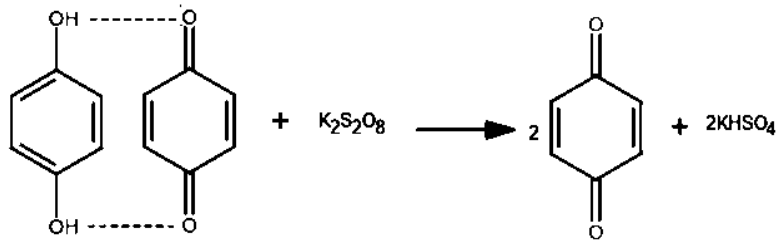


Рис. 1. Реакция окисления хингидрона персульфатом калия

Увеличение концентрации ионов позволяет использовать для изучения кинетики окисления хингидрона персульфатом калия кондуктометрический метод. Этим методом в настоящей работе в интервале температур 20 – 50°С при одинаковом соотношении веществ и их исходной концентрации 0,05 моль/л была исследована кинетика окисления хингидрона персульфатом калия. Измерения удельной ЭП проводились на частоте 5 кГц с использованием измеритель иммитанса Е 7-20, к которому подключена термостатируемая измерительная ячейка с платиновыми электродами. Зависимость удельной ЭП реакционной смеси от времени показана на рис. 2а.

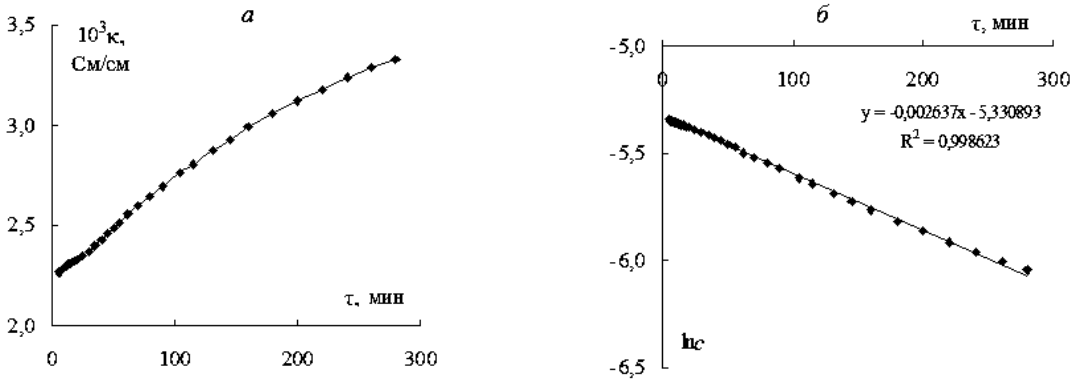


Рис. 2. Возрастание удельной ЭП в процессе окисления хингидрона персульфатом калия (*а*) и зависимость логарифма концентрации хингидрона от времени (*б*); t=30°С

Для определения порядка исследуемой реакции и энергии её активации был проведен анализ зависимостей логарифма концентрации хингидрона от времени. В результате было установлено, что реакция окисления хингидрона протекает по первому порядку, рис. 2б, а энергия ее активации составляет 110 ± 5 кДж/моль.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ДВОЙНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ $[Co(NH_3)][Fe(CN)_6]$ НА АКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ГИДРИРОВАНИЯ CO_2

Гостева А.Н.[1], Грабчак А.А.[2], Свидерский С.А.[2] Куликова М.В.[2]

[1]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия
184209, Россия, Мурманская обл., г. Апатиты, ул.Академгородок, д. 26а.
[2]Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 29
a.gosteva@ksc.ru

Разработка катализаторов гидрирования CO_2 в ценные химические продукты, для для утилизации и снижения концентрации диоксида углерода в атмосфере, является актуальной задачей. Перспективным направлением в каталитическом дизайне является использование двойных комплексных солей (ДКС) в качестве прекурсоров, позволяющих контролировать структуру и свойства катализатора через условия термолиза. Ранее изучен термолиз ДКС $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ (ДКС 1/1), показавший, что основным продуктом является биметаллическая фаза CoFe, активная в процессе гидрировании CO_2 [1]. Каталитические испытания выявили, что гидротермальная обработка $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ (ДКС-ГТО) меняет механизм термолиза: хотя конечный продукт (CoFe) сохраняется, его морфология, дисперсность и каталитические свойства существенно отличаются.

Гидрирование CO_2 проводили в стационарном слое катализатора при 230-290°C, 2,0 МПа и соотношении $H_2:CO_2=3:1$. В таблице представлены результаты при 290°C.

Таблица 1. Влияние условий термолиза прекусора катализатора на выход и селективность продуктов в процессе гидрирования CO_2

Образец	K_{CO_2}, %	Выход, г/м^3				Селективность, %			
		CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	CO	CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	CO
ДКС-ГТО	51	44	33	7	3	49	40	9	2
ДКС 1/1	22	20	6	7	10	51	16	20	14

Как видно из данных таблицы конверсия CO_2 образца, полученного в гидротермальных условиях выше более чем в два раза, и достигает 51% без стадии активации, селективность смещается в сторону образования легких углеводородов C_2-C_4 (до 40%), за счет значительного уменьшения образования углеводородов C_{5+} и CO. Выход CO при этом не превышает 3 г/м^3. Таким образом термолиз ДКС в гидротермальных условиях является перспективным инструментом управления процесса формирования активной каталитической системы, что в свою очередь открывает новые возможности для направленного дизайна высокоактивных материалов для гидрирования CO_2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гостева А.Н., Куликова М.В., Иванцов М.И., Грабчак А.А., Семушина Ю.П., Лапук, С.Е., Герасимов А.В., Цветов, Н.С. *Catalysts*, **2023**, *13*, 1475

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-29-20076.

ANTIBACTERIAL POTENTIAL OF MIXED-LIGAND COPPER(II) COMPLEXES WITH *N*-(4-METHOXYPHENYL)-2-OXOPROPANAMIDE 4-PHENYLTHIOSEMICARBAZONE AGAINST *Staphylococcus aureus* AND *Bacillus cereus*

Graur I.I.[1], Graur V.O.[1], Tsapkov V.I.[1], Balan G.G.[2], Gulea A. P.[1]

[1]*Laboratory of Advanced Materials in Biopharmaceutics and Technics, Institute of Chemistry, State University of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova*
MD-2009, Republic of Moldova, Chisinau, 60 Mateevici Street
[2]*State University of Medicine and Pharmacy "Nicolae Testemitanu", Chisinau, Republic of Moldova*
MD-2004, Republic of Moldova, Chisinau, 165 Stefan cel Mare si Sfant Bd.
ulchina.ianina@usm.md

Antibiotic resistance has become a major threat to global health and food security, making the discovery of new antibiotics or bioactive molecules effective against pathogenic strains increasingly critical. As a result, the demand for alternative therapies and the discovery of new molecules capable of combating infections are growing day by day. Transition metal complexes with thiosemicarbazones possess unique properties that make them promising candidates as antimicrobial agents.

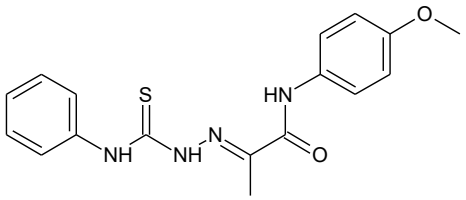


Fig. 1. The structure of HL.

In this work, we have synthesized and studied antibacterial properties against *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) and *Bacillus cereus* (ATCC 11778) of some mixed-ligand copper(II) coordination compounds with *N*-(4-methoxyphenyl)-2-oxopropanamide 4-phenylthiosemicarbazone (HL) (Fig. 1) and *N*-heteroaromatic bases. The HL was obtained in two steps. First, *N*-(4-methoxyphenyl)-2-oxopropanamide was synthesized by interaction of pyruvic acid, oxalyl chloride and 4-methoxyaniline in CH_2Cl_2. On the second step, the reaction between *N*-(4-methoxyphenyl)-2-oxopropanamide and 4-phenylthiosemicarbazide was performed in ethanol in 1:1 molar ratio. Next, the complex $[Cu(L)NO_3]$ was obtained by interaction of HL and $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ in ethanol. As a result of reaction between $[Cu(L)NO_3]$ and *N*-heteroaromatic bases three mixed-ligand copper(II) coordination compounds were obtained: $[Cu(A)(L)]NO_3$, A=1,10-Phen, 3,4-Lut, 3-Pic. All complexes were studied using FT-IR spectroscopy, elemental analysis and molar conductivity.

The results of the study of antibacterial activity showed that HL is not active, but its coordination to the copper(II) demonstrated good activity. Among all the studied complexes, $[Cu(3,4\text{-Lut})(L)]NO_3$ is the most active one, with the value of MIC 1.953 µg/mL for both microorganisms.

This work was fulfilled with the financial support of the subprogram 010602 of the institutional project.

EXPLORING THE ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF SOME 3*d* METAL COMPLEXES WITH 2-BENZOYLPYRIDINE-NORBORNYLTHIOSEMICARBAZONE TOWARDS *Staphylococcus aureus* AND *Bacillus cereus*

Graur V.O.[1], Usataia I.S.[1], Graur I.I.[1], Dvorschi I.I.[1], Balan G.G.[2], Gulea A.P.[1]

[1]*Laboratory of Advanced Materials in Biopharmaceutics and Technics, Institute of Chemistry, State University of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova*
MD-2009, Republic of Moldova, Chisinau, 60 Mateevici Street
[2]*State University of Medicine and Pharmacy "Nicolae Testemitanu", Chisinau, Republic of Moldova*
MD-2004, Republic of Moldova, Chisinau, 165 Stefan cel Mare si Sfant Bd.
vasilii.graur@usm.md

Antibacterial drugs have been one of the greatest achievements in medicine, saving countless lives. However, the rise of multidrug-resistant bacteria has become a global health and economic crisis. Therefore, developing new, effective, and affordable antibacterial compounds is crucial. Transition metals and their complexes with thiosemicarbazones exhibit diverse applications and interesting chemical properties.

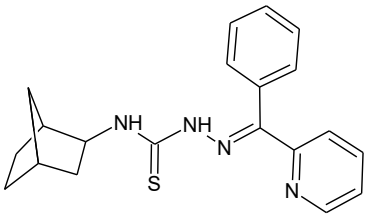


Fig. 1. The structure of HL.

In this work was studied antibacterial activity of 2-benzoylpyridine 4-norbornylthiosemicarbazone (HL) (Fig.1) and its 3*d* metal coordination compounds against *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) and *Bacillus cereus* (ATCC 11778). For this purpose, several reactions were carried out to synthesize the necessary substances. First the reaction between 4-norbornylthiosemicarbazide and 2-benzoylpyridine was carry out in ethanol with addition of conc. HCl. Then, to neutralize the resulting 4-norbornylthiosemicarbazone 2-benzoylpyridine hydrochloride an aqueous solution of sodium carbonate was added. To obtain the metal complexes, the HL reacted with the corresponding metal salts: $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ in ethanol in 1:1 molar ratio with copper(II) salt and 2:1 molar ratio for salt of other metals. As a result, the following complexes were obtained: $[Cu(L)NO_3]$, $[Ni(L)(HL)]NO_3$, $[Fe(L)_2]NO_3$, $[Co(L)_2]NO_3$. All complexes were studied using FT-IR spectroscopy, elemental analysis and molar conductivity.

The study of the antibacterial activity towards the above-mentioned Gram-positive microorganisms showed that HL is not active, but its coordination to the metal atom increase the activity. And only in the case of nickel(II) complex the coordination did not affect activity in any way. The activity of the complexes is affected by the nature of the central atom and the activity of the complexes decreases in the following series: $Cu^{2+} > Co^{3+} > Fe^{3+} > Ni^{2+}$. The MIC value of the $[Cu(L)NO_3]$ towards *S. aureus* is 0.98 µg/mL and MBC value is 1.95 µg/mL, and MIC and MBC values towards *B. cereus* are 0.24 µg/mL.

This work was fulfilled with the financial support of the ANCD project 24.80012.5007.14TC.

3A,6A-ДИАЗА-1,4-ДИФОСФАПЕНТАЛЕНЫ: СПЕЦИФИКА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ И π-КООРДИНАЦИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ АКЦЕПТОРАМИ

Гришин М.Д., Корнев А.Н.

Институт металлоорганической химии им. Г. А Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия
603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
motvic1999@mail.ru

В основе дизайна доноров для молекулярной электроники лежит организация системы сопряженных связей и введение легкополяризуемых атомов (S, Se, Te). 3a,6a-Диаза-1,4-дифосфапенталены (ДДП) представляют собой особый класс P,N-гетеропенталенов, для которых впервые представлена возможность комплексообразования с органическими π-акцепторами, например – 1,2,4,5 – тетрацианобензолом (рис.1.)[1,2].

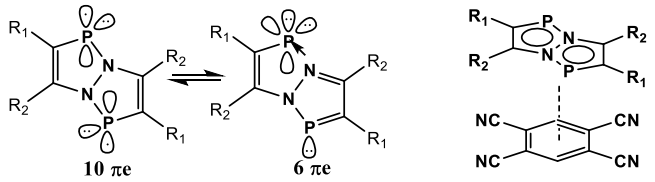


Рис.1. Дуализм свойств ДДП : ароматическая система (10π$\bar{e}$) и фосфиниден (6π$\bar{e}$)(слева). Комплекс ДДП с 1,2,4,5-тетрацианобензолом (справа)

Получение ДДП с различным периферическим окружением для изучения структурных и электронных свойств комплексов с переносом заряда является по-прежнему актуальной задачей. В данной работе обсуждается синтез новых ДДП и их производных, содержащих тиофеновый каркас в разных вариантах (рис.2).

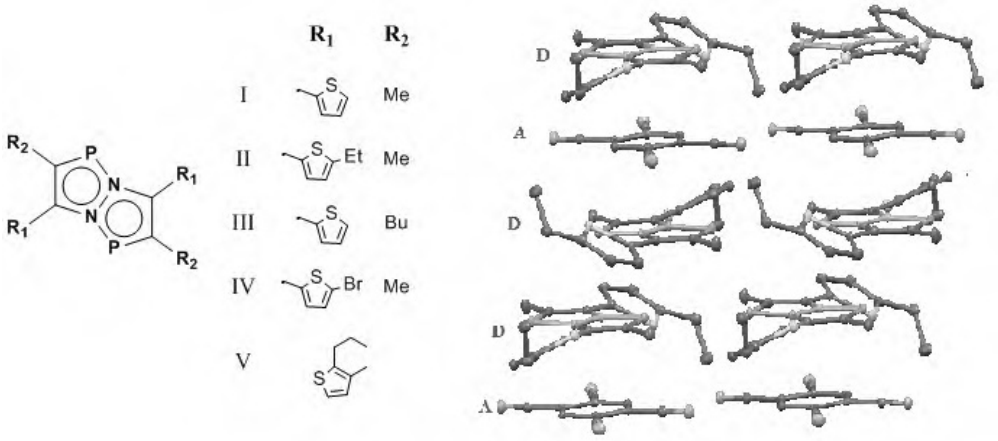


Рис.2. Перечень обсуждаемых диазадифосфапенталенов. Молекулярная структура комплекса II с 1,2,4,5-тетрацианобензолом. Атомы водорода не показаны

Для соединений I-II получены комплексы с тетрацианобензолом, обладающие шириной запрещенной зоны менее 1.5 эВ; рассмотрены их структурные и электронные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grishin M.D. et al. *Mendeleev Communications*, **2023**, 33, 631-634.
2. Zolotareva N. et al. *ChemPlusChem*., **2023**, 88 (2), e202200438.

HOMOGENEOUS DECOMPOSITION OF FORMIC ACID IN THE PRESENCE OF SUPRAMOLECULAR COMPLEXES OF RODIUM(III) AND DIRODIUM(II)

Guseva E.V.[1], Fesik E.V.[2,3], Potapova A.V.[4]

[1]Kazan State Technological University, 68 K. Marx, Kazan 420015, Rep. Tatarstan, Russian Federation, leylaha@mail.ru
[2]D.I. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 9 Miusskaya square, Moscow 125047, Russian Federation, 1707-fesik@mail.ru
[3]MIREA-Russian Technological University, Moscow, 78 Vernadsky Avenue, Moscow 119454, Russian Federation, 1707-fesik@mail.ru
[4]JSC "Research Institute of Turbocompressors named after V.B. Shnepp" 40 Siberian Trakt, Kazan 420029, Rep. Tatarstan, Russian Federation, albinka88-kazan@rambler.ru

Currently, due to the increasing volumes of extraction and unsustainable using of the natural resources, the idea that reserves will be depleted much earlier than the expected life appear more often. Greatest concern in oil and natural gas used as in crude and in processed form. On the background of this problem growing interest appears in the hydrogen energy. However, the technologies that exist today (liquid hydrogen, compressed gas, metal hydrides), can not allow for an easy storage, delivery and use of hydrogen. In this situation, may be used the formic acid decomposition such as a source of hydrogen and formic acid such as a "storage" of hydrogen. Thus, the homogeneous catalysis of formic acid decomposition are important for the development of new alternative (hydrogen) power. The study of the catalytic formic acid dehydrogenation is important because it can be used as a source of hydrogen in the hydrogenation of various molecules. Also, this reaction is important for understanding the mechanisms of catalytic hydrogen evolution processes [1-3].

The kinetics of homogeneous dehydrogenation of formic acid in the presence of a complexes of Rh(III) and Rh_2(II) with P, N-functionalized calix[4]resorcinols was studied in media containing different ratios of formamide and dioxane, as well as in absolute dioxane, tetrahydrofuran, and dimethylformamide in the temperature range of 40-90°C. It was found that the reaction rate constants depend disproportionately on the concentration of the complex and the dielectric constant of the medium. It was found that the studied compounds exhibit high catalytic activity compared to previously studied non-macrocyclic phosphorus-containing and amino-containing complexes [4, 5].

It was found that the higher catalytic activity of the complexes is associated with the presence of solvent molecules in the coordination sphere of Rh(III), which can be quickly replaced by formate ion. The rhodium center in the supramolecular dirhodium(II) complex retains the catalytic properties characteristic of dirhodium(II) carboxylate complexes. Increased steric shielding of the catalytic center is useful for controlling the stereo- and regioselectivity of processes.

REFERENCES

1. Al-Nayili A., Majdi H.Sh., Albayati T.M., Cata Saady N.M., *Catalysts*, **2022**, *12*, 324–340.
2. Gan W., Dyson P. J., Laurenczy G. *React. Kinet. Catal. Lett*., **2009**, *98*, 205-213.
3. Boddien A., Loges B., Junge H., Beller M., *Chem. Sus. Chem.,* **2008,** *1,* 751–758.
4. Guseva E.V., Fesik E.V., Potapova A.V., Macroheterocycles, **2022**, *15*, 195–203.
5. Guseva E.V., Sokolova (Potapova) A.V., Saifutdinov A.M., Naumova A.A., Polovnyak V.K., Rus. J. Gen. Chem., **2012**, *82*, 827–834

ЭКСПРЕСС-МОНИТОРИНГ КАТИОНОВ Cu^{2+} И АНИОНОВ CN^- ПРИ ПОМОЩИ ХИНОЛИН-РОДАМИНОВЫХ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ

Дубоносов А.Д.[1], Подшибякин В.А.[2], Шепеленко Е.Н.[1], Брень В.А.[2]

[1] Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия
344006, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, д. 41.
[2]Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, д. 194/2
aled@ipoc.sfedu.ru

Наряду с традиционными инструментальными методами мониторинга токсичных ионов в настоящее время широко используются органические хемосенсоры. В данной работе мы синтезировали ранее неизвестные хинолин-родаминовые гибридные системы **1, 2** и исследовали их сенсорные свойства. Полученные гибриды и тест-полоски на их основе представляют собой селективные и эффективные инструменты для детектирования катионов Cu^{2+} и анионов CN^- (схема 1, рис. 1).

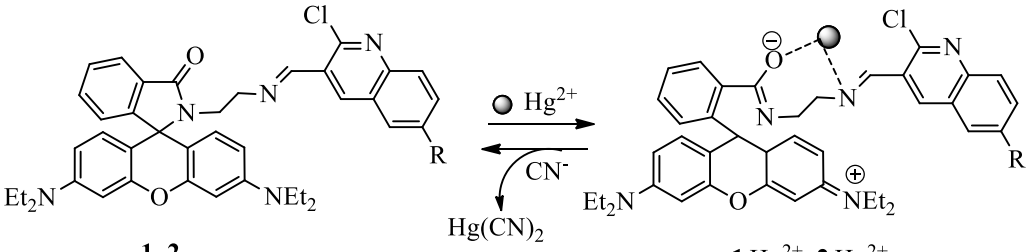


Схема 1

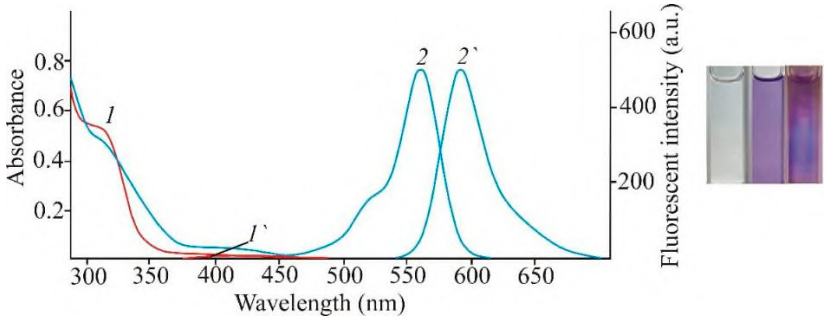


Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции гибрида **2** в MeCN до (*1*,*1'*) и после добавления ионов Hg^{2+} (*2*,*2'*), (*c* $2.5.10^{-5}$ моль/л, λ_{exc} = 540 нм). На фотографиях справа - цвет раствора соединения **2** до и после добавления ионов Hg^{2+} и флуоресценция в присутствии катионов Hg^{2+}.

Селективное раскрытие спиролактамного цикла в присутствии ионов Hg^{2+} сопровождается появлением характерного розового окрашивания и флуоресценции при 596 нм. Полное тушение этой эмиссии и восстановление спектра поглощения вызывают исключительно цианид-анионы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках ГЗ в сфере научной деятельности (№ FENW–2023-0020), а также в рамках реализации ГЗ ЮНЦ РАН на 2025 г. (№ гос. рег. 125012000461-8, Шепеленко Е.Н. и Дубоносов А.Д.).

СТРОЕНИЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ПАРАМЕТРЫ ДЖАДДА-ОФЕЛЬТА ПИВАЛАТОВ ЛАНТАНИДОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА

Журавлев К.П.[1], Савченко В.Д.[1], Вологжанина А.В.[2], Кудряшова В.А.[1], Царюк В.И.[1]

[1]Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, Фрязино, Московская обл., Россия
141190, Россия, г. Фрязино, Московская обл., пл. Введенского, д. 1
[2] Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28
kpz225@mail.ru

Изучены спектроскопические и структурные особенности димеров пивалатов европия, тербия и гадолиния $Ln(Piv)_3(Phn)$, где Piv = $(CH_3)_3C\text{-}COO^-$, Phn = 1,10-фенантролин (Phen) и его 4-метил-, 4,7-диметил-, 3,4,7,8-тетраметил-, 5-амино- и 5-нитро- производные. Работа является расширением проведённых ранее исследований димеров алифатичесикх и ароматических карбоксилатов лантанидов с Phen [1, 2], а также пивалатов лантанидов с гетероциклическими N-донорными лигандами [3].

Исследованы спектры люминесценции соединений Eu и Tb, спектры фосфоресценции соединений Gd, времена жизни электронных состояний $^5D_0$ (Eu^{3+}) и $^5D_4$ (Tb^{3+}), а также интенсивность люминесценции при 77 и 295 К. Определены кристаллические структуры новых пивалатов. С помощью программы LUMPAC вычислены экспериментальные и теоретические параметры интенсивности Джадда-Офельта Ω_λ (λ = 2, 4, 6) для пивалатов европия, скорости излучательных и безызлучательных процессов и квантовая эффективность люминесценции. Рассмотрена связь между степенью перекрывания орбиталей Eu-лиганд и величиной искажений ближайшего окружения иона Eu^{3+}. Показано, что интенсивность f-f переходов иона Eu^{3+} в пивалатах определяется преимущественно механизмом динамической связи.

Проанализирована эффективность передачи энергии возбуждения к ионам Eu^{3+} и Tb^{3+} в зависимости от относительного расположения наиболее низких возбуждённых синглетных S_1 и триплетных T_1 состояний лигандов и резонансных уровней ионов Ln^{3+}. Многофононная релаксация является единственным безызлучательным процессом в пивалатах европия. Квантовая эффективность люминесценции соединений европия варьируется в пределах 60-70%. В пивалатах тербия, кроме многофононной релаксации, активна также обратная передача энергии $^5D_4$-T_1, что приводит к сокращению времени жизни $^5D_4$ состояния при 295 К, а также понижению интенсивности люминесценции вплоть до её полного тушения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tsaryuk V.I., Zhuravlev K.P., Vologzhanina A.V., Kudryashova V.A., Zolin V.F. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.,* **2010**, *211*, 7-19.
2. Savchenko V.D., Zhuravlev K.P., Tsaryuk V.I. *J. Lumin.*, **2024**, *276*, 120839.
3. Fomina I.G., Dobrokhotova Zh.V., Kazak V.O., Aleksandrov G.G., Lysenko K.A., Puntus L.N., Gerasimova V.I., Bogomyakov A.S., Novotortsev V.M., Eremenko I.L. *Eur. J. Inorg. Chem*., **2012**, 3595-3610.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

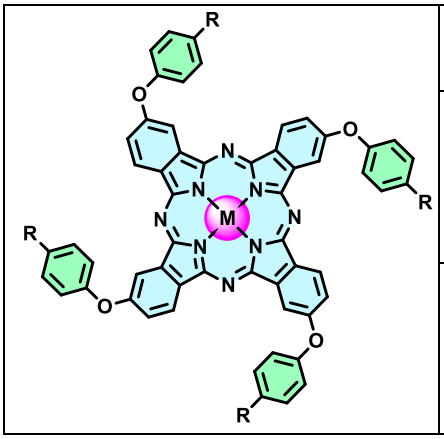
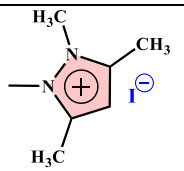
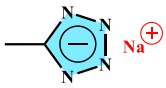
INFLUENCE OF THE NATURE OF THE HETEROAROMATIC SUBSTITUENTS ON THE PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF WATER-SOLUBLE METAL PHTHALOCYANINES

Ziminov A.V.[1], Khotianovich D.V.[1], Kiseleva A.Yu.[1], Forsova K.A.[1], Ramsh S.M.[1]

[1] *St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*
190013, Russia, St. Petersburg, Moskovski ave., 26
ziminov@inbox.ru

Metal phthalocyanines are organic dyes having high thermal- and photostability and promising for application as photocatalysts, semiconductors, and photosensitizers for photodynamic cancer therapy. Substituted metal phthalocyanines have intensive red-visible region absorption with high extinction coefficient, both high triplet quantum yields and high singlet oxygen quantum yields. Water-soluble metal phthalocyanines are generally prepared by the introduction of charged (anionic, cationic, zwitterionic) substituents [1]. Over the past years, there has been extensive research on metal phthalocyanines containing peripheral nitrogen-containing heteroaromatic substituents as photosensitizers for antimicrobial photodynamic. These substituted phthalocyanines can be highly efficient photosensitizers due to a synergistic effect. There are few reports on the synthesis of metal phthalocyanines containing pyrazole heterocycles [2], while metal phthalocyanines with anionic heterocyclic substituents are almost unknown [3].

Table 1. Properties of metal phthalocyanines with different substituents in water

	R=	M=	λ_{max}, nm	log e	F_D	F_d
		**Zn**	679	5.23	0.86	$41*10^{-5}$
		In(Cl)	691	5.16	0.93	$98*10^{-5}$
		**Zn**	682	4.93	0.54	$25*10^{-5}$
		In(Cl)	693	4.60	0.52	$346*10^{-5}$

A comparison of the photophysical and chemical properties of the synthesized complexes (see Table 1) demonstrated that cationic metal phthalocyanines exhibited a higher quantum yield of singlet oxygen, a higher molar absorption coefficients and greater photosensitizer potency.

REFERENCES

1. Dumoulin F., Durmuş M., Ahsen V., Nyokong T. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 2792-2847.
2. Ziminov A.V., Mal'tsev V.K., Sherstyuk A.A., Vikent'eva Yu.A., Seravin N.S., Ramsh S.M. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2018**, *88*, 1648–1656.
3. Ziminov A.V., Derkacheva A.S., Khotianovich D.V., Forsova K.A., Ramsh S.M. *Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*, **2024**, *70(96)*, 65-68.

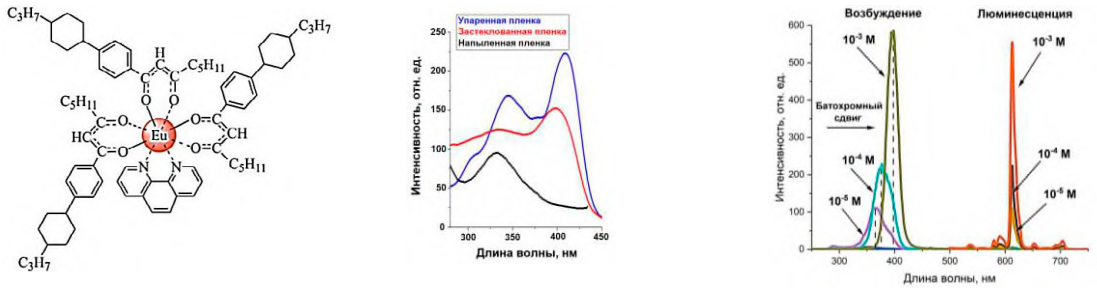
НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНО- И МИКРОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК АМОРФНОГО КОМПЛЕКСА Eu(III)

Зиятдинова Р.М., Крупин А.С., Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г.

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Россия, г. Казань, ул. Карла Маркса д.68,
ruzannochka95@mail.ru

В последние десятилетия соединения Ln(III) вызывают большой интерес во многих областях науки и техники благодаря своим уникальным фотофизическим свойствам. В первую очередь, это интенсивная монохроматическая люминесценция, высокий квантовый выход, большой Стоксов сдвиг и длительное время жизни, что определяет актуальность использования данных соединений для создания различных материалов и устройств молекулярной фотоники и электроники [1]. Несмотря на очевидные преимущества, одной из причин, ограничивающей применение соединений Ln в качестве люминесцентных материалов является использования УФ источников для их возбуждения.

На основе комплекса Eu(III) анизометричного строения (рис. 1а) тремя различными способами получены нано- и микроразмерные пленки оптические свойства которых имели существенные различия. Изучено влияние способа получения и надмолекулярной организации молекул на оптические свойства пленок. Установлено, что при напылении наноразмерных пленок из растворов, их спектры возбуждения идентичны спектрам возбуждения разбавленных растворов с максимумом на длине волны 330 нм. В микроразмерных пленках, полученных стеклованием из расплава и путем испарения растворителя из растворов, образуются J-агрегаты и их спектры сопоставимы со спектрами концентрированных растворов с максимумами на длине волны около 400 нм (рис. 1б,в).



а б в

Рис. 1. Структура комплекса Eu(III) (а), спектры возбуждения пленок (б), спектры возбуждения и люминесценции растворов комплекса Eu(III) (в)

Таким образом показана возможность получения на основе аморфных комплексов Eu^{3+} пленочных конвертеров света, эффективно поглощающих в видимой области света.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S., Knyazev A.A., Ziyatdinova R.M. and Galyametdinov Yu.G. *Journal of Materials Chemistry C*, **2020**, *8*, №. 18, 6273-6280.

Работа выполнена при финансовой работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (грант № FZSG-2023-0008).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОЛИЗА $[MoOL_2Cl_3]\cdot 2H_2O$, (L - 1-метил-2-меркаптоимидазол)

Зоиров Х.А., Исломова М.С., Рузматова Г.К., Насриддинов С.К.

Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими, г. Душанбе

Синтез координационного соединения (КС) $[MoOL_2Cl_3]\cdot 2H_2O$, (L - 1-метил-2-меркаптоимидазол) осуществлён по методике, описанной в работе [1]. Состав и строение объекта изучено методами химического анализа и ИК-спектроскопии.

Процесс термолиза КС изучен методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром [2] в равновесных условиях в диапазоне температур 300-820 К. Для достижения равновесия в системе каждая фигуративная точка на диаграмме зависимости давления пара от температуры (барограмма) выдерживалась в течение 30 и более часов, в изотермических условиях до постоянства значения давления пара в течение трёх часов.

Экспериментальные данные, изображённые в виде барограммы, показывают, что процесс термолиза КС в исследованном интервале температур состоит из четырёх ступеней: первая ступень, протекающая при 360-380 К, соответствует процессу дегидратации и последующие (таблица) – процессу термолиза КС. Экспериментальные данные, приведённые в виде lg P = f (1/T), позволили установить уравнения прямых линий для отдельных ступеней.

Таблица. Уравнения барограмм и термодинамические характеристики ступеней процесса термолиза $[MoOL_2Cl_3]\cdot 2H_2O$

Процесс	Ступени	ΔT, К	$\lg P(mm) = B - \frac{A}{T}\cdot 10^3$		Термодинамические характеристики	
			A	B	$\Delta H_T^0, \frac{кДж}{моль}$	$\Delta S_T^0, \frac{Дж}{моль\cdot К}$
Дегидратация	I	360-380	0.61±0.05	3.12±0.08	10.6 ± 1	30.53 ± 2
Термолиз	II	380-510	1.90±0.05	6.03±0.08	36.3 ± 3	59.0 ± 5
Термолиз	III	510-630	4.34±0.08	9.74±0.11	82.3 ± 4	130.2 ± 6
Термолиз	IV	680-820	6.01±0.12	9.51±0.15	115.1 ± 5	126.9 ± 8

Экспериментальные данные обработаны по стандартной программе MICROSOFT EXCEL. Для получения уравнений барограмм отдельных ступеней термолиза, из общего давления вычитывалось давление, образующееся на предыдущих ступенях, значение которого определялось по излому кривой в барограмме и ее переходу в линии газового расширения. По полученным уравнениям рассчитаны термодинамические характеристики ступеней процесса термического разложения $[MoOL_2Cl_3]\cdot 2H_2O$. Результаты приведены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азизкулова О.А., Аминджонов А.А. *Тез. докл. XVII Всесоюзного Чугаевское совещание по химии комплексных соединений*. – Минск, 1990. ч.1. – с. 36.
2. Жарский И.М., Новиков Г.И. Физические методы исследование в неорганической химии. – М.: Высшая шк., 1988, -271с.

СИНИЙ ПИГМЕНТ $CaCuSi_4O_{10}$ С ВЫСОКИМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ОТРАЖЕНИЯ В БЛИЖНЕМ ИК-ДИАПАЗОНЕ: СИНТЕЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОРАЗМЕРНОГО SiO_2

Иванова И.В.

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия
620077, Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91
iwanova.irina21@yandex.ru

Исследования в области материалов с уникальными оптическими свойствами остаются актуальными благодаря их значимому вкладу в развитие технологий преобразования солнечной энергии. Одним из перспективных материалов для использования в таких технологиях является египетский синий пигмент ($CaCuSi_4O_{10}$). Этот материал продемонстрировал высокий квантовый выход люминесценции в ближней инфракрасной области, делая его особенно подходящим для кремниевых солнечных элементов. Тем не менее, подходы к его синтезу требуют дополнительной оптимизации.

В литературе активно разрабатываются методики получения $CaCuSi_4O_{10}$, такие как твердофазный синтез, флюсовый синтез, гидротермальный синтез и самовоспламеняющийся высокотемпературный синтез (СВС). Флюсовый синтез (при 870°C) усиливает взаимодействие, но добавление Na_2CO_3 или $Na_2B_4O_7$ приводит к загрязнению образца ионами Na^+. Самовоспламеняющийся высокотемпературный синтез (при 1500-3000°C) считается эффективным, однако также может привести к загрязнению образца примесями с ионами Na^+. Гидротермальный синтез обеспечивает контроль за ростом кристаллов, но подвержен риску появления нежелательных примесных фаз, таких как $Na_2CuSi_4O_{10}$ и SiO_2. Метод соосаждения с использованием наноразмерного SiO_2 предотвращает формирование примесных фаз, обеспечивая высокую чистоту полученного материала.

Коэффициент отражения солнечного излучения $CaCuSi_4O_{10}$ определен в ближнем ИК-диапазоне 700-2500 нм. На рис. 1 представлены спектр диффузного отражения и спектр отражения, учитывающий поглощение солнечного излучения, для $CaCuSi_4O_{10}$. Установлено, что для порошка $CaCuSi_4O_{10}$ коэффициент отражения инфракрасного излучения составляет 87%, что на 15-24% превышает аналогичные показатели для других известных пигментов $Sr_{1-x}M_xCuSi_4O_{10}$ (M = Pr, Nd, Sm).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТ УрО РАН (грант № 124020600004-7).

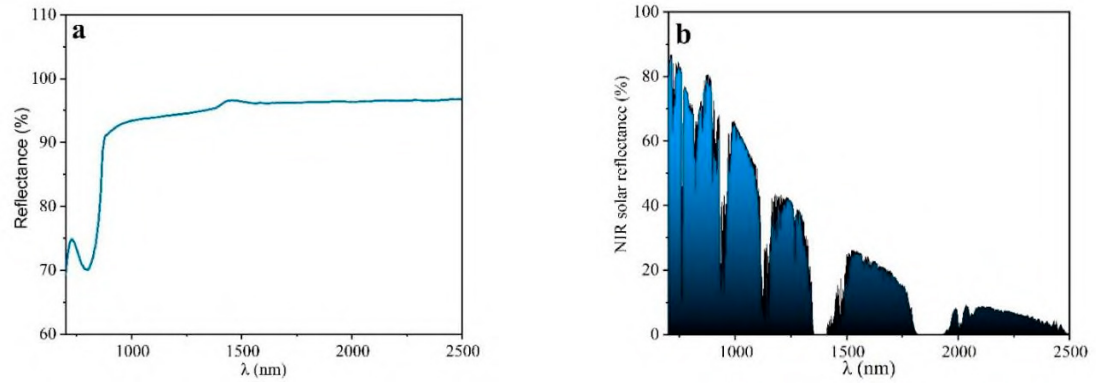


Рис. 1. Спектр диффузного отражения (a) и спектр отражения солнечного излучения (b) в ближнем инфракрасном диапазоне 700-2500 нм для $CaCuSi_4O_{10}$

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЛИТИЙПОЛИОКСОВОЛЬФРАМОФОСФАТА – ПРЕКУРСОРА ЧЕТЫРЁХЪЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА $Li_7[Co_4(H_2O)_2(VW_{10}O_{36})_2]\cdot 24H_2O$

Ильященко В.Ю., Джабиева З.М., Савиных Т.А., Авдеева Л.В., Джабиев Т.С.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, г.Черноголовка, Московская область, Россия,

virineya_lam@mail.ru

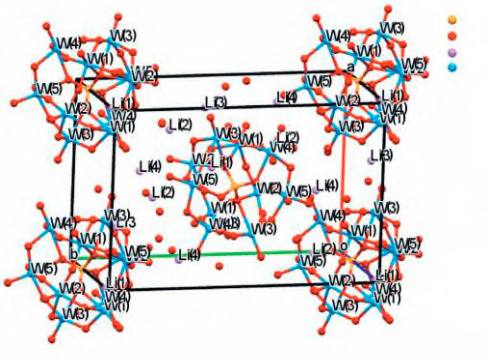
Синтезирована и охарактеризована физико-химическими методами новая литиевая соль четырехъядерного комплекса кобальта $Li_{10}[Co_4(H_2O)_2(\alpha\text{-}PW_9O_{34})_2]\cdot 24H_2O$ (1) – активного гомогенного катализатора реакции фотохимического окисления воды с образованием O_2. ESI – масс-спектрометрическим методом подтвержден состав катализатора в растворе. Показано присутствие в масс-спектре основного максимального пика с *m/z* = 1182.61, соответствующего иону $[Co_4(PW_9O_{34})_2{\cdot}HLi_5]^{4-}$, образующего структуру сэндвич-типа. Измерения температурно-зависимой магнитной восприимчивости показали преобладание антиферромагнитного взаимодействия в комплексе 1. Изучена реакция фотохимического окисления воды при облучении видимым светом в присутствии акцептора электронов $Na_2S_2O_8$, фотосенсибилизатора bpy_3RuCl_2 и катализатора. Эффективность каталитической системы в оптимальных условиях реакции (pH 8, [1] = 5 мкМ), число оборотов катализатора TON= 330, квантовый выход фотогенерированного кислорода (Ф = 0.46) выше, чем у натриевой соли аналогичного катализатора (TON = 220, Ф = 0.27) и рубидиевой соли рутениевого аналога (TON = 189, Ф = 0.09).

Синтез многометальных катализаторов вызывает все увеличивающийся интерес, в связи с высокой эффективностью и многофункциональностью в различных приложениях. В частности, полиоксометаллаты (ПОМы) представляют собой уникальные модели для исследования соотношений структура – активность, свойства которых могут быть модифицированы путем изменения их размера, формы, заряда, химического состава. В настоящее время известны тысячи ПОМ-ов и число публикаций по их синтезу и материалам, полученным с помощью ПОМ-ов, растет ежегодно.

Большинство ПОМ-ов могут осуществлять различные окислительно-восстановительные процессы, многие содержат по несколько неспаренных d-электронов, которые делокализованы в различной степени в их наноразмерных структурах. Эти свойства делают их полезными во многих областях, включающих катализ, материаловедение, магнетохимию, люминесценцию и медицину. Поскольку ПОМы имеют дискретный состав, четко определенные структуру и свойства, то они способны выступать в роли макролигандов по отношению к ионам переходных металлов.

Среди многочисленных ПОМ-ов структура Кеггина является наиболее стабильной. Она имеет 5 изомеров, которые получаются при вращении на 60° одной или более из четырех триплетов M_3O_{13}. Это делает ионы Кеггина полезными катализаторами различных реакций, в том числе и реакций окисления воды до O_2 в искусственном фотосинтезе (ИФС). В настоящее время количество работ по синтезу рутениевых и кобальтовых катализаторов с ПОМ-ми и различными противокатионами (K^+, Rb^+,Cs^+) растет с каждым годом. Хорошо изученные ранее рутениевые катализаторы окисления воды проявляют невысокую активность (TON = 30 - 75) из-за наличия органических лигандов, которые окисляются легче, чем вода и содержат лабильные связи Ru-O-Ru, приводящие к разрушению катализатора.

Особый интерес вызывают наши работы, в которых показано, что при замене противоионов K^+, Rb^+,Cs^+ на Li^+ в рутениевых катализаторах, существенно повышается эффективность. (число оборотов TON=450), квантовый выход фотогенерированного кислорода Φ_{O2}=25%, по сравнению с комплексами, содержащими Rb^+-противокатион .Эти катализаторы имеют один недостаток – они содержат редкий дорогостоящий благородный металл –рутений.



Гетерополианион имеет двойную кристаллографическую симметрию и ограничен с обоих концов катионами Li^+(1). Из упаковки в кристалле видно, что в элементарную ячейку входят две молекулы гетерополианиона 1, включающие литиевый катион Li+(1). Его асимметричная часть составляет половину аниона. В асимметричную часть структуры входят атом P и Li(1), которые находятся на оси второго порядка, а пять атомов W и атомы Li(2), Li(3), Li(4) находятся в общем положении. В упаковке видны ещё атомы O, а также 4 молекулы H_2O, 3 из которых находятся в общем положении, а одна – в частном. Эта вольфрамофосфатная структура соединения 1 сохраняется в растворе, т.к. раствор $Li_7[\gamma - PW_{10}O_{36}]\cdot 7H_2O$ проявляет один ^{31}P резонанс,

Кристал. стр-ра $Li_7W_{10}PO_{36}\cdot 7.0H_2O$

(химический сдвиг $\delta = -13.2$ м.д., рис. 2),что предполагает, что соль в растворе образует только один вид. Структура 1 сохраняется в растворе в течение длительного времени. Это связано с образованием ионных пар. Эффект противокатиона в растворе очень важен в реакции фотохимического окисления воды с образованием O_2. При взаимодействии $Li_7[\gamma - PW_{10}O_{36}]\cdot 7H_2O$ с $Co(NO_3)_2$ образуется четырёхъядерный комплекс кобальта $Li_7[Co_4(H_2O)_2(PW_{10}O_{36})_2]\cdot 24H_2O$ – стабильный эффективный катализатор реакции окисления воды в искусственном фотосинтезе при облучении видимым светом. Число оборотов катализатора за 1 час (TON = 330, квантовый выход O_2 Ф = 0.46) по сравнению с аналогичным рутениевым комплексом с Rb^+ катионами (TON = 189, Ф = 0.09).

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Fe(III) НА ОСНОВЕ СУЛЬФОНИЛКАЛИКС[4]АРЕНА

Иова А.А.[1], Стрельникова Ю.В.[1], Овсянников А.С.[2], Исламов Д.Р.[2], Губайдуллин А.Т.[2], Литвинов И.А.[2], Соловьева С.Е.[1,2], Антипин И.С.[1,2]

[1]Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, Россия
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29
[2]Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия
420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д.8
aa.iova@mail.ru

Сульфонилкаликс[4]арен является привлекательной макроциклической платформой для дизайна различных координационных архитектур благодаря способности принимать различные конформации и наличию четырех OH- и SO_2-групп, способных участвовать в координации металлов [1,2]. Несмотря на наличие в литературе примеров комплексов на основе тетрасульфонилкаликс[4]арена и катионов *3d*-металлов ($Co^{II/III}$, Zn^{II}, Ni^{II}), всего один из них содержит катионы Fe(III), которые имеют широкий потенциал для исследования магнитных свойств.

В данной работе мы сообщаем о синтезе и кристаллической структуре новых полиядерных комплексов Fe(III) на основе тетрасульфонилкаликс[4]арена, мотивом которых можно управлять путем изменения конформации макроциклической платформы (*конус* или *1,2-альтернат*) и вовлечения в координацию различных *N,N*-донорных солигандов, таких как 2,2'-бипиридин, 2,2'-биспиримидин, 1,10-фенантролин (рис. 1). Спиновые свойства полученных комплексов изучены с помощью ^{57}Fe Мёссбауэрской спектроскопии.

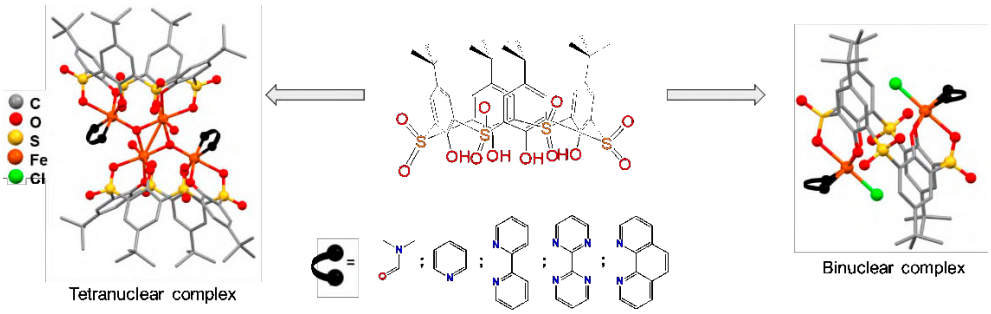


Рис. 1. Образование новых Fe(III) комплексов на основе сульфанилкаликс[4]арена и различных *N,N*-донорных солигандов

ЛИТЕРАТУРА

1. Ovsyannikov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S., Ferlay S. *Coord. Chem. Rev.,* **2017**, *352*, 151-186.
2. Ovsyannikov A.S., Strelnikova I.V., Shutilov I.D., Islamov D.R., Dorovatovskii P.V., Gubaidullin A.T., Agarkov A.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. *Cryst.*, **2023**, *13(7)*, 1017.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 19-73- 20035.

CADMIUM COMPLEXES WITH NICOTINAMIDE: STRUCTURE AND BIOLOGICAL ACTIVITY

Kabernik N.S.[1], Rukk N.S.[2], Buzanov G.A.[3], Kuzmina L.G.[3],
Davydova G.A.[4], Belus, S.K.[5], Kozhukhova E.I.[5]

[1]*Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, RTU MIREA, Moscow, Russia*
119571, Russia, Moscow, Vernadskii pr., 86.
[2]*Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow Russia*
125047, Russia, Moscow, 1-st Miusskaya str., 3.
[3]*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,*
119071, Russia, Moscow, Leninskii pr., 31.
[4]*Institute of Theoretical and Experimental Biophysics of the Russian Academy of Sciences, Pushchino, Moscow region, Russia,*
142290, Russia, Moscow region, Pushchino, Institutskaya str., 3.
[5]The *Federal State Unitary Enterprise "Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances of National Research Center "Kurchatov Institute"" (NRC–"Kurchatov Institute"–IREA), Moscow, Russia,*
123172, Russia, Moscow, Bogorodskii val., 3.
roukkn@inbox.ru

The present work is a continuation of our studies in the area of transition metal complexes with bioactive ligands [1]. Complex compounds $[Cd(Nia)_2(H_2O)_2(NO_3)_2]\cdot 2Nia$ **(1)**, $[Cd(Nia)_3(H_2O)_3](ClO_4)_2\cdot Nia$ **(2)**, $[Cd_2(Nia)_4(\mu_3\text{-}OAc)_2(OAc)_2]\cdot 2H_2O$ **(3)**; $[Cd_2(Nia)_4(H_2O)_4(\mu_2\text{-}SO_4)_2]\cdot 4H_2O$ **(4)** and $\{[Cd(Nia)_2(NCS)_2]_4\cdot 3H_2O\}_n$ **(5)** (Nia – nicotinamide) were synthesized in aqueous medium from Cd salts and nicotinamide taken in the molar ratio Cd:Nia = 1:2. The compounds obtained were identified by different physicochemical methods.

All the complexes demonstrate the **Nia** coordination via N-pyridyl atom. Compounds **(1, 2)** are characterized by the presence of nicotinamide molecules in the outer coordination sphere, forming hydrogen bonds with coordinated water molecules. Complexes **(3, 4)** are molecular compounds with bridging acetate- or sulfate anions and non-coordinated and/or coordinated water molecules. Compound **5** represents an extended coordination polymer.

The cytotoxic activity of all compounds (MTT assay, postnatal human dental pulp stem cells (DPSC) and MCF-7 breast cancer cell line) demonstrates the dose-dependent behavior for both types of cells, the nicotinamide ligand being non-cytotoxic at all concentrations. The highest difference in cytotoxicity has been observed for the compound **(4)** (survivability: 88.91 ± 2.45% and 46.51 ± 9.81% for DPSC and MCF-7 cell lines respectively; compare with doxorubicin (survivability: 64.87 ± 12.68% and 68.97 ± 7.55% for DPSC and MCF-7 cell lines respectively at $c = 1.10^{-4}$ mol/L)).

REFERENCES

1. Rukk N.S., Buzanov G.A., Kabernik N.S., Kuzmina L.G., Efimov N.N., Shamsiev R.S., Lazarenko V.A., Ivanova T.A., Kozhukhova E.I., Belus S.K., Retivov V.M., Ivanova A.I. *Inorg. Chim. Acta*, **2024**, *566*, 122007. https://doi.org/10.1016/j.ica.2024.122007

ГЕТЕРОПОЛИЯДЕРНЫЕ [Fe_2Ln] КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ 4,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-1,2-БЕНЗОХИНОН-2-МОНОКСИМА: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

Казачкова В.И.[1], Любченко С.Н.[1], Щербаков И.Н.[1]

[1]Южный Федеральный Университет, Ростов-на-Дону, Россия
344006, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, д. 105/42.
vkazachkova@sfedu.ru

Последние десятилетия всё больше растёт необходимость в создании высокоёмких устройств хранения информации и перспективными материалами для их производства являются соединения с SMM свойствами. Интересными потенциальными SMM представляются комплексы 3d-4f типа, которые сочетают высокие значения магнитной анизотропии 4f-металлов с медленной релаксацией характерной для 3d-металлов [1]. Один из перспективных подходов к синтезу гетерополиядерных 3d-4f соединений заключается в использовании “строительных блоков” – комплексов со свободной координационной ёмкостью, способных вступать в дальнейшее комплексообразование, в качестве которых могут выступать, например, анионные комплексы хиноноксимов.

Так реакция 4,6-ди-трет-бутил-1,2-бензохинон-2-моноксима (HL) с перхлоратом железа (II) в присутствии триэтиламина приводит к образованию моноядерного комплекса **$HNEt_3[FeL_3]$** [2]**.** Катион триэтиламония стабилизирует *facial* изомерную форму комплекса, в котором все атомы кислорода окимных групп расположены на одной плоскости, обеспечивая возможность координации оксофильных катионов редкоземельных металлов.

В представленной работе получен ряд гетерополиядерных **[Fe_2Ln]** комплексов (схема 1) путем ионной реакции **$HNEt_3[FeL_3]$** с нитратами РЗЭ (Ln = La^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Lu^{3+}). Строения и свойства полученных комплексов охарактеризованы при помощи ряда физико-химических методов, таких как: ИК-, ЯМР-, электронная и Мёссбауэровская спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS). По данным ICP MS соотношение Fe:Ln в исследованных комплексах соответствует 2:1.

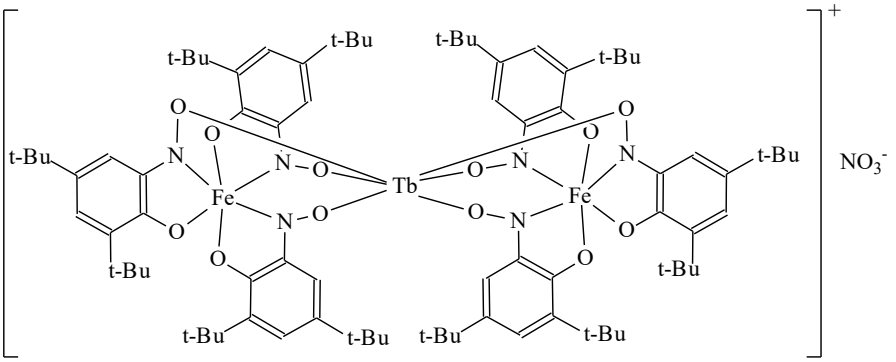


Схема 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Piquer L.R., Sanudo C. *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 8771.
2. Krotkii I.I., Shcherbakova E.Yu., Lyubchenko S.N., Efimov N.N., Kiskin M.A., Lazarenko V.A., Knyazev P.A., Kubrin S.P., Borodkin G.S., Shcherbakov I.N. *Polyhedron*, **2024**, *251*, 116876.

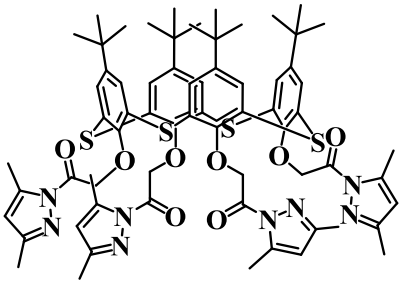
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ТЕТРАГИДРАЗИДО *П-ТРЕТ*-В БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ ПИРАЗОЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ

Калинин В.И.[1], Расперетихина Е.В.[1], Стойков И.И.[1]

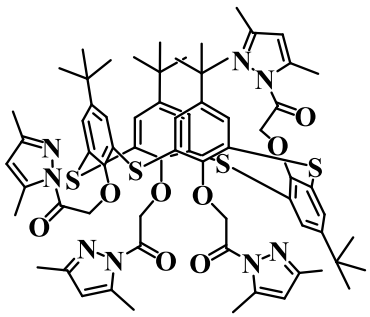
[1]Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 18.
valerargentum@gmail.com

Гетероциклические производные на основе (тиа)каликсаренов являются уникальными блоками для получения гибридных материалов, сочетающих свойства как макроциклических платформ (жёсткая структура, пространственная предорганизация заместителей, регулирование пространственной конфигурации при помощи темплатного эффекта), так и гетероциклических сайтов связывания (наличие донорных и акцепторных гетероатомов, ароматичность структур). Привлекательные свойства (тиа)каликсаренов, модифицированных гетероциклическими фрагментами, позволяют считать такие структуры перспективными веществами, от которых можно ожидать селективности комплексообразования с различными субстратами как органической, так и неорганической природы.

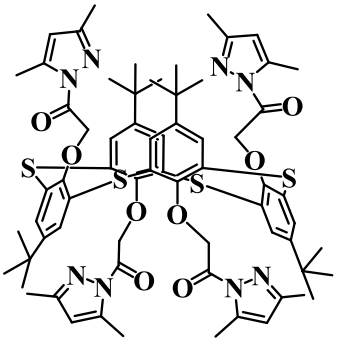
Так, нами был синтезирован ряд *п-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов, декорированных пиразольными фрагментами, в стереоизомерных формах *конус* (Pyr-cone), *частичный конус* (Pyr-paco) и 1,3-*альтернат* (Pyr-alt). Полученные макроциклы были охарактеризованы физическими методами, такими как спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{1}H и ^{13}C, инфракрасная спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения с преобразованием Фурье, времяпролётная масс-спектрометрия (MALDI-TOF) и элементный анализ.



Pyr-cone (64%)



Pyr-paco (82%)



Pyr-alt (87%)

Синтезированные гетероциклически модифицированные макроциклические производные продемонстрировали селективное комплексообразование с катионами Cu(II) комплексов со стехиометрией гость-хозяин (1:1) в системе хлороформ-метанол по отношению к ряду катионов s-, p-, d- и f-металлов. Стехиометрия была определена по методу Джоба, константы связывания вычислены при помощи сервиса Bindfit [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. http://app.supramolecular.org/bindfit/

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛАТНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ 1-АЛКИЛПИРИДИНИЯ

Кафтанов А.Д.[1],Журавлев О.Е.[1]

[1]Тверской государственный университет, Тверь, Россия
170002, Тверь, Садовый пер., 35.
kaftanov98@mail.ru

Ионные жидкости (ИЖ) – органические соединения, состоящие из органического катиона и органического или неорганического аниона с температурой плавления ниже 100 °С. Разнообразие ИЖ обусловлено большим количеством подходящих комбинаций катионов и анионов, из-за чего они могут обладать самыми различными свойствами и иметь широкое практическое применение.

Целью работы являлось получение железосодержащих ИЖ на основе солей 1-алкилпиридиния и изучение их физико-химических свойств.

В ходе работы были получены восемь новых ИЖ, для которых была изучена их термическая стабильность на воздухе в температурном интервале 25 – 600 °С (таблица 1), также для соединений обладающих поверхностной активностью были определены критические концентрации мицелообразования (ККМ) (таблица 2).

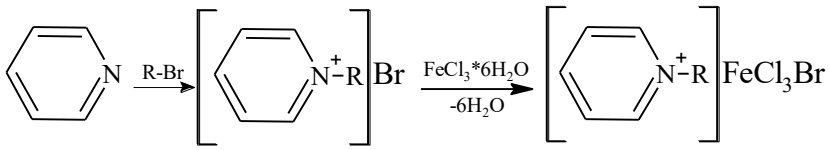


Рис. 1. Схема синтеза ионных жидкостей, где R: -H, -C_2H_5, -C_4H_9, -C_6H_{13}, -C_8H_{17}, -$C_{10}H_{21}$, -$C_{12}H_{25}$, -$C_{16}H_{33}$

Таблица 1. Данные термического анализа на воздухе

R	$T_{разл}$, °С[а]	T_{50}, °С[б]	Потеря массы, %					Остаток, %
			100 °С	200 °С	300 °С	400 °С	500 °С	
H	403	492	2	2	2	10	51	39
C_2H_5	402	481	2	2	2	8	55	32
C_4H_9	357	442	3	3	3	28	62	21
C_6H_{13}	343	414	3	3	4	42	67	19
C_8H_{17}	326	407	0	2	3	47	68	17
$C_{10}H_{21}$	324	407	2	3	4	47	67	17
$C_{12}H_{25}$	328	405	2	4	10	48	67	17
$C_{16}H_{33}$	332	399	1	3	6	50	72	18

[а] $T_{разл}$ – температура начала термического разложения.

[б] T_{50} – температура, соответствующая 50 %-ной потере массы.

Таблица 2. ККМ*10^3(моль/л) изученных соединений

R \ A	$FeCl_3Br^-$	Br^-
C_8H_{17}	28.50 ± 1.88	241.20 ± 10.83
$C_{10}H_{21}$	15.01 ± 0.73	50.05 ± 4.06
$C_{12}H_{25}$	4.80 ± 0.21	11.90 ± 0.49
$C_{16}H_{33}$	0.41 ± 0.03	0.65 ± 0.04

Показано, что среди исследованных ИЖ бромтрихлорферраты пиридиния и 1-этилпиридиния обладают наибольшей термической стабильностью. Было установлено, что полученные бромтрихлорферраты пиридиния обладают большей поверхностной активностью по сравнению с исходными бромидами.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ BiN_n В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

Кириллов В.С.[1], Пушкин Д.В.[1]

[1]Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, г. Самара, Россия
443086, Россия, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34.
kirillov.vs@ssau.ru

Ранее нами был проведен анализ стереохимии атомов As и Sb в соединениях, содержащих в своей структуре координационные полиэдры AsN_n и SbN_n [1]. Данная работа является продолжением изучения стереохимии атомов 5 группы в окружении атомов N. В качестве объекта исследования выступили 44 соединения, содержащие 60 кристаллографических сортов атомов Bi (11 Bi^{II} и 49 Bi^{III}).

Координационные числа (КЧ) всех атомов определяли с помощью метода пересекающихся сфер [2]. Атомы Bi^{II} проявляли единственное КЧ 5, образуя, во всех случаях четыре связи Bi–N и одну короткую связь Bi–Bi. Для атомов Bi^{III} КЧ лежит в диапазоне от 2 до 8. Увеличение КЧ атомов Bi^{III} сопровождается закономерным уменьшением числа невалентных контактов, приходящихся на одну связь, и ростом межатомных расстояний Bi–N, при этом начиная с КЧ 5 объем полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД) атомов Bi остается практически постоянным в пределах погрешности и в среднем составляет 15.2 (8) Å. Отметим, что ПВД атомов Bi^{III} были достаточно сильно искажены из-за влияния стереохимически активной неподеленной электронной пары (Е-пары).

Все атомы Bi^{III} были смещены из центров тяжести их ПВД на величину D_A, в среднем составляющую 0.31 (16) Å. Отметим, что рост КЧ атомов Bi^{III} сопровождается, в целом, уменьшением величины D_A, симбатным с ростом равномерности окружения этих атомов всеми другими атомами структур. Этот факт свидетельствует об ослаблении стереохимической активности Е-пары при увеличении КЧ. Переход от As^{III} к Sb^{III} и Bi^{III} сопровождается уменьшением величины D_A, составляющей 0.45 (12), 0.45 (7) и 0.31 (16) Å соответственно, что говорит об уменьшении активности Е-пары в этом ряду.

Установлено наличие линейной зависимости телесных углов граней ПВД, отвечающих как валентным, так и невалентным контактам Bi–N от величин межатомных расстояний, соответствующих этим же контактам.

Проведен анализ активности Е-пары атомов в комплексах AX_n (A = As, Sb, Bi; X = N, галогены или халькогены). Показано существование линейной зависимости равномерности окружения G_3 от параметра нецентросимметричности окружения $A_{ns} = D_A/R_{СД}$ ($R_{СД}$ – радиус сферы, имеющей объем, равный объему ПВД).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кириллов В.С., Пушкин Д.В. *XI Национальная кристаллохимическая конференция*, **2024**, 179-180.
2. Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. *Журн. неорган. химии*, **1997**, *42*, 2036-2077.

ГЛУТАРАТОУРАНИЛАТ 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ – СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

Кондрашкин С.В.[1], Гнедов А.А.[1], Григорьев М.С.[2], Пушкин Д.В.[1]

[1]Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия
443086, Россия, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34.
[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
119071, Россия, г. Москва, ул. Ленинский проспект, 31, корп. 4
kondrashkinser55555@yandex.ru

Карбоксилатные комплексные соединения урана находят свое применение в различных областях, например, в ядерной промышленности и синтезе металлоорганических каркасов. Нами впервые осуществлен синтез нового комплекса уранила, содержащего в качестве лигандов глутарат-ионы ($C_5H_6O_4^{2-}$), а в качестве внешнесферных частиц 2-метилимидазолий-катионы ($C_4H_7N_2^+$).

Кристаллы были синтезированы по следующей методике. Навески оксида урана(VI), глутаровой кислоты и 2-метилимидазола в мольном соотношении 1:4:2 с 10 мл воды помещали в автоклав, который находился в течение 55 часов при температуре 125°C. В результате были получены желтые призматические кристаллы.

Структура полученных кристаллов была установлена методом рентгеноструктурного анализа. Соединение кристаллизуется в пространственной группе Pccn, Z=4.

В структуре $(C_4H_7N_2)_2[(UO_2)_2(C_5H_6O_4)_3]\cdot 3H_2O$ содержится один кристаллографический сорт атомов урана, координационным полиэдром которого является гексагональная бипирамида UO_8. Аксиальные позиции этой бипирамиды занимают атомы кислорода диоксокатиона UO_2^{2+}. Катионы уранила имеют практически равноплечное и линейное строение, расстояния $d(U–O_{акс})$ составляют 1.762 и 1.770 Å. Валентный угол OUO составляет 179.62°. Экваториальная плоскость бипирамиды UO_8 представлена шестью атомами кислорода, которые принадлежат трем глутарат-ионам, реализующим тип координации Q^{02}. Обозначение типов координации дано в соответствии с [1]. Полиэдрами Вороного-Дирихле (ПВД) атомов урана являются гексагональные призмы с объемом 9.4 $Å^3$, что хорошо согласуется со средним значением 9.2(2) $Å^3$, найденным для ПВД состава UO_n [2].

За счет водородных связей, образованных атомами водорода молекул воды и 2-метилимидазолий-катионов с атомами кислорода глутарат-анионов, реализуется связывание урансодержащих слоев в каркас.

Было проведено ИК спектроскопическое исследование полученного соединения. По модифицированному уравнению Бэджера с использованием частоты колебания уранильной группировки было рассчитано межатомное расстояние d(U=O). Полученное значение (1.765 Å) хорошо согласуется с данными РСА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. *Acta Cryst*, **2009**, *B65*, 45-53.
2. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. *App. Sol. St. Chem*, **2018**, *2*, 2-16.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДВОЙНЫХ ДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)-СЕРЕБРА(I)

Корнеева Е.В.[1], Иванов А.В.[1]

[1]*Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук, Благовещенск, Россия*
675004, Россия, г. Благовещенск, пер. Релочный, д. 1.
evgkorneeva@rambler.ru

Установлено, что при гетерогенном взаимодействии Dtc-комплексов серебра(I) с растворами $AuCl_3$/5.15M NaCl образуются двойные псевдополимерные комплексы золота(III)-серебра(I) состава: $[Au(S_2CNMe_2)_2][AgCl_2]$ (**I**), $[Au(S_2CNBu_2)_2][AgCl_2]$ (**II**), $[Au\{S_2CN(CH_2)_4\}_2][AgCl_2]$ (**III**) и $[Au\{S_2CN(CH_2)_6\}_2]_3[AgCl_2][Ag_{0.59}Au_{0.41}Cl_2]_2$ (**IV**).

По данным РСА в кристаллических соединениях I-IV совместное проявление множественных вторичных взаимодействий (Au···S, Au···Cl, Ag···S, Cl···S) приводит к формированию сложных супрамолекулярных архитектур. При структурной самоорганизации соединений I-III центральным узлом связывания является дихлороаргентат(I)-ион, который за счет вторичных взаимодействий Cl···S и Ag···S, объединяет ближайшие катионы Au(III), с построением супрамолекулярных катион-анионных цепей [1]. В соединении IV супрамолекулярные псевдополимерные цепи выстраиваются чередующимися псевдобиядерными катионами $[A\cdots A]^{2+}$ (образованными за счет парных вторичных связей Au···S) и анионами $[AgCl_2]^-$, которые связываются вторичными взаимодействиями Au···Cl. В свою очередь, каждый изомерный катион *B* и два аниона $[(Ag/Au)Cl_2]^-$), объединяемые тремя парами неэквивалентных вторичных связей Cl···S и Ag···S, образуют анион-катионные триады (рис. 1а), которые связывают супрамолекулярные цепи в 2D псевдополимерную сетку при участии межионных вторичных связей Au···S и Ag/Au···S (рис. 1б).

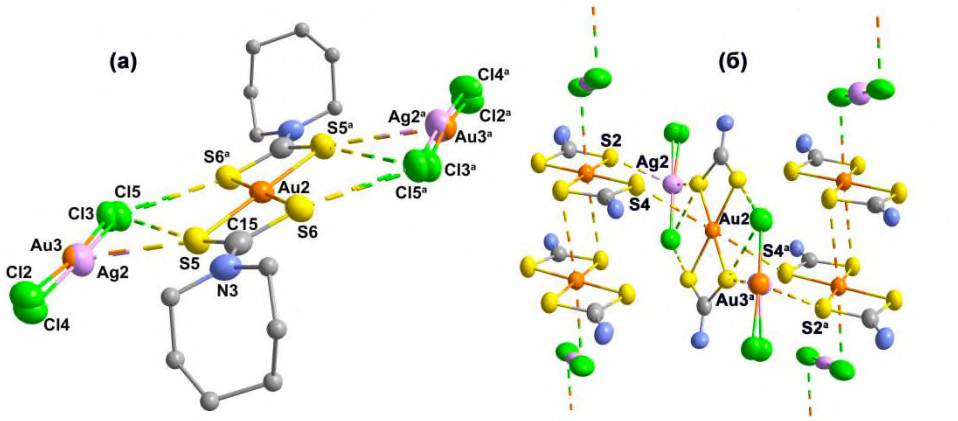


Рис. 1. Супрамолекулярная анион-катионная триада (а) и фрагмент 2D-псевдополимерной сетки в структуре IV (б).

Изучение биоактивности комплексов I-IV *in vitro* в отношении непатогенного штамма *Mycolicibacterium smegmatis* позволило выявить высокую эффективность использования двойных соединений Au(III)-Ag(I) против микобактерий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Korneeva E.V., Lutsenko I.A., Zinchenko S.V., Bekker O.B., Nelyubina Y.V., Ivanov A.V. *Inorg. Chim. Acta*, **2024**, 572, 122318.

НОВЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНЫЕ ЦИТРАТЫ LN И TI, ПРЕКУРСОРЫ ТИТАНАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

Коротеев П.С., Билида Е.Ю., Илюхин А.Б., Шаповалов С.С.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., 31. pskoroteev@list.ru

Гетерометаллические комплексы на основе *3d*- и *4f*-металлов представляют интерес как индивидуальные прекурсоры смешанных оксидов, причем состав образующегося оксида определяется соотношением металлов в исходном комплексе [1]. Оксокластеры на основе редкоземельных элементов (III) и титана (IV), помимо этого, не только сочетают свойства ионов РЗЭ и титана, но также демонстрируют неординарные оптические, электрические, магнитные и фотокаталитические свойства благодаря их синергетическому эффекту [2].

При взаимодействии хлоридов лантаноидов и Na3[Ti(H2Citrate)2(HCitrate)]·9H2O в кипящей воде получены две новые серии комплексов с дефектной дикубановой структурой $[Ln_2Ti_2O_2(H_2O)_6(H_2Citrate)_2(HCitrate)_2]\cdot nH_2O$ (Ln = La (**I**), Ce (**II**), Nd (**III**); *n* = 6 и Eu(**IV**), Gd (**V**), Tb (**VI**), Dy (**VII**), Ho (**VIII**); *n* = 7; H_4Citrate – лимонная кислота; Рис. 1, слева). Показано, что при термолизе на воздухе комплексы **I** и **III - VIII** могут служить прекурсорами для фаз Ln2Ti2O7, являющихся функциональными магнитными, люминесцентными и каталитическими материалами, а также твердыми электролитами [3]. Полученные титанаты имеют структуру нанопористой керамики (рис. 1, справа).

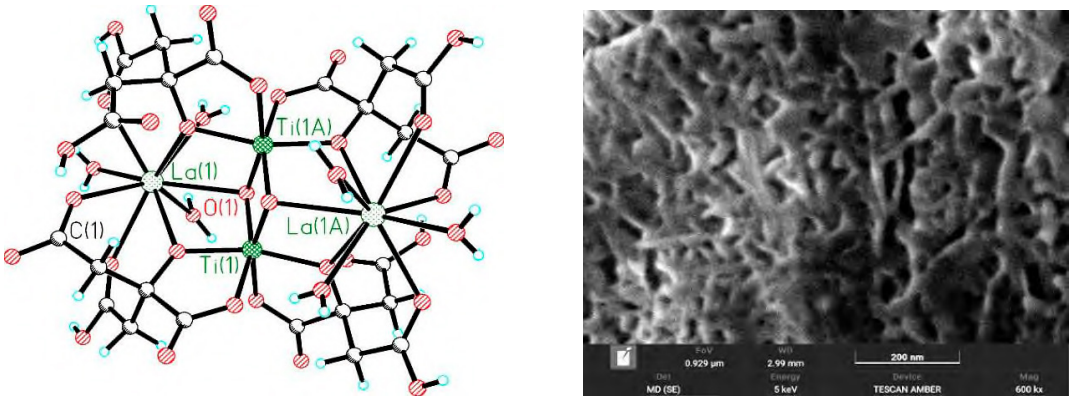


Рис. 1. Структура комплекса **I** (слева) и СЭМ-фотография полученного из него образца La2Ti2O7 (справа).

ЛИТЕРАТУРА

1. Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М. *Рос. Хим. Журн*., **2016**, *60*, 3446.
2. Lu D.-F., Kong X.-J., Lu T.-B. et al. *Inorg. Chem*., **2017**, *56*, 1057–1060.
3. Popov V.V., Menushenkov A.P., Gaynanov B.R. et al. *J. Alloys Compd*, **2018**, *746*, 377390.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ГИДРАТА 2,5-ДИГИДРОКСИБЕНЗОАТА УРАНИЛА

Кочетков А.Е.[1], Абдульмянов А.Р.[1], Вологжанина А.В.[2]

[1]Самарский университет, Самара, Россия
443086, г. Самара, Московское шоссе, д. 34.
[2]Институт элементорганических соединений РАН, Москва, Россия
119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.
dqartem180903@mail.ru

Монокристаллы нового комплекса уранила с анионами 2,5-дигидроксибензойной кислоты были получены изотермическим испарением водного раствора, образованного в результате добавления UO_3 в раствор кислоты в мольном соотношении 1:2.

Методом **РСА** было установлено, что вещество кристаллизуется в пространственной группе *C 1 2/c 1* моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки: a = 19.2310Å, b = 13.1830Å, c = 14.1510Å, β = 104.41˚. Параметры элементарных ячеек были уточнены по всему массиву данных [1]. Структура вещества построена из электронейтральных группировок состава $[UO_2(C_7H_5O_4)_2(H_2O)_2]\cdot 1{,}5H_2O$, в которых роль комплексообразователя выполняют катионы уранила, координирующие в экваториальной плоскости два бидентатно-циклических 2,5-дигидроксибензоат-аниона (тип координации B^{01}) и две молекулы воды (тип координации монодентатный M^1) в транс-положениях друг к другу. Таким образом комплексную группировку можно описать кристаллохимической формулой $AB^{01}{}_2M^1{}_2$ (где A = UO_2^{2+}). Координационным полиэдром атома U(VI) является гексагональная бипирамида. Уранильная группировка практически линейна (∠OUO = 179,6˚) и равноплечна. Объем полиэдра Вороного-Дирихле атома (**ПВД**) U(VI) составляет 9,16Å^3, что хорошо согласуется со средним значением объема **ПВД** U(VI) в кислородном окружении [2].

С помощью метода молекулярных **ПВД** показано, что в упаковке молекул участвуют 7 типов межмолекулярных контактов: *U/O, O/O, C/O, H/O, C/C, H/C, H/H*. Наибольший вклад в межмолекулярное связывание вносят контакты *H/O* (37%), отвечающие водородным связям с внешнесферными молекулами воды, и контакты *C/C* (18%), отвечающие пи-стекингу ароматических систем, принадлежащих соседним молекулам.

ЛИТЕРАТУРА

1. SAINT-Plus (Version 7.23). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2007**.
2. Сережкин В.Н., Карасев М.О., Сережкина Л.Б. *Радиохимия*, **2013**, *55*, 97-105.

NONCOVALENT INTERACTIONS IN COMPLEXES BASED ON PERCHLORINATED *closo*-DODECOBORATE ANION $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$: FIRST ^{35}Cl NQR STUDIES

Kravchenko E.A.[1], Golubev A.V.[1], Gippius A.A.[2,3], Zhizhin K.Yu.[1], Kuznetsov N.T.[1]

[1] *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Leninskii pr. 31, 119991Russia*
[2]*Department of Physics, Moscow State University, Moscow, Lenenskie Gory,1, 119992 Russia*
[3]*Lebedev Physical Institute Russian Academy of Sciences, Moscow, Leninskii pr. 53, 117997 Russia*
golalekseival@mail.ru

Perchloro derivatives of boron cluster anions create supramolecular ensembles with numerous secondary contacts. Some of the contacts participate in intermolecular noncovalent interactions which implies an attraction of atoms with filled valence electron shells. NQR spectroscopy can unambiguously identify such bondings, selecting from the whole set of short interatomic contacts those actually caused by noncovalent interactions. Involvement of chemically equivalent halogen atoms in noncovalent interactions leads to their crystallographic nonequivalence, hence detecting subtle perturbation of the electron density caused by formation of noncovalent bonds.

Earlier,^{35}Cl NQR was successfully applied, in addition to X-ray diffraction, to the study of noncovalent interactions in clusters based on $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ anions [1]. Here, ^{35}Cl NQR was for the first time used to study noncovalent interactions in dodecaborates $Cs_2[B_{12}Cl_{12}]$*2MeCN (**1**), $K_2[B_{12}Cl_{12}]$*7MeCN (**2**), $(Ph_4P)_2[B_{12}Cl_{12}]$(**3**) and in silver clusters $Ag_2[B_{12}Cl_{12}]$ (**4**), $(Ag(MeCN)_4)_2[B_{12}Cl_{12}]$(**5**), and $(Ag(MeCN)_2)_2[B_{12}Cl_{12}]$ (**6**) [2-3].

In compounds **1-3**, chlorine atoms of the cluster are involved in noncovalent interactions B–Cl···H, B–Cl···C, B–Cl···N, B–Cl···Cl, B–Cl···Cs with cations and solvent molecules. The contributions of noncovalent interactions to the electric field gradient at Cl atoms reflects the comparative strength of these interactions. For **1**, the Cl···Cs noncovalent interactions were found to be the strongest, the Cl···H interactions being the weakest. In **2,** the ^{35}Cl NQR results evidenced for insignificant K···Cl interactions, whereas a number of K···Cl contacts shorter than the sum of vdW radii were found [2]. In **3**, the Cl···H interactions were the strongest, whereas the B–Cl···C interactions between chlorine and carbon of phenyl rings appeared practically negligible [2].

Silver clusters (**4**)-(**6**) had very different types of silver environment in crystals [3]. In **4**, Cl···Cl interactions were revealed, and the existence of Ag···Cl interactions was also admitted. In **5**, no Ag···Cl contacts were found by X-ray diffraction. And rather weak Cl···C, Cl···H and relatively stronger Cl···Cl noncovalent interactions were found in the compound using NQR. In **6**, interhalogen Cl···Cl interactions were the weakest, the strongest noncovalent interactions being Ag···Cl [3].

REFERENCES

1. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Kuznetsov N.T. *Russ. J. Inorg. Chem.* (review)*,* **2020**, *65,* 546-566.
2. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Tkachev A.V., Golubev A.V., Kubasov A.S., Bykov A.Yu., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. *J. Solid State Chem.* **2022**, *311*, 123143.
3. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Tkachev A.V., Zhurenko S.V., Golubev A.V., Kubasov A.S., Selivanov N.A., Buzanov G.A., Bykov A.Yu., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. *Inorg. Chim. Acta* **2023,** *544*, 121231.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *КЛОЗО*-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ПЕНДАНТНОЙ СООН-ГРУППОЙ НА ОСНОВЕ АНИОНА $[B_{12}H_{11}O(CH_2)_5]^-$

Краснобрыжий Г.Н.[1], Ештукова-Щеглова Е.А. [1], Матвеев Е.Ю.[1,2], Авдеева В.В.[2], Жижин К.Ю.[1]

[1] МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
119571, Россия, г. Москва, пр-т Вернадского, 86
[2] Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 31
krasnobryzhij99@bk.ru

Производные полиэдрических анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12) с пендантными функциональными группами в последние десятилетия привлекают большое внимание как эффективные полидентатные лиганды, а также как перспективные соединения для синтеза противовирусных и антибактериальных препаратов. Одним из наиболее удобных методов модификации борных кластеров является получение производных с различными заместителями оксониевого типа с последующим их раскрытием при использовании широкого круга нуклеофилов. Этот подход позволяет получать *клозо*-бораты с требуемым сочетанием спейсерных и пендантных групп, способных к дальнейшей функционализации.

В настоящей работе был разработан метод получения производных *клозо*-додекаборатного аниона с пендантной СООН-группой (рис. 1). На первой стадии было получено тетрагидропирановое производное $[B_{12}H_{11}O(CH_2)_5]^-$, которое в дальнейшем было модифицировано путем раскрытия циклического заместителя за счет взаимодействия с цианидом калия с последующей функционализацией образующегося соединения:

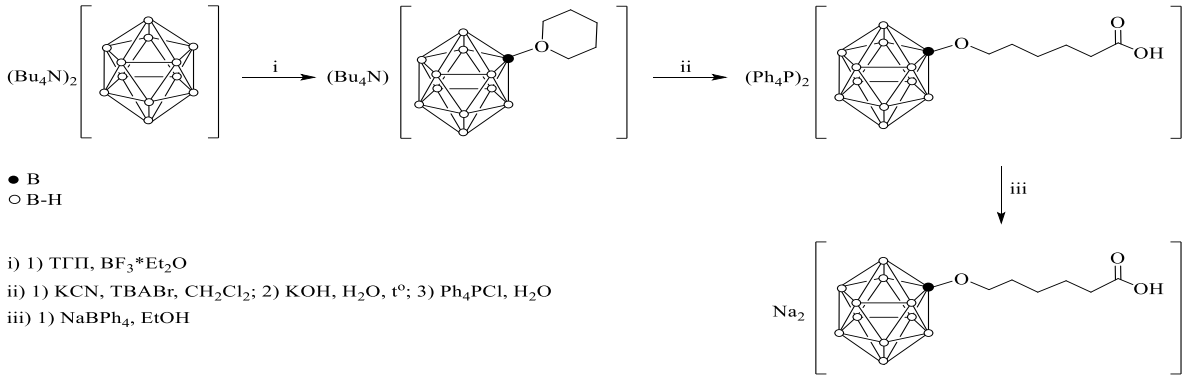


Рис. 1. Схема синтеза производных клозо-додекаборатного аниона с пендантной СООН-группой.

Разработанный метод позволяет получить водорастворимую соль производного клозо-додекаборатного аниона с пендантной СООН-группой, отделенной от борного кластера пентаметиленовым спейсером. Данное соединение может быть использовано в качестве полидентатного лиганда в синтезе комплексов d-металлов, а также для получения производных с присоединенными по пептидной связи остатками аминокислот с потенциальной противовирусной активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-23-00056.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ОРИЕНТАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛАНТАНИДОМЕЗОГЕНОВ

Крупин А.С.[1], Князев А.А.[1], Галяметдинов Ю.Г.[1,2]

[1]Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68.
[2]Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия
420029, Россия, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7
krupin_91@mail.ru

Основным практическим свойством жидких кристаллов (ЖК) является возможность получения упорядоченных сред с одноосным расположением молекул. Благодаря этому они находят широкое применение в различных приборах молекулярной электроники. Введение в молекулу жидкого кристалла (ЖК) иона лантаноида позволяет объединить ориентационное поведение жидкокристаллических мезофаз с высокой магнитной анизотропией и люминесцентными свойствами ряда ионов лантаноидов и подойти к созданию мультифункциональных материалов с необычными электрическими, магнитными, оптическими и люминесцентными свойствами.

В настоящей работе изучены ЖК комплексы Ln(III) (рис. 1), проявляющие смектический А и нематический мезоморфизм [1]. Проведено исследование ориентации молекул лантанидомезогенов под действием магнитных и электрических полей.

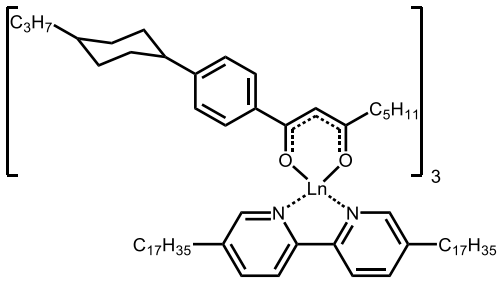


Рис. 1. Структура комплексов Ln(III), где Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Er

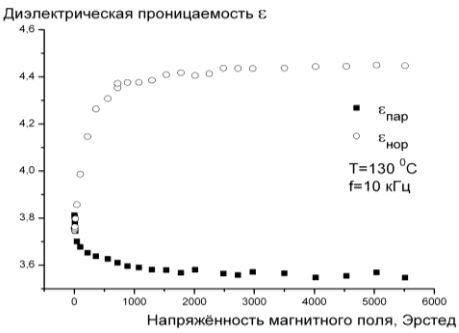


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости комплекса Er(III)от магнитного поля

Впервые для нематических комплексов лантаноидов измерена анизотропия диэлектрической проницаемости и определена энергия активации диэлектрической релаксации (рис. 2). Установлено влияние иона лантаноида, строения и структуры лигандного окружения на электрические и магнитные свойства синтезированных нематических лантанидомезогенов. Показана возможность управления ориентацией лантаноидсодержащих ЖК с помощью магнитных полей в 2 раза меньшей напряжённости по сравнению с полями, ориентирующими известные жидкие кристаллы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Knyazev, A. A., Krupin, A. S., Kovshik, A. P., Galyametdinov, Y. G. *Inorg. Chem.*, **2020**, *60*(2), 660-670.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 20-73-10091.

ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТИПА ФТАЛОЦИАНИН-ПОРФИРИН С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Кулѐв В.А., Печникова Н.Л., Пухарин К.С., Коробова В.Д., Агеева Т.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
153000, Россия, г. Иваново, Шереметевский пр, д. 7. slava.kulev@mail.ru

Одним из передовых направлений исследований является изучение процессов низкоэнергетических межмолекулярных взаимодействий. Наибольший интерес представляют соединения, имеющие большую систему сопряжения, благодаря которой они способны вовлекаться в π-π взаимодействия. Такой тип взаимодействий наблюдаются для соединений с расширенной системой сопряжения, среди которых синтетически доступными являются тетрапиррольные макрогетероциклы (МГЦ) и их металлокомплексы. Наиболее изучены процессы π-π взаимодействия – агрегации среди индивидуальных МГЦ, при этом исследование агрегатов между тетрапирролами разных типов недостаточно изучены. Единственным способом вовлечения двух молекул МГЦ различной природы в π-π взаимодействия в растворе является введение в их структуры заряженных заместителей, что приводит к кулоновскому притяжению, и провоцирует взаимодействие электронных структур молекул.

Нами были получены катионные порфирины (*мезо*-тетракис(N-гексил-4пиридинил)порфирин тетрабромид (**H_2P**) и его кобальтовый комплекс (**CoP**) и анионногенные фталоцианины (тетра- (**MPc4**) и октакарбоксифталоцианинаты (**MPc8**) – ScPc8, CoPc4, CoPc8, CuPc8, ZnPc8) как исходные строительные блоки для получения супрамолекулярных комплексов МГЦ разной природы. С использованием метода спектрофотометрического титрования были определены мольные соотношения компонентов, участвующих в образовании супрамолекулярных комплексов.

Было показано, что все гетерокомплексы с участием безметального порфирина имеют состав n(H_2P) : n(MPc) = 1 : 2, при этом в случае гетерокомплексов с участием порфирината кобальта соотношение n(CoP) : n(MPc) становится равным 1 : 1. Данный факт объясняется сильной координирующей способностью растворителя, что приводит к экстралигандированию атома металла с одной стороны от макроцикла и препятствует взаимодействию МГЦ.

Впервые было обнаружено, что при участии макрогетероциклов, содержащих в координационной полости атомы кобальта, спектрально установить точный состав получаемого гетерокомплеска не удаѐтся. На основании квантовых расчѐтов методом DFT/M06L/def2-TZVP было показано, что в случае гетерокомплексов CoP-CoPc энергетически выгодным состоянием является триплетное, а при переходе в синглетное состояние происходит образование металлической связи Co-Co, чего не наблюдается для остальных исследованных гетерокомплексов. Вероятнее всего, именно эффекты, связанные с протеканием такого процесса, вносят значительные изменения в электронную конфигурацию гетерокомплекса и, как следствие, в электронный спектр поглощения, что сильно затрудняет применение спектрального метода для исследования гетерокомплексов, содержащих в координационной полости катионы кобальта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания (Проект № FZZW-2023-0009).

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНОГО СОПОЛИМЕРНОГО ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА «СШИТОЙ СТРУКТУРЫ» НА ОСНОВЕ СООЛИГОМЕРА 4-ИЗОПРОПЕНИЛФЕНОЛА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СИСТЕМ ОТ СОЛЕЙ СВИНЦА

Байрамов М.Р., Кулиева Ш.Дж., Мехтиева Г.М., Агаева М.А.

Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан, AZ-1148, улица З.Халилова, 23
e-mail: gunaymehdiyeva@bsu.edu.az

Защита водных систем и др. объектов окружающей среды от опасных для человека и живой природы тяжёлых металлов и радионуклидов является одной из актуальных проблем современности [1,2].

Следует отметить, что указанные вредные вещества в последние годы стали широко использовать при разработке новых химических процессов и возникли трудности, связанные с образованием жидких отходов, необходимостью доведения в них содержания канцерогенных веществ до минимальных количеств. Были предложены различные химические и электрохимические методы очистки сточных вод и утилизации содержащихся в них ценных металлов [3,4]. Однако многие из них оказались недостаточно эффективными и нередко дорогими [4].

Нами разработан новый сорбционный материал на основе двойных соолигомеров малеинового ангидрида и 4-изопропенилфенола – их «сшивкой» (структурированием) смесью формальдегида, этилендиамина и промышленной эпоксидной смолы. Процесс «сшивки» осуществляется при температурах от 80 до 140ºС в течение 2-3 час (выход сшитого материала >95ºС). Можно его проводить и термически (при этом необходимо увеличить время отверждения до 5-6 час).

Структура разработанного композитного материала установлена методом ИК-спектроскопии. Наличие в структуре его различных функциональных групп, таких как OH, CO, COOH, CONH, NH_2, внутримолекулярной водородной связи типа N…H и др. открывает широкие возможности использования по целевому назначению, в частности, для извлечения Pb^{2+} ионов из водной среды.

Для выявления сорбционных свойств разработанного нами композитного материала сшитой полимерной структуре по отношению к Pb^{2+} ионам были проведены лабораторные исследования в статическом режиме при комнатной температуре. Образцы для испытаний готовили растворением соли свинца в дистиллированной воде. Исследовано влияние pH и исходной концентрации Pb^{2+} ионов на степень их связывания предложенным сорбентов, а также его сорбционную емкость (СЕС). Установлено, что наилучшие результаты (степень извлечения Pb^{2+}-ионов 86-90%) достигаются при pH 7-8 и продолжительности 3 час (исходная концентрация Pb^{2+} ионов $60\cdot10^{-4}$ – $70\cdot10^{-4}$ моль, СЕС при этом составляет 236-237 мг/г). Очевидно, в процессе связывания Pb^{2+}-ионов участвуют различные функциональные группы, имеющиеся в структуре исследованного в качестве сорбента сшитого сополимера (донорно-акцепторные и др. взаимодействия).

ЛИТЕРАТУРА

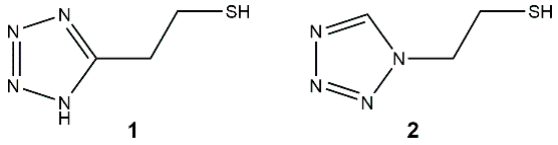
1. Экология и безопасность жизнедеятельности под ред. доктора физ-мат наук Л.А.Муравая, Москва, изд. ЮНИТИ, **2000**, 447 с.
2. Vusumzi Pakade, Luke Chimuna, *Pure Appo. Chem*., **2013**, 85, 12, 2145-2160.
3. Сипкина Е.И. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология,* **2015**, № 4(15), с.7-19.
4. Трахменберг Л.И., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Бунэ Е.В., Спиридонова Е.Ю., Щукин Е.Р., Морозов А.П., Игнатов Ю.И. *Журнал физич. химии,* **200**4, 78, 4, 696-700.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТАБИЛИЗАЦИИ ЗОЛЕЙ ЗОЛОТА МЕРКАПТОПРОИЗВОДНЫМИ ТЕТРАЗОЛА

Кушнирук А.Н.[1], Ничик М.Н.[1,2], Матулис Вит.Э.[1], Войтехович С.В.[2]

[1]Белорусский государственный университет, г. Минск, Республика Беларусь 220030, г. Минск, пр. Независимости, д. 4.
[2]Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск, Республика Беларусь, 220006, ул. Ленинградская, д. 14
nichick@bsu.by

Тетразол и его N- и C-производные проявляют достаточно сильные координационные свойства в ионной или нейтральной формах, а взаимодействие с ионами металлов может осуществляться как за счёт атомов азота гетероцикла, так и за счёт заместителей. В ходе сравнительного анализа стабилизирующей способности тетразолов **1** и **2** как лигандов, получены золи золота в водных средах. Синтез осуществлен в соответствии с методикой [1]. Полученные золи золота охарактеризованы рядом физико-химических методов, определены величины дзета (ζ)-потенциала, проведены квантово-химические расчеты возможной координации тетразольных лигандов.



Установлено, что золи золота, стабилизированные лигандом **1** характеризуются максимумом в спектре поглощения при 505 нм, а размер частиц составляет ~2-3 нм. В случае лиганда **2** размер формирующихся частиц составляет 7-11 нм, а λ_{max} = 520 нм. Особенностью золей, стабилизированных тетразолом **1** является возможность образования комплексных структур вокруг сформировавшейся частицы, о чем свидетельствуют результаты исследования элементного состава Au:S. При термической обработке наночастиц Au с лигандом **1** в инертной атмосфере до температуры 550°C соотношение Au:S составляет 1:0,40, в то время как в исходном образце Au:S равно 1:1,61. При формировании золя золота с тетразолом **2** термобработка при аналогичных условиях не приводит к заметному изменению соотношения Au:S. В рамках теории DFT (функционал PBE0 и базисные наборы 6-31+G(d) для атомов неметаллов и SDD для атомов золота) проведены расчеты энергии взаимодействия моно- и дианионной форм соединения **1** и моноанионной формы соединения **2** с кластерным катионом Au_3^+ [2]. Наиболее высокая энергия взаимодействия с Au_3^+ наблюдается в случае дианионной формы тетразола **1** (координация с двумя атомами золота через атом серы и атом азота N1 или N4), что свидетельствует о возможности образования более стабильных адсорбатов на поверхности наночастиц золота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Voitekhovich S.V., Wolf A., Guhrenz C., Lyakhov A.S., Ivashkevich L.S., Adam M., Gaponik N., Kaskel S., Eychmüller A. *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 14746-14752.
2. Adamo C., Barone V. *J. Chem. Phys*. **1999**, *110 (13)*, 6158-6170.

Работа выполнена в рамках задания **2.1.01.01** ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» (№ г.р. 20210515).

БЕНЗИМИДАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА(I): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Кхан Н. А.[1], Никифорова С. Е.[1], Кубасов А. С.[1], Гоева Л. В.[1], Лукошкова А. А.[1], Малинина Е. А.[1], Кузнецов Н. Т.[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия*

119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр. д. 31

nadya.khan@mail.ru

Проведено систематическое исследование комплексообразования серебра(I) с производными бензимидазола (рис 1).

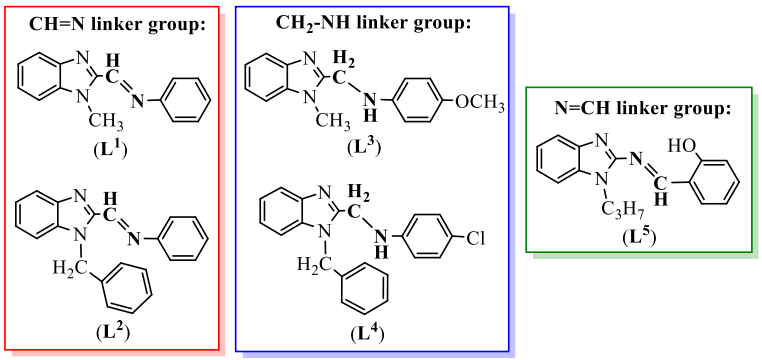


Рис. 1 Строение производных бензимидазола, используемых в данной работе.

Определено влияние соотношения исходных реагентов Ag^+:L, типа линкерной группы или заместителя при атоме азота имидазольного цикла в составе органического лиганда на состав и строение образующихся соединений. Для лиганда L^5, деградирующего по линкерной –N=CH– группе в ходе комплексообразования, предложен возможный путь стабилизации структуры лиганда в комплексе. Получены и охарактеризованы разнообразные бензимидазол-содержащие координационные соединения серебра(I): моноядерные молекулярные комплексы $[AgL^1(CH_3CN)NO_3]$ (**1**), $[AgL_2NO_3]$ (L = L^1 (**2**), 1-пропил-2-аминобензимидазол (Bz–NH_2) (**7**)), $[AgL^2NO_3]$ (**3**), моноядерные катионные комплексы в составе солей $[AgL_2]NO_3$ (L = L^2 (**4**), L^3 (**5**), L^4 (**6**)) и биядерный комплекс $[Ag_2(L^5)_4(\mu\text{-}NO_3)_2]$ (**8**). На основании данных рентгеноструктурного анализа показан широкий спектр координационных возможностей производных бензимидазола в синтезированных бензимидазол-содержащих комплексах серебра(I): *бидентатная координация* с образованием пятичленных металлациклов (**1**) и (**3**); *бидентатная* координация одного лиганда и *монодентатная* второго (**2**); *монодентатная координация с образованием укороченного внутримолекулярного контакта* с атомом серебра(I) одного лиганда и *монодентатная* второго (**5**); *монодентатная координация с образованием укороченного внутримолекулярного контакта* с атомом серебра (**4**) и (**6**); *монодентатная* координация (**8**).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Курнакова РАН в области фундаментальных исследований.

ПОСЛОЙНЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕТРАГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ $[Al(OH)_4]^-$

Лобинский А.А., Канева М.В., Кодинцев И.А., Королева В.Ю.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия
194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26.
lobinski.a@mail.ru

Наноструктурированные слоистые двойные гидроксиды (СДГ) переходных металлов находят широкое применение в качестве материалов для электро- и фотокатализа, анионообменных материалов, а также емкостных материалов суперконденсаторов и металл-ионных аккумуляторов.

Нами была предложена стратегия послойного жидкофазного синтеза тонких пленок СДГ на поверхности металлических подложек из водных растворов гидроксокомплексов переходных металлов. При последовательной обработке по заданной схеме на поверхности подложки протекала обменная реакция, в результате чего происходило формирование пленки наноструктурированного СДГ. Было установлено влияние условий синтеза (числа циклов обработки, время обработки в реагентах и их концентрации) на процесс кристаллообразования, что позволило получить материалы с заданной морфологией и электрохимическими характеристиками.

По этой методике были успешно синтезированы наноструктурированные пленки CoAl-СДГ [1], CoCr-СДГ [2] и NiCr-СДГ [3] с использованием комплексных анионов $[Al(OH)_4]^-$ и $[Cr(OH)_6]^{3-}$, соответственно. Полученные материалы показали высокие электрохимические характеристики в составе электрокатализаторов реакции выделения водорода при электролизе воды, а также в составе электродов суперконденсаторов.

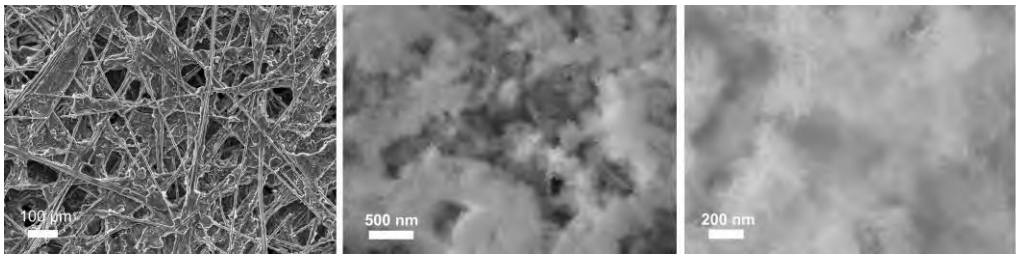


Рис. 1. СЭМ микрофотографии слоя NiCoAl-СДГ на поверхности углеродной бумаги

В представленной работе впервые были синтезированы и исследованы тонкие пленки двухкомпонентного NiCoAl-СДГ на поверхности углеродной бумаги (Рис. 1) с использованием водных растворов солей Ni, Co и тетрагидроксокомплекса $Na[Al(OH)_4]$. Полученный в результате 50 циклов обработки материал показал высокие емкостные характеристики (удельная емкость составила 682,5 Ф/г при плотности тока 1 А/г), в составе катода асимметричного суперконденсатора в щелочном электролите (1М KOH).

ЛИТЕРАТУРА

1. Lobinsky A.A., Tolstoy V.P., Gulina L.B. *Appl. Surf. Sci.,* **2014**, *320*, 609-613.
2. Lobinsky A.A., Popkov V.I. *Mater. Lett.*, **2022**, *322*, 132472.
3. Lobinsky A.A., Dmitriev D.S., Popkov V.I. *Int. J. Hydr. Energy*, **2023**, *48*, 22495-22501.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-19-20060.

PICOSECOND DYNAMICS OF PHOTOEXCITED COORDINATION DYADS OF METALLOPORPHYRINS/PHTHALOCYANINES AND FULLERENES

Lomova T.N.[1], Bichan N.G.[1], Ovchenkova E.N.[1], Motorina E.V.[1], Shelaev I.V.[2], Gostev F.E.[2], Nadtochenko V.A.[2]

[1]G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia 153045, Russia, Ivanovo, Akademicheskaya st., 1.
[2]N. N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Russia, 119334, Moscow, Kosygina st., 4.
tnl@isc-ras.ru

Metalloporphyrins/phthalocyanines (MPs/MPcs) coordinate axially the fullerene-containing N-bases by the self-assembly in solutions (for an example, see the Figure) giving the product that is the donor-acceptor (d/a) system with the charge separation property under photoexcitation. The MPs/MPcs dyads and triads, as was established by chemical kinetics and DFT methods [1-4], are characterized as stable coordination complexes, photophysical properties of which were studied using femtosecond transient absorption (fs-TA) spectroscopy and fluorescence (for examples, see Table). The dynamics of the ultrafast processes in the d/a systems based on $Co^{II}Ps/Co^{II}Pcs$, $Mn^{III}Ps/Mn^{III}Pcs$, $Zn^{II}Ps/Zn^{II}Pcs$, and $Mo^{V}Ps$ under photoexcitation are the subject of this work.

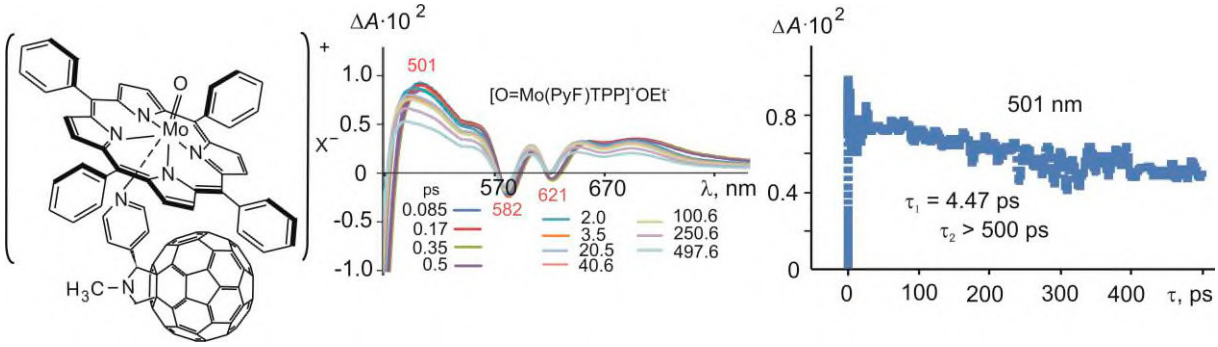


Figure. The $[O{=}Mo(PyC_{60})TPP]^{+}OEt^{-}$ fs-TA spectra/kinetic curve in toluene (λ_{exc} 460 nm)

As a result, the formation of states of the radical salt type confirmed also by MP/MPc or fullerene fluorescence quenching was demonstrated.

Table. The formation constants, *K*, the bonding energies E_{bond}, and the lifetimes of the excited states of MPs/MPcs, τ_1, τ_2

D/a system	*K*, L/mol	E_{bond}, kJ/mol	τ_1, ps	τ_2, ps
$(PyC_{60})_2CoTPP$	$4.7\ 10^9$ L^2/mol^2	-	0.11	0.23; 3.23; 16.38
$(1\text{-}H\text{-}ImPhC_{60})CoPc(3,5\text{-}di\text{-}^tBuPhO)_8]$	$3.6\ 10^4$	73.64	0.07	25
$[(PyC_{60})MnPc(3,5\text{-}di\text{-}^tBuPhO)_8]^+AcO^-$	$2.4\ 10^4$	-	0.060	0.30; 16.84; 144.41
$(Py_2C_{70})ZnP(5,15\text{-}(4,6\text{-}di\text{-}ClPym\text{-}5\text{-}yl)\text{-}10,20\text{-}(2,4,6\text{-}triMePh)$	$1.1\ 10^5$	-203	-	-
$[O{=}Mo(PyC_{60})TPP]^+OEt^-$	$9.05\ 10^4$	-	4.47	>500

REFERENCES

1. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., et al. *Dyes and Pigments*, **2018**, *153*, 225–232.
2. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., et al. *J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124*, 4010-4023.
3. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., et al. *Spectrochim. Acta A*, **2021**, *263*, 120166.
4. Ovchenkova E.N., Tsaturyan A.A. , et al. *Chem. Asian. J.*, **2024**, e202400095.

НАСТРОЙКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ZIF-8 СО СМЕШЕННЫМИ ЛИНКЕРАМИ В РЕАКЦИИ СИНТЕЗА МЕТОКСИПРОПАНОЛА

Лукоянов И.А.[1], Глухов Л.М.[2], Тимофеева М.Н.[1,2], Панченко В.Н.[1], Кустов Л.М.[2]

[1]Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.
[2]Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, пр. Ленинский, д. 47.
lukoyanov@catalysis.ru

В работе показана возможность регулирования текстурных, физико-химических и каталитических свойств ZIF-8, изменяя его химический состав путем замещения линкера 2-метилимидазола (2-MIM) на аммонийную соль 4-(2-(1H-имидазол-2-ил)-диазенилбензолсульфокислоты (BS). Полученные ZIF-8/BS материалы со смешанными линкерами показали высокую активность в реакции метанола с оксидом пропилена (PO) с получением метоксипропанола (1-метокси-2-пропанол, 1-MP), который широко используется в качестве экологически чистого растворителя и промежуточного продукта для синтеза различных химических веществ. Реакция была изучена в условиях термического и СВЧ нагрева при моль ном соотношении MeOH/PO равном 8.5 и 1.74 масс.% катализатора (в расчете на массу PO). Во всех случаях основным продуктом реакции был 1-MP с селективностью 94.3−95.7%. С увеличением количества введенного BS с 1.4 масс.% до 5.7 масс.% конверсия PO за 2 ч при проведении реакции в условиях СВЧ-нагрева возрастала с 24.7% до 84.1%. Активность ZIF-8/BS(5.7%) была выше активности ZIF-8 вследствие роста силы основных центров и сопоставима с активностью MAF-6 (рис. 1).

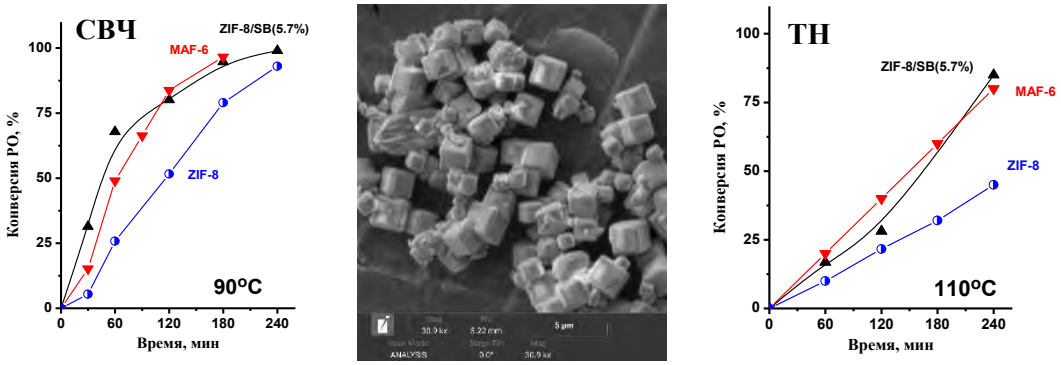


Рис. 1. Кинетические кривые конверсии PO в реакции синтеза 1-MP из пропиленоксида и метанолом в условиях СВЧ и термического нагрева в присутствии ZIF-8, MAF6 ZIF-8/BS; и СЭМ изображение ZIF-8/SB(5.7%) (Экспериментальные условия: 29.6 ммоль PO, MeOH/PO = 8.5 моль/моль, 1.74 масс.% катализатора)

Показано преимущество проведение реакции в условиях СВЧ-нагрева по сравнению с термическим нагревом (ТН). Конверсия PO 85.4% в присутствии ZIF-8/BS(5.7%) при проведении реакции в условиях СВЧ-нагрева и термического нагрева достигается за 140 мин при 90°C и за 240 мин при 110°C, соответственно (рис. 1).

УСТОЙЧИВОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Fe(III) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ В РАСТВОРЕ 1 МОЛЬ/Л HCl ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Мабаткадамзода К.С., Рахматуллоев Б.К.

Таджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан
734025, Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17.
kimyou84@mail.ru

Органические лиганды, среды которых можно отметить серосодержащие соединения, имеют большое значение в различных областях науки –химии, биологии, медицине. При этом расширению областей применения серосодержащих органических реагентов препятствует достоверных сведений об констант устойчивости. Особенно важной термодинамической характеристикой металлов с органическим лигандом является константа устойчивости.

С применением окислительно-восстановительной системы $2RS \leftrightarrow RSSR-2e^-$ исследован процесс комплексообразования Fe(III) в среде 1 моль HCl ри различных температурах. Методом Бьеррума показано образование в системе пяти координационных соединений Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (1-Ф-2,3-ДП) в растворе 1 моль/л HCl при разных температурах и оценены их ступенчатые константы образования (табл.).

Таблица. Величины константы устойчивости 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионых комплексов при 273-318К в растворе 1 моль/л

T,K	lgK_1 $[FeL(H_2O)_5]^{3+}$	lgK_2 $[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$	lgK_3 $FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$	lgK_4 $[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$	lgK_5 $[FeL_5(H_2O)]^{3+}$
273	8,98±0,01	5,42±0,1	4,66±0,08	4,17±0,04	3,54±0,2
288	7,31±0,01	5,02±0,10	4,18±0,07	3,62±0,04	2,91±0,1
298	7,30±0,01	3,82±0,11	3,17±0,05	2,71±0,06	2,06±0,1
308	7,13±0,01	3,40±0,10	2,78±0,06	2,35±0,06	1,74±0,2
318	6,89±0,00	3,19±0,20	2,57±0,06	2,15±0,06	1,56±0,2

Показано, что комплексообразование Fe(III) с 1-Ф-2,3-ДП протекает ступенчато с образованием пяти комплексных форм. При увеличение температуры устойчивость комплексов в растворе снижается. Данный факт свидетельствует об отрицательном влияние температуры на равновесия комплексообразования. Последовательно образующиеся комплексные формы по устойчивости отличаются друг от друга, то есть при увеличении количества координированных молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона во внутренней координационной сфере устойчивость комплексных частиц уменьшается.

Рассчитанные мольные доли и построенные диаграммы распределения координационных соединений с использованием величин констант устойчивости дали возможность, найти концентрацию каждой комплексной частицы и ее максимальную степень накопления в различных средах, что может стать хорошим справочным данным для направленного синтеза комплексов с большим практическим выходом.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ТРИС(4-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОФЕНИЛ)СТИБИНА ЭТИЛИОДИДОМ И ЭТИЛИОДАЦЕТАТОМ

Макеева Л.Н.[1], Егорова И.В.[1], Жидков В.В.[1]

[1]Благовещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия
675000, Россия, г. Благовещенск, ул. Ленина, д. 104
bgpu.chim.egorova@mail.ru

Стибониевые комплексы общей формулы R_4SbHlg, среди которых наиболее изученными являются фенильные производные, находят применение в различных областях аналитической химии и обладают большим синтетическим потенциалом, что обуславливает интерес к изучению их синтеза и строения. Удобным методом синтеза соединений $[Ar_nAlk_{4-n}Sb]X$, содержащих как арильные, так и алкильный заместители при атоме сурьмы, является алкилирование триорганилстибина. Однако долгое время не удавалось присоединить галоидные алкилы к соединениям сурьмы(III) с двумя или тремя арильными заместителями [1]. Ранее нами установлена возможность алкилирования *трис*(2,4,6-триметоксифенил)стибина, *трис*(2,6-диметоксифенил)стибина этиловым эфиром иодуксусной кислоты и *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)стибина метилиодидом [2-4].

Цель данной работы заключается в исследовании алкилирования *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)стибина этилиодидом, этилиодацетатом и направленном синтезе иодидов триарилалкилстибония.

Присутствие в фенильных заместителях электронодонорных $N(Me)_2$-групп предполагает увеличение нуклеофильности молекулы *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)стибина по сравнению с трифенилстибином, и, как следствие, возможности ее алкилирования. Реакцию *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)стибина с этилиодидом / этилиодацетатом (1:1 мольн.) проводили в $CHCl_3$ при комнатной температуре. Установлено, что алкилирование протекает с образованием желтоватых кристаллов комплексов $[(4\text{-}NMe_2C_6H_4)_3SbEt]I$ (78%) и $[(4\text{-}NMe_2C_6H_4)_3SbCH_2C(O)OEt]I$ (76%). Содержание иода во внешней сфере комплексов определено гравиметрическим методом в форме AgI. Введение $CH_2C(O)OEt$-группы приводит к появлению в спектре продукта полос поглощения (п. п.), отсутствующих в *трис*(4-N,N-диметиламинофенил)стибине: при 1742 $см^{-1}$ [$\nu_{as}(OCO)$], 1253 $см^{-1}$ [$\nu(C_{Et}–O–C)$], а также п. п. при 1397 $см^{-1}$ [$\delta(CH_2)$], характерной для метиленовой группы в составе $–CH_2CO–$ и п.п. (766 $см^{-1}$), относящейся к маятниковым колебаниям CH_2-группы. В спектре комплексов сохраняются п. п. при 2817 $см^{-1}$ [$\nu_s(N–CH_3)$] и 1420 $см^{-1}$ [$\delta(N–CH_3)$].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kocheshkov K.A., Skoldinov A.P., and Zemlyanskii N.N. *The Methods of Organoelemental Chemistry. Antimony and Bismuth* (Nauka, Moscow, 1976) [in Russian].
2. Egorova I.V., Nesina I.N., Zhidkov V.V., Rodionova N.A., and Grinishak I.P. *Rus. J. Gen. Chem.*, **2024**, *94*, 2291-2297.
3. Egorova I.V., Zhidkov V.V., Grinishak I.P., Bagryanskaya I.Yu, Pervukhina N.V., El'tsov I.V., and Kurat'eva N.V. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2019**, *64*, 28-35.
4. Egorova I.V., Zhidkov V.V., Grinishak I.P., Rodionova N.A., Bagryanskaya I.Yu., and Pervukhina N.V. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2021**, *91*, 1361-1367.

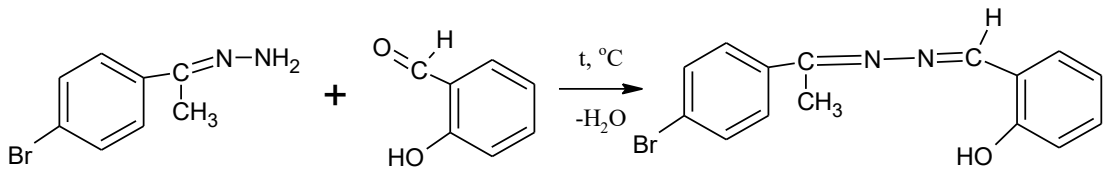
ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРОЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) С 2-(((1-(3-БРОМФЕНИЛ)ЭТИЛИДЕН)ГИДРАЗОНО)МЕТИЛ)ФЕНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ДИАНТИПИРИЛФЕНИЛМЕТАНА

Маммадова Ч.А., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М.

Бакинский Государственный Университет, химический факультет, Az1148 Азербайджан, Баку, ул. З.Халилова23

Chinara.mamedova.86@mail.ru

Салициловый альдегид является ключевым предшественником различных хелатобразующих агент. Салициловый альдегид реагируя с гидразонами и ароматическими аминами образует Шиффовые основания. В этих соединениях карбонильная группа заменена имином или азометиновой группой. Соединения Шиффовых оснований и их металлокомплексы очень важны в качестве катализаторов в различных биологических системах, полимерах, красителях, а также в медицине и фармацевтике. Поэтому синтез новых реагентов на основе салицилового альдегида, спектрофотометрическое исследование его комплексных соединений с ионами металлов, изучение их физико-химических свойств, разработка чувствительных и селективных методов определения в различных объектах считаются теоретически и практически актуальными. На основе салицилового альдегида нами был синтезирован новый органический реагент:



Состав и строение синтезированного реагента установлена методами рентгеноструктурного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Исследовано взаимодействие железа(III) с 2-(((1-(3-бромфенил)этилиден)гидразоно)метил)фенолом в присутствии диантипирилфенилметана (ДАФМ). Установлено оптимальные условия комплексообразования разнолигандного комплекса: λ=400нм при pH=3. Было изучено влияние температуры и времени. Комплекс образуется сразу после смешивания компонентов. Определены молярный коэффициент поглощении и интервал подчинения закону Бера: Ɛ=18000 и 0,112-3,36 мкг/мл. Установлено соотношение реагирующих компонентов в составе разнолигандного комплекса с методами относительного выхода Старика-Барбанеля и сдвига равновесия. Состав комплекса соответствует Fe(III):R: ДАФМ = 1:1:1. Изучено влияние некоторых посторонних ионов и маскирующих веществ на образование разнолигандного комплекса. Установлено что, большое количества посторонних ионов и маскирующих веществ не мешают на определение железа(III). Разработанная методика применена для определения микроколичеств железа в нефтяных шламах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mamedova C.A., Gadjieva S.R., Alieva F.S. *et al. J Anal Chem,* **2024,** 79, 1020–1026. https://doi.org/10.1134/S1061934824700400

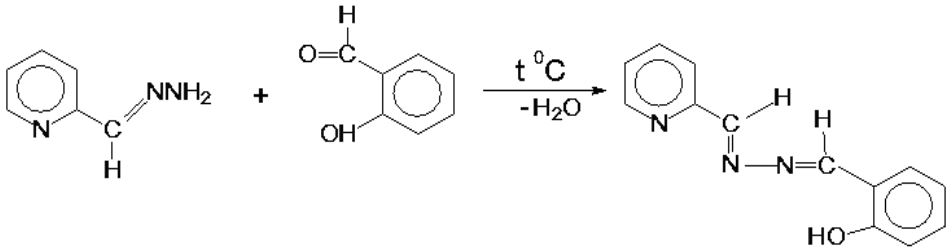
ПРОИЗВОДНОЕ САЛИЦИЛОВОГО АЛЬДЕГИДА КАК НОВЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ(II)

Маммадова Ч.А., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М.

Бакинский Государственный Университет, химический факультет, Az1148 Азербайджан, Баку, ул. З.Халилова23

Chinara.mamedova.86@mail.ru

На основе салицилового альдегида нами было синтезирован новый реагент - 2-((E)-(((E)-1-(пиридин-2-ил)этилиден)гидразоно)метил)фенол:



Методом потенциометрического титрования был определен констант диссоциации реагента;pK=8,67±0,03 Разработан спектрофотометрический метод определения меди (II) с использованием синтезированного хромогенного реагента - 2-((E)-(((E)-1-(пиридин-2-ил)этилиден)гидразоно)метил)фенола в присутствии и отсутствие третьего компонента - дифенилгуанидина (ДФГ). Было установлено оптимальные условия комплексообразования ($\lambda_{опт}$, $pH_{опт}$) и установлен состав однородно- и разнолигандных комплексов. При взаимодействии меди (II) с R при pH 3-10 максимальный выход комплекса наблюдается при pH 5 ($\lambda_{мах}$=331 нм). Было определено молярные коэффициенты поглощения и установлена область подчинения закону Бера. В присутствии ДФГ оптическая плотность растворов комплекса значительно возрастает, а оптимальное значение pH при комплексообразования смещается в кислую область: pH 4. Максимум светопоглощения разнолигандного комплекса наблюдаются при 357 нм. Соотношение компонентов в составе комплексов установлены методами относительного выхода Старика-Барбанеля и сдвига равновесия. Все методы показали, что соотношение компонентов в бинарном комплексе 1:1, а в разнолигандном комплексе 1:1:1 (CuR-ДФГ). Молярные коэффициенты светопоглощения, интервал линейности градуированного графика для определения меди(II), а также другие аналитические характеристики комплексов даны в таблице.

Таблица. Основные характеристики комплексов

Комплекс	pH	λ_{max},нм	ε_{max}	Состав к-сов	Подчинение закону Бера, мкг/мл
Cu(II)-R	5	331	18000	1:1	0,26-16
Cu(II)-R-ДФГ	4	357	22800	1:1:1	0,11-20

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на фотометрическое определение меди(II) в виде бинарных и разнолигандных компонентов. Разработанная методика применена для определения микроколичеств меди в белом хлебе.

STUDY OF THE COMPLEX FORMATION OF TI(IV) WITH THE AZO DERIVATIVE OF PYROGALLOL IN THE PRESENCE OF A THIRD COMPONENT

Mardanova V.I., Hajiyeva S.R., Chyragov F.M.

Baku State University, Faculty of Chemistry
Az 1148, Azerbaijan, Baku, st. Z. Khalilova 23,
vusala_chem@mail.ru

The widespread use of titanium in modern technology, in particular the nuclear and element industries, medicine, in the production of various grades, steel and alloys, necessitates the creation of fast, selective and sensitive methods for determining it both in finished products and in environmental objects. Therefore, the use of azo compounds synthesized on the basis of pyrogallol for the determination of titanium in the presence of the third component from a practical point of view is an urgent task.

The interaction of Ti (IV) with 2,3,4-trihydroxy-3'-fluoroazobenzene (R_1) in the presence and absence of phenontroline (Phen), α, α'-dipyridine (α, α'-dip), and batophenontroline (B-phen) and 2,2',3,4-trihydroxy-3′-nitro-5′-sulfoazobenzene (R_2) in the presence of cationic surfactants (SAS) - cetylpyridinium chloride, cetylpyridinium bromide and cetyltrimethylammonium bromide.was studied spectrophotometric method.

It has been established that the yield of the binary complex is maximum at pHopt = 5 (λmax = 428 nm), and for mixed-ligand complexes, pHopt = 3.0; 4.0; 3.5; λmax = 477 nm, 443 nm, 440 nm TiR_1-Phen, TiR_1-α,α'-dip and TiR_1-B-phen, respectively. It has been studied that a twofold excess of the reagent is required for the complete binding of titanium (IV) into the complex. The influence of time and temperature is investigated. The influence of foreign ions and masking substances on the complexformation of titanium(IV) with reagents has been studied. It has been established that in the presence of cationic surfactants, mixed-ligand complexes are formed with the ratio of components TiR_2 CSAS =1:2:2. The effect of medium pH, time, temperature, and concentration of reacting components on the formation of mixed-ligand complexes was studied. The effect of medium pH, time, temperature, and concentration of reacting components on the formation of mixed-ligand complexes was studied. The interval of concentration subject to Beer's law has been established, and the effect of foreign ions and masking substances on the determination of titanium (IV) in the form of mixed ligand complexes has been studied. A technique has been developed for the spectrophotometric determination of the microquantity of titanium in sea sand taken on the coast of the Caspian Sea, near the village of Turkan.

Table 1. Spectrophotometric characteristics of titanium (IV) complexes

Complexes	pHopt	λmax, nm	εmax·10-4 M	M: R	Obeying to Beer's low, mkg/ml
TiR_1	5,0	428	1.67±0,04	1:2	0,19-1,54
TiR_1-Фен	3,0	477	1,82±0,03	1:2:2	0,05-1,92
TiR_1- α,α'-дип	4,0	443	1,64±0,04	1:2:2	0,10-1,94
TiR_1- B-фен.	3,5	440	1,78±0,01	1:2:2	0,05-1,92
TiR_2	4,5	465	2.80±0,04	1:2	0,10-1.8
TiR_2-SPCl	3,5	472	3,10±0,03	1:2:2	0,10-1,92
TiR_2-SPBr	3,5	476	3,28±0,04	1:2:2	0,10-1,92
TiR_2-SPMABr	3,5	480	3,39±0,01	1:2:2	0,08-1,92

КООРДИНАЦИЯ N,N'-(АЦЕАНТРИЛЕН-1,2-ДИИЛИДЕН)БИС (2,6-ДИИЗОПРОПИЛАНИЛИНА) С ХЛОРИДОМ ЦИНКА

Маркин Г.В.[1], Кетков С.Ю.[1], Беликов А.А.[1] , Лопатин М.А.[1].

[1]*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия*
603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49.
mag@iomc.ras.ru

$ZnCl_2$ взаимодействует с N,N'-(ацеантрилен-1,2-диилиден)бис(2,6-диизопропиланилином) (**1a**) в растворе бензола при 353 K образуя при охлаждении комплекс N,N'-(ацеантрилен-1,2-диилиден)бис(2,6-диизопропиланилин)цинкдихлорид (**2a**) Рис. 1 в виде красных кристаллов. Комплекс **2a** хорошо растворим в $CDCl_3$, и его протонный спектр значительно отличается от **1a.** особенно в ароматической области.

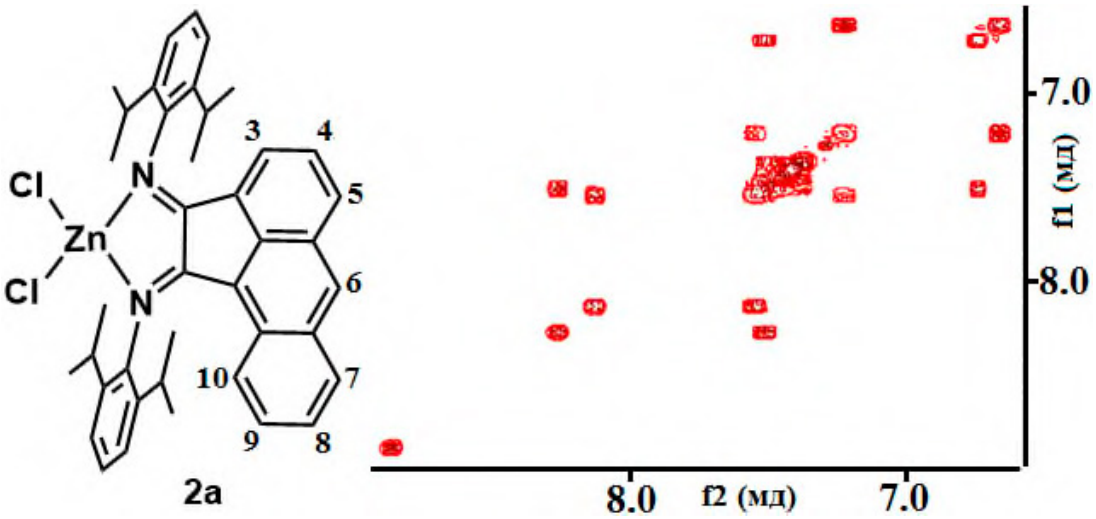


Рис. 1. Молекулярная структура **2a** и его протонный спектр COSY в ароматической области, в $CDCl_3$

Из NOESY спектра **2a** следует, что метильные группы (дублеты при 0.88, 0.70 мд) коррелируют с протонами в положении 3 и 10 (дублеты при 6.71 и 6.63 мд), протон в положении 6 (синглет 8.85 мд) коррелирует с протонами в положениях 5 и 7 (дублеты при 8.24 и 8.10 мд). NOESY спектр **1a** показывает, что метильные группы (дублеты при 1.00, 0.81 мд) коррелируют только с протоном в положении 3 (дублет 6.39 мд), а дублет протона в положении 10 значительно смещен в слабое магнитное поле (9.77 мд), тогда как протон в положении 6 (синглет 8.61 мд) также коррелирует с протонами в положениях 5 и 7 (дублеты при 8.02 и 8.20 мд). Значит, координация усиливает пространственное взаимодействие метильных групп iPr – фрагмента с протоном в положении 10 и оказывает заметное донорное влияние на дополнительный конденсированный цикл C(7) – C(10), и положение 10 у **1a** наиболее чувствительно к координации $ZnCl_2$.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИМХ РАН с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН».

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ФТОРЦИРКОНАТТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ Er^{3+} и Yb^{3+}

Масленникова И.Г.[1], Гончарук В.К.[1,2], Мирочник А.Г.[1]

[1]Институт химии ДВО Российской академии наук, Владивосток, Россия
690022, Россия, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, д. 159.
[2]Тихоокеанское высшее военно-морское училище им. С.О.Макарова, Владивосток, Россия
690062, Россия, г. Владивосток, пер. Камский, д. 6
masl@ich.dvo.ru

Фторцирконатные стекла являются потенциальными прекурсорами стеклокерамики и материалов для современной фотоники [1]. С целью получения активированных стекол с новыми свойствами, а также в продолжение серии работ [2, 3] исследовано влияние диоксида теллура и легирования фторидами РЗЭ (ErF_3, YbF_3) на свойства фтороцирконатных систем.

Синтезированы и исследованы свойства стекол состава $55ZrF_4$–$(44,5-x)BaF_2$–$xTeO_2$–$0.5ErF_3$ (x=1-40 мол. %) и $55ZrF_4$-$(25-x-y)BaF_2$-$20TeO_2$-$xErF_3$-$yYbF_3$ (x=0-2; y=0-6 мол. %). Введение до 15 мол.% диоксида теллура повышает температуру стеклования (Tg) и устойчивость стекол к кристаллизации (ΔT). При большей концентрации допанта наблюдается незначительное уменьшение значений Tg и (ΔT). Добавки до 10 мол.% диоксида теллура уменьшают интенсивность характерных для Er^{3+} переходов $^2H_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ и $^4F_{9/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ в видимой области спектра. При дальнейшем введении диоксида теллура отмечается рост интенсивности люминесценции, что, возможно, связано с образованием новых группировок в стекле и изменением ближайшего окружения эрбия. Повышение концентрации фторида эрбия от 0,3 до 2,0 мол % вызывает концентрационное тушение. Максимальная интенсивность люминесценции отмечена для концентрации 0.5 мол. % ErF_3. При совместном допировании ионами Er^{3+} и Yb^{3+} в ближней ИК области наблюдается уширение и увеличение интенсивности полос люминесценции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савикин А.П., Егоров А.С., Будруев А.В., Гришин И.А. *Физ. хим. стекла*, **2016**, *42*, 627–635.
2. Maslennikova I.G., Kavun V.Y., Slobodyuk A.B., Mirochnik A.G., Silant'ev V.E., Goncharuk V.K. *Ind. J. Phys*, **2024**, *98*, 531–541.
3. Goncharuk V.K., Kavun V.Ya., Slobodyuk A.B., Silant'ev V.E., Mamaev A.Yu., Mirochnik A.G, Maslennikova I.G. *J. Non-Cryst. Solids*, **2018**, *480*, 61–69.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН (тема № FWFN(0205)-2025-0005).

ГЕМАГГЛЮТИНИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ КУЛЬТУРАЛЬНОЙ И ВНУТРИКЛЕТОЧНОЙ ЖИДКОСТЕЙ ДВУХ ШТАММОВ *ASPERGILLUS NIGER*

Миндубаев А.З.[1], Клементьев С.В.[2], Кобелев А.В. [2]

[1] *ФИЦ КазНЦ РАН. 420111, Российская Федерация, г. Казань, ул. Лобачевского, 2/31, а/я 261*
[2] *Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ КХТИ). 420015, РТ, г. Казань, ул. К.Маркса, 68*
mindubaev-az@yandex.ru

В работе была исследована способность к агглютинации под влиянием культуральной и внутриклеточной жидкости *Aspergillus niger* F-4815D и F-4816D. Культуральная жидкость обоих штаммов, и внутриклеточные метаболиты проявляли агглютинирующую активность в диапазоне 6-9 лунки (титр разведения 64-512), а также способствовали частичному гемолизу эритроцитов. Это свидетельствует о проявляемой ими токсичности при выращивании микромицетов в среде Сабуро. Высокая гемолитическая активность свидетельствует о токсичности для человека, что может стать помехой в использовании для биодеградации. Зато, открывает перспективы создания на основе штаммов лекарственных препаратов (антибактериальных, противогрибковых, возможно, даже противоопухолевых), сельскохозяйственных препаратов для борьбы с вредителями. Планируется исследование активности против бактериальных и грибковых культур.

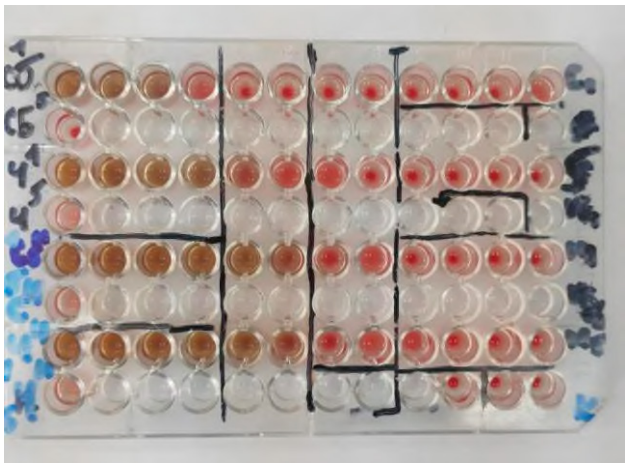


Рис. 1. Гемолиз эритроцитов человека. Разрушение мембран эритроцитов лектинами приводит к окислению входящего в состав гема железа и изменению окраски с кроваво-красной до бурой.

Источником этих уникальных грибов стала емкость с кусковым белым фосфором, погруженным в толщу воды [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Миндубаев А.З., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Акосах Й.А. *Журнал неорганической химии*, **2021**, Т.66, №8,1137-1142. DOI: 10.31857/S0044457X21080158

“ВКЛЮЧАЮЩИЕСЯ” ХЕМОСЕНСОРНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДОПИРОВАННЫЕ ХЕЛАТАМИ ЕВРОПИЯ (III)

Петроченкова Н.В.[1,2], Мирочник А.Г.[1]

[1] Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия
690022, Россия, г. Владивосток, пр-т 100-лет Вл-ка, д. 159.
[2] Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского, Владивосток, Россия
690059, Россия, г. Владивосток, ул. Верхнепортовая, д. 50а.
nvpetrochenkova@mail.ru

В последние годы, в связи с постоянным ростом населения, промышленным и социальным развитием, загрязнение окружающей среды оказывает значительное влияние на экосистему и здоровье общества, поэтому необходимы высокочувствительные, точные и селективные аналитические методы для обнаружения вредных веществ в окружающей среде. Особый интерес для практического применения представляет разработка хемосенсоров для таких аналитов как аммиак и летучие амины. Одним из перспективных классов соединений для получения оптических хемосенсоров являются лантанидные комплексы, обладающие люминесцентными свойствами.

Исследованы хемосенсорные оптические свойства трис-β-дикетонатов ($Eu(\beta)_3 \cdot nH_2O$) и карбоксилато-дибензоилметанатов ($Eu(Dbm)_2Acid \cdot nH_2O$, где $Acid^-$ - анион карбоновой кислоты), в полимерных композициях на основе полиэтилена, полиметилметакрилата и полистирола с различным содержанием люминофоров.

При действии паров аммиака или алифатических аминов на полимерные композиции наблюдается отчетливый оптический отклик: с ростом концентрации аналита в диапазоне 3−330 ppm наблюдается существенное увеличение интенсивности люминесценции Eu(III). При этом процесс полностью обратим (после удаления паров аналита первоначальная люминесценция Eu(III) восстанавливается). Установлена высокая стабильность люминесцентного отклика во времени в исследуемых полимерных композициях.

Механизм оптического эффекта выявлен методами стационарной, время-разрешенной спектроскопии и квантовохимического моделирования: взаимодействие аналита с сенсором приводит возникновению водородных связей между молекулами аналита и комплексом (трис-β-дикетонаты), либо, в случае карбоксилато-дибензоилметанатов к изменению способа координации карбоксилат-ионов от тридентатно-мостиково-циклической к бидентатно-мостиковой и увеличению эффективности переноса энергии лиганд-металл [1].

Полученные хемосенсорные композиции с эффектом “включения” люминесценции при воздействии аналита перспективны для мониторинга окружающей среды, анализа качества пищевых продуктов, персонализированной медицины

ЛИТЕРАТУРА

1. Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G., Emelina T.B., Ionov D.S. *Optical Materials*, **2024**, *151*, C. 115272.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-23-00461.

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ОБОЛОЧКИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТОКАТАЛИЗА С УЧАСТИЕМ МИ-РЕЗОНАНСНЫХ ГЕТЕРОНАНОЧАСТИЦ Se/Ag_2Se

Муравский Д.И.[1,2], Козловская М.С.[1], Прусевич Д.В.[1]

[1]Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь
[2]Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь
dmitry_murausky@mail.ru

Субмикронные наночастицы (НЧ) некоторых полупроводников, таких как Se или Te, характеризуются выраженными диэлектрическими Ми-резонансами в видимом диапазоне [1], которые можно использовать для усиления фотокаталитической активности полупроводниковых оболочек на поверхности таких НЧ. В этой работе мы впервые демонстрируем, как толщина полупроводниковой оболочки на поверхности 200 нм аморфных НЧ a-Se с выраженными диэлектрическими Ми резонансами в видимой области (рис. 1а) влияет на эффективность фотоокисления $K_4[Fe(CN)_6]$.

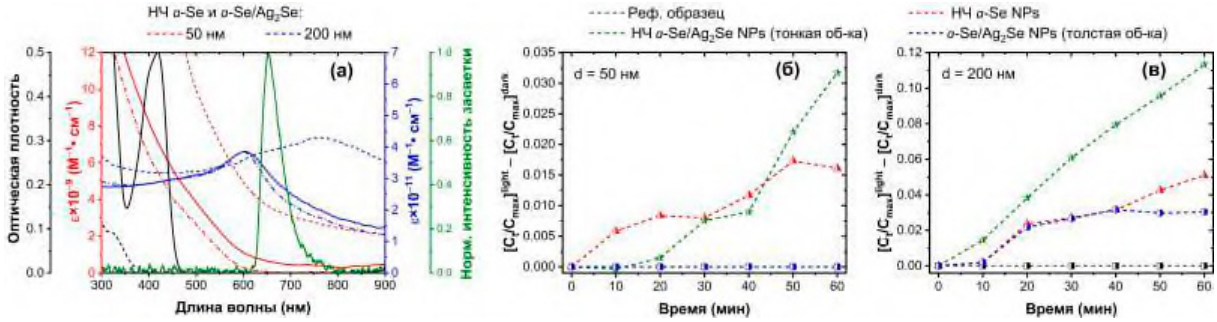


Рис. 1. (а) Спектральная зависимость молярного коэффициента экстинкции НЧ a-Se (штрих-пунктир) и a-Se/Ag_2Se с тонкой ~2 нм (сплошная) и толстой ~10 нм (штрих) оболочкой Ag_2Se при размере частиц 50 (красные) и 200 (синие) нм. Черные кривые – спектры экстинкции используемого в кинетических экспериментах раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ до (штрих) и после (сплошная) полного окисления до $K_3[Fe(CN)_6]$. Зеленая кривая – спектр излучения источника засветки. (б), (в) Дифференциальные кинетические кривые фотоокисления $K_4[Fe(CN)_6]$ с НЧ a-Se (красный) и a-Se/Ag_2Se с тонкой (зеленый) и толстой (синий) оболочкой Ag_2Se при размере частиц 50 (б) и 200 (в) нм с одинаковой общей площадью поверхности НЧ, а также в референтном образце без НЧ (черный).

НЧ a-Se и a-Se/Ag_2Se размером 50 нм характеризуются относительно низкой фотокаталитической активностью, что связано с отсутствием у этих НЧ диэлектрических Ми резонансов (рис. 1а,б). В случае 200 нм НЧ с Ми резонансами формирование тонкой оболочки Ag_2Se (~2 нм) способствует значительному усилению фотоокисления $K_4[Fe(CN)_6]$ (рис. 1в). Эффект может быть связан с тем, что при малой толщине оболочки обеспечивается высокая эффективность усиления фотогенерации e-h пар в Ag_2Se за счет Ми-резонансов ядра a-Se, при этом минимизируется рекомбинация e-h пар в объеме оболочки. Результаты исследования представляют интерес для разработки новых высокоэффективных полупроводниковых фотокатализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cheng H., Zhou S., Xie M. [et al.] *ChemNanoMat*, **2021**, *7*, 620-625.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, № Х25МП-007.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА АКВАКОМПЛЕКСОВ РЗЭ $[M(H_2O)_7][B_{12}H_{12}]_{1,5}\cdot 7,5H_2O$ ($M = Eu^{3+}, Gd^{3+}, Yb^{3+}$): ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РЗЭ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ОТЖИГА

Мышлецов И.И., Бузанов Г.А., Кубасов А.С., Гоева Л.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т.

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр. д. 31

Получены и охарактеризованы, в том числе методом РСА и РФА, изоструктурные аквакомплексы РЗЭ общей формулы $[M(H_2O)_7][B_{12}H_{12}]_{1,5}\cdot 7,5H_2O$ ($M = Eu^{3+}, Gd^{3+}, Yb^{3+}$) (рис.1), и проанализированы особенности их термолиза (TGA).

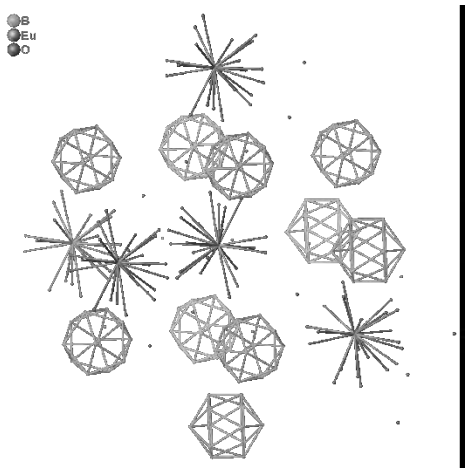


Рис. 1. Окружение катиона $[Eu(H_2O)_7]^{3+}$ в кристалле комплекса $[Eu(H_2O)_7][B_{12}H_{12}]_{1,5}\cdot 7,5H_2O$. Атомы водорода не показаны для упрощения восприятия.

Получены и идентифицированы методами РФА, ИК и ЭПР спектроскопии продукты отжига, установлен их фазовый состав и морфология. Показано влияние природы РЗЭ на состав продуктов отжига. Так, для Yb^{3+} термолиз при 800°C сопровождается полным раскрытием борного кластера и в продукте отжига установлено наличие фазы YbB_6 в составе системы $YbBO_3/B_{ам}$. В случае Eu^{3+} и Gd^{3+} процесс термолиза носит иной характер. При 800°C в образцах **I**$\cdot 7.5H_2O$ и **II**$\cdot 7.5H_2O$ раскрытие исходного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ не наблюдается, а образуются трикозагидротетракозабораты РЗЭ, которые являются первыми примерами подобных соединений.

Для образцов **I**$\cdot 7.5H_2O$ и **II**$\cdot 7.5H_2O$ полное раскрытия борной клетки наблюдается при температуре 1000°C, при этом продуктами термолиза являются мононобораты РЗЭ, MBO_3 ($M = Eu^{3+}, Gd^{3+}$).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Курнакова РАН в области фундаментальных исследований.

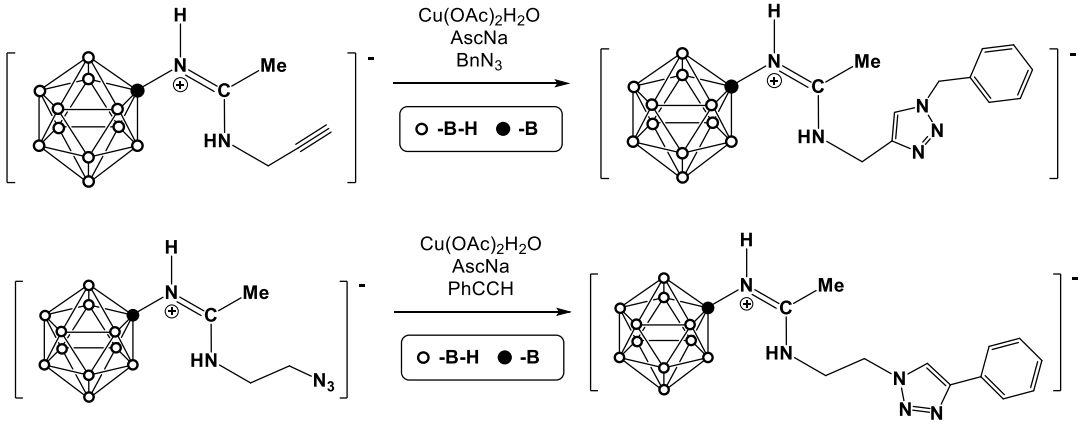
ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ *КЛОЗО*-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА МЕТОДАМИ КЛИК-ХИМИИ

Нелюбин А.В.[1], Жданов А.П.[1], Жижин К.Ю.[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31.*
nelyubin.av@yandex.ru

^{10}B-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) представляет собой перспективный метод лечения злокачественных образований. Одним из подходов к поиску новых препаратов является использование методов комбинаторной химии, в частности с использованием реакций катализируемого медью азид-алкинового циклоприсоединения (клик-реакций).

Целью работы стало создание эффективного метода получения борилированных производных клозо-додекаборатного аниона, содержащих терминальный алкиновый или азидный фрагменты и изучение модельных клик-реакций с их участием. Наиболее удобным методом получения новых производных *клозо*-боратных анионов является модификация предварительно введённого заместителя, в частности нитрилиевого.



В ходе работы были предложены методы синтеза целевых соединений, пригодных для создания библиотеки для наработки новых БНЗТ агентов методами комбинаторной химии [1].

Были изучены реакции азид-алкинового циклоприсоединения с участием синтезированных соединений. Подобраны и оптимизированы условия для проведения процесса как с участием низкомолекулярных векторных фрагментов, так и условия проведения синтеза в полностью водных условиях, пригодные для получения борилированых коньюгатов с векторными белками. Все полученные производные были охарактеризованы с использованием методов мультиядерной ЯМР и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения. Строение ряда производных дополнительно подтверждено методами РСА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ryabchikova, M. N., N. K. Neumolotov, A. V. Nelyubin, N. A. Selivanov, I. N. Klyukin, A. Yu Bykov, A. P. Zhdanov, K. Yu Zhizhin, and N. T. Kuznetsov. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2023**, *14*, 1923-1928

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 25-73-20103.

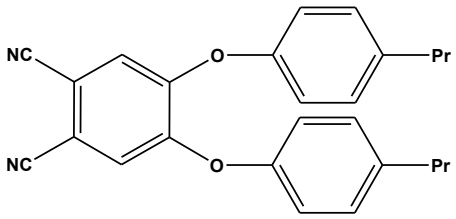
ВЛИЯНИЕ 4,5-БИС(4-ПРОПИЛФЕНОКСИ)-1,2-ДИЦИАНОБЕНЗОЛА НА СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СМЕСИ АЛКИЛОКСИЦИАНОБИФЕНИЛОВ

Новиков И.В., Шагалов Е.В., Александрийский В.В., Бурмистров В.А., Майзлиш В.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметьевский, д. 7.
novikov_iv@bk.ru

Жидкокристаллические (ЖК) композиции, содержащие различного рода легирующие компоненты широко используются в устройствах отображения информации: мониторах, дисплеях, индикаторах, действие которых основано на различных электрооптических эффекта. Многокомпонентные системы имеют ряд преимуществ по сравнению с классическими мезофазами: низкая вязкость, широкий температурный интервал, большое разнообразие композиций. При этом эксплуатационные характеристики многокомпонентных композиций в значительной степени определяются характером межмолекулярных взаимодействий компонентов. Легирующие добавки в зависимости от анизотропии формы, полярности, наличия в структуре химически активных функциональных групп оказывают различное влияние на свойства мезоморфных композиций. Особый интерес представляют ЖК-смеси с оптически активными хиральными добавками позволяющие закручивать нематическую фазу и изменять электрооптические свойства жидкокристаллической матрицы. При этом такие смеси сохраняют все достоинства нематиков - низкую вязкость, широкий температурный интервал существования мезофазы, химическую стабильность.

В представляемой работе изучены мезоморфные и оптические свойства нематической смеси 4-(n)алкилокси-4-цианобифенилов (СВ-2) (n=5,7), допированной 4,5-бис(4-пропилфенокси)-1,2-дицианобензолом ((бис-Pr-Ph-O-)$PhCN_2$).



На основании анализа текстур мезофазы обнаружено образование спиральной нематической фазы при добавлении допанта. На основании измерения шага спирали индуцированной хиральной нематики в смесях рассчитана энергия закручивания (HTP). Установлена высокая эффективность (бис-Pr-Ph-O-)$PhCN_2$ по сравнению с другими цианпроизводными хиральными индукторами. Показано, что HTP снижается с ростом температуры и концентрации допанта за счет его диполь-дипольной ассоциации.

Методом поляризационной термомикроскопии измерены температуры просветления смесей и проведена оценка степени дестабилизации мезофазы при введении допанта. Установлено достаточно сильное влияние (бис-Pr-Ph-O-)$PhCN_2$ на температуру просветления жидкокристаллической смеси связанной с характером встраивания достаточно объемных молекул допанта и его ассоциатов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ на выполнение НИР, тема № FZZW-2023-0009.m.

ДВОЙНЫЕ ДИТИОКАРБАМАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III)–ВИСМУТА(III) СОСТАВА $[Au(S_2CNHm)_2][Bi(S_2CNHm)_2Cl_2]$ И $[Au(S_2CNHm)_2]_2[Bi_2(S_2CNHm)_2Cl_6]$

Новикова Е.В.[1]

[1]*Институт геологии и природопользования (ИГиП) ДВО РАН, Благовещенск, Россия*
675000, Россия, Благовещенск, Релочный пер., 1.
elena_novikova123@mail.ru

Дитиокарбаматы висмута(III) проявляют способность к связыванию золота(III) из растворов $H[AuCl_4]$/2M HCl: при молярном соотношении $[AuCl_4]^-$: $[Bi(Dtc)_3]$ = 3 : 2 в реакционной смеси был получен ряд двойных комплексов Au(III)–Bi(III) общего состава $[Au(Dtc)_2]_3X$ (X = $[Bi_3Cl_{12}]^{3-}$, $[Bi_2Cl_9]^{3-}$), при этом в процессе их формирования происходит полное перераспределение лигандов между координационными сферами металлов [1–3]. Однако при взаимодействии гексаметилендитиокарбамата (HmDtc) висмута(III) с раствором $H[AuCl_4]$/2M HCl (в условиях пониженного содержания золота(III) в реакционной смеси) отмечено образование двойных гексаметилен-дитиокарбаматно-хлоридных комплексов состава $[Au(S_2CNHm)_2][Bi(S_2CNHm)_2Cl_2]$ (I) и $[Au(S_2CNHm)_2]_2[Bi_2(S_2CNHm)_2Cl_6]$ (II), являющихся продуктами неполного замещения Dtc лигандов во внутренней сфере висмута.

Структуры комплексов включают центросимметричные (I)/нецентросимметричные (II) комплексные катионы Au(III), а также разнолигандные анионы висмута: моноядерный (I) с соотношением Bi : Dtc : Cl = 1 : 2 : 2 и биядерный (II) – Bi : Dtc : Cl = 2 : 2 : 6 (рис. 1), т.е. образование комплексных анионов происходит последовательно на разных стадиях междусферного лигандного обмена.

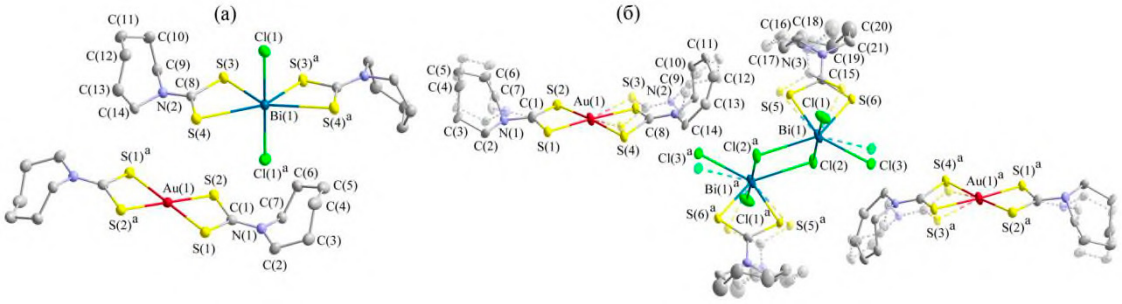


Рис. 1. Строение ионных структурных единиц комплексов I (а) и II (б), эллипсоиды 50%-ной вероятности, атомы водорода не приводятся

Вторичные взаимодействия S···S и S···Cl между ионными структурными единицами комплексов приводят к формированию супрамолекулярных структур: в I чередующиеся комплексные катионы и анионы, различающиеся взаимной пространственной ориентацией, располагаются в шахматном порядке, тогда как структура II представляет собой совокупность супрамолекулярных лент, построенных катион-анионными триадами $\{[Au(HmDtc)_2]^+\cdots[Bi_2(HmDtc)_2Cl_6]^{2-}\cdots[Au(HmDtc)_2]^+\}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Заева А.С., Иванов А.В., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. *Журн. неорган. химии*, **2015**, *60*, 243-253.
2. Заева А.С., Иванов А.В., Герасименко А.В. *Коорд. химия,* **2015**, *41*, 590-599.
3. Иванов А.В., Герасименко А.В., Егорова И.В. и др. *Коорд. химия*, **2018**, *44*, 266-280.

COMPOUND OF AG(I) WITH CEFOPERAZONE

Novikova G.V.[1], Krasnov P.O.[1], Demina A.S.[1], Vorobyev S.A.[1,2], Zvereva V.V.[3], Chernaya V.V.[4], Vereshchagina S.V.[4], Yakimenko O.N.[4]

[1] Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia
660041, Russia, Krasnoyarsk, pr. Svobodny, 79.
[2] Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center, Krasnoyarsk, Russia
660036, Russia, Krasnoyarsk, st. Akademgorodok, 50/24.
[3]Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
630090, Russia, Novosibirsk, pr. Academician Lavrentiev, 3
[4] The Federal State-Financed Institution Federal Siberian Research Clinical Centre, Federal Medical Biological Agency, Krasnoyarsk, Russia
660037, Russia, Krasnoyarsk, st. Kolomenskaya, 26
galina-n@mail.ru

Over the last decade, considerable attention has been paid to the development of new drugs. Some of these compounds are metal complexes that contain biologically active organic molecules, including antibiotics of various chemical natures. Cefoperazone (HCFPZ) is a third-generation β-lactam cephalosporin antibiotic active against gram-negative and gram-positive bacteria.

In this work, the interaction of NaCFPZ with Ag(I) was studied. A compound had $[Ag_2CFPZ_2]\cdot 3H_2O$ of dark brown color and it was insoluble in water, ethyl alcohol, acetone, DMSO. The complex was characterized by chemical, elemental and thermal analysis, IR spectroscopy, EXAFS. Antimicrobial activity was determined by the agar diffusion method using paper disks against the bacteria Staphilococcus aureus ATCC 29213, Staphilococcus aureus ATCC 12493 and Escherichia coli ATCC 25922.

Quantum chemical modeling of the structure of the $[Ag_2CFPZ_2]$ was carried out using the BP86-D3/def2-TZVPP DFT method in the ORCA software package. The RI-approximation speed up calculation was used.

During the calculations, all possible ways of coordinating two silver ions with two cefoperazone ions were considered. As a result, configurations with the lowest values of total energy were found.

In the inner sphere of $[Ag_2CFPZ_2]$, each silver atom is chemically bonded to the oxygen atom of the carboxyl group of one cefoperazone and to two oxygen atoms (carboxyl and lactam groups) of the second cefoperazone with the corresponding interatomic distances of 2.26, 2.27 and 2.36 Å, and the fourth bond is with the bridging sulfur atom, the length of which is 2.51 Å. In addition, the Ag-Ag bond is not formed. The obtained results of quantum chemical calculations of the coordination modes of silver atoms in the $[Ag_2CFPZ_2]\cdot 3H_2O$ complex are confirmed by EXAFS spectroscopy data.

The results of antibacterial activity showed a decrease in the inhibition zone against the bacteria Staphilococcus aureus ATCC 29213, Staphilococcus aureus ATCC 12493 and Escherichia coli ATCC 25922 by 10-30%. This may be due to the formation of a strong bond between the oxygen of the beta-lactam group and the silver ion.

ОДНОМЕРНЫЙ МОКП НА ОСНОВЕ БЕНЗОАТА МЕДИ

Осипов А.А.[1], Жеребцов Д.А.[1], Найферт С.А.[1], Раджакумар К.[1], Ефремов А.Н.[1]

[1]Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», Челябинск, Россия
454080, Россия, г. Челябинск, пр-кт Ленина , д. 76.
aaosipov@susu.ru

Металл-органические каркасы (МОК, metal-organic framework, MOF) являются важными пористыми координационными полимерами, которые находят свое применение во многих областях промышленности и химии: в качестве сорбентов, катализаторов, люминесцентных материалов [1, 2]. В настоящей работе описывается металл-органический каркас $[Cu(benz)_2(dioxane)]\cdot dioxane$ (**1**), который был синтезирован сольвотермальным методом из раствора 1,4-диоксан/ДМСО. В структуре **1** (рисунок 1а, б) два катиона меди соединены мостиковыми карбоксильными группами бензоат-анионов, координационное число катионов меди равно шести (координационный полиэдр – октаэдр). В структуре присутствуют два типа молекул 1,4-диоксана. Молекулы первого типа координируют катионы меди, связывая их в одномерные координационные цепи. Данные цепи упаковываются параллельно друг другу таким образом, что между ними образуются полости, заполненные свободными молекулами 1,4-диоксана (второй тип). Наличие пор позволяет рассматривать соединение **1** как металл-органический каркас. В литературе описан пример каркаса со схожем строением на основе пиразина, как бидентантного связывающего лиганда [3].

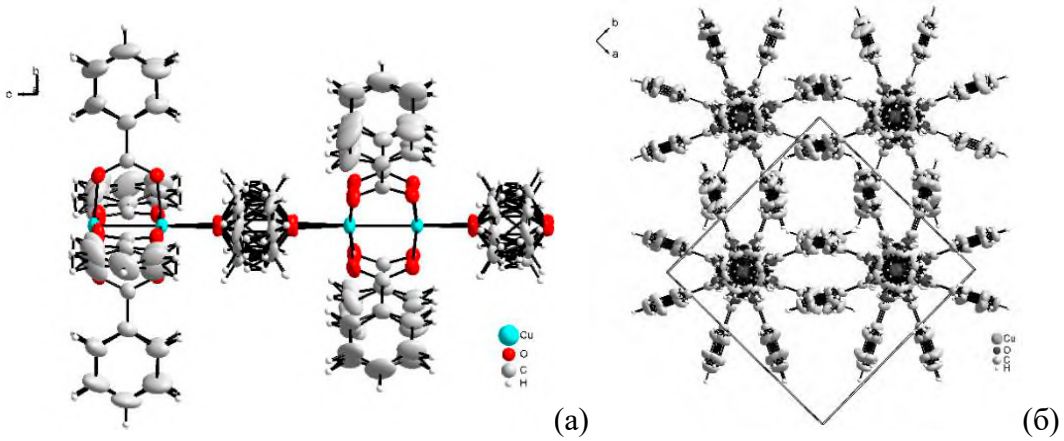


Рис. 1. Строение $[Cu(benz)_2(dioxane)]\cdot dioxane$: (а) – изображение одной координационной цепи, (б) – изображение четырех координационных цепей

ЛИТЕРАТУРА

1. Jiao L., Seow J., Skinner W.S., Wang Z.U., Jiang H. *Mater. Today*, **2019**, *27*, 43-68.
2. Raptopoulou C.P. *Materials*, **2021**, *14*(2), 310.
3. Rustoy E.M., Agotegaray M., Piro O.E., Castellano E.E. *J. Coord. Chem.*, **2012**, 65, 2341-2352.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 23-13-00045.

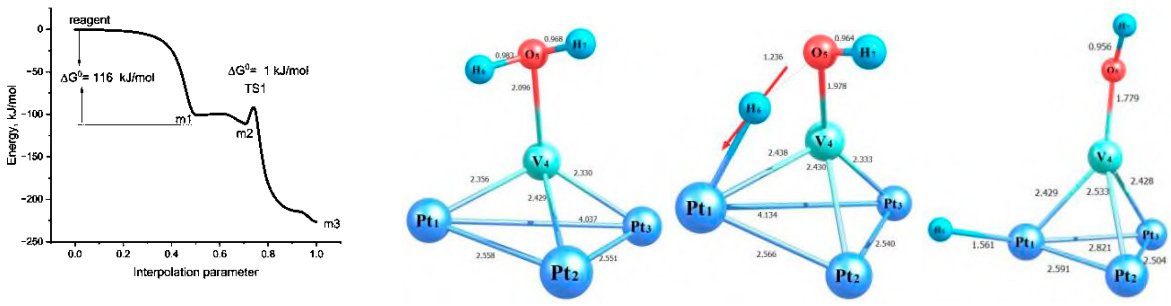
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ H_2O С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ Pt_nV_{4-n}

Панина Н.С.[1], Клюкин И.Н.[2], Фишер А.И.[1], Буслаева Т.М.[3], Жижин К.Ю.[2]

[1]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский просп., 24-26/49 литера А
[2]Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., 31
[3]МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
119454, ЦФО, Россия, г. Москва, просп. Вернадского, 78
nataliepanina2707@gmail.com

Целью работы является выявление возможности использования биметаллических кластеров Pt_nV_{4-n} в качестве катализаторов реакций накопления водорода из воды. Квантово-химическим методом DFT/UPBE0/def2tzvp с использованием функционала NEB построены пути минимальной энергии (MEP) для реакции разрыва связи HO–H с участием модельных кластеров Pt_nV_{4-n} в спиновых состояниях с минимальной энергией (E_{el} + *ZPE*). Полученные кривые MEP демонстрируют хорошее сходство с контрольными MEP по методу «золотого стандарта» квантовой химии CCSD(T)/def2tzvp. Энергия $\Delta G°$ = 441 кДж/моль процесса гомолитического разрыва связи в изолированной молекуле воды $H_2O \rightarrow HO\bullet + \bullet H$ практически совпадает с полученной методом CCSD(T)/def2tzvp: $\Delta G°$ = 440 кДж/моль. Оптимизированы структуры, соответствующие минимумам энергии (min) и переходным состояниям (TS).

Установлено, что исследуемые кластеры с расстояний 9–11 Å безбарьерно присоединяют молекулы H_2O любыми центрами с выделением энергии 50–100 кДж/моль в зависимости от их состава. Показано, каким образом в направлении векторов смещений, соответствующих нормальным колебаниям в TS, происходит миграция атомов H (спилловер водорода) от одних металлоцентров к другим. Для такой миграции важным фактором является образование групп M–H–M или M–H–M'. Отметим, что атом H при этом не отрывается от кластера, а переходит с одного атома металла на другой при малых энергиях TS. Значения $\Delta G°$ для барьеров TS1 на кривых MEP, соответствующие отрыву атома H от молекулы H_2O на кластерах Pt_nV_{4-n}, следующие: 77 (Pt_4), 1 (Pt_3V), 9 (Pt_2V_2), 33 (PtV_3), 90 (V_4) кДж/моль. Таким образом, для кластеров Pt_nV_{4-n} (n = 1–3) на уровне молекулярных взаимодействий методом минимизации функционала NEB выявлены пути реакции дегидрирования молекул H_2O с малыми активационными барьерами TS и даже практически безбарьерные.



Кривая MEP min2 TS1 (ν = 926i cm^{-1}) min3

Рис. Кривая MEP отрыва атома H от молекулы H_2O на кластере Pt_3V.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ Fe^{2+} С (Z)-10-(2-(5-БРОМПИРИДИН-2-ИЛ)ГИДРАЗИНЕЛИДЕН)ФЕНАНТРЕН-9(10H)-ОНОМ

Петрушкина.Ю.Ю.[1], Боженкова С.С.[2], Хрусталёв В.Н.[1], Полянская Н. А.[1,2,3]

[1]Российский университет дружбы народов, Миклухо-Маклая, 6, Москва, Российская Федерация, 117198
[2]Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Мал. Калужская 1, Москва, Российская Федерация, 119071
[3]Медицинский университет имени академика Б.В. Петровского, Тверская, 11, Москва, Российская Федерация, 125993
julia.p.2003@mail.ru

В результате реакции комплексообразования получено новое координационное соединение Fe^{2+} и (Z)-10-(2-(5-бромпиридин-2-ил)гидразинелиден)фенантрен-9(10H)-она (I). Методами ИК-спектроскопии и РСА установлено, что вещество является индивидуальным. В ИК-спектре комплексного соединения железа II в области 1668 $см^{-1}$, 1600 $см^{-1}$, 1573 $см^{-1}$ наблюдаются значительные уменьшения интенсивности и сдвиги полос поглощения групп C=O, C=N характерные для соединения I. Отсутствие полосы в области 3200 $см^{-1}$ ν(N-H) свидетельствует об образовании связи между ионом металла и атомом азотом азогруппы.

Согласно РСА, в состав монокристалла комплексного соединения входит один катион железа (II) и два иона органической молекулы (соотношения металл : лиганд = 1:2). Координация осуществляется за счёт атома кислорода фенантренхинонового фрагмента, атома азота азогруппы и атома азота гетероциклического фрагмента. Соединение I выступает O, N, N- тридентатно-хелатным лигандом в ионизированной форме (рис 1).

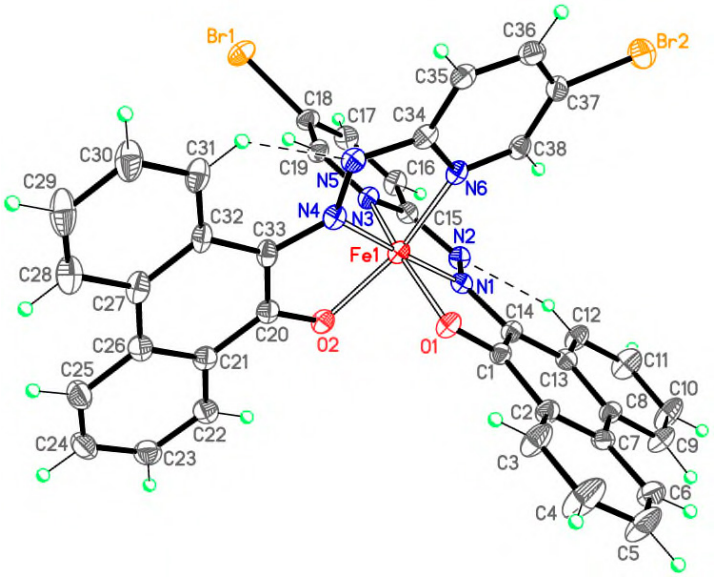


Рис. 1. Молекулярная структура комплексного соединения Fe^{2+} и соединения I кристалле.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА(II) В ПРОЦЕССАХ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Проценко А.Н.[1], Шакирова О.Г.[1].

[1]Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет, Комсомольск-на-Амуре, Россия
681013, Россия, г. Комсомольск-на-Амуре, ул. Ленина, д. 27.
Protsenko.chem@gmail.com

Координационные соединения 3*d*-металлов уже показали высокую каталитическую активность в различных химических процессах [1,2]. В представленном исследовании в качестве перспективных каталитических систем для процессов нефтепереработки рассматривается комплекс кобальта(II) с катионом 2,3,5-трифенилтетразолием (L^+) состава $(L)_2[CoCl_4]$ (рисунок 1).

Эксперимент на каталитическую активность проводили в реакторе периодического действия для реакции изомеризации бензиновой фракции с установки АВТ-2. Катализатор был взят в количестве 2 % от массы фракции. Процесс изомеризации бензина проводили в диапазоне температур 50 -150 °С в течение 2 часов. Состав продуктов по каждому температурному режиму, а также соответствующие значения октановых чисел фракций представлены на гистограмме (рисунок 2).

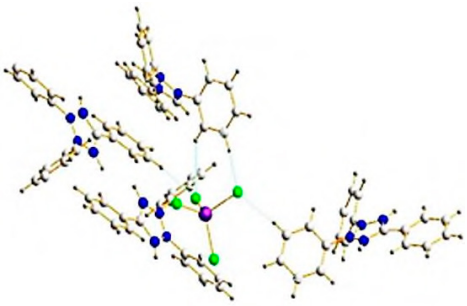


Рис. 1. Структура комплекса $(L)_2[CoCl_4]$

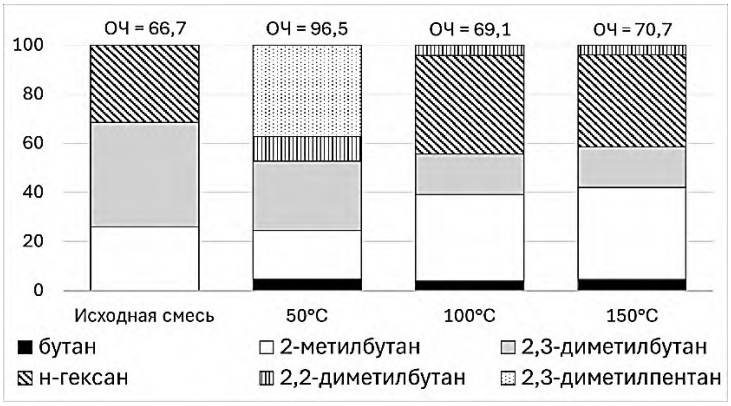


Рис. 2. Соотношение продуктов реакции изомеризации бензиновой фракции при различных температурах

По данным исследования во всех случаях соединение $(L)_2[CoCl_4]$ способствует изменению состава исходной смеси. При этом наибольший интерес представляет именно низкотемпературная обработка (ниже 100 °С). В случае Т = 50 °С октановое число увеличивается в 1,45 раза по сравнению с начальной фракцией. Повышение температуры процесса изомеризации выше 100 °С не приводит к существенному увеличению октанового числа.

Таким образом, показана перспективность применения $(L)_2[CoCl_4]$ в качестве низкотемпературного катализатора изомеризации легких бензиновых фракций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Protsenko A.E., Protsenko A.N., Shakirova O.G., Zhelevskaya D.D. *Int. J. Mol. Sci.*, **2023**, *24*(14), 11808.
2. Protsenko A.E., Protsenko A.N., Shakirova O.G., Petrov V.V., *Polymers*, **2023**, *15*(6), 1559.

PYRAZOLYLIMINE COMPLEXES Ni(II) – PRECATALYSTS OF THE SYNTHESIS BRANCHED POLYETHYLENE

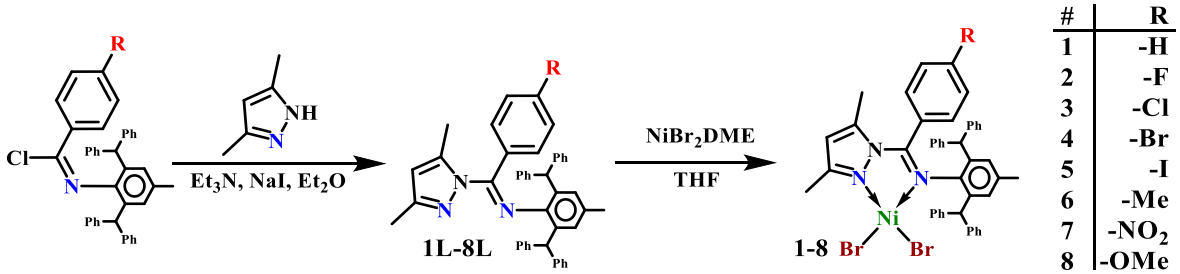
Rassokhin R.V.[1], Saracheno D.[2], Tuskaev V.A.[2,3], Gagieva S.Ch.[2,3]

[1]*Patrice Lumumba Peoples' Friendship University of Russia, 117198, Miklukho-Maklaya str. 6 Moscow, Russian Federation*

[2]*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilova St. 28, 119991 Moscow, Russian Federation*

[3]*Department of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation*

Nickel(II) bromide complexes with α-diimine ligands are well-known precatalysts for producing nearly all grades of polyethylene [1]. In the present work, six new and one previously reported pyrazolylimine complexes of $NiBr_2$ with aryl substituents featuring various electronic effects on the imine carbon were synthesized and characterized. The properties of the catalytic systems based on these complexes, activated by diethylaluminum chloride (DEAC), were investigated for ethylene polymerization.



#	R
1	-H
2	-F
3	-Cl
4	-Br
5	-I
6	-Me
7	$-NO_2$
8	-OMe

Scheme 1. General scheme of the synthesis of pyrazolylimine Ni(II) complexes **1–8**

Complexes **1–8** were synthesized by adding $NiBr_2$×DME to the corresponding ligands **1L–8L** in a THF solution and stirring the mixture for one day. Brown crystals of the hydrated complexes **3** and **4**, suitable for X-ray crystallographic analysis, were obtained from $CHCl_3$ solutions at room temperature. All nickel bromide complexes (**1–7**) were characterized by ^{1}H NMR spectra, FT-IR spectra, and elemental analysis.

In our ethylene polymerization experiments, we utilized catalytic systems based on pyrazolylimine nickel (II) bromide complexes **1–7**, activated by 150 equivalents of diethylaluminum chloride (DEAC). The polymerization tests were typically carried out under 3 bar of ethylene at 30 °C for 30 min.

The most optimal solvent for the reaction was found to be toluene. When chlorobenzene was used, even increasing the ethylene pressure from 3 to 8 bar resulted in only trace amounts of polyethylene, making further analysis of the product impossible.

REFERENCES

1. Sun Y., Chi M., Bashir M.S., Wang Y., Qasim M. Influence of intramolecular pi-pi and H-bonding interactions on pyrazolylimine nickel-catalyzed ethylene polymerization and co-polymerization. *New Journal of Chemistry* **2021**, *45*, 13280–13285.

We wish to thank the Russian Science Foundation (grant №23-23-00308) for financial support.

СТРУКТУРНОЕ МНОГООБРАЗИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМАТНО-ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РТУТИ(II)

Родина Т.А.[1], Иванов А.В.[2]

[1] Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия
675027, Россия, г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, д. 21.
[2] Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук, Благовещенск, Россия
675000, Россия, г. Благовещенск, пер. Релочный, д. 1.
t-rodina@yandex.ru

При взаимодействии эквимолярных водных растворов $HgCl_2$ и соответствующих диалкилдитиокарбаматов натрия образуются разнолигандные дитиокарбаматно-хлоридные комплексы ртути(II) общего состава $[Hg_n(R_2Dtc)_nCl_n]$ (где R = Me (**1**), Et (**2**), Pr (**3**), Bu (**4**), *i*-Bu (**5**); n = 2, 4, 6). Несмотря на одинаковое соотношение Hg : R_2Dtc : Cl = 1 : 1 : 1 в полученных соединениях, их характеризуют существенные различия как на молекулярном, так и на супрамолекулярном уровне структурной организации (рис. 1).

В качестве структурных единиц этих разнолигандных комплексов выступают эквивалентные (**2**)/изомерные (**4**) биядерные молекулы $[Hg_2(R_2Dtc)_2Cl_2]$, циклические тетраядерные молекулы $[Hg_4(R_2Dtc)_4Cl_4]$ (**1**, **3**) или тетраядерные комплексные катионы $[Hg_4(iBu_2Dtc)_6]^{2+}$ и биядерные анионы $[Hg_2Cl_6]^{2-}$ (**5**). Формирование сложных супрамолекулярных архитектур обеспечивают множественные внутри- и межмолекулярными/межионные вторичные взаимодействиями невалентного типа: Hg···S, Hg···Cl, S···Cl, а также водородные связи неклассического типа: C–H···Cl и C–H···S. Результатом совокупного проявления обсуждаемых взаимодействий является построение линейных (**5**)/зигзагообразных (**2**, **4**) псевдополимерных цепей, псевдополимерной ленты (**3**) или 2D-супрамолекулярных слоев, которые объединяются в 3D-псевдополимерный каркас (**1**).

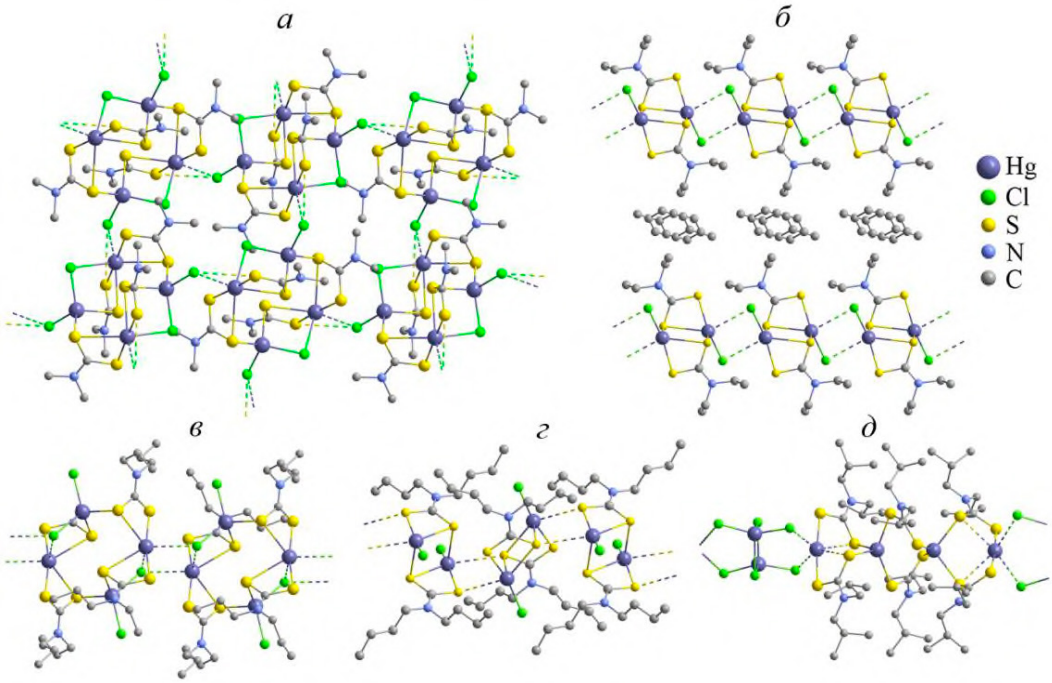


Рис. 1. Супрамолекулярная самоорганизация диалкилдитиокарбаматно-хлоридных комплексов ртути(II): **1** (*а*), **2** (*б*), **3** (*в*), **4** (*г*), **5** (*д*). Вторичные связи показаны пунктиром.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 2-АМИНО-1-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛ НИТРАТА

Рузиева Бахтигуль[1,2] (b.ruziyeva@afu.uz), Даминова Шахло[1,3] (daminova_sh@mail.ru)

[1]*Альфраганус университет, Ташкент, Узбекистан*
[2] *Узбекистанско-Японский Молодёжный Инновационный Центр, Ташкент, Узбекистан*
[3] *Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан*

Кристаллы соединения $C_8H_{10}N_3^+ \cdot NO_3^-$ принадлежат к моноклинной сингонии и интересны с точки зрения структурной и супрамолекулярной химии. На Рис. 1 видно, что молекула соединения имеет катион аминометилбензимидазола и молекулу нитрат аниона, соединенные сильными водородными контактами. Попытка получить кристалл с лантаноидным металлом, гольмием, привела лишь к образованию ионной пары, являющейся новым кристаллическим низкомолекулярным соединением. Кристалл относится к моноклинной сингонии, C2/c, и данная манера кристаллизации соединения с её кристаллографическими особенностями поможет объяснить «координирование» металла в структурах таких комплексов, содержащих органический лиганд, как аминобензимидазол.

Таблица 1. Кристаллографические данные.

Эмперическая формула	$C_8H_{10}N_4O_3$
Молекулярный вес	210.20
Температура/K	293(2)
Кристаллическая система	моноклинная
Пространственная группа	C2/c
a/ Å	13.6987(3)
b/ Å	10.1505(2)
/Å	14.1490(3)
α/°	90
β/°	95.0511(19)
γ/°	90
Объём/Å^3	1959.77(7)
Z	4
ρ_{calc}g/cm^3	0.712
μ/mm^{-1}	0.476
F(000)	440.0
Размер кристалла/мм^3	0.12 x 0.32 x 0.11
Излучение	CuKα (λ=1.54184)
2Θ	10.86-142.62

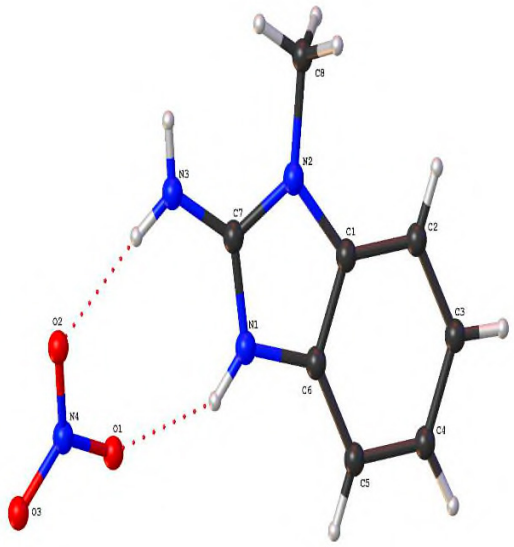


Рис. 1. 3D вид и нумерация атомов в соединении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cheng P. Lantanidlarning koordinatsion birikmalari. *Lantanidlar* kitobida , Elsevier, **2023**, 157–229. DOI: 10.1016/b978-0-12-822250-8.00005-9

2. Matkovich B., Grdenich D. Seriy (IV) atsetilasetonatning kristall tuzilishi. Acta Krist ., 1963 yil, 16, 456-461. DOI: 10.1107/S0365110X63001286

3. Sheldrik GM SHELXT - Integratsiyalashgan kosmik guruh va kristall tuzilmani aniqlash. *Acta Cryst. A* , **2015**, 71(1), 3–8, DOI: 10.1107/S2053273314026370

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ОКСОНИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *КЛОЗО*-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_{10}H_{10}]^{2-}$

Савичева М.Д.[1], Ештукова-Щеглова Е.А.[1], Матвеев Е.Ю.[1], Жижин К.Ю.[1]

[1]*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)*
119454, Россия, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78
savicheva22mlb@gmail.com

Клозо-боратные анионы, в частности замещенные производные – перспективные вещества, имеющие широкий спектр возможных практических применений во многих сферах, в том числе в медицине, материаловедении и катализе. Модификация кластерных анионов позволяет изменять свойства соединений и получать уникальные характеристики, но требует проведения многостадийного синтеза. На данный момент наиболее удобным способом функционализации кластерных ионов является получение их кислотных форм с использованием сильных кислот Льюиса и Бренстеда с последующим отщеплением молекулы водорода и присоединением нуклеофильной частицы.

В настоящем исследовании разработан новый подход к синтезу оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ проводимый при взаимодействии с нуклеофильными реагентами (простыми циклическими эфирами) в присутствии тетрафтороборной кислоты H[BF4]. В качестве заместителей были использованы 1,4-диоксан, тетрагидропиран и тетрагидрофуран. Реакции проводили в инертной атмосфере аргона, при нагревании до 150ºC. В результате были получены с большим выходом продукты моно-замещения *клозо*-декаборатного аниона в экваториальное положение и ди-замещения в положения 2,7. Полученные соединения характеризовали методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{11}B, $^{11}B\{^1H\}$.

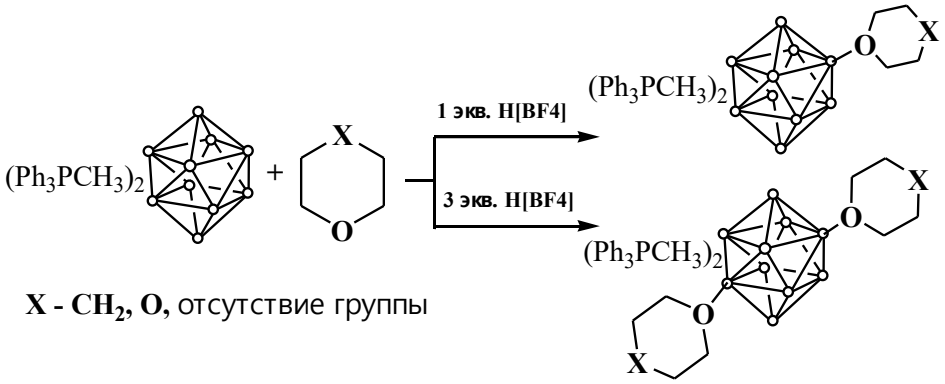


Рис. 1. Моно- и ди-замещение клозо-декаборатного аниона в экваториальное положение в присутствии тетрафтороборной кислоты

Тетрафтороборная кислота показала высокую эффективность как протонирующий агент, для получения замещенных оксониевых производных с высоким выходом при добавлении меньших количеств кислоты, в сравнении с трифторуксусной кислотой и эфиратом трифторида бора. В частности, H[BF4] вдвое эффективнее приведенных выше кислот Льюиса (используемых в шестикратном избытке) для получения ди-замещенных производных, что делает описанный метод перспективным способом функционализации кластерных анионов бора.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЕНТАХЛОРИДА ФОСФОРА С ТЕТРАХЛОРИДАМИ ЭЛЕМЕНТОВ IV-Й ГРУППЫ

Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Россия
620066, Россия, г. *Екатеринбург, ул. Академическая*, д. *20*
salyulev@mail.ru

Известны комплексные соединения $xPCl_5 \cdot yЭCl_n$ пентахлорида фосфора с хлоридами почти всех поливалентных элементов $ЭCl_n$ с n = 3–5, имеющие в своём составе комплексные хлоридные катионы $[PCl_4]^+$ и анионы $[ЭCl_{n+m}]^{m-}$.

В настоящей работе с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы продукты взаимодействия: *а*) кристаллических $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ с расплавленным PCl_5 и *б*) жидких $TiCl_4$, $SnCl_4$ и $GeCl_4$ с пентахлоридом фосфора в их растворах в безводном сжиженном хлороводороде. Содержимое кварцевых реакционных ампул после застывания расплавленных смесей соответствующих хлоридов или испарения жидкого HCl исследовали под микроскопом спектрометра Renishaw U1000 (лазер с λ = 514,5 нм мощностью до 25 мВт) непосредственно через стенки запаянных реакционных ампул или стеклянных микрокювет.

После взаимодействия $ZrCl_4$ или $HfCl_4$ с PCl_5 (сплавление высокочистых хлоридов, взятых в различных заданных соотношениях, в эвакуированных запаянных кварцевых ампулах при 345–350°C в течение 3–4 часов с последующим медленным охлаждением) с помощью микроспектроскопии КРС удалось выявить присутствие хлорокомплексов Zr(IV) и Hf(IV) трех различных типов: $2[PCl_4]\cdot[MCl_6]$, $[PCl_4]\cdot[M_2Cl_9]$ и $[PCl_4]\cdot[MCl_5]$. В спектрах КРС солевых плавов зафиксированы полосы комплексных катионов $[PCl_4]^+$ (T_d): $\nu_1(A_1)$ – 456, ν_2 (E) – 177, ν_3 (F_2) – 659, ν_4 (F_2) – 251 $см^{-1}$; и анионых группировок $[MCl_6]^{2-}$ (O_h), $[M_2Cl_9]^-$ (D_{3h}) и $[MCl_5]^-$ (D_{3h}).

Сжиженный хлороводород остается еще недостаточно полно исследованным растворителем, в котором большинство кристаллических хлоридов металлов (в том числе $ZrCl_4$, $HfCl_4$) практически нерастворимы. В тоже время $TiCl_4$, $SnCl_4$ и $GeCl_4$, по нашим данным, хорошо растворимы в нем в виде тетраэдрических молекул. Пентахлорид фосфора при комнатной температуре растворяется тоже очень хорошо, но в виде катионов PCl_4^+ (а не молекул PCl_5), так как в спектрах КРС, кроме полос растворителя – жидкого HCl, и анионов сольватированного хлора, нами зарегистрированы полосы этих тетраэдрических катионов. Это могло бы способствовать образованию комплексных хлоридов различных поливалентных элементов, содержащих фосфор(V) в составе тех же катионов – PCl_4^+. Действительно, продуктами взаимодействия хлоридов титана(IV), олова(IV) и фосфора(V) в растворах в HCl являются кристаллические комплексные соединения $[PCl_4]\cdot[TiCl_5]$ и $[PCl_4]\cdot[SnCl_5]$, подобные образуемыми тетрахлоридами циркония и гафния. Признаков взаимодействия $GeCl_4$ с PCl_5 в тех же условиях нами не зафиксировано.

Известно, что, в отличие от остальных тетрахлоридов IV группы Периодической системы, $PbCl_4$ – малоустойчивое вещество, легко диссоциирующее при нагревании на дихлорид и хлор. Более устойчивое комплексное соединение свинца(IV) $2[PCl_4]\cdot[PbCl_6]$ можно синтезировать, по нашим данным, при взаимодействии порошкообразного $PbCl_2$ с расплавом PCl_5 в атмосфере хлора ($P_{хлор}$ = 4–5 МПа, 172°C). Без атмосферы Cl_2 взаимодействие между $PbCl_2$ и расплавленным PCl_5 не обнаружено.

Систематизированы спектры КРС синтезированных комплексных соединений.

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ СМЕШАННОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА АСКОРБАТОНИКОТИНАТА ЦИНКА

Самоволов А. В.[1], Блинов А. В.[1], Момот Е. В.[1], Серов А. В.[1], Серов А. М.[1]

[1]Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия
355017, Россия, г. Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1.
artem.samovolov@mail.ru

Давно известно, что цинк является одним из эссенциальных (жизненно необходимых) микроэлементов [1]. Цинк способствует углеводному обмену, влияет на рецепторы вкуса и обоняния, а также участвует в формировании костной ткани [2].

Для борьбы с дефицитом данного микроэлемента создано множество биоактивных добавок, однако, чаще всего, содержащийся в них цинк имеет неорганическую форму. Данная форма обладает низкой усвояемостью в организме человека. Для лучшего усвоения данного микроэлемента разработаны хелатные формы цинка с водорастворимыми витаминами.

Для исследования стабильности аскорбатоникотината цинка проводили многофакторный эксперимент, включавший три входных параметра и три уровня варьирования. В качестве входных параметров рассматривали активную кислотность среды (pH), время перемешивания (τ, мин) и температуру раствора (t, °C). В качестве выходного параметра выступало значение оптической плотности (D). Результаты представлены на рисунке 1.

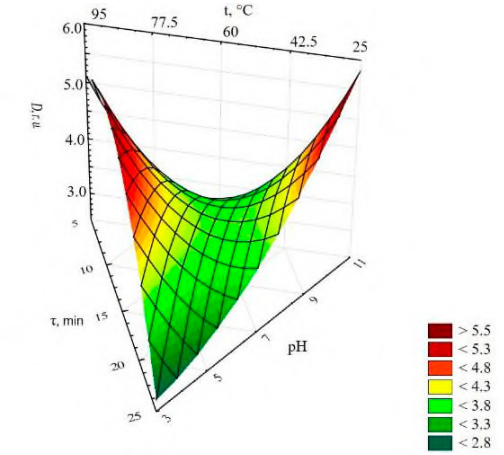


Рис. 1. Тернарная поверхность, показывающая зависимость оптической плотности от входных параметров

По полученным данным видно, что оптическая плотность меняется нелинейно в зависимости от параметров синтеза. Установлено, что разработанный хелатный комплекс – аскорбатоникотинат цинка стабилен при следующих параметрах: pH = 3 – 8, t = 42,5 – 77,5 ºС, τ = 15 – 25 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оберлис Д., Харланд Б., Скальный А. Биологическая роль макро- и микроэлементов у человека и животных. – СПб.: Наука, 2008. – 544 с.
2. Популярная библиотека химических элементов. – М., Наука, 1977.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-76-10063, https://rscf.ru/project/24-76-10063/.

ДИЗАЙН, СВОЙСТВА И IN VIVO БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,3-ТРИАЗОЛОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМЛЕКСОВ

Селиванова Н.М.,[1] А.Д. Волошина[2]

[1] Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

420015, Россия, г. Казань, К. Маркса, д. 68

[2] Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

420029, Россия, г. Казань, Ак. Арбузова, д. 8

natsel@mail.ru

Подход клик-химии является многообещающим инструментом для синтеза и адаптации терапевтически релевантных биомолекул, улучшения их биодоступности и биоактивности. Гетероцикл 1,2,3-триазола, являющийся биологически приемлемым каркасом, играет важную роль в разработке биомолекулярных миметиков и индивидуальных молекул с терапевтической значимостью. Известно, что процессы хелатирования усиливают биологическую активность триазолов при координации с атомами металлов. В данной работе была исследована серия замещенных 1,2,3 – триазолов (TR). Дизайн соединений осуществлялся из задачи дальнейшего комплексообразования с ионами лантаноидов. Синтезированные соединения охарактеризованы методом элементного анализа и использовались в качестве лигандов для синтеза гомо- и гетеролигандных комплексов Ln(III) - La, Tb, Eu.

Гетеролигандные комплексы, с β-дикетонами и основанием Льюиса как эффективными лигандами для осуществления эффекта антенны, проявляли высокие люминесцентные характеристики. Присутствие TR-лиганда в координационной сфере иона лантаноида замещало молекулы H_2O, тем самым уменьшая ее дезактивационное действие и увеличивая люминесценцию. Гомолигандные комплексы не проявляли сенсибилизированную люминесценцию.

Для оценки токсического эффекта использовали опухолевые культуры клеток M-HeLa клон 11, HuTu-80 и клетки печени человека (Chang liver). Для соединений TR9 и TR10 значение IC50 проявляется на уровне препарата сравнения 5-фторурацил, как в отношении линий раковых клеток M-HeLa и HuTu-80, так и в отношении клеток печени человека [1,2]. Соединение TR14 избирательно действует на клетки HuTu 80 и при этом не токсично в отношении гепатоцитов человека. Данное соединение имеет потенциал в качестве лекарственного средства в противоопухолевой терапии. Скрининг in vivo металлокомплексов показал, что комплекс $[Tb(AcAc)_3TR14]$ является цитотоксически неактивным в отношении всех клеточных линий, используемых в эксперименте. В связи с этим, данный комплекс может внедряться в биотические системы, не оказывая на них деструктивного влияния и применятся в биоимиджинге.

ЛИТЕРАТУРА

1. Selivanova N., Shulaeva M., Voloshina A., Semenov V. *J. of Molecular Liquids.* **2024**, *415*, 126352
2. Selivanova N., Shulaeva M., Semenov V., Galyametdinov Y. *Spectrochimica Acta - Part A*. **2024**, *305*, 12355

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-23-00187.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БРОМИДА И ИОДИДА *БИС*[(3-ТРИФТОРМЕТИЛ)ФЕНИЛ)]ВИСМУТА

Сенчурин В.С., Шарутин В.В.

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия
454080, Россия, г. Челябинск, проспект Ленина, д. 76
senchurinvs@susu.ru

По известной методике [1], взаимодействием (3-трифторметил)фенилмагнийбромида с треххлористым висмутом в диэтиловом эфире был получен *трис*[(3-трифторметил)фенил]висмут:

$$3\ (3\text{-}CF_3C_6H_4)MgBr + BiCl_3 \longrightarrow (3\text{-}CF_3C_6H_4)_3Bi + 3\ MgClBr$$

Деарилированием *трис*[(3-трифторметил)фенил]висмута бромисто- и иодистоводородной кислотами в мягких условиях (эфир, 20°C, 24 ч) синтезированы соответственно бромид (**1**) и иодид (**2**) *бис*[(3-трифторметил)фенил]висмута:

$$n\ (3\text{-}CF_3C_6H_4)_3Bi + n\ HHal \longrightarrow [(3\text{-}CF_3C_6H_4)_2BiHal]_n + n\ CF_3C_6H_5$$
Hal = Br (**1**), I (**2**)

По данным рентгеноструктурного анализа, кристаллы **1** и **2** имеют сходные параметры, структурные фрагменты связаны между собой мостиковыми атомами галогена формируя 1D полимерные цепи, ориентированные вдоль кристаллографической оси *b* (рис.).

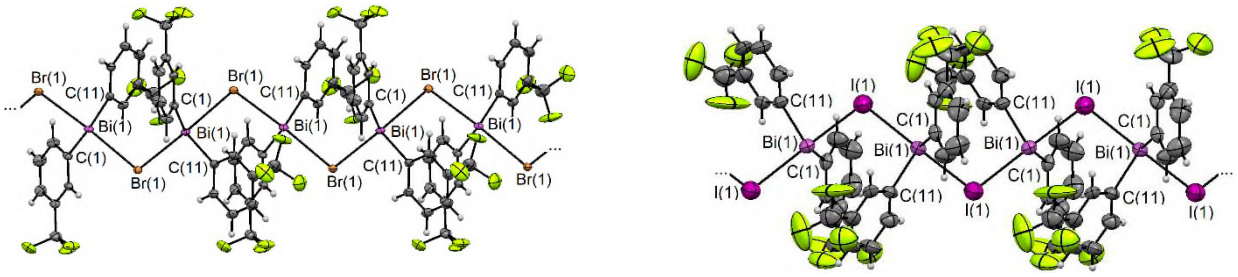


Рис. Строение соединений **1** и **2** (проекция вдоль кристаллографической оси *b*).

Длины связей Bi–Hal имеют близкие значения – 2,8478(4) Å и 2,9201(4) Å для Bi–Br в **1** и 2,8595(19) Å и 2,9104(19) Å для Bi–I в **2**; аксиальные углы HalBiHal составляют 173,1° и 174,7° соответственно. В экваториальной плоскости при центральном атоме висмута располагаются два арильных лиганда (углы CBiC 95,16(13)° (**1**) и 95,1(16)° (**2**)) и свободная электронная пара. Связи Bi−C в **1** (2.246(4) и 2.249(3) Å) длиннее чем в **2** (2,215(13) и 2,234(14) Å); валентные углы HalBiC равны 86.64(9)°, 92.20(10)° в **1** и 86,2(4)°, 92,5(4)° в **2**.

Атомы фтора не участвуют в межмолекулярных контактах. Наблюдаемые наименьшие межмолекулярные расстояния F···F (2,92 Å в **1** и 2,914 Å в **2**) превышают удвоенную сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фтора (2,7 Å).

ЛИТЕРАТУРА

1. Banfi A., Bartoletti M., Bellora E., Bignotti M., Turconi M. *Synthesis*, **1994**, *8*, 775-776.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ УРАНИЛА С АНТИКОАГУЛЯНТНЫМИ РОДЕНТИЦИДАМИ ХЛОРОФАЦИНОНОМ И ДИФАЦИНОНОМ

Сергеенкова А.А.[1], Кочетов А.Н..[1], Носикова Л.А.,[1] Кудряшова З.А.,[1] Цивадзе А.Ю.[1]

[1]МИРЭА-Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 117571, проспект Вернадского. 86.
Alinenok1998@mail.ru

Хлорофацинон (ХФ) и дифацинон (ДФ) – β,β'-трикарбонильные соединения активно использующиеся в качестве антикоагулянтнов крови в практике дератизации.

Координационные соединения с данными лигандами неизменно демонстрируют разнообразие и необычность типов координации в соединениях с переходными металлами. При синтезе комплексный соединенний $(UO_2)^{2+}$ с ДФ и ХФ из различных сольвосистем (*i*-PrOH, 1,4-D, THF) выделяются моно- и биядерные комплексы следующих составов: $[UO_2(Solv)(L)_2]\cdot(Solv)$ и $[UO_2(Solv_1)(L)_2]\cdot(Solv_1)\cdot 0.5(Solv_2)$, соответственно. Координация депротонированных лигандов (ДФ и ХФ) к уранилу - бидентатноциклическая, что подтверждается низкочастотным сдвигом полос валентных колебаний карбонильных групп υ(C-O) на ИК спектрах.

По данным РСА, в биядерных комплексах при конкуренции *i*-PrOH и 1,4-D/THF, мостиковыми лигандами выступают не высококипящие молекулы 1,4-D, как это ранее было обнаружено для комплекса Cu^{2+} с ДФ [1], при этом, две пары молекул *i*-PrOH за счет парных контактов и систем водородных связей, объединяют два координационных центра (одна молекула спирта координируется к центральному атому и входит в экваториальную плоскость пентагональной бипирамиды урана(VI), другая - образует мостик между координированной молекулой *i*-PrOH и карбонильной группой трикарбонильного лиганда соседнего координационного центра). Аналогичный тип взаимодействия ранее наблюдался для EtOH в димерных комплексах ХФ с Cu^{2+} состава $[Cu(1,4\text{-}D)_{0.5}(ХФ)_2]$ [2], однако в последнем случае реализуется КЧ=5 (квадратная пирамида). Моноядерные комплексы образуют сольваты с одной молекулой растворителя, при этом еще одна молекула сольвента дополняет координационное число U(VI) до 7 (пентагональная бипирамида), как и для большинства аналогичных комплексов с более простыми β-дикарбонильными лигандами. Для всех полученных комплексов реализуется *транс*- ориентация ДФ и ХФ в экваториальной плоскости пентагональной бипирамиды U(VI).

Сравнительный анализ растворимости ДФ (ХФ) и полученных комплексов на их основе с $(UO_2)^{2+}$ в типичных органических растворителях неожиданно продемонстрировал сопоставимые значения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочетов А.Н., Кузьмина Л.Г. // *Ж. Неорг. Хим.,* **2009***., Т. 54.* С. 283-286.
2. Носикова Л.А., Кочетов А.Н., Кудряшова З.А., Цивадзе А.Ю. // *Тонк. Хим. Технол.,* **2018***., Т. 13. № 6.* С. 60-68.

СИНТЕЗ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА НА ПОВЕРХНОСТИ α-Al_2O_3

Синило Д.А., Захарова Н.В., Кусов В.Е., Шматко Д.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26.
sinilodanil.1@mail.ru

Эффективность работы хеморезистивных газовых сенсоров определяется рядом факторов: выбором материала подложки, морфологией её поверхности, условиями эксплуатации. Потенциально привлекательным газочувствительным материалом является диоксид титана (TiO_2), известный своими фотокаталитическими свойствами и химической стабильностью. Покрытия заданной толщины получают методом молекулярного наслаивания (МН), который включает попеременную обработку керамической подложки из □-Al_2O_3 парами $TiCl_4$ и воды. В начале синтеза на поверхности образуются моно- и полидентатные структуры (рис. 1 схемы I – III), представляющие собой координационные соединения титана, возникающие в результате взаимодействия гидроксильных групп подложки с молекулами тетрахлорида титана и H_2O [1]. В дальнейшем на поверхности формируются полиэдры с анатазоподобным окружением атомов титана, что в дальнейшем обеспечивает высокую газочувствительность покрытий. Механизм образования покрытия графически представлен на схеме IV.

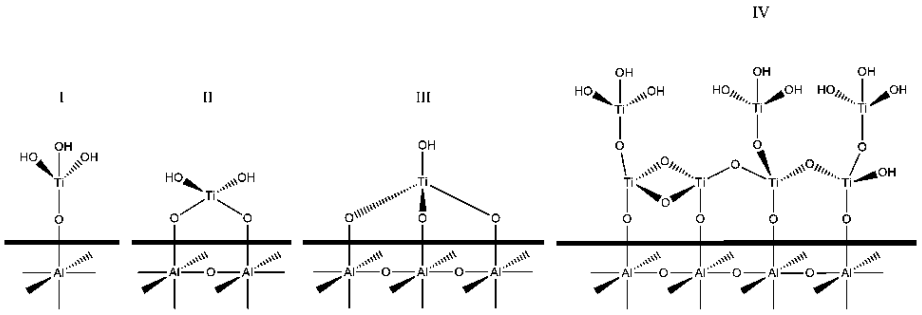


Рис. 1. Схемы образования структур в процессе молекулярного наслаивания

Синтез титаноксидных покрытий осуществляли на экспериментальной установке проточно-вакуумного типа методом МН при T = 220 ˚C, остаточном давлении в реакторе 10 Па. В результате проведения 600 циклов были получены образцы с тонкими пленками TiO_2.

Для определения координационного состояния атомов титана в полученных структурах применяли метод электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) [2]. В результате математического разделения спектров, описываемых распределением Ферми-Дирака, были выделены полиэдры, соответствующие искаженным тетраэдрам [TiO_4] с E_g = 3,5 эВ, а также структуры [TiO_6], близкие к анатазной модификации (E_g = 3,2 эВ). Таким образом, синтез методом молекулярного наслаивания (МН) и установление координационных особенностей атомов титана в процессе их формирования являются важными факторами для оптимизации свойств титаноксидных покрытий, применяемых в газовых сенсорах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соснов Е.А., Малков А.А., Малыгин А.А. *Ж. прикладной химии*, **2021**, *94*, 967-985.
2. Захарова Н.В., Аккулева К.Т., Малыгин А.А. *Ж. общей химии*, **2020**, *90*, 1414-1421.

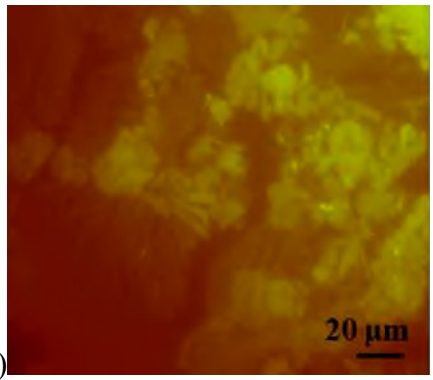
ВЛИЯНИЕ ГЕМИКУРКУМИНОИДА НА СТРУКТУРУ МОНОСЛОЕВ И ПЛЕНОК ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА

Скворцова Н.Г.[1], Берлёва А.В.[1], Ахмадеев Б.С.[2], Мустафина А.Р.[2], Селектор С.Л.[1]

[1] Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
[2] Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, 420088 Казань, ул. Арбузова, 8,

Полидиацетилены (ПДА) - уникальные материалы, обладающие способностью хроматического перехода из синей формы в красную при связывании различных биологических аналитов, а также тяжелых металлов. Однако в настоящее время существует потребность в их усовершенствовании для улучшения сенсорных свойств, что осуществимо химической модификацией головных групп и смешиванием матрицы с другими молекулами (например, красителями, жирными кислотами). Одними из перспективных добавок являются недавно синтезированные соединения класса куркуминоидов ($HCurBF_2$), демонстрирующие флуоресцентный отклик на ионы тяжелых металлов. В данной работе исследовалась морфология монослоев Ленгмюра 10,12-пентакозадииновой кислоты (PCDA) и ее смеси PCDA:$HCurBF_2$, в соотношении 10:1 соответственно с помощью микроскопии угла Брюстера при различных значениях поверхностного давления и времени УФ-облучения. Кроме того, пленки Ленгмюра-Шефера, полученные горизонтальным переносом монослоев PCDA и смеси PCDA с $HCurBF_2$, облученные до красной формы, изучены методом флуоресцентной микроскопии.

Методом микроскопии угла Брюстера установлено, что при полимеризации монослоя PCDA и ее смеси с куркуминоидом происходит формирование протяженных наноразмерных структур с различной морфологией. Введение в раствор, из которого формируется монослой, соединения $HCurBF_2$, приводит к существенной стабилизации монослоя и повышению его однородности. Флуоресцентная микроскопия также показала, отличия в морфологии полученных пленок. Оказалось, что пленки, сформированные из смешанных монослоев, обладают более однородной структурой, образующиеся в них ассоциаты значительно мельче, а сплошность выше (рис. 1). Наблюдаемая разница в свойствах пленок на границах раздела воздух/вода и воздух/твердое тело на стадии полимеризации будет в дальнейшем использована при разработке сенсорных материалов на основе ПДА.

а) 

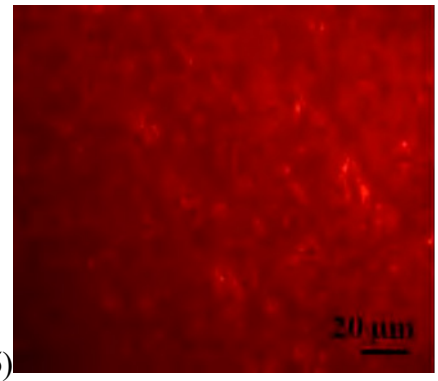
б) 

Рис. 1. Флуоресцентные изображения пленок Ленгмюра-Шефера PCDA (а); смеси PCDA: $HCurBF_2$ (б) при сорокакратном увеличении.

СОЛЬВАТАЦИЯ 2-ЭТИЛИМИДАЗОЛА В РАСТВОРИТЕЛЕ ВОДА-ЭТАНОЛ

Содатдинова А.С.[1], Сафармамадзода С.М.[2], Акимбекова Х [3].

[1]Таджикский национальный университет, Республика Таджикистан,
734025 г. Душанбе, ул. Рудаки 17
[3] Хорогский государственный университет, Республика Таджикистан, Хорог
736000 г. Хорог ул.Ширишо Шотемура, 109
Anjuman87@mail.ru

В работе представлены экспериментальные данные по определению коэффициентов распределения 2-этилимидазола (2ЭИМ) между водными и водно-этанольними растворами и гексаном и рассчитаны на их основе энергии Гиббса переноса 2-этилимидазола из воды в водно-этанольные растворители. Энергию Гиббса переноса 2ЭИМ из воды в водно-этанольные растворители определяли по методике, рекомендованной в [1]. Равновесные концентрации 2ЭИМ в воде и водно-этанольных растворителях определяли спектрофотометрическим методом при длине волны 207нм (l=1см, $C_{2ЭИМ}$= 0,6 – 1,4·10^{-4}). В таблице приведены экспериментальные данные по определению равновесной концентрации 2ЭИМ и изменения энергии Гиббса переноса 2ЭИМ из воды в водно-этанольные растворители.

Таблица. Равновесные концентрации 2ЭИМ в воде и в водно-спиртовом растворителе; коэффициенты распределения 2ЭИМ в системах H_2O-Гекс и H_2O-C_2H_5OH-Гекс и изменения энергии Гиббса переноса 2ЭИМ из воды в водно-этанольные растворители, *T*=298.15К

$\chi_{C_2H_5OH}$, њисс.молї	[2ЭИМ]$^{н}{}_2{}^{O}$-$_2$$\mathbf{H_5OH}$ ·10^5, мол/л	[2ЭИМ]^{нех} ·10^5, мол/л	P_1	P_2	$\Delta_{tr}G^0$, кДж/моль
0	9,201 9,512 9,019 9,041	0,810 0,518 0,990 0,968	0,094±0,03		
0.1	8,201 8,215 8,230 8,220	1,700 1,751 1,791 1,682	-	0,210±0,07	2,09
0.25	9,425 9,398 9,395 9,661	0,589 0,598 0,604 0,385	-	0,058±0,02	-1,10
0.5	9,759 9,820 9,888 9,786	0,206 0,188 0,118 0,214	-	0,0185±0,01	-3,79

Из таблицы видно, что в растворителе содержащем 0,10 мол.доли этанола наблюдается ослабление сольватации 2ЭИМ, а при дальнейшем возрастании содержания этанола значения энергии Гиббса переноса уменьшаются и становятся отрицательными. Наличие экстремумов на зависимостях изменения термодинамических функций сольватации от состава водно-этанольного растворителя при незначительном содержании этанола могут быть связаны с сольвофобными эффектами изменения структуры растворителя [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Куранова Н., Кабиров Д.Н., Кашина О.В., Фам Тхи Лан, Усачева Т.Р. Ж. *Изв. Высш. Учеб. Зав. Хим. Хим.Технологии*, **2020**, Вып.63, №10, С.23-28.
2. Tuhin Pradhan., Piue Ghoshal., Ranjit Biswas. *J. Chem. Sci.* **2008**, V. 120, No 2, P. 275–287.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРАТНЫХ ФОРМ ПЕРХЛОРАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ – КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ

Сорокина А.Г.[1], Панина Н.С.[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия*
190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский просп., 24-26/49 литера А,
agsorokina90@yandex.ru

Представленная работа является продолжением исследований строения водных растворов перхлоратов металлов I-III групп Периодической системы методами криоскопии, РСА выделенных из насыщенных растворов монокристаллов, колебательной спектроскопии (БИК, НПВО, КР) и хемометрического анализа спектральных данных [1]. Этот подход позволяет проследить изменение структуры растворов при варьировании их концентрации, температуры и природы растворенной соли. Изучение особенностей взаимодействия компонентов в растворах имеет важное значение для разработки методов извлечения ценных компонентов из концентрированных растворов.

Цель работы – установление термодинамической устойчивости координационных соединений перхлоратов кальция различного состава и их взаимопревращений в области структурной микронеоднородности методом квантово-химического моделирования (DFT/PBE0/def2tzvp с учетом растворителя H_2O). Нами показано, что среди возможных путей формирования координационных соединений перхлоратов кальция в водных растворах в зоне микронеоднородности наименьшим значениям $\Delta G°$, рассчитанным из квантово-химических данных, соответствуют модельные реакции **1-3**:

1.$[Ca(H_2O)_6]^{2+} + 2ClO_4^- \leftrightarrow [Ca(ClO_4)_2(H_2O)_4] + 2H_2O$; $\Delta G^0 = -12$ кДж/моль, $K \approx 10^2$;

2.$2[Ca(H_2O)_6]^{2+} + 4ClO_4^- \leftrightarrow [Ca_2(\mu\text{-}ClO_4)_2(ClO_4)_2(H_2O)_8] + 4H_2O$; $\Delta G^0 = 17$ кДж/моль, $K \approx 10^{-3}$;

3.$2[Ca_2(\mu\text{-}ClO_4)_2(ClO_4)_2(H_2O)_8] \leftrightarrow [Ca_4(\mu\text{-}ClO_4)_6(ClO_4)_2(H_2O)_{16}]$, $\Delta G^0 = 45$ кДж/моль, $K \approx 10^{-8}$

Полученные данные позволили сделать вывод, что по мере роста числа анионов ClO_4^- в рассматриваемой области раствора в состоянии динамического равновесия и в соответствии с вычисленными значениями K могут находиться следующие структуры:

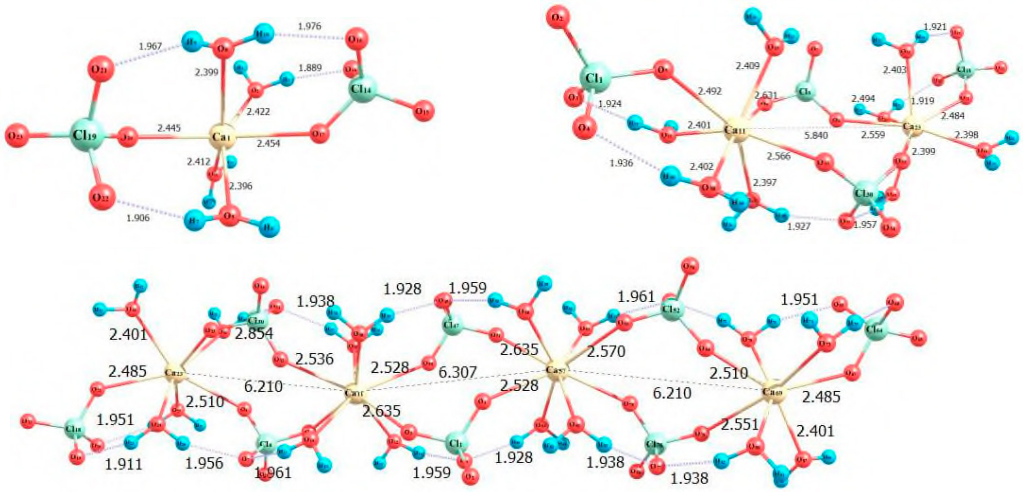


Рис.1. Модельные структуры координационных соединений $[Ca(ClO_4)_2(H_2O)_4]$, $[Ca_2(\mu\text{-}ClO_4)_2(ClO_4)_2(H_2O)_8]$, $[Ca_4(\mu\text{-}ClO_4)_6(ClO_4)_2(H_2O)_{16}]$

ЛИТЕРАТУРА

1. Давидьян А.Г., Кудрев А.Г., Мюнд Л.А., Хрипун М.К. *Ж. общей химии,* **2013,** 83, вып.3, 359-367.

НЕОЖИДАННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ Fe(II) С ЛИГАНДОМ ТИОСЕМИКАРБАЗОНА ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ Fe(III): СТРУКТУРА И ГРС ИССЛЕДОВАНИЯ

Спицына Н.Г.[1], Благов М.А.[1], Лобач А.С.[1], Зорина Л.В.[2], Симонов С.В.[2]

[1] Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия
142432, Россия, г. Черноголовка, Московская обл., просп. Академика Семенова, д. 1
[2] Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия
142432, Россия, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2
spitsina@icp.ru

Нейтральный комплекс железа(II) [Fe^{II}(Hthpy)$_2$] (**1**) на основе лиганда тиосемикарбазона пировиноградной кислоты (L = H_2thpy) [1, 2] впервые синтезирован in situ при взаимодействии L с $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в ацетонитрильном растворе, при этом, исходный Fe(III) неожиданно восстанавливается до Fe(II). Комплекс **1** охарактеризован с использованием комплекса взаимодополняющих аналитических методов. Кристаллическая структура **1** определена при 120 К и 296 К. Кристаллическая упаковка **1** имеет моноклинную *I*2/*a* симметрию, при этом комплексы [Fe^{II}(Hthpy)$_2$] в структуре, собраны в бесконечные 1D цепи. Длины связей в октаэдре $FeN_2O_2S_2$ соответствуют высокоспиновой (ВС) геометрии, что подтверждено данными ГР спектроскопии (рис.1).

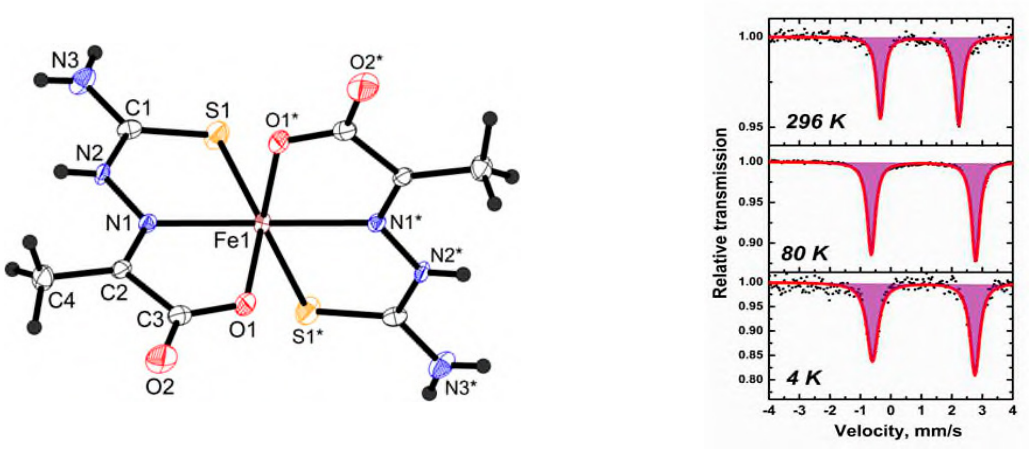


Рис. 1. Асимметрическая единица в [Fe^{II}(Hthpy)$_2$] при 120 К (слева) (рисунок ORTEP вдоль двойной оси, тепловые эллипсоиды на уровне вероятности 50%). Код симметрии: (*) (0,5-x, y, -z). ГР спектры ВС комплекса **1** при 4 К, 80 К и 296 К (справа)

ЛИТЕРАТУРА

1. Blagov M., Spitsyna N., Ovanesyan N., Lobach A., Zorina L., Simonov S., Zakharov K., Vasiliev A.. *Dalton Trans*., **2023**, *52*,1806-1819.
2. Blagov M.A., Akimov A.V, Lobach A.S., Zorina L.V., Simonov S.V., Zakharov K.V., Vasiliev A.N., Spitsyna N.G. *Dalton Trans.*, **2025**, *54*, 346–356.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. рег. 124013100858-3. При выполнении работы использовалась приборная база ЦКП и ВЦ ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

НАСТРОЙКА ВАЛЕНТНОЙ ТАУТОМЕРИИ В МОНО- И БИЯДЕРНЫХ ДИОКСОЛЕНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ КОБАЛЬТА

Старикова А.А.[1], Чегерев М.Г.[1], Стариков А.Г.[1], Минкин В.И.[1]

[1]*Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия*
344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2.
aastarikova@sfedu.ru

Способность диоксоленовых лигандов принимать различные окислительно-восстановительные состояния делает их идеальными кандидатами для настройки электронных и магнитных свойств металлокомплексов. Сочетание диоксоленов с редокс-активным металлом может привести к реализации валентной таутомерии (ВТ) – обратимому внутримолекулярному переносу электронов между металлом и лигандной системой. Явление ВТ наиболее характерно для диоксоленовых комплексов кобальта и, как правило, управляется температурой, светом или давлением, что приводит к варьированию структурных, магнитных и оптических свойств комплекса. Такие изменения позволяют использовать ВТ соединения кобальта в качестве функциональных материалов – молекулярных переключателей, мономолекулярных и одноцепочечных магнитов, катализаторов.

В результате систематического квантово-химического моделирования биядерных комплексов кобальта с мостиковыми бис(диоксоленовыми) лигандами (2,3,6,7-тетрагидрокси-9,10-диметил-9,10-дигидро-9,10-этаноантраценом и 3,3’,4,4’-тетрагидрокси-5,5’-диметокси-бензальдазином) и терминальными тетрадентатными N-донорными трис(2-пиридилметил)аминовыми основаниями выявлены молекулы, способные к переключению спиновых состояний посредством ВТ, что наделяет их свойствами магнитных материалов [1, 2]. Установлено, что моноядерный комплекс кобальта с 3,5-ди-*трет*-бутил-семихиноновыми лигандами, координационная сфера металлоцентра которого достроена до октаэдра 9-(пиридин-4-ил)-9Н-карбазолом, в твердом состоянии подвергается термически индуцированной *транс-цис*-изомеризации в результате молекулярного твиста. Данный процесс сопровождается сменой характера ВТ перехода с одноступенчатого (в *транс*-изомере) на двухступенчатый (в *цис*-изомере), что подчеркивает потенциал структурной трансформации как мощного инструмента для управления магнитными свойствами ВТ комплексов [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Fischer T., Janetzki J.T., Zahir F.Z.M., Gable R.W., Starikova A.A., Boskovic C. *Dalton Transactions*, **2024**, *53*, 3104-3117.
2. Janetzki J.T., Gransbury G.K., Gable R.W., Giansiracusa M.J., Starikova A.A., Boskovic C. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2024**, *27*, e202400227.
3. Yue L.-T., Cherkasova S.O., Hu J.-S., Chegerev M.G., Zhao Y.-M., Liu C.-D., Yu M., Starikova A.A., Guda A.A., Yao Z.-S., Tao J. *Angewandte Chemie International Edition*, **2024**, *63*, e202401950.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0017).

ОДНОКОМПОНЕНТЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Суржикова Я.И., Бурыкина Ю.В., Анаников В.П.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
119334, Россия, г. Москва, пр. Ленинский, д. 47.
ysurzh@ioc.ac.ru

Металлофоторедокс-катализ представляет собой мощный инструмент в синтезе органических соединений, позволяя эффективно проводить различные реакции, такие как создание связей C-C и C-гетероатом. Этот подход находит широкое применение в производстве химических веществ, включая фармацевтические препараты и красители.

В данной работе представлен новый подход к разработке комплексов M/NHC (N-гетероциклический лиганд). Их сочетание с фотоактивной молекулой значительно улучшило каталитические свойства и открыло возможности для проведения новых реакций, которые не характерны для стандартных комплексов M/NHC. Предложенный метод является универсальным и позволяет варьировать множество параметров для оптимизации каталитической активности, включая структуру фотоактивной молекулы, тип ее связывания с NHC (линкер), стерическую загруженность лиганда при NHC и уходящий лиганд при металле. Кроме того, мы исследовали реакцию фотоокислительного амидирования между производными арилальдегидов и вторичными аминами, применяя новые однокомпонентные катализаторы. В результате были установлены оптимальные условия реакции, при которых выход целевого продукта составил 92%. Круг субстратов для реакции окислительного амидирования был расширен до 30 продуктов, включая производные красителей, природные соединения и лекарственные препараты.

Таким образом, использование однокомпонентных металлических катализаторов позволяет эффективно синтезировать ценные продукты и исключает необходимость во внешнем фотокатализаторе, что значительно упрощает условия реакции и открывает новые синтетические возможности.

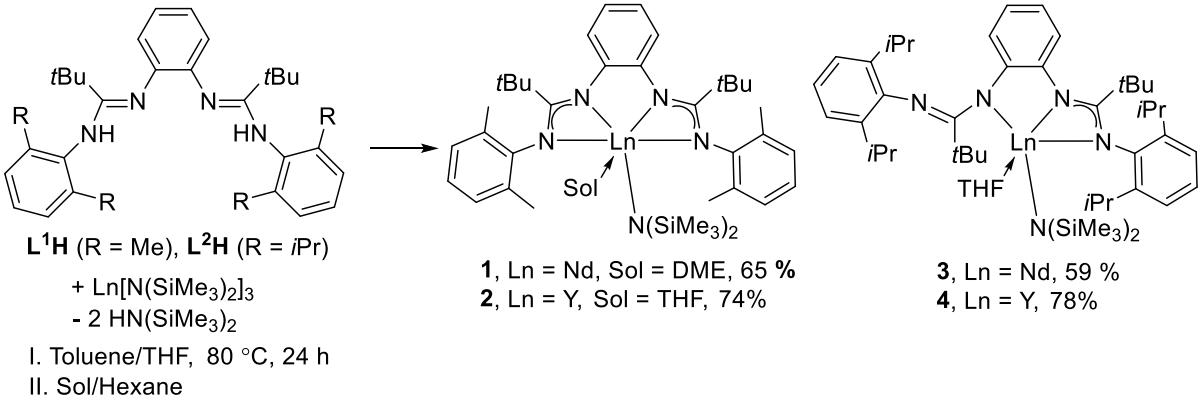
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-13-00099.

АМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НЕОДИМА И ИТТРИЯ С *АНСА*-СВЯЗАННЫМИ БИС(АМИДИНАТНЫМИ) ЛИГАНДАМИ В КАТАЛИЗЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *РАЦ*-ЛАКТИДА И *ε*-КАПРОЛАКТОНА

Толпыгин А.О.[1], Трифонов А.А.[1,2]

[1]*Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук, Россия, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49. E-mail: toao2@yandex.ru*
[2]*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28. E-mail: trif@iomc.ras.ru*

Была получена серия бис(амидинат)амидных комплексов [C_6H_4-1,2-{NC(Bu^t)N(2,6-$R_2C_6H_3$)}$_2$]LnN($SiMe_3$)$_2$(L) (Ln = Nd, R = Me, L = DME (**1**); Ln = Y, R = Me, L = THF (**2**); Ln = Nd, R = Pr^i, L = THF (**3**); Ln = Y, R = Pr^i, L= THF (**4**)). Показана зависимость типа координации бис(амидинатных) лигандов (κ^3- или κ^4-N,N-хелатный) на ион РЗМ в зависимости от объема заместителей при атомах азота (Me или *i*Pr).



Комплексы **1**–**4** эффективно инициируют полимеризацию с раскрытием цикла *рац*-лактида и *ε*-капролактона, приводя к 100% конверсии *рац*-лактида за 10 минут или *ε*-капролактона за 1 минуту ([Mon]/[Ln] = 100–500). Все полученные образцы полилактидов, имеют атактическое строение, высокие значения M_n (16.1–80.7×10^3) и узкое молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n = 1.34–1.63). При этом иттриевый комплекс **4** обеспечивает контроль над процессом полимеризации и позволяет получать образцы полимеров с близкой к рассчетной M_n, которая при этом линейно возрастает с ростом соотношения [Mon]/[Y]. Комплексы **1**–**3** позволяют контролировать M_n образующихся полилактидов лишь в присутствии 1–5 эквивалентов *i*PrOH. Образцы поли-*ε*-капролактона, полученные с использованием комплексов **1**–**4** имеют M_n значительно превышающие теоретически рассчитанные (25.4–135.0×10^3; M_w/M_n = 1.60–4.79). Добавление 3 или 5 эквивалентов *i*PrOH позволяет сузить молекулярно-массовое распределение образцов поликапролактона (M_w/M_n = 1.28–1.74), однако экспериментальная M_n при этом остается завышенной относительно рассчитанной.[1]

ЛИТЕРАТУРА

1. Толпыгин А.О., Черкасов А.В., Фукин Г.К., Трифонов А.А. *Изв. Акад. наук. Сер. Хим.*, **2025**, *74*, *№3*, 681–695.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 24-23-00489.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СПИРОБОРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА

Третьякова Г.О.[1,2], Заводянский М.А.[2], Громыко А.А.[1,2], Авдеев Ф.С.[1], Свистунова И.В.[1], Федоренко Е.В.[2], Мирочник А.Г.[2]

[1]Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
690922, Россия, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10
[2]Институт химии Дальневосточного отделения российской академии наук, Владивосток, Россия
690022, Россия, г. Владивосток, пр-т. 100-летия Владивостока, 159
tretyakova.go@dvfu.ru

Интерес к исследованию фотофизических и фотохимических свойств β-дикетонатов дифторида бора объясняется их потенциальным применением в лазерной технике [1] и созданием на их основе мезоморфных систем [2]. Азотсодержащие аналоги β-дикетонатов дифторида бора проявляют слабую люминесценцию в растворах, но интенсивно люминесцируют в кристаллах благодаря эмиссии, индуцированной процессами агрегации и кристаллизации [3, 4]. Замена атомов фтора в хелатах дифторида бора на остатки двухосновных кислот приводит к образованию спироборатных комплексов, в которых циклы расположены перпендикулярно друг другу. Благодаря интенсивной люминесценции в кристаллическом состоянии в видимом и ИК диапазонах, а также термо- и механохромизму, хелаты бора представляют собой многообещающий класс твердотельных люминофоров для smart-материалов [1].

В докладе представлены данные о синтезе и спектрально люминесцентных свойствах спироборатных комплексов β-дикетионов и β-кетоиминов с различными кислотами в качествен солиганда (малоновой, малеиновой, лимонной, фталевой). Особое внимание уделено проведению сравнительного анализа особенностей строения и люминесцентных свойств спироборатных комплексов β-дикетонов и β-кетоминов с различнымси кислотами в качестве солиганда с их дифотридными аналогами методами рентгено-структурного анализа, стационарной и время-разрешенной спектроскопии, а также квантово-химического моделирования.

Установлено, что при переходе от дикетонатов к кетоиминатам дифторида бора наблюдается нарушение квазиароматичности хелатного цикла. Показано, что для разбавленных растворов кетоиминатных комплексов наблюдается зависимость спектров люминесценции от длины волны возбуждающего света и спектров возбуждения от длины волны люминесценции.

Показана способность исследуемых кетоиминатных комплексов бора к кристаллизационно-индуцированной эмиссии, механохромизму и сольватохромизму. Установлено, что характер заместителя у атома азота определяет природу люминесценции кристаллов. Показано, что природа солиганда не оказывает существенного влияния на спектр люминесценции, однако значительно влияет на квантовый выход люминесценции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cogne-Laage, E. *Chem. Eur. J,* **2004**, *10*, 1445-1455.
2. Туранова, О.А. *Журн. общ. химии*, **2010**, *80*, 1854-1859.
3. Yoshii, R. *Chem. Eur. J,* **2014**, *20,* 8320-8324.
4. Xia, M. *J. Fluor. Chem,* **2008**, *129,* 402-408.

СТРОЕНИЕ ПРОДУКТА РЕАКЦИИ ЦИСТЕАМИНОВОГО ТЕТРАНИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА С ФОСФОЕНОЛПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТОЙ

Утёнышев А.В. [1], Боженко К.В. [1,2], Куликова А.А. [1], Саратовских Е.А. [1], Санина Н.А. [1,3,4]

[1]*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, г. Черноголовка, Российская Федерация*
[2]*Российский университет дружбы народов им. П. Лумумбы, Москва, Российская Федерация*
[3]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Российская Федерация*
[4]*Московский государственный областной университет, Научно-образовательный центр «Медицинская химия», г. Мытищи, Российская Федерация*
easar@icp.ac.ru

Характерными физиологическими изменениями, связанными с образованием и развитием онкологических процессов, являются изменения клеточной энергетики [1]. В этой связи значительный интерес вызывают нитрозильные комплексы железа (НКЖ) – синтетические миметикам клеточных “депо” NO, в частности, комплексы с алифатическими и ароматическими тиолатными лигандами [2]. Катионные тетранитрозильные комплексы железа – доноры NO демонстрируют высокую противоопухолевую активность [3] и являются перспективными лекарственными препаратами. Для изучения механизмов действия НКЖ in vivo ранее были получены важные результаты взаимодействия НКЖ с биологическими макроэргическими соединениями: аденозинтрифосфорной кислотой (АТФ) [4] и фосфоенолпировиноградной кислотой (ФЕП) [5]. В настоящей работе с целью доказательства строения продукта реакции (ПР) между ФЕП и НКЖ с цистеаминовыми лигандами выполнены квантово-химические расчёты по теории функционала плотности (DFT) с полной оптимизацией геометрических параметров по программе GAUSSIAN-09 (версия D) [6] в приближении TPSSh/6-311+g* для разных значений спиновой мультиплетности (2S+1). В оптимизированных структурах отсутствуют мнимые частоты колебаний, что соответствует минимуму на поверхности их потенциальной энергии. Основному состоянию отвечает значение 2S+1 = 5, то есть квинтет. Теоретические расчеты позволили вполне удовлетворительно описать ИК спектры ПР, а сравнение теоретического и экспериментального ИК-спектров демонстрирует их хорошее совпадение. В результате работы предложено строение ПР на основании квантово-химического моделирования и экспериментальных данных УФ, ИК, масс-спектроскопии и элементного анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hanahan D., Weinberg R.A. *Cell*., 2011, *144*, 646-651.
2. Татьяненко Л.В., Покидова О.В., и др. *Изв. АН. Сер. хим*., **2023**, *72*, 1673-1678.
3. Алдошин С.М., Санина Н.А. Фундаментальные науки – медицине. Биофизические медицинские технологии. – М: МАКС Пресс, **2015**.
4. Psikha B.L., Saratovskikh E.A., et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2022**, *531*, 120709.
5. Саратовских Е.А., Санина Н.А., и др. *Хим. физика*, 2020, *39*, 39-47.
6. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013

Работа выполнена по теме Гос. задания №124020500019-2.

СИНТЕЗ НОВЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИИ БИДЖИНЕЛЛИ

Коротеев Г.Ю.[2], Франтов Д.И.[1,2], Гордунов Г.А.[1,2], Ковальчук-Рабчинская Т.В.[2], Осипович Н.П.[1], Туромша И.С.[1], Минеева И.В.[1,2], Логинова Н.В.[1, 2]

[1]Научно исследовательский институт физико-химических проблем, Минск, Беларусь, 220006, Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская, д. 14.
[2]Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь 220006, Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская, д. 14
dima.frantow@gmail.com

Известно, что пиримидиновый фрагмент является строительным блоком ДНК и РНК [1]. Соединения, содержащие дигидропиримидин в своем составе, обладают богатым разнообразием интересных биохимических свойств [2]. Одно из перспективных направлений в исследовании дигидропиримидинов является изучение их комплексообразования с биотолерантными металлами с целью получения новых селективно действующих терапевтически активных препаратов. Так, современный интерес к комплексам меди(II) обусловлен их использованием в качестве потенциальных антимикробных, противовирусных, противовоспалительных, противоопухолевых средств, а также ингибиторов многих ферментов [3].

Нашей группой были синтезированы четыре комплексных соединения меди(II) с лигандами, полученными с высокими выходами по реакции Биджинелли в условиях катализа хлоридами и трифлатами *f*-металлов (рисунок 1).

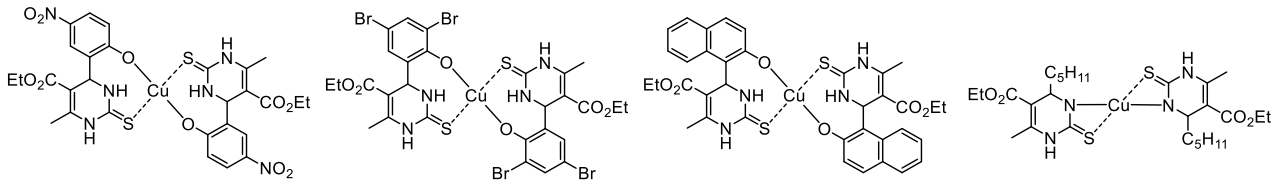


Рис. 1. Структурные формулы полученных комплексных соединений

Комплексообразование проводили методом лигандного обмена путем постепенного добавления при перемешивании водного раствора ацетата меди(II) к раствору лиганда в ацетонитриле или этаноле. Состав и геометрия координационных полиэдров комплексных соединений установлены методами ИК- и УФ-спектроскопии, элементным и термогравиметрическим анализом, дифференциальной сканирующей калориметрией и кондуктометрией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clark J., Shahhet M. S., Korakas D., Varvounis G. *J. Heterocycl. Chem.*, **1993**, *30*, 1065-1072.
2. Tabor W., Katsogiannou A., Karta D., Andrianopoulou E., Berlicki L., Vassiliou S., Grabowiecka A. *ACS omega*, **2023**, *8*, 28783-28796.
3. Iakovidis I., Delimaris I., Piperakis S. M. *Mol. Biol. Int.*, **2011**, *1*, 1-13.

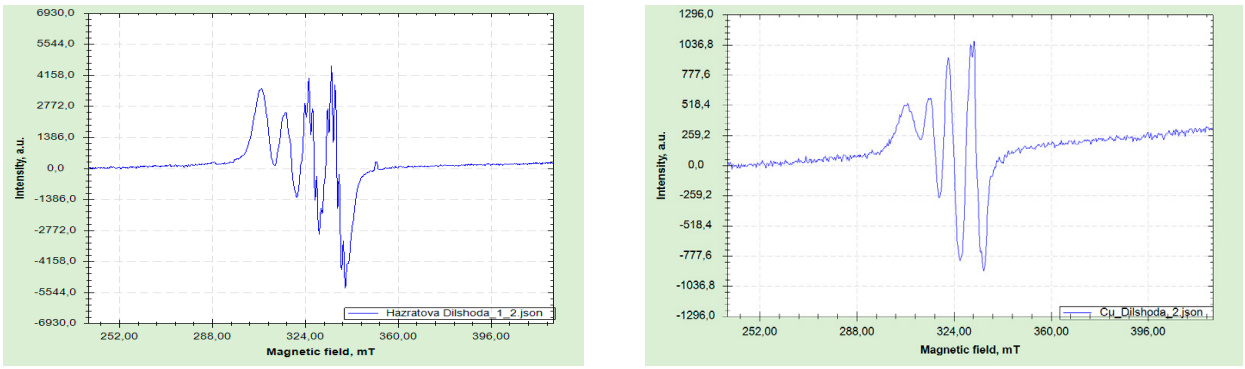
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобра РБ «Синтез комплексных соединений меди и кобальта с функционализированными 3,4-дигидропиримидин-2-тионами».

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИУРЕТОВОГО КОМПЛЕКСА ИОНА МЕДИ(II)

Мардонов У.М.[1], Умаров Б.Б.[1], Хазратова Д.А.[1], Ганиев Б.Ш.[1], Абдурахмонов С.Ф.[1]

[1]Бухарский государственный университет
200113, Республика Узбекистан, г. Бухара, ул. Мухаммад Икбол,11,
d.a.xazratova@buxdu.uz

В сообщении приведены результаты синтеза и изучения биуретовых комплексов иона Cu^{+2} методом ЭПР спектроскопии. Комплексы синтезировали смешиванием раствора дигидрата хлорида меди в воде и раствора биурета и гидроксида калия при нагревании в молярных соотношениях 1:2:4. Выпавшие при этом светло-фиолетовые кристаллы состава $K_2[Cu(biur)_2]$: отфильтровывали, промывали холодной водой, спиртом и высушивали. Синтезированные комплексы исследованы методом ЭПР спектроскопии.



а) б)

Рис. 1. ЭПР спектры комплексов $K_2[Cu(biur)_2]$: а–Светло фиолетовый, б–Сине-зеленый

Это подтверждено параметрами ЭПР спектров комплекса меди(II), в которых отмечены обычные четыре линии от СТС с параметрами a_{Cu} = 6,84 mT, g= 2,052, α^2=0,69 и проявлением ДСТС от двух эквивалентных атомов азота с a_N =1,50 mT на 3,4-линиях спектра (рис. 1,а). Спектр ЭПР комплекса в твердом состоянии имеет анизотропний характер и состоит из двух отчетливо разрешенных линий A_{II} = 11,63, B_1 = 2,89mT g_{II}=2,004 $g_{\perp}$ = 2.192.

В целом по данным ЭПР изучения комплекса $K_2[Cu(biur)_2]$ заключено образование комплекса иона Cu^{2+} с N,O–координацией биурета с хелатным циклом квадратным окружением координационного узла состава $[Cu(N_2,O_2)]$. Данный комплекс претерпевает изменения в течении суточного хранения в неплотно закрытом состоянии посуды, переходя от красно-фиолетового в сине-зеленый цвет и отличается отсутствием ДСТС от атомов N лиганда в спектре ЭПР. Данный факт указывает на меньшей устойчивости биуретового комплекса в открытой окружающей среде. Параметры ЭПР измененного цвета комплекса a_{Cu} = 6,064 mT, g=2,107, α^2=0,68, указивают на состав координационного узла $[Cu(O_4)]$. Следует отметить, что с изменением состава координационного узла комплекса ковалентная природа связи M-L почти не претерпевают изменения, о чем свидетельствуют значения коэффициента α^2=0,69 и α^2=0,68 комплексов до и после происходящих изменений под действием внешней среды.

По этим данным сделано заключение о происходящей координационной изомеризации биуретового лиганда под действием влаги и CO_2 окружающей среды в течении недели, так как выделенный комплекс и водно-спиртовый красно-фиолетовый раствор был оставлен в открытом воздухе для выращивая кристаллов.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ СОЕДИНЕНИЙ $ЭX_3$ НА ОСНОВЕ ЭМПИРИЧЕСКИХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ

Халитов Ф.Г.[1], Гимадиев Р.Ш.[1], Якимов Н.Д.[1], Халитов К.Ф.[2]

1 Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия
2 Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия

На основе анализа корреляционных зависимостей получены количественные соотношения между величинами констант квадрупольного взаимодействия (e^2Qq), дипольными моментами и потенциалами ионизации, характеризующие электронные свойства молекул рядов $ЭX_3$ (Э = As, Sb; X = F, Cl, Br, I) [1]. Ранее для рядов $ЭX_3$ (Э = N, P, As, Sb; X = F, Cl, Br, I) были установлены взаимосвязи между потенциалами ионизации, валентными углами, длинами связей, дипольными моментами, значениями радиусов $R_Э$ элементов Э [2, 3, 4, 5]. Было показано, что между величинами констант квадрупольного взаимодействия (ККВ) и относительными потенциалами ионизации J для рядов соединений $ЭX_3$ (Э = N, As, Sb, Bi; X = F, Cl, Br, J, Ph, H, Me) с тригонально-пирамидальным строением, близким к C_{3v}-симметрии, наблюдается экспоненциальная зависимость. Показана зависимость величин констант квадрупольного взаимодействия от строения, симметрии и координации молекул в кристалле.

В рамках этого метода проведена оценка величин вкладов составляющих электрических полей валентных электронов e^2Qq_e и зарядов атомов кристаллической решетки $e^2Qq_{кр}$. в суммарную константу квадрупольного взаимодействия. Между дипольными моментами и составляющими констант квадрупольного взаимодействия от полей валентных электронов e^2Qq_e наблюдается прямая зависимость. Рассчитаны величины градиентов напряженностей электрических полей валентных электронов eq_e для соединений рядов AsX_3, SbX_3. Показано, что дипольные моменты ионов $Э^{3-}$ в молекулах и значения e^2Qq_e определяются величиной смещения валентных электронов при изменении электроотрицательности заместителей X в рядах AsX_3, SbX_3. Проведена оценка значений зарядов электронов, определяющих величины дипольных моментов.

Установлена зависимость между первыми потенциалами ионизации молекул AsX_3, SbX_3 и величинами ККВ e^2Qq_e и градиентами напряженностей электрических полей q_e. При росте электроотрицательности заместителей X в соединениях AsX_3, SbX_3 в ряду I, Br, Cl, F увеличиваются значения электронной составляющей констант квадрупольного взаимодействия e^2Qq_e и градиентов напряженностей eq_e и повышаются величины потенциалов ионизации неподеленных электронных пар.

ЛИТЕРАТУРА

1. Халитов К.Ф., Халитов Ф.Г. *Известия вузов . Физика*. **2024**, 67 (4), С. 91-100. DOI: 10.17223/00213411/67/4/10
2. Khalitov K.F., Novikov V.F., Khalitov F.G. *Russ. J. Gen. Chem*. **2016**, 86 (10), P. 2288. DOI:10.1134/S1070363216100078
3. Халитов К.Ф. *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. **2017,** С.138.
4. Халитов К.Ф., Новиков В.Ф. *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики.* **2018**, 20 (1- 2), С. 122.
5. Khalitov K.F., Khalitov F.G. *Russ. J. Phys. Chem. A*, **2022**, 96 (11), P. 2425. DOI: 10.1134/S0036024422110115.

СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ ИЗ КАТЕХОЛКАРБОНАТА И СПИРТОВ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ ИМИДАЗОЛАТНЫХ КАРКАСОВ

Цыдыпова А.С.[1], Архипов Д.А.[2], Приходько С.А.[1], Шефер К.И.[1], Панченко В.Н.[1], Исаева В.И.[1], Лукоянов И.А. [1], Тимофеева М.Н.[1,2]

[1] Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.
[2] Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
119991, Россия, г. Москва, пр. Ленинский, д. 47.
a.tsydypova@g.nsu.ru

В работе показано, что цинковые цеолитоподобные имидазолатные каркасы (ZIFs) на основе линкеров 2-метилимидазола (ZIF-8) и 2-этилимидазола (MAF-5 и MAF-6) могут быть использованы в качестве эффективных гетерогенных катализаторов для реакции катехолкарбоната со спиртами с получением органических карбонатов (рис. 1).

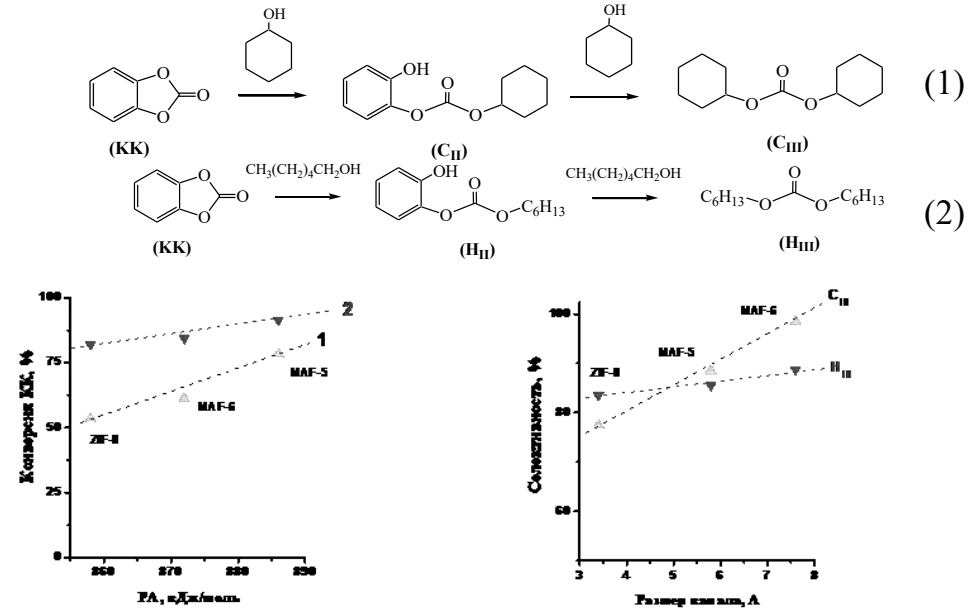


Рис. 1. Схемы синтеза органических карбонатов из КК и спиртов. Корреляции (а) между размером каналов ZIFs и селективностью C_{III} и H_{III}) и (б) между силой оснóвных центров ZIFs (PA) и конверсией КК

Установлено, что скорость изученных реакций зависят от силы оснóвных центров ZIFs и снижаются в ряду MAF-5 > MAF-6 > ZIF-8 (рис. 1). В тоже время на селективность реакций по C_{III} и H_{III} влияет размер каналов ZIFs. Во всех случаях селективность реакции снижается с уменьшением размера каналов в ряду MAF-6 > MAF-5 > ZIF-8 (рис. 1). Влияние размера частиц ZIFs на скорость и селективность реакции (2) было изучено в присутствии MAF-6 с размером частиц 190±20, 360±30 и 810±30 нм. Показано, что скорость реакции не зависит от размера частиц, в то время как селективность реакции по H_{III} уменьшается с увеличением размера частиц, что связано с изменением текстурных свойств, а также количества и локализации активных центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН № FWUR-2024-0035).

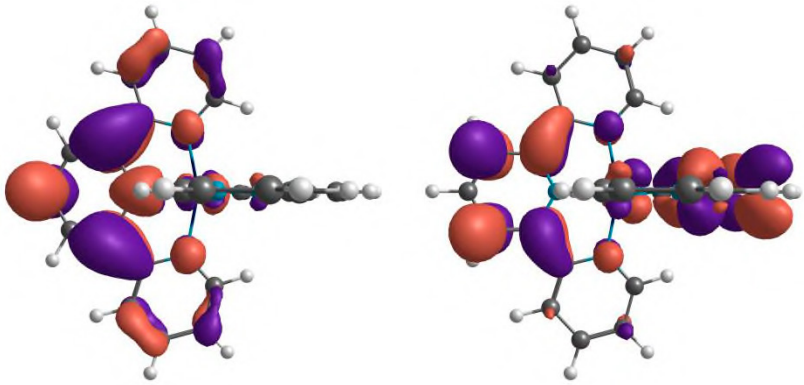
ПРИМЕНЕНИЕ МУЛЬТИРЕФЕРЕНСНЫХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ТОЧНОГО ПРЕДСКАЗАНИЯ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ БИСТЕРПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ И ОСМИЯ

Чамкина Е.С., Чамкин А.А.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.
elena.serkova@ineos.ac.ru

Металлосупрамолекулярные полимеры на основе бистерпиридиновых комплексов металлов 8 группы находят практическое применение в качестве электрохромных материалов для создания «умных» окон, дисплеев и камуфляжных тканей [1, 2]. По этой причине предсказание оптических свойств таких комплексов является важной задачей. Однако наиболее доступные методы теории функционала плотности (DFT) оказываются неспособны точно предсказать спектр поглощения, в связи с чем приходится прибегать к более сложным квантово-химическим подходам [3].

В настоящей работе мы произвели расчеты мультиреференсным методом CASSCF(14, 13) с дальнейшим учетом динамической корреляции методом CASPT2 для двух модельных комплексов $[M(terpy)_2]^{2+}$ (M = Ru, Os). Использовался точный двухкомпонентный скалярно-релятивистский Гамильтониан X2C с подходящими широкими базисными наборами x2c-QZVPPall для металла и x2c-TZVPPall для остальных атомов. Активное пространство для обоих комплексов включало пять d-орбиталей металла, две пары вырожденных σ- и π-связывающих орбиталей лигандов, а также две пары π^* орбиталей, показанных на Рисунке 1. Было установлено, что включение именно этих π^* орбиталей оказывает критическое влияние на точность результатов. Были предсказаны длины волн ключевых MLCT-поглощений с точностью, заметно превышающей точность DFT (0.2–0.4 эВ [3]).



	Ru	Os
Предсказано, нм	452	466
Эксперимент, нм	473	477
Ошибка, эВ	0.12	0.06

Рис. 1. Формы π^* орбиталей, включенных в расчет, и результаты расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Korgel B.A. *Nature*, **2013**, *500*, 278-279.
2. Beaujuge P.M., Reynolds J.R. *Chemical Reviews*, **2010**, *110*, 268-320.
3. Loos P.-F., Scemama A., Jacquemin D. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2020**, *11*, 2374-2383.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (Проект № 24-73-00262).

ХРОМ (III)-ЛАНТАНОИДНЫЕ(III) КОМПЛЕКСЫ С НЕКОТОРЫМИ N,O-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ:СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г.

Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф.Горбачева, Кемерово, Россия
650000, Россия, г. Кемерово, ул.Весенняя, д.28.
ctg.htnv@kuzstu.ru

Применение в качестве предшественников функциональных материалов нашли координационные соединения d-f-элементов, обладающие разнообразием структурных и физико-химических свойств [1]. Интерес к комплексам лантаноидов и хрома с N,O-гетероциклическими лигандами обусловлен их структурными характеристиками, наличием интересных магнитных, оптических, термических свойств, а также биологической активностью [2-5].

Нами исследована большая группа хром-лантаноидных N-тиоцианатных комплексов с ε-капролактамом и никотиновой кислотой [6,7] (рис.).

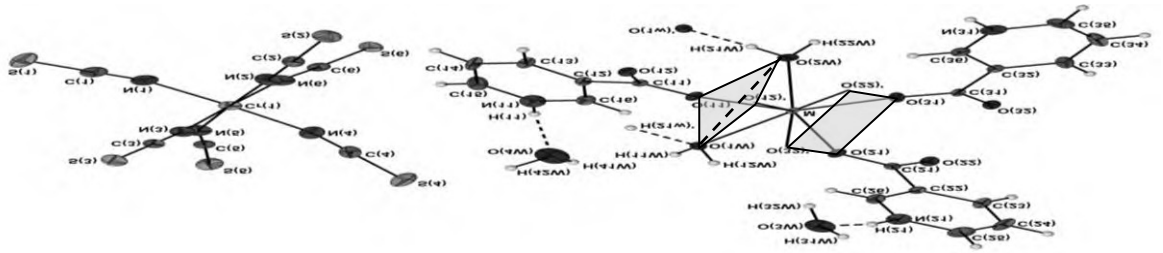


Рис. Структуры комплексов с никотиновой кислотой.

Получены соединения ионного типа, определены кристаллические и молекулярные структуры, растворимость в воде и органических растворителях, термическая устойчивость, магнитные и спектроскопические характеристики. Отмечены термочувствительные свойства веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хентов В.Я., Семченко В.В., Шачнева Е.Ю. Процессы комплексообразования природного и техногенного происхождения, М.: РУСАЙНС, **2020**, 266 с.
2. Lis S., Hnatejko Z., Barczynski P., Elbanowski M. *J. Alloys and Compounds*. **2002**, *344*, 70-74.
3. Świderski G., Kalinowska M. , Wilczewska A. et al. *Polyhedron.* **2018**, *150*, 97-109.
4. Romanenko N.R, , Faraonov M.A,, Mikhailenk M.V. et al. *Dyes and Pigments*, **2023,** *218,* 111471-111476.
5. Hanuza J., Hermanowicz K., Lisiecki R. et al. *Optical Materials*, **2020**, *109*, 110208-110211.
6. Cherkasova E.V., Peresypkina E.V., Virovets A.V., Podberezskaya N.V., Cherkasova T.G. *Acta Cryst.,* **2007**, *C63,*195-198.
7. Черкасова Е.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г. *Ж. неорг. химии,* **2013**, *58,* 1165-1171.

СПИН-КРОССОВЕР В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С 2,6-БИС(1Н-ИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)-4-ХЛОРПИРИДИНОМ

Шакирова О.Г.[1,2], Морозова Т.Д.[2], Коротаев Е.В.[1], Трубина С.В.[1], Зверева В.В.[1], Оськина И.А.[3], Тихонов А.Я.[3], Лавренова Л.Г.[1]

[1] Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Россия Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3
[2] Комсомольский-на Амуре государственный университет, 681013, Россия, Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27
[3] Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9
Shakirova_Olga@mail.ru

2,6-Бис(1*H*-имидазол-2-ил)-4-R-пиридины (R = H, OCH_3) являются перспективными лигандами для получения координационных соединений железа(II), обладающих спин-кроссовером и термохромизмом [1–4]. В данной работе нами синтезированы и исследованы новые комплексы железа(II) с 2,6-бис(1Н-имидазол-2-ил)-4-хлоропиридином (L) и рядом внешнесферных анионов состава $[FeL_2]Cl_2 \cdot 3H_2O$, $[FeL_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $[FeL_2]SO_4 \cdot 5H_2O$.

Комплексы охарактеризованы с помощью методов элементного анализа, синхронного термического анализа, ИК-, электронной (спектры диффузного отражения, СДО) и EXAFS/XANES-спектроскопии, статической магнитной восприимчивости.

Полученные данные показывают, что комплексы имеют искаженно-октаэдрическое строение координационного полиэдра. Лиганд координируется к иону Fe(II) тридентатно-циклически с образованием узла FeN_6.

Из данных СДО рассчитаны значения параметров расщепления низкоспиновых ($\Delta_{НС}$), и высокоспиновых ($\Delta_{ВС}$) форм комплексов Fe(II) и параметров Рака B и C.

Изучение зависимости $\mu_{эфф}(T)$ показало, что во всех комплексах проявляется спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$ (рис. 1). В $[FeL_2]SO_4 \cdot 5H_2O$ переход сопровождается термохромизмом (изменение цвета малиновый ↔ светло-розовый).

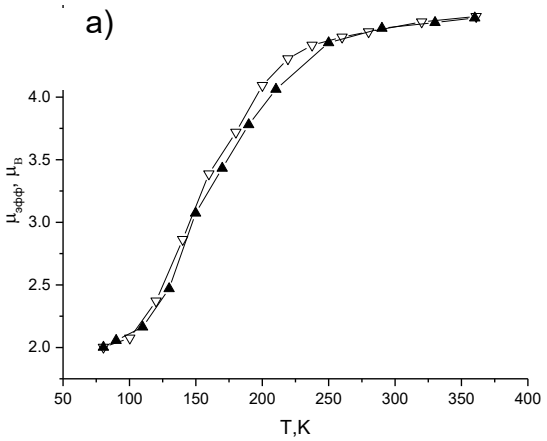


Рис. 1. Температурная зависимость $\mu_{эфф}(T)$ комплекса $[FeL_2]Cl_2 \cdot 3H_2O$

ЛИТЕРАТУРА

1. Lavrenova L.G., Shakirova O.G., Korotaev E.V. et al. *Molecules,* **2022**, *27(16),* 5093.
2. Kozlova S.G., Petrov S.A., Tikhonov A.Ya., Lavrenova L.G. *International Journal of Quantum Chemistry,* **2023**, *123(21)*, 27201.
3. Shakirova O.G., Oskina I.A., Korotaev E.V. et al. *International Journal of Molecular Sciences,* **2023**, *24(12)*, 9853.
4. Шакирова О.Г., Оськина И.А., Коротаев Е.В. и др. *Известия Академии наук. Серия химическая*, **2024**, *73(11)*, 3304-3317.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БРОМИДА СЕРЕБРА С БРОМИДОМ 3-БРОМПРОПИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ В ДМФА

Шевченко Д.П.[1], Шарутина О.К.[1], Шарутин В.В.[1]

[1]Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
454000, Россия, г. Челябинск, просп. Ленина, д. 76.
shevchenkodp@susu.ru

Галогеноаргентатные комплексы имеют разнообразное строение, включая моно-, би-, три-, олиго- и полиядерные структуры. Тип аниона сложно предсказать заранее, однако многие из них обладают потенциально применимыми физико-химическими свойствами, например, фотолюминесценцией [1], поэтому разработка надежных методов синтеза подобных соединений актуальна.

Ранее нами был получен комплекс $[Ph_3P(CH_2)_2CH_2Br][AgBr_2]$ из бромида серебра и бромида 3-бромпропилтрифенилфосфония (1:1 мольн.) в ДМСО с добавлением бромистоводородной кислоты (40 % раствор) [2]. В настоящей работе установлено, что в ДМФА без добавления HBr реакция протекает без нарушения стехиометрии с образованием аниона несимметричного строения $[Ag_3Br_6]^{3-}$, в котором бром выполняет терминальные (Br(1,5,6)) и мостиковые (Br(2)-μ_2; Br(3,4)-μ_3) функции (схема 1, рис. 1).

$$3\ AgBr + 3\ [Ph_3P(CH_2)_2CH_2Br]Br \xrightarrow{\text{ДМФА}} [Ph_3P(CH_2)_2CH_2Br]_3[Ag_3Br_6]$$

Схема 1. Синтез комплекса с анионом $[Ag_3Br_6]^{3-}$

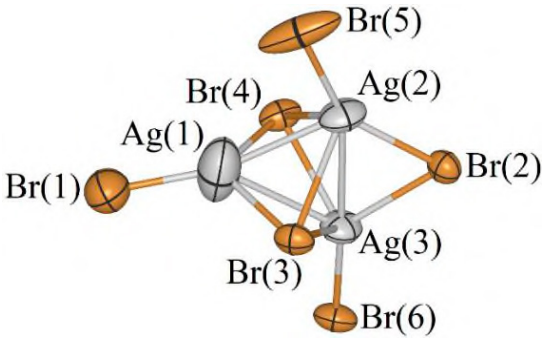


Рис 1. Строение аниона $[Ag_3Br_6]^{3-}$. Ag–$Br_{терм.}$: 2,474(3)–2,552(3) Å; Ag–Br-μ_2: 2,633(3)–2,740(3) Å; Ag–Br-μ_3: 2,618(4)–3,009(4) Å; Ag···Ag: 2,974(4)–3,191(4) Å

Анион $[Ag_3Br_6]^{3-}$ построен на базе двух искаженных тетраэдров $\{AgBr_4\}$, которые сшиты друг с другом по атомам Br(2), Br(3) и Br(4). По *псевдо*-экваториальным атомам Br(3) и Br(4) к образованной таким образом «тригональной бипирамиде» $\{Ag_2Br_5\}$ «пришит» тригональный фрагмент $\{AgBr_3\}$. $[Ag_3Br_6]^{3-}$-кластер со всех сторон окружен катионами фосфония с расстояниями C–H_{Alk}···Br–Ag и C–H_{Ar}···Br–Ag в интервалах 2,70–2,78 Å и 2,82–3,00 Å соответственно. Контактов Br···Br не наблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

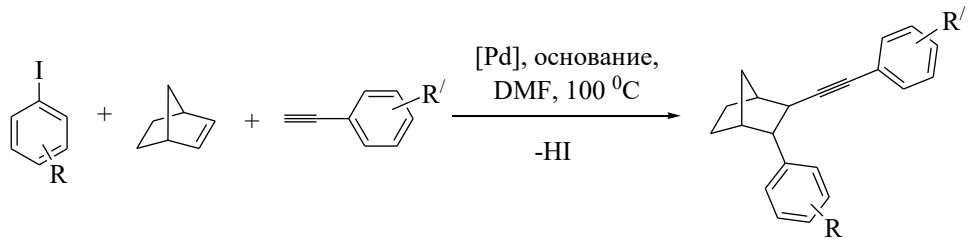
1. Wang R.-Y., Zhang X., Yu J.-H., Xu J.-Q. *J. Solid. State Chem*., **2018**, *269*, 239-245.
2. Шевченко Д.П., Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Назаров И.Н. *Вестник ЮУрГУ. Сер. «Химия»*, **2022**, *14*, 79-87.

ГОМОГЕННЫЙ ПАЛЛАДИЕВЫЙ КАТАЛИЗ В ОБРАЗОВАНИИ ПРОДУКТА ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО СОЧЕТАНИЯ АРИЛИОДИДА С НОРБОРНЕНОМ И АРИЛАЦЕТИЛЕНОМ

Ларина Е.В., Лагода Н.А., Курохтина А.А., Шмидт А.Ф.

Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия
664003, Россия, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1.
aschmidt@chem.isu.ru

Однореакторная дифункционализация алкенов представляет актуальное направление атомэкономной и «зеленой» химии. Подход по одновременному введению двух различных типов заместителей в бициклический каркас норборнена с образованием замещенных бицикло[2.2.1]гептанов, выступающих в качестве структурных фрагментов фармацевтических и функциональных материалов, может быть реализован в условиях применения палладиевых катализаторов [1]. Показано, что использование простых т.н. «безлигандных» палладиевых каталитических систем позволяет успешно проводить дифункционализацию норборнена арилгалогенидом и арилацетиленом (схема). Для реакций сочетания арилгалогенидов с различными нуклеофилами (реакции кросс-сочетания) хорошо известно, что палладиевые предшественники катализатора в ходе катализа претерпевают множественные превращения с образованием в реакционных системах нескольких типов потенциально активных частиц (истинно растворенные молекулярные комплексы палладия, наноразмерные и более крупные частицы металла, т.е. т.н. «каталитический коктейль» [2]). Для оценки относительных вкладов растворенных и гетерогенных форм палладия в образование продукта трехкомпонентного сочетания арилиодида, норборнена и арилацетилена (схема) нами была проведена серия кинетических экспериментов с измерением дифференциальной селективности катализатора. Совпадение величин дифференциальной селективности при использовании набора растворимых в условиях реакции и нанесенных гетерогенных палладиевых предшественников катализатора указывало на одинаковую природу каталитически активных соединений, которыми, в соответствии с существующими представлениями о превращениях палладия в реакциях сочетания арилгалогенидов, являются истинно растворенные комплексы металла в растворе.



ЛИТЕРАТУРА

1. Shi Y., Ji C.-L., Liu C. *J. Org. Chem.,* **2023**, *88*, 261–271.
2. Ananikov V.P., Beletskaya I.P., Organometallics, 2012, 31, 1595–1604.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта создания новой лаборатории в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (код темы: FZZE-2024-0004, соглашение № 075-03-2024-086).

БИЯДЕРНЫЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПИРИДИН-N-ОКСИДОМ: ОТ МОЛЕКУЛ К МАТЕРИАЛАМ

Штефанец В.П.[1,2]

[1] *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия*
[2] *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*
shtefanets.vp@phystech.edu

Комплексы редкоземельных металлов (III), в особенности, диспрозия с β-дикетонатами приобретают всё большую популярность как мономолекулярные магниты (МММ) и, в сочетании с различными со-лигандами, позволяют модулировать магнитную динамику этих систем [1, 2].

В настоящей работе будут представлены результаты по синтезу биядерного ацетиацетонатного комплекса Dy состава $[Dy(C_5H_7O_2)_3(C_5H_5NO)]_2{\cdot}2CHCl_3$ (**1**), демонстрирующий свойства МММ (рис. 1a) и полимерных материалов на их основе. Впервые продемонстрирована возможность полностью сохранить свойства исходных МММ кристаллов в полимерной матрице, улучшив их время жизни и химическую стойкость (рис. 1b).

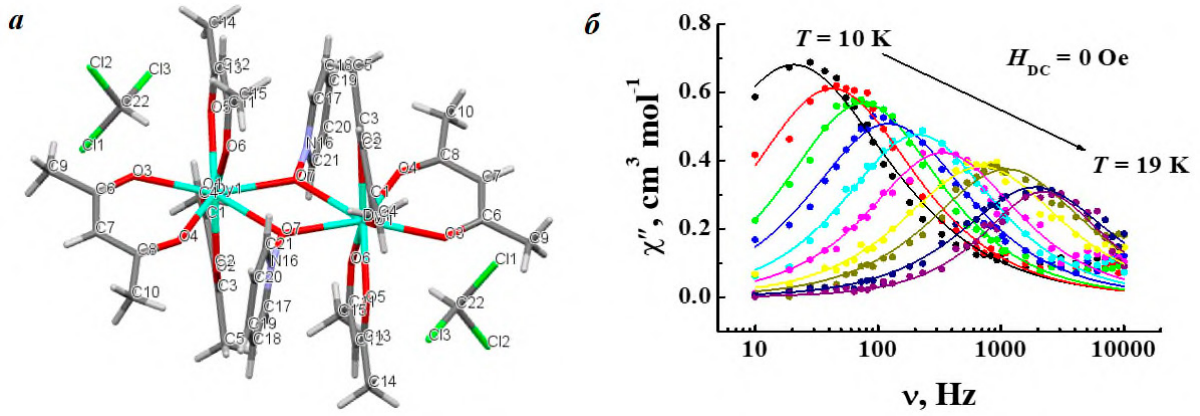


Рис. 1. Молекулярная структура (***а***) комплекса **1** и частотные зависимости (***б***) мнимой части магнитной восприимчивости композита (**1**:поливинилпирролидон=1:1).

Полученные результаты важны для развития технологических приложений МММ с редкоземельными металлами в качестве ключевых молекулярных компонентов, образующих покрытия на адаптированных носителях. Химическая настройка этой молекулярной платформы позволит организовать МММ в трехмерном молекулярном материале и оптимизировать поведение МММ посредством замены со-лигандов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tian J., Du J., Li B., Zhang H., Zhang Y., Sun L., Ma P. *Journal of Materials Chemistry C*, **2024**, 12, 14754−14773.
2. Vieru V., Gómez-Coca S., Ruiz E., Chibotaru L. F. *Angewandte Chemie*, **2024**,136, e202303146.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, государственное задание № 124013100858-3.

X-RAY STRUCTURAL ANALYSIS OF THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF THE COMPLEX $[Mn(Mal)(H_2O)_2Cl_2](L^1)_2$

Yunusova M.Sh., Abdumalikova N.I. Aliyeva M.Z., Nuraliyeva G.A. Torambetov B.

National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Tashkent 100174
nuralieva.guzal@mail.ru

Complex compounds with various properties are being synthesized based on transition metals and organic ligands. The use of dicarboxylic acids as bridging ligands is particularly effective in the synthesis of complex compounds. Mixed-ligand complexes of the Mn (II) ion have been synthesized, and their composition and structure have been characterized using traditional physicochemical methods.

For X-ray structural analysis, a single crystal of the Mn (II) complex compound based on 2-amino-1,3,4-thiadiazole and malonic acid was obtained by recrystallization from an ethanol solution [1]. All synthesized Mn (II) complex compounds possess an octahedral geometric structure. The crystallographic parameters of the single crystal are $[Mn(Mal)(H_2O)_2Cl_2](L^1)_2$ 2, a = 8.4382 (3) Å, b = 8.6103 (3) Å, c = 12.6557 (4) Å, α = 98.510°, β = 101.845 (3)°, γ = 106.552°, space group $P^{-}1$. All calculation results and experimental data for the compound $[Mn(Mal)(H_2O)_2Cl_2](L^1)_2$ were preliminarily processed using the "Shelx-2016/6" software package.

The COO- group in malonic acid is bidentately bonded to Mn, with bond lengths ranging from 2.137 to 2.162 Å for Mn1-O1 and Mn1-O3. The Mn1-Cl1 ionic bond measures 2.6248 Å, while Mn1-Cl2 is 2.5367 Å. In the complex compound, two water molecules are coordinately bonded, with distances of 2.192 and 2.153 Å for Mn1-O6 and Mn1-O5, respectively. In a complex compound, two water molecules are coordinated, and the distance between them is Mn1 - O6 and Mn1 - O5 = 2.192-2.153.

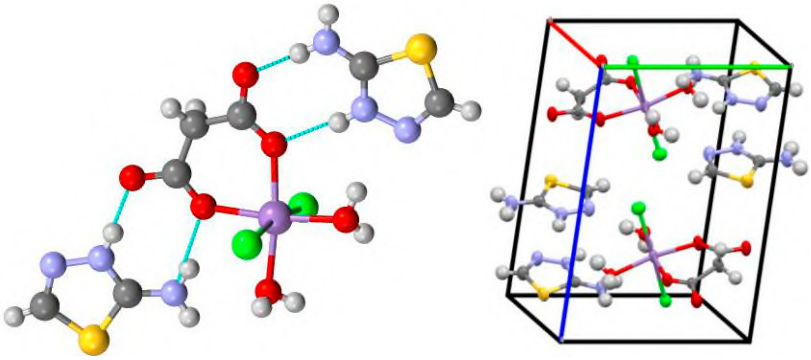


Fig.1. Crystal and molecular structure of $[Mn(Mal)(H_2O)_2Cl_2](L^1)_2$

In the complex compound, thiadiazole is connected through hydrogen bonds, which have the following values: in O6—H6*a*···O4^{i} and O6—H6*b*···N2^{ii} , the D - H bond is identical and equal to 0.85. The *H*···*A* bond measures 2.09 and 2.06, respectively. In N1—H1···O2 da *H*···*A* bog‘i 1.78, *D*···*A* bond is 1.78, while the D···A bond is 2.638.

REFERENCES

1. Nuraliyeva G.A., Alieva M., Torambetov B., Christopher Lslee D., Senthilkumar B., Kaur S., Dabke N.B., Vanka K., Ashurov J., Kadirova Sh. *Journal of Molecular Structure,* **2025**, doi:https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.142274

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВОГО КОМПЛЕКСА УРАНИЛА С АНИОНОМ ИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И КАТИОНОМ РУБИДИЯ

Юсупова М.В.[1], Пирожков П.А.[1], Савченков А.В.[1], Вологжанина А.В.[2]

[1]Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия
443011, Россия, г. Самара ул. Академика Павлова, д. 1
[2]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
119334, Россия, г. Москва ул. Вавилова, д.28
maria.yusupova03@mail.ru

Систематическое изучение взаимосвязи между составом, структурой и свойствами требует наличия представительной выборки родственных соединений. К настоящему моменту известно относительно большое количество координационных соединений иона уранила с монокарбоксилатными лигандами. Методом испарения растворителя при комнатной температуре было получено соединение $Rb[UO_2(i\text{-}C_3H_7COO)_3]$. Проведено его ИК-спектроскопическое и рентгеноструктурное исследования.

Соединение кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 11.7280(10)$ Å, $b = 11.7946(10)$ Å, $c = 12.7517(10)$ Å, $V = 1763.9(3)$ Å^3, пр. гр. $P2_12_12_1$, $Z = 4$.

Атом U имеет координационное число 8, образуя координационный полиэдр в виде гексагональной бипирамиды UO_8, в аксиальных позициях которой расположены атомы кислорода уранильной группировки. Экваториальная плоскость атомов урана сформирована шестью атомами кислорода от трех бидентатно-циклически координированных изобутират-ионов. Объем полиэдра Вороного-Дирихле атома урана составляет 9.44 Å, что согласуется с литературными данными [1].

Результаты ИК-спектроскопического исследования подтверждают наличие в структуре полученного соединения уранильной группировки (929 см$^{-1}$) и карбоксильной группы (1527 см$^{-1}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B., *Applied Solid State Chemistry*, **2018**, *2*, 2–16.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 20-73-10250.

SYNTHESIS AND MOLECULAR STRUCTURE OF NEW COMPLEX OF COPPER

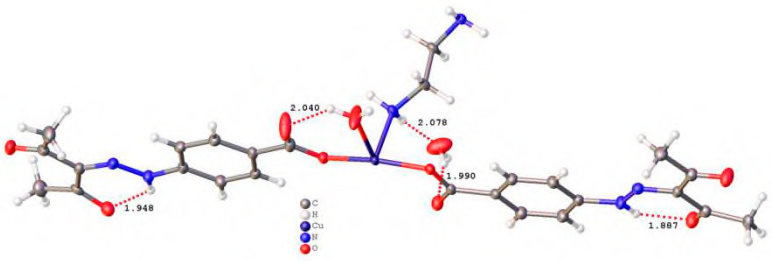
Javadzade T.A.[1,2], Musayev F.N.[3], Aliyeva F.S.[1], Sujayev A.R.[4], Chiragov F.M.[1]

(1) Baku State University
AZ 1148, Azerbaijan, Baku, Z. Xalilov 23
(2) Khazar University
AZ1096, Baku, Azerbaijan, Mahsati 41
(3) Virginia Commonwealth University
VA 23284, USA, Richmond, 907 Floyd Avenue
(4) Institute of Chemistry of Additives
AZ1029, Baku, Azerbaijan, H. Javid Avenue 102

The synthesis of the copper complex of 4-((2,4-dioxopentan-3-yl) diazenyl) benzoic acid was carried out according to the following methodology:The ligand (4-((2,4-dioxopentan-3-yl) diazenyl) benzoic acid) and the metal salt ($(CH_3COO)_2Cu$) were taken from the same concentration solutions in a 1:2 ratio and mixed with a magnetic stirrer for 30 minutes, then a solution of 2 mol of ethylene diamine in alcohol was added to it and stirred for 1 hour in a heater equipped with a reflux condenser.After the synthesis, the colored solution obtained was poured into a beaker and stored. After 48 hours, needle-shaped crystals were formed at the bottom of the container.

The structure of the complex was studied on an XtaLAB Synergy, Dual ex, HyPix, “BRUKER D8 ADVANCE” X-ray diffractometer (λ = 1.54184 Å, T = 100 K). Analysis of crystallographic parameters shows that C26H34CuN6O10 belongs to the P-1 space group and crystallizes in the triclinic syngony. The degree of correspondence of the analyzed crystal to the true structure is R= 0.0603, which indicates that the structure is accurately determined. The lattice parametrs and molecular structure of complexs is showen below:

a = 7.3645(3) Å
b = 14.2102(8) Å
c = 15.2334(9) Å
α = 110.626(6)°
β = 96.088(4)°
γ = 99.886(4)°
Volume (V) = 1445.67(15) Å³



Molecular structure of $C_{26}H_{34}CuN_6O_{10}$

During the crystallization of the complex compound, in addition to two molecules of C12H13TN2O4, one molecule of ethylenediamine and two molecules of water are coordinated around the complexing agent.



ИНФОРМАЦИЯ СПОНСОРОВ

ООО «Группа Ай-Эм-Си» – ведущий поставщик аналитического и лабораторного оборудования, разработчик комплексных технических решений.

• Оборудование для научных исследований и подготовки проб

• Исытательное оборудование

• Экологический мониторинг

• Контроль технологических процессов

• Разработка и внедрение ЛИМС

Специалисты компании обеспечивают полный цикл работ - от проекта, монтажа, пусконаладки оборудования до сервисного обслуживания, обучения персонала заказчика и подготовки к ежегодным поверкам.

Благодаря индивидуальному подходу к каждому клиенту и глубокому погружению в актуальные для него задачи, находим оптимальные проектные и инженерные решения.

Оборудованный склад, удобная система оплаты и стабильное развитие обеспечили компании «Группа Ай-Эм-Си» репутацию надежного поставщика высокотехнологичных аналитических приборов.

Поставляем оборудование по направлениям:

• Анализ физических свойств материалов

• Испытание материалов

• Пробоподготовка

• Микроскопия

• Элементный и изотопный анализ

• Экологический мониторинг

• Контроль технологических процессов и выбросов

• Хроматография и хромато-масс-спектрометрия

• Молекулярный анализ

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ИЗ КИТАЯ СЕГОДНЯ
Обзор текущих возможностей, а также современные решения в области термоанализа

Арханова Н.Н., Соколов А.В.

ООО «Сибирские Аналитические Системы», Москва. Россия.

После ухода с российского рынка иностранных производителей оборудования (США, Европа и др.), заказчики столкнулись с вызовами, связанными с дефицитом оборудования и недоверием к новым брендам.

В данном докладе представлено описание текущих предложений одного из ведущих поставщиков на российском рынке - компании «Сибирские Аналитические Системы», деятельность которой направлена на разработку, производство и поставку высокопроизводительных систем пробоподготовки, современного аналитического оборудования, запуск, обучение персонала и постановку методик.

Компания поставляет оборудование для пробоподготовки, элементного и молекулярного анализов. Одним из главных предложений являются приборы для термоанализа производства Henven.

Термоанализ представляет собой группу методов, позволяющих изучать свойства материалов при воздействии температурных и иных факторов.

На сегодняшний день Henven является крупнейшим китайским производителем дифференциальных сканирующих калориметров (ДСК), термогравиметрических анализаторов (ТГА), совмещенных анализаторов и дилатометров.

Приборы Henven имеют несколько важных преимуществ перед конкурентами. В частности, приборы оснащаются расходомером продувочных газов с функцией автоматического контроля и переключения, а также характеризуются широким диапазоном измеряемых температур и эргономичной конструкцией.

В докладе также приведены типовые примеры и эксперименты, проведенные специалистами компании с использованием данного оборудования.

ООО «Сибирские Аналитические Системы» - ведущая российская компания, специализирующаяся на прямых поставках высокотехнологичного оборудования для аналитических исследований. Мы предлагаем широкий спектр решений для:

- Анализа состава веществ;
- Контроля технологических процессов;
- Оценки качества готовой продукции;
- Эффективной пробоподготовки;
- Создания современных лабораторий «под ключ».

Наша компания не только поставляет передовые аналитические системы, но и предоставляет полный спектр инжиниринговых услуг. Мы разрабатываем индивидуальные проекты, проводим пуско-наладочные работы, обслуживание оборудования и тренинг персонала, а также обеспечиваем комплексное решение аналитических задач любой сложности.

Мы специализируемся на поставках широкого ассортимента спектральных систем, а именно:

- **Масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой**: Высокоточные инструменты для определения изотопного состава, незаменимые в научных исследованиях, медицине и промышленности.
- **Атомно-эмиссионные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС)**: Современные устройства для определения концентраций элементов в образцах с высокой чувствительностью и точностью.
- **Атомно-абсорбционные спектрометры (ААС)**: Надежные приборы для измерения концентраций металлов в растворах, широко применяемые в экологии, металлургии и аналитической химии.
- **Энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрометры**: Оборудование для анализа элементного состава материалов, используемое в металлургии, геологии и материаловедении.
- **ИК-Фурье спектрометры и спектрофотометры**: Инструменты для изучения молекулярных структур, количественного и кинетического анализов, применяемые в химии, биологии и фармацевтике.
- **Системы для пробоподготовки**: Оборудование для подготовки образцов к анализу, включая оборудования собственного производства, обеспечивающие высокое качество и воспроизводимость результатов.

Кроме того, мы предлагаем широкий спектр оборудования для термоанализа, включая:

- **Дифференциальные сканирующие калориметры (ДСК)**: Приборы для изучения тепловых эффектов в материалах, таких как фазовые переходы, химические реакции и изменения теплоемкости.
- **Термогравиметрические анализаторы (ТГА)**: Устройства для измерения изменений массы образца под воздействием температуры.
- **Совмещенные термоанализаторы**: Комбинация методов для получения более полной информации о термическом поведении материалов.
- **Дилатометры**: Приборы для измерения коэффициента теплового расширения образца.

За три года после ухода ключевых производителей с рынка мы наладили поставки и обеспечили качественное обслуживание новых приборов. Мы тщательно протестировали их для регистрации в реестре средств измерений. Некоторые модели, такие как ИСП-спектрометры «Прометей» и атомно-абсорбционные спектрометры, стали популярными и завоевали доверие клиентов. Другие приборы, например, ИК-Фурье спектрометры IR-8000, идеально подходят для тех, кто привык работать с устройствами Nicolet.

Мы осознаем, что пользователи, привыкшие к технике из США и Европы, могут с осторожностью относиться приборам, произведенным в Китае. В связи с этим мы предлагаем провести демонстрационные эксперименты по программе, разработанной нашим заказчиком. Это позволит наглядно показать преимущества и надежность наших устройств, развеять сомнения и укрепить доверие к продукции.

Мы стремимся предоставлять нашим клиентам только лучшее оборудование, соответствующее самым высоким стандартам качества и точности, чтобы вы могли достичь наилучших результатов в своей работе.

ООО «Сибирские Аналитические Системы» - это команда высококвалифицированных специалистов, базирующихся в Москве, Донецке, Екатеринбурге, Новосибирске и Красноярске и работающих по всей России и за ее пределами. Сотрудниками компании являются методисты и инженеры, каждый из которых обладает глубокими знаниями и опытом в своем направлении.

Диаэм, ООО

129345, Москва ул. Магаданская д. 7 корп. 3
Россия
Тел.: +7 (495) 745-05-08, 8 (800) 234-05-08
E-mail: info@dia-m.ru
http://www.dia-m.ru
https://t.me/mskdiam

Компания Диаэм основана в 1988 году, головной офис в Москве, офисы и представительства еще в 11 городах, в том числе в Казани.

Диаэм имеет огромный опыт в комплексном оснащении лабораторий, поставках оборудования, расходных материалов и реактивов для научных учреждений, государственных контрольных и экспертных лабораторий, производств различного профиля.

Компания специализируется, в том числе, на поставках и обслуживании научного и аналитического оборудования для таких областей аналитической химии, как:

- высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ),
- газовая хроматография (ГХ),
- хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС и ВЭЖХ-МС),
- спектрометрия в ультрафиолетовой и видимой области (УФ-Вид),
- спектрометрия в инфракрасной области (ИК),
- атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС),
- эмиссионная и масс спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС и ИСП-МС),
- титриметрия,
- электрохимия и др.

Специалистами компании был реализован ряд сложнейших и уникальных для России проектов по совмещению различных методов анализа.

В портфолио Диаэм имеется большой ассортимент весового и общелабораторного оборудования, необходимого в любой лаборатории, лабораторной посуды, мебели, химических реактивов.

Сайт **www.dia-m.ru** - это крупнейший лабораторный онлайн-гипермаркет с более чем 1 млн. товарных позиций.

Авторизованные сервисные центры Диаэм обеспечивают полное техническое сопровождение - от пуско-наладки до технического обслуживания.

Многопрофильный холдинг ХИММЕД — крупнейший в России поставщик химических реактивов и оборудования для лабораторий. Компания основана в 1991 г., в настоящее время является системообразующим предприятием России.

Мы осуществляем комплексное оснащение лабораторий различного профиля.

Наш ассортимент: химические реактивы и стандартные образцы, общелабораторное и аналитическое оборудование, расходные материалы, биохимия, оборудование Life Science, лабораторная мебель.
Более 20 тысяч наиболее востребованных клиентами позиций реактивов, стандартов, растворителей, лабораторного и аналитического оборудования, расходных материалов в наличии на складе в Москве!

Собственное производство органических растворителей различной степени чистоты, растворителей высокой степени чистоты для лабораторных и научных исследований (ВЭЖХ, ГХ, масс-спектроскопия, ИК), средств дезактивации; перекристаллизация и очистка химических реактивов; регенерация отходов, содержащих органические растворители; перефасовка химических реактивов в различную тару (в т.ч. веществ 1 и 2-го класса опасности); металлообработка.

В апреле 2025 года ХИММЕД представил собственную разработку — газовый тандемный хромато-масс-спектрометр с тройным квадруполем (ГХ/МС/МС) нового поколения AtomiX. Прибор разработан холдингом ХИММЕД при поддержке Министерства промышленности и торговли Российской Федерации.

Контакты:
Москва, 115230, Каширское шоссе, д. 3, корп. 2, стр. 4/9,
тел.: +7 (495) 640 4192, (499) 682 6555, e-mail: mail@chimmed.ru

Казань, 420073, ул. Гвардейская, д.16Б, пом. 7,
тел.: +7 (843) 273 6761, 272 9786, e-mail: kazan@chimmed.ru
https://chimmed.ru



ООО «Протон» зарекомендовало себя в качестве надежного и добросовестного поставщика во всех ведущих научных, учебных и промышленных учреждениях, расположенных как в г. Казани и Республики Татарстан, так и в других регионах России.

В компании работают сотрудники с многолетним опытом работы в области оснащения научных и производственных лабораторий. Среди широко спектра поставляемой продукции все, что необходимо для обеспечения нормального функционирования современной лаборатории: химические и биохимические реактивы, посуда и расходные материалы, общелабораторное и высокоточное аналитическое оборудование ведущих отечественных и зарубежных производителей, лабораторная мебель.

Вместе создаем лучшее будущее для людей и планеты

СИБУР – это:

- более 20 промышленных предприятия по переработке побочных продуктов добычи нефти и газа и другого углеводородного сырья в продукты с высокой добавленной стоимостью

- более 11 миллионов тонн нефтехимических производственных мощностей

- более 60 стран экспорта

- 10 научно-технических центра

- более 5000 новых сотрудников ежегодно, из них 1500 молодых специалистов

- один из ТОП-10 лучших работодателей по версии Head Hunter



Сплочённая команда



Каждый день становимся лучше



Безопасность без компромиссов



Умный результат



Взаимоуважение



Партнерство

О компании Wiggens

Компания Wiggens была основана в 2005 году с целью обеспечения лучшим лабораторным оборудованием и сервисом для получения надежных результатов. С тех пор компания Wiggens занимается производством высококачественного общелабораторного оборудования, аналитических приборов, а также решений для химических реакций и очистки. Наш бренд Wiggens отличается высоким качеством, долговечностью и выдающимися эксплуатационными характеристиками.

Wiggens — ваш надежный лабораторный помощник, предлагающий продукцию, которую можно использовать в различной лабораторной среде. Ассортимент продукции Wiggens включает:

Насосы ChemVak
Общелабораторное оборудование Wiggens
Life Science оборудование
Генераторы нулевого воздуха

Реакторные системы и системы очистки ChemTron
Реакторы
Роторные испарители
Тонкопленочные испарители
Устройства для молекулярной дистилляции

Аналитические приборы ChemTron
Вискозиметры
Титраторы
Плотномеры

Генераторы чистых газов ChemTron
H2 Генераторы
N2 Генераторы
O2 Генераторы

ChemVak, бренд компании Wiggens, специализируется на насосных технологиях, предлагая широкий ассортимент вакуумных и жидкостных насосов для различных применений. Линейка продукции включает в себя химически стойкие мембранные насосы, безмасляные насосы, пластинчато-роторные вакуумные насосы и оборудование для вакуумной фильтрации. Кроме того, данная линейка включает в себя перистальтические насосы, поршневые жидкостные насосы, шприцевые насосы, системы рекуперации растворителей и системы всасывания (аспираторы) для удовлетворения различных потребностей отрасли.

ChemTron — это наш бренд, специализирующийся на аналитических приборах, генераторах чистых газов, решениях для химических реакций, решениях для разделения и очистки в химических процессах, включая такие эффективные инструменты для химического разделения, как роторные испарители, тонкопленочные испарители, устройства для молекулярной дистилляции, автоматические системы дистилляции, системы кристаллизации и т.д.

WIGGENS GmbH
Gässlesweg 22-24, 75334 Straubenhardt, Germany | Tel.: 0049 7248 4529088 | www.wiggens.com | E-mail: info@wiggens.com

WIGGENS
THE MAGIC MOTION

Насосы CHEMVAK

Вакуумные насосы

ChemVac
A brand of Wiggens

Способность быстро справляться со сложными и разнообразными задачами вакуумирования.

- Химически стойкие мембранные насосы
- Системы вакуумной регенерации растворителей
- Безмасляные поршневые вакуумные насосы
- Пластинчато-роторные вакуумные насосы
- Цифровые вакуумметры
- Вакуумные контроллеры



ОБЩЕЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Нагревательные плитки / Мешалки / Нагревательные установки

Привлекательный дизайн для сложных задач нагрева и перемешивания.

- Цифровые магнитные мешалки с подогревом
- Инфракрасные магнитные мешалки с подогревом
- Многопозиционные магнитные мешалки с подогревом
- Магнитные мешалки
- Многопозиционные магнитные мешалки
- Нагревательные плитки
- Термоблоки с нагреванием и охлаждением
- Твердотельные термостаты
- Колбонагреватели и контроллеры температуры



Верхнеприводные мешалки

Наш новый полный ассортимент лабораторных верхнеприводных мешалок удовлетворит ваши высокие требования каждый день!



- Цифровые верхнеприводные мешалки
- Верхнеприводные мешалки с высоким крутящим моментом/высокой скоростью
- Затворы мешалок
- Различные валы и крыльчатки перемешивания



www.wiggens.com Email: info@wiggens.com

WIGGENS
THE MAGIC MOTION

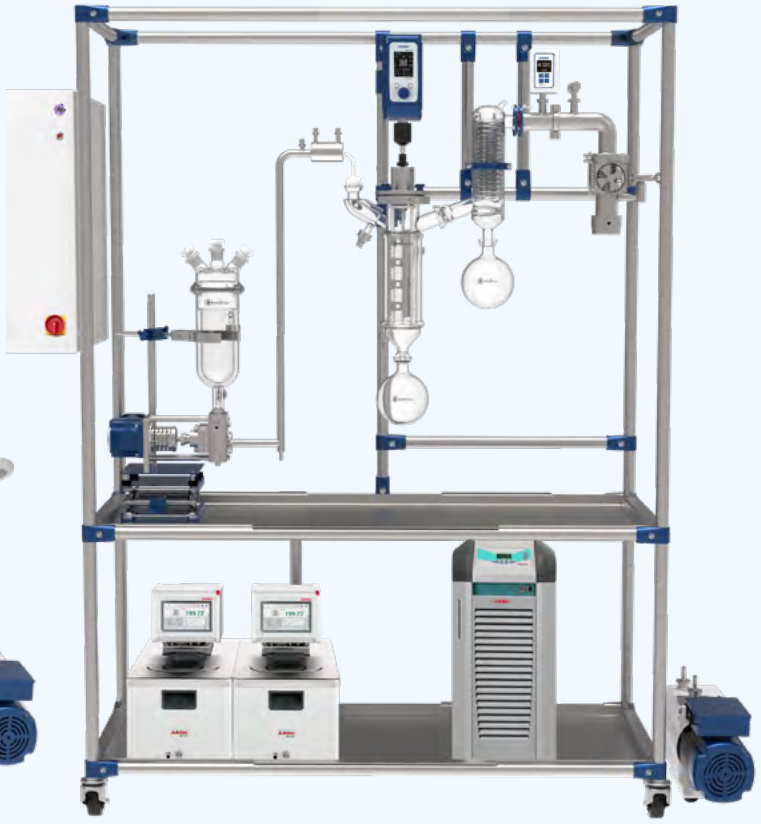
РАЗДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА

Wiggens предлагает различное оборудование для последующей обработки (разделение и очистка) для химических реакторов.

- Лабораторные роторные испарители (50, 100, 250, 500, 1000, 2000 мл)
- Большие роторные испарители (6, 10, 20 л)
- Промышленные роторные испарители (50, 100 л)
- Взрывозащищённые роторные испарители (6, 10, 20, 50, 100 л)
- Роторные испарители для непрерывной работы
- Системы тонкопленочного испарения и молекулярной дистилляции
- Установки для непрерывной кристаллизации
- Системы автоматической непрерывной дистилляции/ректификации
- Системы автоматической непрерывной экстракции
- Вакуумные насосы и контроллеры
- Чиллеры







www.wiggens.com Email: info@wiggens.com

WIGGENS
THE MAGIC MOTION

СИСТЕМЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Стеклянные реакторы и вспомогательные устройства

ChemTron
A brand of Wiggens

Необходимые инструменты для исследований, масштабирования или производства в широком спектре научных дисциплин. Для максимального разнообразия и простоты использования, мы разработали простую базовую платформу, которая позволяет настраивать любую реакторную систему.

- Настольные стеклянные реакторы (250 мл ~ 5 л)
- Пилотные стеклянные реакторы (10 ~ 100 л)
- Стеклянные сферические реакторы (до 200 л)
- Стеклянное промышленное оборудование
- Стеклянные реакторы с фильтрацией (150 мл ~ 150 л)
- Стеклянные реакторы под давлением (до 6 л)
- Реакторы-диспергаторы
- Ультразвуковые, фотохимические, гидрогенизационные реакторы
- Станции параллельного синтеза
- Мешалки и насосы
- Дозирующие устройства
- Системы для измерения и контроля pH
- Программное обеспечение для автоматического синтеза



Реакторы из нержавеющей стали и вспомогательные устройства

Требования наших клиентов к реакционным сосудам столь же разнообразны, как и соответствующие процессы, которые в них проводятся. За последние десятилетия мы разработали модульную систему со стандартизированными соединительными компонентами для экономичной реализации индивидуальных решений. Это значительно упрощает проектирование и строительство наших изготовленных на заказ продуктов.

- Реакторы высокого давления (до 200 бар)
- Реакторы низкого давления (до 25 бар)
- Реакторы из нержавеющей стали для атмосферного давления или вакуума
- Нутч-фильтры
- Системы контроля температуры
- Мешалки: механические или магнитные муфты
- Дозирующие устройства
- Шаровые краны, игольчатые краны, электромагнитные клапаны, пневматические клапаны
- Программное обеспечение для автоматического синтеза



www.wiggens.com Email: info@wiggens.com

WIGGENS
THE MAGIC MOTION

ГЕНЕРАТОРЫ ЧИСТЫХ ГАЗОВ

H2, N2, Сжатый воздух, Очищенный воздух и Нулевой воздух.

- Генераторы водорода (технология PEM)
- Генераторы водорода и нулевого воздуха (два в одном
- Генераторы азота (технология PSA или мембрана из полых волокон)
- Генераторы азота и нулевого воздуха (два в одном)
- Системы сжатого и очищенного воздуха
- Генераторы нулевого воздуха / ультра-нулевого воздуха
- Наборы для технического обслуживания

ГЕНЕРАТОРЫ ВОДОРОДА

Чистота: 99.9996% или 99.99996%
Производительность: 100 мл/мин ~ 20 л/мин
Общая версия, плоская версия, башенная версия и версия для 19" стойки

ГЕНЕРАТОРЫ АЗОТА

Производительность: 200 мл/мин - 2000 л/мин
Чистота: 95 - 99.9999%

ГЕНЕРАТОРЫ КИСЛОРОДА

Производительность: 6 л/мин - 10 л/мин
Концентрация: 95%

ГЕНЕРАТОРЫ НУЛЕВОГО ВОЗДУХА

Производительность: 1,5 ~ 30 л/мин
Содержание УВ и CO: < 0.05 ppm
Содержание CO2: < 1 ppm
Содержание NOX и SOX: < 0.1 ppm

СИСТЕМЫ СЖАТОГО ВОЗДУХА / СИСТЕМЫ ОЧИЩЕННОГО ВОЗДУХА

Производительность: 20 ~ 900 л/мин
Давление: 5 - 10 бар



Product brochure
online at

www.wiggens.com Email: info@wiggens.com

ChemTron
A brand of Wiggens

WIGGENS
THE MAGIC MOTION

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Ротационные вискозиметры

Профессиональное и точное измерение вязкости, соответствующее вашим специфическим требованиям.



Вискозиметры с падающим шариком

Viscoball точно измеряет вязкость прозрачных ньютоновских жидкостей и газов с использованием специализированного шарика.



Автоматические системы измерения вязкости (Капиллярные вискозиметры)

Полуавтоматические или автоматические системы измерения вязкости.



Плотномеры

Переносные измерители плотности/удельного веса/концентрации.



pH/COND/DO-метры

Точные, надежные и избирательные в лабораторных и полевых условиях.



Рефрактометры

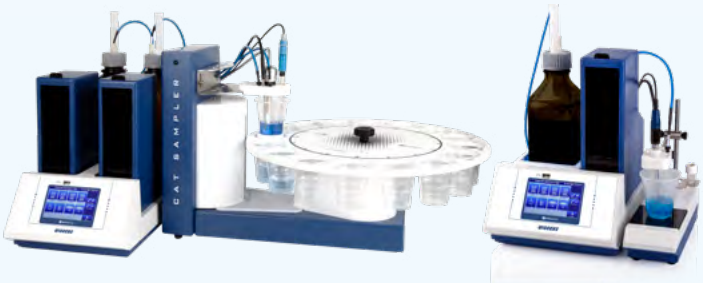
Портативные оптические рефрактометры, цифровые рефрактометры.



Титраторы, автосамплеры, программное обеспечение и электроды

Наши титраторы с широким диапазоном возможностей являются идеальными устройствами для потенциометрического титрования, предлагая возможности для расширения и автоматизации. Высокоточный интерфейс измерения pH/mV и "конечной точки" обеспечивает быстрое, надежное и точное определение множества параметров.

- Бюретки и титраторы
- Бюретки и титраторы с взаимозаменяемым блоком
- Титрование по Карлу Фишеру
- Устройства для подачи образцов и аксессуары
- Программное обеспечение для титрования
- Электроды для титрования



www.wiggens.com Email: info@wiggens.com

ISBN 978-5-6050079-6-8

КОНФЕРЕНЦИЯ ПРОХОДИТ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ:

Золотой спонсор

imc
INDUSTRIAL MONITORING AND CONTROL

Серебряные спонсоры

САС СИБИРСКИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

ДИА•М современная лаборатория

ХИММЕД

Бронзовые спонсоры

СИБУР

Протон

WIGGENS
THE MAGIC MOTION