



ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Chemical structure and material properties

Всероссийская конференция
«Химическая структура и свойства материалов»

Посвященная 100-летию со дня рождения
член-корреспондента РАН
Юрия Тимофеевича Струкова



СБОРНИК ТЕЗИСОВ

12-15 октября 2026
Москва, ИНЭОС РАН

ОРГАНИЗАТОРЫ

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ РАН ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РАН ИНСТИТУТ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РАН
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РАН
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА РАН
РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

ПАРТНЕРЫ

Генеральный
бизнес партнер



Бизнес партнер



Партнер
деловой программы

с декабря 1957

ГОСНИИР

ЭКСПОНЕНТЫ



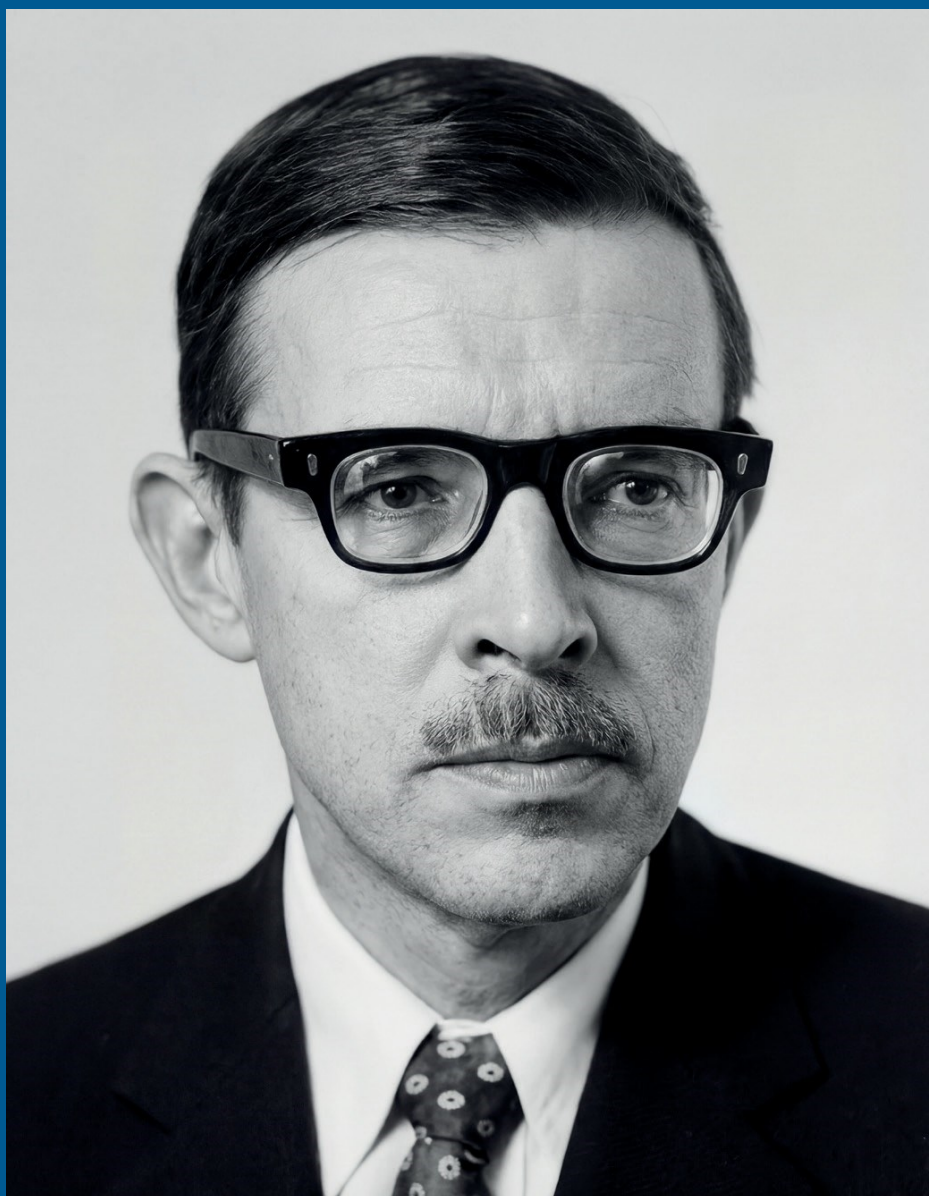
Всероссийская конференция «Химическая структура и свойства материалов»:
Тезисы докладов, Москва, 2026. – 150 с.
978-5-6056411-3-1

ISBN 978-5-6056411-3-1



Подписано в печать 12.10.2026. Тираж 230 экз.

Отпечатано: ООО «АДМИРАЛ ПРИНТ»,
Москва, ул. Баркляя, д. 13 стр. 1



Конференция посвящена
100-летию со дня рождения член-корр. РАН
Юрия Тимофеевича Стручкова



ИНЭОС

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ

акад. РАН С.М. Алдошин (РАН)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ

акад. РАН И.Л. Еременко (ИОНХ)

член-корр. РАН А.А. Трифонов (ИНЭОС)

ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА

акад. РАН В.П. Анаников (ИОХ)
акад. РАН Е.В. Антипов (МГУ)
проф. Л.А. Асланов (МГУ)
акад. РАН В.И. Бухтияров (ИК СО РАН)
акад. РАН Ю.Г. Горбунова (ИОНХ)
акад. РАН М.П. Егоров (ИОХ)
член-корр. РАН К.Ю. Жижин (ИОНХ)
акад. РАН В.К. Иванов (ИОНХ)
акад. РАН С.Н. Калмыков (МГУ)

проф. О.Н. Катаева (ИОФХ КазНЦ)
проф. РАН А.А. Корлюков (ИНЭОС)
акад. РАН В.Ю. Кукушкин (СПбГУ)
проф. И.А. Литвинов (ИОФХ КазНЦ)
акад. РАН Р.З. Сагдеев (МТЦ СО РАН)
акад. РАН О.Г. Синяшин (КазНЦ)
акад. РАН В.П. Федин (ИНХ СО РАН)
акад. РАН И.Л. Федюшкин (ИМХ)
акад. РАН А.Ю. Цивадзе (ИФХЭ)
проф. В.Г. Цирельсон (РХТУ)

РАБОЧИЙ КОМИТЕТ:

д.х.н. А.В. Вологжанина к.х.н. А.Д. Володин к.х.н. А.С. Головешкин
проф. РАН А.А. Корлюков д.х.н. Д.А. Логинов
проф. О.А. Федорова проф. Е.С. Шубина

The background is a gradient of blue and teal. It features several hexagonal patterns: a cluster of glowing white-outlined hexagons on the left, a faint blue-outlined hexagonal grid at the bottom, and a complex molecular structure of white and blue spheres in the top right. The text is centered in the middle of the image.

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

АКТИВАЦИЯ И ДЕГРАДАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ РЕАКЦИЙ

Анаников В.П.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук;
<http://AnanikovLab.ru>, val@ioc.ac.ru

Механистический анализ каталитических реакций нередко используют лишь для объяснения уже полученного результата. Более продуктивный подход — применять знания о механизмах для прогнозирования: проследить превращение прекатализатора в активные формы, установить их взаимопревращения и одновременно определить пути дезактивации. Активация и деградация — взаимосвязанные процессы, определяющие концентрацию и время жизни каталитически компетентных состояний [1]. Внесённый в реакционную смесь «катализатор» часто является лишь исходной точкой динамического ансамбля молекулярных комплексов, кластеров, наночастиц, безлигандных и резервуарных форм [2].

Эта динамика хорошо проявляется в нескольких типах систем [1-5]. Комплексы металлов с фосфиновыми или N-гетероциклическими карбеновыми лигандами способны расщеплять связь металл–лиганд и формировать зависящие от условий «коктейли» частиц. Лиганд может ускорять или ингибировать реакцию либо не участвовать в каталитическом цикле; поэтому его роль без установления доминирующего активного состояния может быть неверно интерпретирована. В адаптивном динамическом гомогенном катализе контролируемая эволюция, напротив, используется функционально: система подстраивается под реагирующие молекулы и обеспечивает образование новых связей C(sp²)–гетероатом и C–C в предсказуемых условиях.

Благодарности

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

Литература

1. *ChemRxiv* **2021**. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.15008456/v1>
2. Galushko A.S., Ananikov V. P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2026**, 65, e20712.
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.
4. Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Novikov R.A., Kostyukovich A.Yu., Burykina J.V., Chernyshev V.N., Ananikov V. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63 (27), e202317468.
5. Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Eremin D.B., Ananikov V. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145, 16, 9092.

МЕТАЛЛ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ: РОЛЬ КРИСТАЛЛОХИМИИ В СОЗДАНИИ МАТЕРИАЛОВ

Антипов Е.В.

*Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия, evgeny.antipov@gmail.com*

Бурный прогресс в массовом производстве литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) для крупных электрохимических источников энергии (стационарных накопителей в энергетике, в электромобилях) диктует необходимость интенсификации исследований в области натрий-ионных аккумуляторов (НИА), которые наряду с очевидным недостатком (меньшей величиной удельной энергии) в сравнении с ЛИА обладают целым рядом важных преимуществ, включая более низкую стоимость, большую удельную мощность, возможность использования алюминиевых токосъемников на обоих электродах и др.

Удельные энергетические характеристики ЛИА и НИА, в основном, определяются свойствами используемых электродных материалов. Исследования этих материалов различными дифракционными (рентгеновскими и нейтронными) и спектроскопическими методами в режиме *operando* позволяет получать важную информацию о механизме интеркаляционных процессов, фазовых превращениях, изменении степени окисления переходных металлов и др.

В докладе будут представлены: современное состояние и тенденции развития производства литий-ионных аккумуляторов в мире и в России, перспективы натрий-ионных аккумуляторов, результаты наших исследований новых электродных материалов для аккумуляторов с помощью *operando* дифракционных и спектроскопических методов с акцентом на взаимосвязи между химическим составом, условиями синтеза, кристаллической структурой и электрохимическими свойствами материалов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ № АААА-А21-121011590088-4.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ВИЗУАЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Василевская В.В.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, vvvas@polly.phys.msu.ru

В докладе будут представлены результаты компьютерного моделирования практически значимых полимерных систем, полученные методами с разным уровнем детализации и охарактеризованные с помощью современных методов анализа и визуализации данных [1-6].

На примере макромолекул, прежде всего синтезированных в лабораториях ИНЭОС РАН, будут показаны возможности компьютерного эксперимента как метода, способного имитировать сложные полимерные системы и анализировать детали строения на масштабах, недоступных экспериментальным методам, описаны его достоинства, определены ограничения и оптимальные условия применения полноатомных моделей и/или их огрубленных аналогов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Гос.задания ИНЭОС РАН (Соглашение 075-03-2026-024).

Литература

1. E. S. Chamkina, A. A. Chamkin, D. V. Guseva, A. A. Lazutin, E. M. Zarkova, E. P. Antoshkina, V. V. Vasilevskaya, Z. B. Shifrina. Synthesis and modeling of a hexatopic terpyridine-terminated polyphenylene dendrimer, *Polymer* **2026**, 349, 129726
2. V. V. Vasilevskaya, E. I. Lozinskaya, A. A. Lazutin, A. I. Buglakov, P. Grysan, D. R. Nosov, D. F. Schmidt, A. S. Shaplov. From computer simulation to synthesis of highly lithium-ion conductive block copolymers with bicontinuous morphology, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 13455
3. A. A. Glagoleva, A. A. Gosteva, G. M. Pavlov, V. V. Vasilevskaya. Conformation scaling regimes of macromolecules as a function of distribution of associating side chains: experimental data analysis and computer study, *Polymer Science Series C* **2025**, 67, 49
4. D. V. Guseva, A. A. Lazutin, V. V. Vasilevskaya. Atomistic simulation of amorphous poly (lactic acid) blends: stereodependent miscibility and properties, *Macromolecules* **2024**, 57, 11276.
5. D. V. Guseva, M. K. Glagolev, A. A. Lazutin, V. V. Vasilevskaya. Revealing structural and physical properties of polylactide: what simulation can do beyond the experimental methods, *Polymer Reviews* **2024**, 64, 80
6. A. A. Lazutin, M. K. Glagolev, V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov. Hypercrosslinked polystyrene networks: an atomistic molecular dynamics simulation combined with a mapping/reverse mapping procedure, *J. Chem.Phys.* **2014**, 140, 134903

НАПРАВЛЕННЫЙ ДИЗАЙН И ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНОВ

Горбунова Ю.Г. ^{а,б}

^а Институт общей и неорганической химии им. С.Н. Курнакова Российской академии наук;

^б Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук,
yulia@igic.ras.ru

Уникальные свойства пористых металл-органических координационных полимеров (МОКП) обуславливают все более возрастающий интерес исследователей к дизайну и синтезу данного типа материалов. Одной из возможностей направленного дизайна МОКП с заданными свойствами является выбор оптимального мостикового фрагмента, в качестве которого используются политопные органические лиганды. Порфирины являются перспективными органическими блоками получаемых каркасов благодаря настраиваемым физико-химическим свойствам и широким возможностям модификации макроцикла¹. Разработка синтетических подходов к функционализации порфиринов способствовала интенсивному развитию химии тетрапирролов как основы металл-органических координационных полимеров в последнее 10-летие. В связи с этим, в докладе будут представлены результаты исследований подходов к получению порфирин-содержащих МОКП и перспективы их применения в современном материаловедении, включая работы нашей научной группы²⁻⁶.

Литература

1. Gorbunova Y.G., Enakieva Y.Y., Volostnykh M.V., Sinelshchikova A.A. et al. *Russ. Chem. Rev.*, **2022**, 91 (4) RCR5038.
2. Enakieva YY, Sinelshchikova AA, Grigoriev MS, Chernyshev V V., et al. *Chem. Eur. J.* **2019**;25:10552.
3. Enakieva YY, Sinelshchikova AA, Grigoriev MS, Chernyshev V V., et al. *Chem. Eur. J.* **2021**;27:1598.
4. Enakieva YY, Zhigileva EA, Fitch AN, Chernyshev VV., Stenina IA, Yaroslavl'tsev AB, et al. *Dalton Trans.* **2021**; 50, 6549 – 6560.
5. Zhigileva EA, Enakieva YY et al. *Dalton Trans.*, **2023**,52, 8237-8246.
6. Zhigileva EA, Enakieva YY et al. *Dalton Trans.*, **2024**,53, 16345 -16354.

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ АНИОНЫ БОРА В КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

Жижин К.Ю.^{a,b}

^a Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Россия, г. Москва Ленинский проспект д 31, zhizhin@igic.ras.ru

^b МИРЭА – Российский технологический университет,
119454, Россия, г. Москва, проспект Вернадского, 78

Кластерные анионы бора являются ярким примером нетривиальных лигандов, которые в настоящее время активно используются в координационной химии.

В докладе основное внимание будет уделено строению и свойствам комплексных соединений на основе *клозо*-боратных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) и их замещенных производных с экзо-полиэдрическими связями B–X ($X = N, O, S$).

Координация атомом металла борсодержащего лиганда может осуществляться путем прямого связывания с кластерным остовом, так и за счет донорных групп экзо-полиэдрического заместителя. В докладе будет показана как природа металла влияет на состав и строение образующихся комплексных соединений. Кластерные анионы бора образуют мооядерные, биядерные и полимерные комплексы в реакциях с металлами, действующими как мягкие кислоты Пирсона (Cu(I), Ag(I), Pb(II), Hg(II)). Металлы, принадлежащие к промежуточной группе (Zn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II)), образуют катионные комплексы с анионами кластеров бора в качестве противоионов. В присутствии металлов, действующих как жесткие кислоты (Fe(III), Co(III)), кластеры бора обычно выступают в качестве восстановителей. В докладе будут продемонстрированы основные характеристики химической связи между атомом металла и кластерным лигандом с использованием анализа молекулярных орбиталей и распределения электронной плотности.

Одним из частных случаев координационных соединений на основе кластерных анионов бора являются золотые наночастицы, стабилизированные замещенными *клозо*-боратами с серосодержащими функциональными группами. Координация между атомом золота и кластерной системой реализуется за счет образования связи Au–S.

Заключительная часть доклада будет посвящена некоторым аспектам потенциального применения координационных систем на основе кластеров. Будут продемонстрированы как природа металла и борсодержащего лиганда влияет на люминесцентные, магнитные и противомикробные свойства целевых координационных систем. На примере золотых наночастиц, стабилизированных замещенными *клозо*-боратами, будут показаны способы получения мультифункциональных тераностических платформ и средств доставки препаратов для ^{10}B -нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 24-13-00295).

СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ И СТРУКТУРНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ: ПРОШЛОЕ И НАСТОЯЩЕЕ

Кривовичев С.В.^{a,b}

^a ФИЦ Кольский научный центр Российской академии наук,
189204, Россия, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14, s.krivovichev@ksc.ru

^b Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле,
Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Россия, г. Санкт-Петербург Университетская наб., д. 7/9.

Неорганическая химия и минералогия исторически тесно связаны – можно вспомнить, что первые статьи Д.И. Менделеева были опубликованы в «Записках Санкт-Петербургского императорского минералогического общества»^{1,2}, его первым университетским наставником был Президент этого общества Степан Семенович Куторга (1805-1861), первая диссертация Менделеева была посвящена изоморфизму, а предсказанный русским ученым экасилиций (германий) был открыт К. Винклером в аргиродите.

После открытия дифракции рентгеновских лучей на кристаллах первыми расшифрованными структурами были структуры минералов, и правила Полинга для ионных кристаллов были сформулированы главным образом на минералогическом материале. Первой структурой, расшифрованной в России (СССР), была кристаллическая структура катаплеита³ из Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров).

В докладе на отдельных примерах будет показан характер взаимодействия между современной структурной химией и минералогией, – такие интересные научные объекты как нанотрубки⁴ и нанотубулены,^{5,6} полиоксометаллатные кластеры,⁷ спиновые жидкости⁸ и металлоорганические каркасы,^{9,10} существовали в природе задолго до их создания в научных лабораториях. Минералогический материал все более востребован в современном материаловедении и дальнейшее взаимодействие минералогии и неорганической химии выглядит перспективным и многообещающим.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке проекта государственного задания ФИЦ КНЦ РАН (FMEZ-2025-0070).

Литература

1. D. I. Mendeleev, *Verhandl. R. K. Miner. Gesels.* **1854**, 234.
2. D. I. Mendeleev, *Verhandl. R. K. Miner. Gesels.* **1855-1856**, 207.
3. B. K. Brunowsky, *Acta physicochim. URSS*, **1936**, 5, 863.
4. K. Yada, *Acta Crystallogr.*, **1967**, 23, 704.
5. S. V. Krivovichev, V. N. Yakovenchuk, T. Armbruster, N. Doebelin, P. Pattison, H.-P. Weber, W. Depmeier, *Amer. Miner.*, **2004**, 89, 1561.
6. E. Buchsteiner, M. Klementova, W. Depmeier, S. V. Krivovichev, M. Czank, M. Schowalter, L. Palatinus, I. V. Rozhdestvenskaya, V. Yakovenchuk, U. Kolb, *Acta Crystallogr.*, **2026**, B82, in press.
7. S. V. Krivovichev, *Acta Crystallogr.*, **2020**, B76, 618.
8. C. Broholm, R. J. Cava, S. A. Kivelson, D.G. Nocera, M. R. Norman, T. Senthil, *Science*, **2020**, 367, eaay0668.
9. I. Huskic, I. V. Pekov, S. V. Krivovichev, T. Friscic, *Sci. Adv.*, **2016**, 2, e1600621.
10. I. Huskic, N. Novendra, D.-W. Lim, F. Topic, H. M. Titi, I. V. Pekov, S. V. Krivovichev, A. Navrotsky, H. Kitagawa, T. Friscic, *Chem. Sci.*, **2019**, 10, 4923.

ЮРИЙ ТИМОФЕЕВИЧ СТРУЧКОВ. К СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ

Литвинов И.А.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр Российской академии наук, 420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8, litvinov@iopc.ru

В этом году, 28 июля, исполнилось 100 лет со дня рождения Юрия Тимофеевича Стручкова. К сожалению, 31 год назад он ушёл от нас, но почему через столько лет мы с уважением, благодарностью и с глубокой печалью вспоминаем его? Что он такого сделал за свою короткую жизнь, что уже на следующий год после кончины его ученики учредили национальную премию для молодых учёных-кристаллографов, по-настоящему общественную организацию, без какого-либо участия руководящих структур. В 2000 году создан национальный комитет этой премии, а в 2007 году на конференции, посвящённой 80-летию Юрия Тимофеевича, состоявшейся в США, договорились создать Международное кристаллографическое общество Struchkov Prize Society. Почему всемирно известные учёные, такие как Нобелевские лауреаты Лайнус Полинг, Дороти Ходжкин и Роальд Хоффман при посещении Москвы приезжали в лабораторию рентгеноструктурного анализа ИНЭОС для встречи с Юрием Тимофеевичем? Даже это короткое перечисление приводит к заключению, что Юрий Тимофеевич был неординарной личностью, заслуживающей нашего внимания и уважения. В докладе постараюсь изложить свой взгляд на роль и значение Юрия Тимофеевича в развитии структурных исследований в Советском Союзе, России и в мире, а также созданную им научную школу в области органической кристаллохимии.

**РОЛЬ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СТРУКТУРАХ ТИПА
«ГОСТЬ@МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЙ КАРКАС»
ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ АДСОРБЦИИ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО
ДЕТЕКТИРОВАНИЯ**

Федин В.П.

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

В данном докладе будут рассмотрены результаты исследований синтеза, структуры и функциональных свойств металл-органических каркасов (metal-organic framework, MOF) и соединений включения на их основе.¹⁻³ Каркасы с перманентной пористостью используются для разделения углеводородов, а также для решения сложной задачи разделения изотопомеров воды (H_2O/D_2O). Особое внимание будет уделено идентификации структур типа «хозяин-гость». Изучение таких структур позволяет выявить специфические взаимодействия, определяющие селективность разделения и люминесцентного обнаружения веществ со сходными физико-химическими свойствами. Также будут рассмотрены бифункциональные металл-органические каркасы, демонстрирующие как высокую селективность к адсорбции, так и люминесцентное обнаружение специфических аналитов.

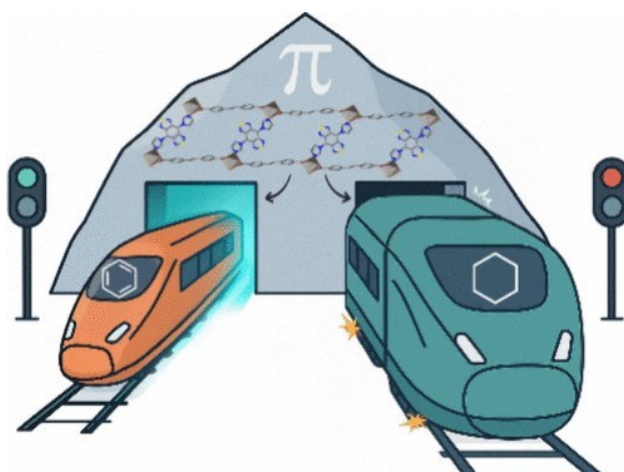


Рисунок 1. Взаимодействия гость-хозяин играют важную роль в процессах разделения и сенсинга

Благодарности

Исследование поддержано Российским научным фондом, грант 25-43-02029.

Литература

1. D.I. Pavlov et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **2026**, 148, 17240
2. P.V. Burlak et al., *Dalton Trans.* **2026**, 55, 2937.
3. X. Yu et al. *Inorg. Chem.* **2025**, 64, 6356.

ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Федин М.В., Порываев А.С.

Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск,
Институтская 3а, mfedin@tomo.nsc.ru

Металл-органические каркасы (МОК) широко изучаются в современной химии и материаловедении. Применение МОК актуально для решения задач сорбции, хранения газов, доставки лекарств, разделения смесей, катализа, фотокатализа и др. Однако для практического использования МОК в ряде случаев требуется оптимизация их функциональных свойств *in situ* и *operando*, что делает востребованным дальнейшее развитие передовых физико-химических методов исследования МОК.

Большинство МОК диамагнитны или имеют малоинформативные спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Однако введение стабильных радикалов в данные микро/мезопористые материалы открывает широкие возможности как для функционализации самих МОК, так и для их изучения различными методами ЭПР – стационарными, время-разрешенными и импульсными. Альтернативным способом применения ЭПР к диамагнитным МОК является фотогенерация стабильных или короткоживущих парамагнитных центров.

В недавнем цикле наших работ был развит ряд новых подходов ЭПР к исследованию микро/нанопористых сред, в том числе МОК.¹ Продемонстрированы возможности ЭПР с фотовозбуждением в изучении фотокаталитических процессов с участием МОК. Предложен и развит метод инкапсулированного в поры МОК спинового зонда (стабильного нитроксильного радикала) для решения задач разделения смесей и характеристики структурных превращений МОК.²⁻⁴ Кроме того, были исследованы процессы сорбции парамагнитных газов (NO, NO₂) в поры МОК^{5,6} и показан потенциал использования сорбированных в поры парамагнитных молекул в задачах квантовых вычислений.⁶ Наконец, с использованием инкапсулированного в МОК спинового зонда изучены процессы сорбции газов и стабильность серии пористых жидкостей третьего рода с участием МОК.^{7,8} В докладе будут представлены результаты последних лет по исследованию МОК методами ЭПР спектроскопии и обсуждены перспективные приложения таких материалов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 24-13-00119).

Литература

1. М. В. Федин, Известия Академии наук. Серия химическая **2023**, 72, 312.
2. D. M. Polyukhov et.al., Nano Lett. **2019**, 19, 6506.
3. A. S. Poryvaev et.al., Chem. Sci. **2024**, 15, 5268.
4. A. S. Tomilov et.al., Inorg. Chem. Front. **2026**, 13, 6492.
5. Y. N. Albrekht et.al., Small **2025**, 21, 2503196.
6. A. A. Yazikova et.al., J. Phys. Chem. C **2025**, 129, 8455.
7. S. A. Gulyaev et.al., J. Mol. Liq. **2025**, 438, 128640.
8. M. V. Fedin, Mendeleev Commun. **2026**, 36, 369.

САМООРГАНИЗЦИЯ МЯГКОЙ МАТЕРИИ НА ПРИМЕРЕ СЕКТОРООБРАЗНЫХ ДЕНДРОНОВ И ДЕНДРИМЕРОВ: ОТ ЗАПОЛНЕНИЯ ПРОСТРАНСТВА К ПЛОТНОЙ УПАКОВКЕ

Бакиров А.В.^{1,2}, Щербина¹ М.А., Чвалун С.Н.^{1,2}

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393,

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123098, s-chvalun@yandex.ru

Будут представлены основные аспекты самоорганизации мягкой материи на примере секторообразных и конусообразных дендронов и дендримеров. Особое внимание уделено структуре формирующихся в процессе самоорганизации мезофаз, характеризующихся промежуточной степенью порядка, таких как пластические кристаллы, ротационно-кристаллическая фаза в полимерах, двумерная колончатая упорядоченная и неупорядоченная фаза, кубические фазы различной симметрии. Будут раскрыты основные этапы в образовании надмолекулярных ансамблей: формирование индивидуальных супрамолекулярных агрегатов за счет слабых нековалентных взаимодействий мезогенных групп и последующее упорядочение внутри них, понижающее свободную энергию системы. Супрамолекулярные агрегаты, в свою очередь, организуются в двумерные или трехмерные надмолекулярные решетки. Форма надмолекулярных агрегатов и ее изменение с температурой является функцией химического строения мезогенной группы, что позволяет проводить направленный дизайн сложных самоорганизующихся систем, обладающих заданным откликом на изменение внешних воздействий. Особое внимание будет уделено карбосилановым дендримерам высоких генераций, которые проявляют свойства как макромолекул, так и наночастиц и позволяют моделировать сложную задачу упаковки мягких квазисферических объектов в хорошо организованную трехмерную структуру, что является фундаментальной проблемой современной физики. Выявление общих особенностей образования сложных кубических жидкокристаллических мезофаз в дендримерах нескольких генераций, включая кубическую ВСС, переходящую в плотноупакованную кубическую FCC, позволяет понять и выявить общие свойства процесса упорядочения, происходящего в результате нарушения симметрии.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-43-02049.

The background is a teal-to-blue gradient. It features several hexagonal patterns: a cluster of glowing white-outlined hexagons in the top-left, a larger cluster of semi-transparent blue-outlined hexagons in the middle-left, and a grid of faint blue-outlined hexagons in the bottom-right. Additionally, there are two complex molecular structures made of white and blue spheres connected by lines, one in the top-right and one in the bottom-right.

КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

FUNCTIONAL DYE DERIVED SUPRAMOLECULAR MATERIALS FOR SENSING, IMAGING AND SECURITY APPLICATION

Ayyappanpillai Ajayaghosh

SRM Institute of Science and Technology, Chennai 603 203, India

ajayagha@srmist.edu.in

Functional dyes are colored molecules having intense absorption and emission in the visible to the near infrared region. Hence, they are widely used in imaging, sensing and security applications. Appropriate structural modification of these dyes allows the spontaneous self-assembly, leading to a variety of supramolecular functional materials with diverse size, shape and properties. Depending upon the nature of the molecular building blocks, the resultant soft materials can be fluorescent, stimuli responsive, optically active or electrically conducting. We have extensively studied the use of self-assembled squaraines, DPP, Bodipy, pyrylium and pyridinium dyes for sensing, imaging and security applications.¹⁻⁶ In this talk, a summary of our major findings will be presented.

References

1. a) S. Ghosh, D. S. Philips, A. Saeki, A. Ajayaghosh, S. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1605408; b) S. Ghosh, S. Cherumukkil, C. H. Suresh, A. Ajayaghosh, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1703783.
2. a) S. Cherumukkil, S. Ghosh, V. K. Praveen, A. Ajayaghosh, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 5644; b) G. Das, S. Cherumukkil, A. Padmakumar, V. B. Banakar, V. K. Praveen, A. Ajayaghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 7851.
3. S. Cherumukkil, G. Das, R. P. N. Tripathi, G. V. P. Kumar, S. Varghese, A. Ajayaghosh, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 32, 2109041.
4. L. Lekshmanan, A. S. Pillai, M. M. Thomas, P. A. Sukumaran, S. Saif, P. R. Thankamani, K. P. Surendran, S. Pillai, A. Ajayaghosh *Small Methods*, **2025**, 9, 2402125.
5. D. S. Philips, S. Ghosh, A. Saeki, and A. Ajayaghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64, e202516126.
6. S. Sreejith, C. Sanjay, B. Vedhanarayanan, A. Ajayaghosh, *Chem. Soc. Rev.* **2026**, 55, 4867.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИИ В РАСШИФРОВКЕ СОСТАВОВ СМЕСЕЙ В РУТИННОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Афанасьев О.И., Ключев Ф.С., Смирнов И.В., Чусов Д.А.

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

Быстрая и полная расшифровка составов реакционных смесей и установления структуры неизвестных продуктов представляет собой критическую для химии задачу. Она важна как с точки зрения поиска новых реакций, так и с точки зрения определения структуры посторонних примесей в синтезе фармацевтических субстанций. Классический подход предполагает выделение всех компонентов смеси в чистом виде и установление их структур с использованием комплекса физико-химических методов и ручного анализа спектров. Это занимает большое количество времени и достаточно ресурсозатратно.

В последние годы происходит лавинообразный качественный и количественный рост различных методов искусственного интеллекта. Он включает как большие языковые модели от гигантов данной индустрии (Claude, Chat-GPT, Gemini, ...), так и локальные узкоспециализированные химические инструменты, среди которых сильно выделяется платформа OdanChem. В докладе будет рассмотрено использование всех этих инструментов, а также классического поиска по базам данных, для расшифровки составов сложных реакционных смесей и установления структуры молекул.

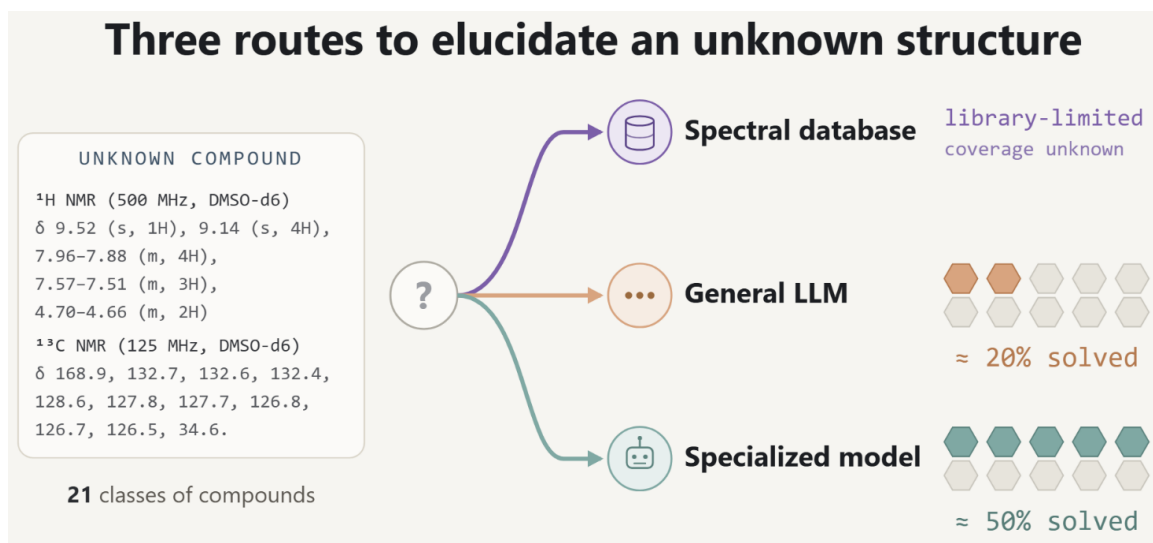


Рисунок 1. Автоматическая расшифровка состава смесей и структур

Литература

1. www.odanchem.org
2. Afanasyev O.I., Kliuev F.S., Balalaeva A.I., Chusov D.A., ChemRxiv, 2025, <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2025-cxhdq>
3. Kliuev F.S., Smirnov I., Losev M.A., Afanasyev O.I., Chusov D.A., ChemRxiv, 2026, <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.15006195/v1>

НАСКОЛЬКО ДОСТОВЕРНЫ РАСШИФРОВАННЫЕ НАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ?

Вировец А.В.

Институт неорганической и аналитической химии, Университет им. И.В. Гёте, 60438,
Германия, г. Франкфурт-на-Майне, ул. Макса-фон-Лауэ, д. 9, a_v_virovets@yahoo.com

Начиная с 1980-х годов прогресс в развитии рентгеноструктурного анализа (РСА) сделал его важным, а в последствии и одним из основных методов характеристики в синтетической химии. В нашей стране важнейшую роль в этом процессе безусловно сыграл Юрий Тимофеевич Стручков (1926–1995).

Несмотря на определенную рутинность РСА, некоторые базовые принципы, лежащие в основе этого метода, не подвергаются сомнению. Прежде всего, считается, что РСА *однозначен*: данному набору структурных амплитуд, $|F|_{hkl}$, отвечает одна и только одна «химическая структура». Кристаллические структуры, дающие идентичные дифракционные картины, называются *гомометрическими (homometric)*. Предполагается, что некоторые полиморфы ZnS могут быть гомометрическими¹. Гомометрия делает РСА теоретически неоднозначным. При этом невозможность *химически* различных гомометрических структур строго и в общем виде, судя по всему, не доказана.

Следует, однако, учитывать, что интенсивности отражений измеряются с конечной точностью. Следовательно, практический интерес представляют *химически* различные структуры, дающие *экспериментально* неразличимые дифракционные картины (величины $|F|^2_o$). Такие структуры предлагается называть *псевдо-гомометрическими*. Речь здесь идет не о точности РСА в смысле погрешности определения параметров решетки и геометрических характеристик, но о самой *химической информативности* нашего метода.

В докладе рассматриваются различные возможные сценарии и их сочетание: (I) различие в точечной или трансляционной симметрии приводит к *химически* различным структурным моделям; (II) симметрия совпадает, но химически существенные различия в моделях не приводят к обнаруживаемому различию в $|F|_{hkl}$. Симметрия зачастую неочевидным для исследователя способом влияет на интерпретацию результатов, причем ее установление бывает осложнено, например, поглощением или слабостью сверхструктурных рефлексов. Классическая причина реализации сценария II – существование элементов с очень близкой рассеивающей способностью. Например, рутинный РСА не позволяет различить S и Cl, F и OH, Fe и Co. Особая ситуация возникает, когда структура состоит только из атомов с близкой рассеивающей способностью. Здесь на первый план выходит редко осознаваемая проблема общей шкалы: в эксперименте возможно измерить лишь относительные, но не *абсолютные* величины $|F|_{hkl}$ (приведенные к $|F|_{000}$). Наконец, структурное разупорядочение и его неоднозначная интерпретация может приводить к реализации одного или сразу обоих сценариев псевдо-гомометрии².

Для решения проблемы псевдо-гомометрии необходимо использовать эффект аномального рассеяния, а также привлекать информацию о химической предыстории и спектроскопические данные.

Литература

1. M. Farkas-Jahnke, K. Dornberger-Schiff, *Acta Cryst.* **1969**, A25, 35.
2. A. V. Virovets, E. Peresyphkina, M. Scheer, *Chem. Rev.* **2021**, 121, 14485.

40 ЛЕТ С ЛАБОРАТОРИЕЙ РСИ ИНЭОС: ВЗГЛЯД ХИМИКА–СИНТЕТИКА

Волошин Я.З.

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

За время плодотворного сотрудничества был пройден путь от нескольких известных¹ к моменту начала исследований рентгеновских структур клеточных комплексов с инкапсулированным ионом металла (клатрохелатов^{1,2}) к нескольким сотням структур координационных соединений этого типа, решённых нами к настоящему времени. Следующие способы получения их монокристаллов, пригодных для РСА, будут обсуждены:

- 1) Кинетически контролируемое *in situ* образование³
- 2) Медленная диффузия одного из реагентов в реакционную смесь⁴
- 3) Медленная диффузия высаливающего растворителя в раствор комплекса⁵
- 4) *In situ* образование в реакционной смеси⁶
- 5) Медленное упаривание растворов комплексов в органических растворителях или их смеси^{7, 8}

Влияние строения трехмерных макробициклических комплексов железа на их цитотоксическую активность и индуцированную хиральность будет также обсуждено.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 24-13-00230).

Литература

1. Y.Z. Voloshin, N.A. Kostromina, R. Krämer, Clathrochelates: Synthesis, Structure and Properties, *Elsevier*, Amsterdam, **2002**, 419 pp.
2. Y. Voloshin, I. Belaya, R. Krämer, Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited, *Springer Nature*, **2017**, 467 pp. [Я.З. Волошин, И.Г. Белая, Р. Кремер, Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются, *Springer - Граница*, **2018**, 544 с.]
3. С.В. Линдеман, Ю.Т. Стручков, Я.З. Волошин, *Коорд. химия*, **1990**, 16, 1367.
4. S.V. Lindeman, Y.T. Struchkov, Y.Z. Voloshin, *J.Coord.Chem.*, **1993**, 28, 319.
5. Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, I.I. Vorontsov, M.Y. Antipin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 3400.
6. Y.Z. Voloshin, O.A. Varzatskii, G.V. Romanenko et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 5401.
7. S.V. Lindeman, Y.T. Struchkov, Y.Z. Voloshin, *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 184, 107; *Polish J.Chem.*, **1993**, 67, 1575; *J.Coord.Chem.*, **1995**, 34, 203.
8. I.P. Limarev, A.V. Vologzhanina, Y.Z. Voloshin et al. *Metallomics*, 17, **2025**, mfaf033; *Metallomics*, 18, 2026, mfag012; *Mendeleev Commun.*, **2026**, 36, 282 and references therein.

ZN-CA И ZN-MG КАРБОКСИЛАТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Самулионис А.С., Воронина Ю.К., Кискин М.А., Николаевский С.А.,
Еременко И.Л.

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

Координационные соединения, содержащие ионы переходных и щелочноземельных металлов, представляют фундаментальный интерес с точки зрения особенностей их молекулярной и кристаллической структуры, химической устойчивости и каталитической активности, в том числе в процессах каталитического превращения диоксида углерода в ценные продукты. В качестве таких каталитических систем активно исследуются Zn-содержащие металлоорганические координационные полимеры, а также их Zn-Mg гетерометаллические производные, в реакциях циклоприсоединения CO₂ к эпихлоргидрину и сополимеризации CO₂ с эпоксидами для получения поли(циклогексен)карбонатов^{1,2}.

Ранние исследования в области химии триметилацетатных комплексов выявили серию гетерометаллических соединений, в которых 3d-металлы, цинк и кадмий формируют устойчивые типы молекулярных соединений линейного строения с атомами лития, другого d-металла или лантаноидов^{3,4}. Изучение химии карбоксилатных цинк-магниевого и цинк-кальциевого координационных соединений определили новые структурные типы молекулярных полиядерных комплексов, а также перспективность их использования в качестве вторичных строительных блоков для синтеза металлоорганических каркасных структур.

В докладе будут обсуждены результаты исследований в синтезе новых Zn-Ca и Zn-Mg молекулярных соединений и каркасов на их основе, их кристаллическому строению и результатам исследования каталитической активности в реакциях циклоприсоединения CO₂.

Благодарности

Работа выполнена совместно с группой д.х.н. В.А. Ларионова при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственных заданий ИОНХ РАН и ИНЭОС РАН.

Литература

1. V. Gupta, I. Justyniak, E. Chwojnowska, V. Szejko, J. Lewiński, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 16274.
2. L. Kong, Z. Li, H. Hu et al. *Chem. Eng. J.* **2022**, 427, 131759.
3. A. A. Sidorov, N. V. Gogoleva, E. S. Bazhina et al. *Pure Appl. Chem.* **2020**, 92, 10931110.
4. I. K. Rubtsova, D. S. Yambulatov, M. A. Shmelev et al. *Dalton Trans.* **2026**, 55, 28832892.

ВОЗМОЖНОСТИ ЦКП ИНЭОС РАН ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

Корлюков А.А.

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

При создании ИНЭОС РАН акад. А.Н. Несмеяновым была организована лаборатория физико-химических исследований под руководством А.И. Китайгородского, где работал и Ю.Т. Стручков. Создание в 2018 г. Центра коллективного пользования является возвращением к идее объединения всех физико-химических методов в рамках отдельного подразделения ИНЭОС РАН для консолидации усилий по развитию материально-технической базы института и всестороннему физико-химическому анализу веществ в конденсированном состоянии и растворе. Таким образом, деятельность Центра коллективного пользования (ЦКП), направлена на развитие ИНЭОС РАН как одного из ведущих научных центров в области металло-, элементоорганической химии и химии высокомолекулярных соединений. ЦКП ИНЭОС РАН располагает собственной инфраструктурой, состоящей из большого числа научных приборов для физико-химических исследований и штатом сотрудников. Исходя из этого, ЦКП ИНЭОС не только осуществляет поддержку выполнения исследований в рамках научных тем государственного задания и грантов института, но и оказывает услуги заинтересованным сторонним организациям.

К основным направлениям исследований, осуществляемым при поддержке ЦКП ИНЭОС, относятся изучение строения молекул (методы РСА, ЯМР, ИК и масс-спектрометрии), определение фотофизических свойств (УФ-, КД- и люминесцентная спектроскопия) и элементный анализ. Для прикладных задач подразделение располагает каталитической установкой, в строй должна также быть введена система вакуумного напыления. В докладе освещено развитие приборной базы института, охарактеризованы возможности имеющегося оборудования, приведена информация об услугах, которые ЦКП может выполнить для заинтересованных сторонних организаций. Особое внимание уделено примерам наиболее выдающихся научных исследований, выполненных с помощью оборудования ЦКП и лабораторий отдела физико-химических методов исследования ИНЭОС РАН.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-03-2026-024 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БЕЛКОВ: ОТ ФАЗОВОЙ ПРОБЛЕМЫ ДО ВИЗУАЛИЗАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В КРИСТАЛЛЕ

Лазаренко В.А., Дороватовский П.В.

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт».

В отличие от классической кристаллографии малых молекул, где фазовая проблема успешно решается прямыми методами, для макромолекулярных кристаллов (белков) это оказывается невозможным из-за огромного числа атомов в элементарной ячейке. Для белковых кристаллов применяются альтернативные подходы: молекулярное замещение (MR), изоморфное замещение (MIR/SIR) и методы аномальной дифракции (SAD/MAD). Дополнительную сложность создаёт высокая чувствительность белковых кристаллов к радиационному повреждению при сборе данных на синхротронных источниках.

В данной работе на основе нашего опыта на станциях ESRF (Франция) и КИСИ (Россия) рассмотрены ключевые различия в методологии и стратегии сбора данных между белковой и низкомолекулярной кристаллографией. Показано, что корректный выбор криопротокола, оптимизация стратегии сбора данных и использование современных методов обработки критически важны для получения высококачественных дифракционных данных.

Продемонстрированы примеры решения белковых структур различной сложности:

Визуализация каталитической реакции в кристалле – на примере восьмигемовой цитохром *c_h** нитритредуктазы TvNiR из *Thioalkalivibrio nitratireducens* показана возможность использования восстановительных свойств рентгеновского излучения для запуска ферментативной реакции непосредственно в кристалле¹.

Новый кальциевый индикатор NCaMP7 – решена структура генетически кодируемого кальциевого индикатора на основе яркого флуоресцентного белка mNeonGreen с разрешением 1.75 Å².

Структурный анализ пептидных миметиков – решена кристаллическая структура тетрапептидного аналога соматостатина DOTA-Phe-D-Trp-Lys-Thr-OMe с разрешением 0.78 Å³.

Благодарности

Выражаю глубокую благодарность своим коллегам из разных институтов - Полякову К.М., Бойко К.М., Трофимову А.А., Тихонову Т.В., Субачу О.М., Зубавичусу Я.В., Николаевой А.Ю.

Литература

1. A.A. Trofimov, K.M. Polyakov, V.A. Lazarenko, A.N. Popov, T.V. Tikhonova, A.V. Tikhonov, V.O. Popov, *Acta Crystallogr. D*. 2015, 71, 1087.
2. O.M. Subach, V.P. Sotskov, V.V. Plusnin, A.M. Gruzdeva, N.V. Barykina, O.I. Ivashkina, K.V. Anokhin, A.Y. Nikolaeva, D.A. Korzhenevskiy, A.V. Vlaskina, V.A. Lazarenko, K.M. Boyko, T.V. Rakitina, A.M. Varizhuk, G.E. Pozmogova, O.V. Podgorny, K.D. Piatkevich, E.S. Boyden, F.V. Subach, *Int. J. Mol. Sci.* 2020, 21, 1644.
3. S.E. Dyusenova, S.G. Arkhipov, V.A. Lazarenko, D. Avdeev, D.S. Khachatryan, M.G. Medvedev, P.V. Dorovatovskii, A. Nikolaeva, M.V. Ovchinnikov, M.V. Sidorova, Y.V. Zubavichus, *Crystals*. 2021, 12, 12.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ СЕРЕБРА

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*

Серебро является одним из наиболее своеобразных элементов периодической системы. Химия Ag(I) весьма ограниченно напоминает химию других элементов 11 группы – Cu(I) и Au(I) , а в ряде аспектов схожа с химией щелочных металлов или Tl(I) . Фундаментальные понятия координационной химии, такие как координационное число или определенная координационная геометрия, в случае Ag(I) оказываются весьма размытыми. Наряду с выраженной тенденцией к координации по атомам азота, серы или фосфора, ионы Ag(I) выказывают определенную оксофильность, наряду с тенденцией к координации π -связей и образованию специфических аргентофильных ($\text{Ag(I)}\text{-Ag(I)}$) взаимодействий. При этом координационная сфера Ag(I) весьма лабильна, что приводит к эволюции комплексов в растворе и даже к структурным перестройкам в кристаллах первоначально образовавшихся метастабильных фаз.

В представленном докладе рассмотрены вопросы координации ионов Ag(I) молекулами полярных растворителей, в том числе образование полиядерных агрегатов. Обсуждаются примеры комплексов Ag(I) с относительно высокими координационными числами и неправильными координационными полиэдрами. Для адекватного описания координации предложено использовать понятия первичной и вторичной координационной сферы и координационного числа. Рассмотрены особенности аргентофильных взаимодействий в структурах комплексов арилперфтортиолатов AgSAr^f с пиридинами.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 24-13-00319

Литература

1. Д.К. Журавлев, И.В. Корольков, М.Н. Соколов, П.А. Абрамов. Ж. структ. химии. 2025, 66, 141072.
2. D. K. Zhuravlev, I. V. Korolkov, M. N. Sokolov, P. A. Abramov. J. Struct. Chem., 2025, 66, 2438-2449.
3. A.A. Shmakova, A.S. Berezin, P.A. Abramov, M.N. Sokolov, Inorg. Chem. 2020, 59 1853–1862.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПИРАЗОЛАТЫ МЕТАЛЛОВ 11 ГРУППЫ КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГИБРИДНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Титов А.А., Ольбрых А.П., Яковлев Г.Б., Филиппов О.А., Шубина Е.С.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук,
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, tit@ineos.ac.ru

Пиразولاتные комплексы меди(I) и серебра(I) образуют обширный класс координационных соединений, отличающихся значительным структурным разнообразием и широким спектром функциональных свойств. Особый интерес представляют циклические трёхъядерные комплексы $[MPz]_3$, в которых плоская геометрия металлоцикла благоприятствует образованию металлофильных взаимодействий в твёрдом состоянии. Эти взаимодействия обуславливают люминесцентное поведение за счет образования эксимерных возбужденных состояний. Выступая в роли циклических кислот Льюиса, $[MPz]_3$ способны к образованию супрамолекулярных агрегатов с разнообразными донорными молекулами,¹ что является основой для дизайна новых функциональных материалов.

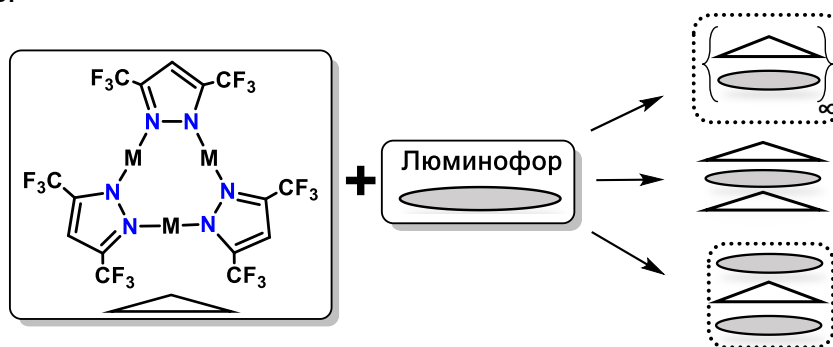


Рисунок 1. Структурная формула $[M(Pz(CF_3)_2)_3]$ и пути формирования супрамолекулярных агрегатов с донорами электронной плотности.

В докладе будут представлены результаты исследования взаимодействия $[MPz]_3$ с этинидными лигандами [2] и супрамолекулярные агрегаты $[MPz]_3$ с донорами электронной плотности [3]. Образование подобных систем позволяет активировать триплетной эмиссии за счет ионов металлов (эффект тяжёлого атома). Важной особенностью изучаемых систем является возможность достижения двухполосной люминесценции. Это свойство открывает перспективы для создания на их основе функциональных материалов для применения в качестве сенсоров, защитных меток от подделок или источника белого света.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-73-10103).

Литература

1. A. P. Olbrykh, G. B. Yakovlev, A. A. Titov, O. A. Filippov, E. S. Shubina, Coord. Chem. Rev. **2026**, 552, 217477.
2. A. A. Titov, A. F. Smol'yakov, A. Y. Chernyadyev, I. A. Godovikov, O. A. Filippov, E. S. Shubina, Chem. Commun., **2024**, 60, 847.
3. A. P. Olbrykh, A. V. Tsoireva, V. M. Korshunov, A. F. Smol'yakov, I. A. Godovikov, A. A. Korlykov, I. V. Taydakov, A. A. Titov, O. A. Filippov and E. S. Shubina, Inorg. Chem. Front., **2025**, 12, 81

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КЛАТРАТЫ ОТ ЭСТЕТИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ДО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Шевельков А.В.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет,
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1, стр. 3

Клатраты как гидраты газов и жидкостей известны более 200 лет. Свое имя они получили в 1948 году благодаря особому супрамолекулярному строению, от латинского *clathratus* – защищенный решеткой. И лишь в 60-е годы XX века Хагенмюллер показал, что точно такое же кристаллическое строение имеют полярные силициды, где в полостях каркаса из атомов кремния заключены катионы натрия.¹ С тех пор синтезировано и исследовано несколько сотен неорганических клатратов, относящихся к 12 структурным типам. На сегодня показано, что 44 химических элемента способны формировать клатратные структуры, что составляет более половины всех химических элементов, присутствующих в земной коре. С конца прошлого века особое внимание уделяется взаимосвязи кристаллического и электронного строения неорганических клатратов с их термоэлектрическими свойствами.

В основе кристаллического строения клатратов лежат большие полиэдры с числом вершин от 20 до 28, внутри которых находятся гостевые атомы или ионы, связанные с атомами каркаса лишь слабыми взаимодействиями. Полиэдры сочленяются вершинами, ребрами и гранями с образованием высокосимметричных каркасов. Благодаря такому строению неорганические клатраты способны проводить электричество хорошо, как электронный кристалл, а тепло – плохо, как фононное стекло. Свойства неорганических клатратов, соответствующие концепции «фононное стекло – электронный кристалл», положили начало термоэлектрическим исследованиям с целью создания на их основе материалов для термоэлектрического преобразования тепла в средне- и высокотемпературном диапазонах. Принципы создания термоэлектрических материалов на основе неорганических клатратов основаны на применении правила Цинтля для управления концентрацией валентных электронов и на контроле над псевдолокализованными колебаниями гостевых атомов, обеспечивающих аномально низкую для полупроводников теплопроводность.

В настоящем докладе будет сделан краткий обзор кристаллических структур неорганических клатратов, показано значение взаимодействий гость-хозяин для образования и свойств таких соединений и приведены примеры влияния кристаллического строения на термоэлектрические свойства неорганических клатратов.

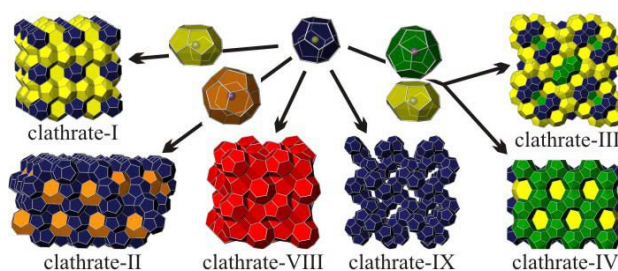


Рисунок 1. Основные кристаллические структуры неорганических клатратов

Литература

1. J. S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard, C. Cros. *Science* **1965**, 150, 1713.

The background is a teal-to-blue gradient. It features several hexagonal patterns: a cluster of glowing white-outlined hexagons on the left, a fainter cluster at the bottom left, and a grid of thin blue-outlined hexagons at the bottom right. Additionally, there are two complex molecular structures made of spheres and connecting lines, one in the top right and one in the bottom right.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНОСТИ ЛИГАНДОВ К АТОМАМ U

Абдульмянов А.Р., Шимин Н.А.

Самарский национальный исследовательский университет, Московское шоссе,
34, Самара, 443086, aleksey.abd@icloud.com

В этом исследовании представлен метод машинного обучения для прогнозирования электронодонорной способности (ЭДС) лигандов по отношению к атому урана с использованием графовой нейронной сети (GNN).

В рамках стереоатомной модели кристаллов¹ для определения ЭДС лиганда используется сложный кристаллохимический анализ известных кристаллических структур, что ограничивает применение такого подхода для новых лигандов. Мы разработали GNN с механизмом message-passing, обученный на наборе данных из 765 уникальных лигандов, геометрия которых извлечена Кембриджской базы структурных данных (КБСД).

В процессе извлечения лигандов из кристаллических структур рассчитывались объем полиэдра Вороного-Дирихле (ПВД) атома U и величины телесных углов граней, соответствующих связям U с донорными атомами (рис. 1). Особенностью нашего подхода является использование объема ПВД в качестве неявного дескриптора, кодирующего степень окисления центрального атома, которая в большинстве случаев не указана в КБСД. Модель, состоящая из трех слоев GINEConv, демонстрирует высокую точность прогнозирования телесных углов ($R^2 = 91,8\%$ на тестовом наборе) и, следовательно, ЭДС лиганда (MAE = 0,18 электрона).

Предлагаемый метод позволяет оценить стабильность координационного соединения урана на основе правила 18 электронов без предварительных экспериментов по дифракции рентгеновских лучей, что способствует рациональному созданию новых лигандов.

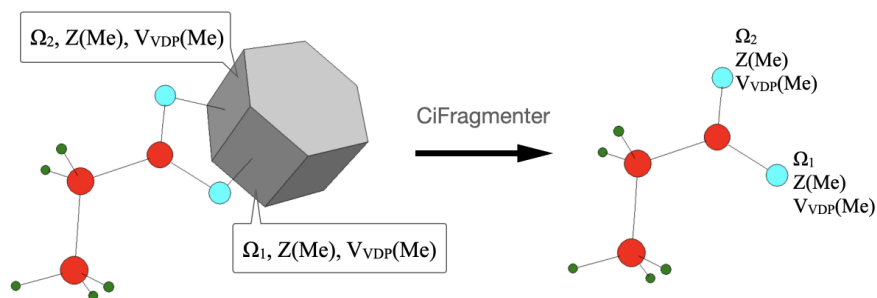


Рисунок 1. Процесс подготовки данных для обучения модели (Ω_1 - телесный угол, $Z(\text{Me})$ - порядковый номер металла в периодической системе, $V_{\text{VDP}}(\text{Me})$ - объем ПВД атома металла)

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, код проекта FSSS-2026-0007.

Литература

1. Serezhkina, L. B. and Serezhkin, V. N. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. **1996**, 41(3), 420.

ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ КАК АКЦЕПТОРЫ ГАЛОГЕННЫХ/ХАЛЬКОГЕННЫХ СВЯЗЕЙ

Абрамов П.А., Князева Е.В., Солдатова Н.С., Постников П.С.

Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30,
pavel_abramov@tpu.ru

Полиоксометаллаты представляют собой устойчивые полиядерные оксо/гидроксо комплексы металлов, которые можно уверенно использовать для создания новых типов материалов различного назначения. В контексте данного исследования полиоксометаллаты (бета-октамолибдат, декавольфрамат и анионы типа Кеггина) были использованы в качестве строительных блоков для создания супрамолекулярных архитектур на основе нековалентных взаимодействий с ониевыми катионами (R_2I^+ - катионы иодония/иодолия и R_3Q^+ - катионы халькония). Однако строение этих соединений, к счастью, оставалось неизвестным до наших работ.^{1,2}

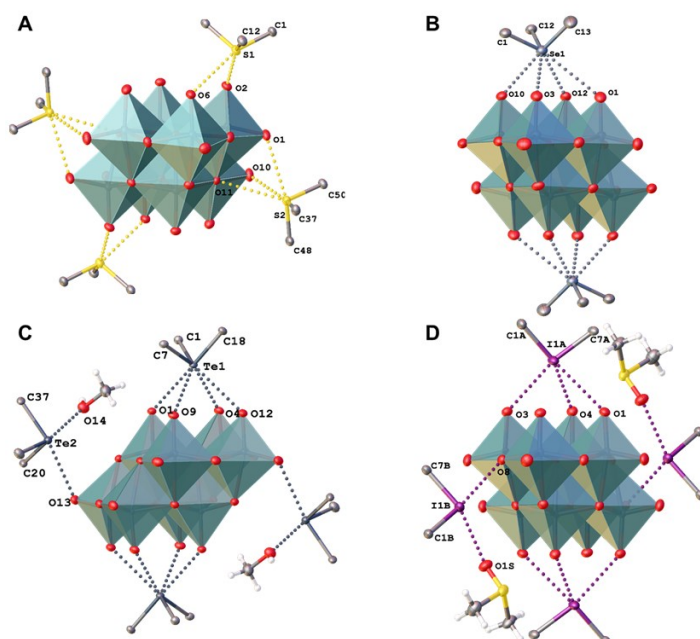


Рисунок 1. Примеры ассоциации R_2I^+ и R_3Q^+ с бета-октамолибдат-анионом

В представляемом исследовании будут суммированы структурные данные по известным ониевым солям полиоксометаллатов. Будут рассмотрены: основные закономерности супрамолекулярной ассоциации (рис. 1); реакционная способность в твёрдой фазе и в растворе; основные проблемы рентгеноструктурного анализа таких соединений.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 26-73-10145.

Литература

1. N.S. Soldatova, A.D. Radzhabov, D.M. Ivanov, S. Burguera, A. Frontera, P.A. Abramov, P.S. Postnikov and V.Yu. Kukushkin, *Chem. Sci.*, **2024**, *15*, 12459-12472.
2. A.A. Kuznetsova, V.V. Yanshole, M.V. Il'in, A.S. Novikov, D.S. Bolotin, M.N. Sokolov and P.A. Abramov, *Inorg. Chem. Front.*, **2024**, *11*, 8902-8915

ФЕНАНТРОЛИНДИАМИДЫ: ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИГАНДОВ НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИХ КОМПЛЕКСОВ С РЗЭ

Авакян Н.А.^а, Зонов Р.В.^а, Лемпорт П.С.^а, Тайдаков И.В.^б, Ненайденко В.Г.^а

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1, с. 3, nape.avakyan@mail.ru

^б Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53.

Комплексы органических лигандов с РЗЭ находят широкое применение в создании OLED-устройств, солнечных батарей, лазерных устройств, в качестве люминесцентных меток, в радионуклидной терапии.¹ Одним из важнейших факторов, определяющих их свойства, является выбор лиганда. 1,10-Фенантролин-2,9-дикарбоксамиды (DAPhen) являются значимым классом N,O-гибридных лигандов, свойства которых могут быть настроены за счёт вариации заместителей в амидной функции и в фенантролиновом ядре (Рис. 1).²

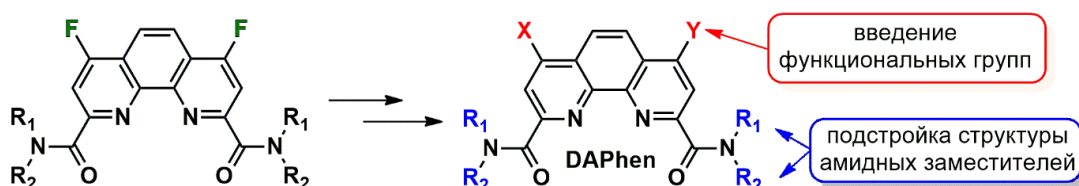


Рисунок 1. Вариация структуры фенантролиндиамидов для настройки свойств

Нами разработан удобный подход к синтезу ряда симметричных и несимметричных 4,7-замещенных DAPhen. Синтезированы комплексные соединения DAPhen с нитратами Eu, Gd и Tb. Лиганды отличались как заместителями в амидных функциях, так и функциональными группами в положениях 4 и 7 фенантролинового остова. Структуры комплексов были однозначно подтверждены с помощью РСА монокристаллов (Рис. 2).

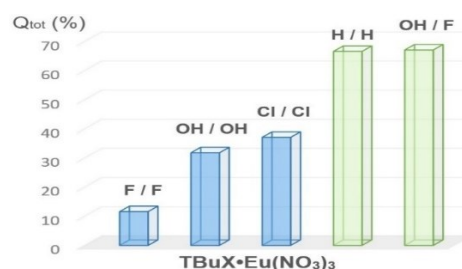
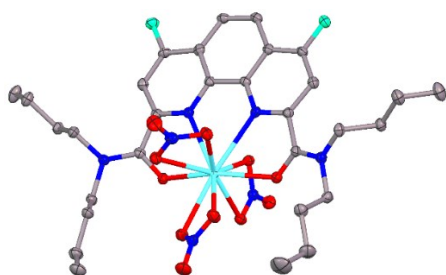


Рисунок 2. РСА-структура комплекса TBuPhenF•Eu(NO₃)₃ и квантовые выходы для L•Eu(NO₃)₃

Нами показано, что на фотофизические свойства оказывают существенное влияние как заместители при амидных атомах азота, так и функциональные группы в 4,7-положениях фенантролинового ядра. Исследуя влияние структуры лиганда на свойства их комплексов, мы выясняем ключевые механизмы, управляющие фотофизическими свойствами комплексных соединений.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 26-13-00118).

Литература

1. J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34(12), 1048-1077.
2. S. V. Gutorova, et al. *Russian Journal of General Chemistry*, **2025**, 94(2), 243-430.

РОЛЬ НЕКОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ С ГОСТЕВЫМИ МОЛЕКУЛАМИ В МЕХАНИЧЕСКИХ И АДсорБЦИОННЫХ СВОЙСТВАХ МЕТАЛЛ- ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Александров Е.В.

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 105005, Россия,
г. Москва, вн. тер. г. муниципальный округ Басманный, ул. 2-я Бауманская, д. 5, с. 1.

Периодические структуры имеют определенные стереохимические, топологические и симметричные ограничения, которые еще не до конца изучены. Новые вычислительные подходы, используемые для систематизации информации, и новые дескрипторы для протяженных структурных групп, выявляют закономерности, которые определяют структурную организацию и функциональность материалов. В рамках специального выпуска *Frontiers in Chemistry* исследования были посвящены дизайну структурных групп, включая октаэдрические и икосаэдрические сетки, ковалентные органические каркасы, цеолиты в качестве адсорбентов и плоские молекулы в качестве катализаторов.¹

Подробно изучены упругие свойства ряда металл-формиатных перовскитов $((\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)[\text{Zn}(\text{HCO}_2)_3]$, $((\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)[\text{Mn}(\text{HCO}_2)_3]$, $((\text{CH}_3)_4\text{N})[\text{Mn}(\text{HCO}_2)_3]$, $(\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Mn}(\text{HCO}_2)_3]$, $(\text{N}_2\text{H}_5)[\text{Zn}(\text{HCO}_2)_3]$ с помощью моделирования *ab initio* и топологического анализа.² В данном исследовании показано, что анизотропия упругих модулей металл-органических перовскитов в основном определяется топологией и геометрией водородных и ковалентных связей. Наиболее жесткие направления в кристаллах следуют за кристаллографической ориентацией цепей ковалентных и водородных связей. Наиболее мягкие направления ориентированы в направлениях, промежуточных между этими цепями. Две базовые сетки обеспечивают высокую анизотропию модуля Юнга и отрицательную линейную сжимаемость. Все пять базовых сеток обеспечивают отрицательный коэффициент Пуассона (ауксетики).

Исследована адсорбция малых молекул биологически активных соединений (БАС) с различными кислотно-основными свойствами с использованием двух металл-органических каркасов: UiO-66 и UiO-66-PDC.³ Адсорбция на UiO-66 коррелирует с размером молекул адсорбата. UiO-66-PDC с пиридиновым основным центром демонстрирует повышенную адсорбционную способность по отношению к БАС с кислотными свойствами. Была установлена статистически значимая корреляция между значениями адсорбции БАС на UiO-66-PDC и их значениями pK_a . Кинетическая модель псевдотортого порядка Хо-Маккея показала наилучшее соответствие для адсорбции БАС на UiO-66-PDC, указывая на преимущественно хемосорбционный механизм для кислот. Процесс изучен с использованием рентгеновской фотоэлектронной, УФ-Вид. и ИК спектроскопии.

Благодарности

Данная работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 25-43-20006) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № FSN-2026-0005).

Литература

1. E.V. Alexandrov, A.E. Kuznetsov, Yu. Li, *Front. Chem.* **2026**, 14, 1866734.
2. E.V. Alexandrov, A.V. Gurskaya, G.M. Markov, *Chem. Phys.* **2026**, Revision submitted.
3. I.Kh. Shaykhutdinov, T.K. Ryazanova, A.A. Shmelev, A.V. Voronin, E.V. Alexandrov and A.V. Sokolov, *J. Solid State Chem.* **2026**, Revision submitted.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ЧАСТИЦ

Голубева О.Ю., Алексеев А.А., Парих К.А.

ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального Исследовательского центра «Курчатовский институт» — Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия, 199134, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2, olga_isc@mail.ru

Иерархически структурированные алюмосиликаты подгруппы каолинита с общей химической формулой $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ были синтезированы в гидротермальных условиях. Алюмосиликаты со сферической, пластинчатой, нанотрубчатой, наногубчатой и репейнико-подобной морфологией частиц были исследованы методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского анализа, низкотемпературной адсорбции азота, ^{27}Al и ^{29}Si ЯМР-спектроскопии и ИК-спектроскопии. Количество кислотных центров Бренстеда и Льюиса на поверхности образцов определено с помощью ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Каталитическая активность исследована на примере изомеризации α -пинена¹. Установлено, что синтезированные алюмосиликаты обладают различной структурной упорядоченностью, удельной поверхностью (от 50 до 500 м²/г), пористо-текстурными характеристиками и свойствами поверхности. Пластинчатая морфология имеет наивысшую структурную упорядоченность и высокую степень кристалличности. У частиц со сферической и губчатой морфологиями преобладают микро- и мезопоры относительно небольшого размера (<15 нм).

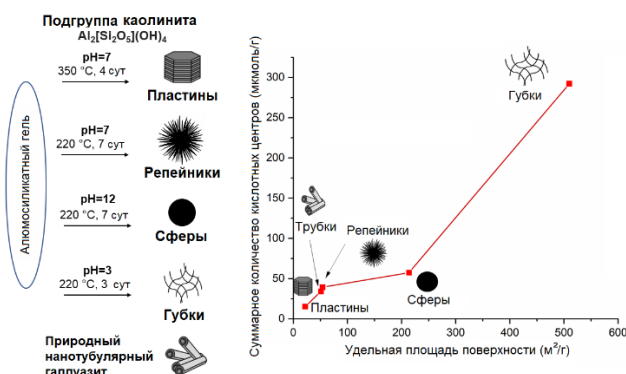


Рисунок 1. Корреляция количества кислотных центров на поверхности алюмосиликатов с морфологией частиц и удельной поверхностью.

Алюмосиликаты с трубчатой и репейнико-подобной морфологией имеют широкое распределение размеров пор (от 3 до 30 нм), что указывает на их сложную иерархическую структуру. Общее количество кислотных центров Льюиса и Бренстеда на поверхности образцов увеличивалось в следующем порядке: пластины (15,3 мкмоль/г) < трубки (34 мкмоль/г) < репейники (39,3 мкмоль/г) < сферы (57,2 мкмоль/г) < губки (292 мкмоль/г), что коррелирует с удельной поверхностью, условиями синтеза и распределением форм Al^{IV} и $\text{Q}^{\text{IV}}(\text{nAl})$ в образцах. Результаты исследования каталитической активности образцов показали значительные перспективы использования синтетических иерархически структурированных алюмосиликатов в гетерогенном катализе.

Литература

1. O.Yu. Golubeva, Yu.A. Alikina, A.Yu. Sidorenko, et al. *Materials Chemistry and Physics*. **2026**. V. 353. P.132082.

СТАБИЛЬНОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ: ОТ КОНЦЕПЦИИ РАДИУСОВ К ИСКУССТВЕННОМУ ИНТЕЛЛЕКТУ

Ананьев И.В.^{а,б}

^а *Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, 119071, Россия, г. Москва, Ленинский просп., д. 31, ananyev@igic.ras.ru*

^б *Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, i.ananyev@gmail.com*

Первые теоретические оценки стабильности молекулярных кристаллов появились еще в научной школе А.И. Китайгородского и существенно трансформировались при его ученике – Ю.Т. Стручкове, систематически использовавшем концепцию атомных радиусов для выделения и оценки прочности направленных межатомных контактов. Сегодня, для оценки стабильности и связанных с ней свойств молекулярных кристаллов используются совершенно иные подходы, основанные на объединении структурных, кристаллохимических методов с квантово-химическим моделированием.

Однако теоретические расчеты молекулярных кристаллов все еще остаются чрезвычайно трудоемкими, что ставит вопрос о переосмыслении имеющихся методов их описания и дальнейшем развитии квантовой кристаллографии. В докладе будет дан обзор современного состояния дескрипторов пространственного и электронного строения молекулярных кристаллов, причем отдельное внимание будет уделено применению state of art подходов к решению ставших уже классическими, но не потерявших своей актуальности вопросов кристаллографии – феномену нескольких независимых молекул, полиморфизме молекулярных кристаллов и взаимосвязи электронной структуры с макроскопическими свойствами.

ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ, СВЯЗАННЫЕ ВОДОРОДНЫМИ И ИОННЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ, КАК ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Аниськин И.С., Афанасьев О.И., Чусов Д.А., Белоконь Ю.Н.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, ilaaniskin@gmail.com

Органические каркасы, связанные водородными и ионными взаимодействиями (CAHOF), являются перспективной платформой для создания новых гетерогенных катализаторов. Данные материалы просты в получении и за счет гибкости кристаллической решетки и обратимости образования связей обладают повышенной диффузией, что полезно для гетерогенного катализа.

Исследуемые материалы можно модифицировать с помощью введения необходимых структурных мотивов. Например, модификация пролином позволяет применять CAHOF в качестве гетерогенного катализатора асимметрического присоединения по Михаэлю.¹ Помимо создания органокатализаторов, CAHOF могут выступать матрицей для инкапсулирования наночастиц металлов, в частности палладия.² Получаемые металлокатализаторы обеспечивают большую, по сравнению с классическим палладием на угле, селективность протекания реакций гидрирования и восстановительного амидирования.

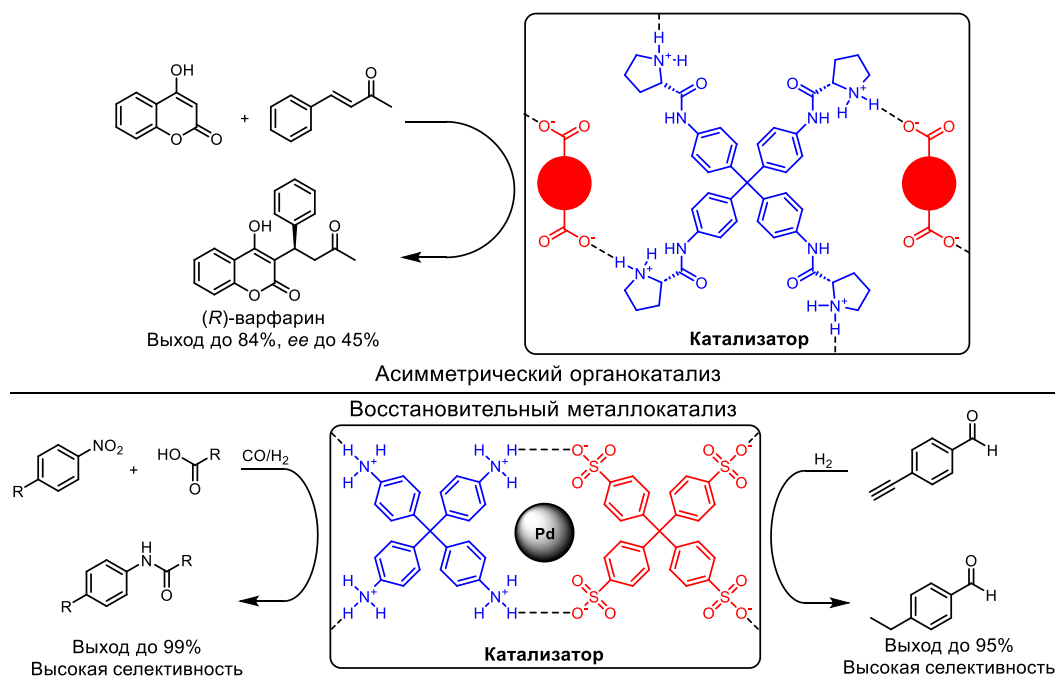


Рисунок 1. Применение CAHOF в катализе

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 26-73-00166

Литература

1. I.S. Aniskin, et al., *Mendeleev Commun.* **2025**, 35, 642-644.
2. S.A. Kuznetsova, et al., *ChemistrySelect* **2022**, 7, e202203011.

КАРКАСНЫЕ МЕТАЛЛОСИЛСЕСКВИОКСАНЫ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Артеев И.С.^{a, b}, Биляченко А.Н.^{a, b}

^a РУДН, г. Москва, Россия.

^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

Каркасные металлосилсесквиоксаны (КМОС) — это обширный класс координационных соединений, характеризующихся значительным структурным разнообразием и различными функциональными свойствами.¹ Способность каркасов вступать в реакции с дополнительными органическими лигандами позволяет получать новые гетеролептические металлокомплексы, обладающие уникальными каталитическими и супрамолекулярными свойствами.

В данном докладе будет рассказано о новых каркасных метилсилсесквиоксанах с органическими лигандами различных типов: N,O-; P,P- и N,N-. Так, при взаимодействии с батофенантролином образуется уникальное соединение (Рис. 1). Батофенантролин не входит в состав силоксановой матрицы. Вместо этого он образует уникальный восьмиядерный комплексный катион. Силоксановая матрица представлена анионным двенадцатиядерным каркасом.

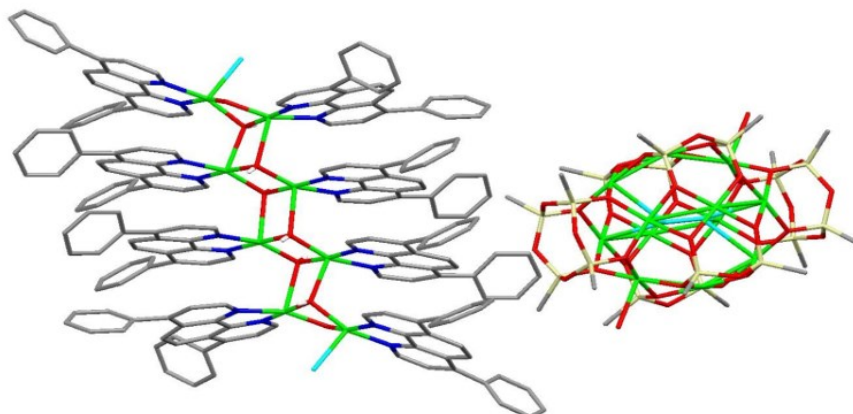


Рисунок 1. Структура КМОС с батофенантролином.

Полученное соединение демонстрирует каталитическую активность в реакции окисления циклогексана до ϵ -капролактона.²

Благодарности

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-13-00250).

Литература

1. A.N. Bilyachenko et al, *Coord. Chem. Rev.* **2026**, 551, 217455.
2. I.S. Arteev, A.N. Bilyachenko et al, *Inorg. Chem. Commun.*, **2026**, 183(1), 115773.

АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Баимова Ю.А.

Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук, 450001,
Россия, г. Уфа, ул. Халтурина, д. 39, julia.a.baimova@gmail.com

При исследовании новых материалов, в особенности наноструктурных, возникает фундаментальная проблема: прямое экспериментальное объяснение многих процессов сопряжено с техническими ограничениями. Одним из эффективных методов исследования структуры и свойств различных материалов является метод молекулярной динамики (МД), который дает понимание процессов на атомарном уровне, позволяя идентифицировать скрытые механизмы.

Особую значимость МД приобретает при изучении наноматериалов, в особенности углеродных аллотропов (графен, нанотрубки, фуллерены), полимеров и композитных структур^{1,2}. Их свойства определяются топологией sp^2 -связей и конечными размерами, что делает континуальные модели неприменимыми, а поскольку это наноразмерные структуры, изучать их в эксперименте также достаточно сложно. МД позволяет точно предсказывать аномально высокую прочность, анализировать теплопроводность и механизмы деформации. МД-моделирование может воспроизводить такие процессы как синтез материалов, сорбция, динамика дефектов³. Что касается металлов и сплавов, МД позволяет эффективно анализировать напряженное состояние и эволюции дефектов⁴. Метод дает возможность связать экспериментально наблюдаемые данные – прочность, хрупкость или ползучесть и др. – с конкретными дефектными структурами: скоплениями межузельных атомов, вакансионными порами или двойниками деформации.

Таким образом, молекулярная динамика, хотя и не может полностью воспроизвести эксперимент, расширяет понимание его результатов до уровня отдельных атомов, позволяя научно обоснованно интерпретировать макроскопический отклик через микроскопические механизмы.

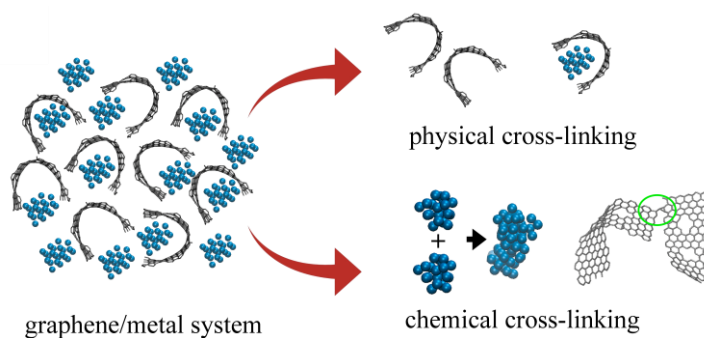


Рисунок 1. Пример анализа межатомных взаимодействий в композитной системе графен/металлические наночастицы

Литература

1. J. D. Ramirez, et al, *Carbon* **2025**,238, 120230.
2. H. A. Butt, et al, *Carbon* **2025**,240, 120368.
3. M.B. Shavelkina, et al, *Apl. Surf. Sci.*, **2025**, 689, 162523.
4. P.V. Polyakova, et al., *Symmetry*, **2023**, 15, 328.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОЛЕЙ ФЛУОКСЕТИНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ПРОТИВОИОНАМИ

Бойцов Д.Е.,^a Воронин А.П.,^a Манин А.Н.,^a Вологжанина А.В.^b

^a Институт химии растворов им. Г.А.Крестова Российской академии наук, 153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1, denboysov11@gmail.com

^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

Варьирование противоиона с целью получения новых солей легко-ионизирующихся лекарственных соединений является одним из перспективных методов изменения их физико-химических свойств. В последнее время активно исследуется возможность получения солей со слабыми органическими кислотами и основаниями, что позволяет модифицировать процессы растворения для получения твёрдых форм с контролируемым высвобождением активного ингредиента.

Объектом настоящей работы стал антидепрессант флуоксетин (FXT), который используется в фармацевтической промышленности в виде гидрохлорида. Для замещения неорганического противоиона нами впервые предложен двухстадийный метод, который включал экстракцию исходного FXT в диэтиловый эфир с последующим суспендированием со стехиометрическим количеством органической карбоновой кислоты в ацетонитриле. Предложенный подход позволил успешно синтезировать две новые соли FXT с фумаровой и терефталевой кислотами. Для обеих солей расшифрованы кристаллические структуры. Показано, что в терефталате обе молекулы кислоты в кристалле находятся в ионизированном состоянии и объединяют пары ионов FXT в виде цепочек (Рис. 1). В фумарате лишь одна карбоксильная группа является ионизированной, что отражается в формировании более сложной слоистой структуры. Для соли с фумаровой кислотой выполнены исследования по растворению, которые показали увеличение скорости релиза FXT относительно коммерческой формы в биорелевантных средах.

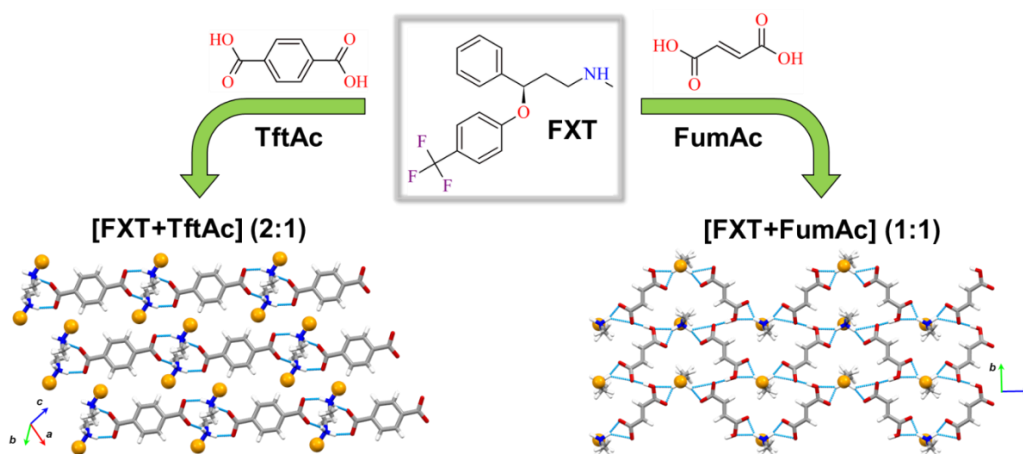


Рисунок 1. Кристаллические структуры солей FXT с органическими противоионами. Жёлтыми шарами выделен остов молекул FXT, содержащий ароматические фрагменты.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-13-00031-П.

КОНТРОЛЬ НАД МОЛЕКУЛЯРНОЙ САМОСБОРКОЙ 3d-МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА НА ПЛАТФОРМЕ О-КСИЛИЛЕНДИАМИНА

Володин П.А.^{a,b}, Шутилов И.Д.^a, Овсянников А.С.^a, Французова Л.В.^a,
Губайдуллин А.Т.^a, Соловьева С.Е.^a, Антипин И.С.^{a,b}

^aИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8

^bКазанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1
pavel.volodin.12@gmail.com

Получение новых функциональных материалов, таких как катализаторы, молекулярные магниты, спин-кроссоверные материалы, является важной задачей современной химии¹. В настоящее время для дизайна подобного рода материалов особый интерес представляют бис-хелатные N₂O₂-донорные основания Шиффа, благодаря высокой синтетической доступности и разнообразию исходных соединений (аминов и альдегидов), что позволяет тонко настраивать пространственную и электронную структуру получаемого лиганда и осуществлять контроль над процессом самосборки функциональных комплексов.

В данной работе был успешно реализован рациональный подход к синтезу новых 3d-металлокомплексов и кластеров используя семейство новых бис-хелатных N₂O₂-донорных оснований Шиффа, содержащих о-ксилиленовый фрагмент в качестве спейсера. Новые лиганды обладают умеренной конформационной подвижностью, что позволяет контролируемо получать на их основе за счёт управления меж- и внутримолекулярными нековалентными взаимодействиями комплексы различной стехиометрии M/L=1/1, 3/2, 2/2, 2/1. В докладе будут детально обсуждаться кристаллическая структура полученных комплексов, а также факторы, влияющие на процесс самосборки новых комплексов 3d-металлов в кристаллической фазе²⁻⁴.

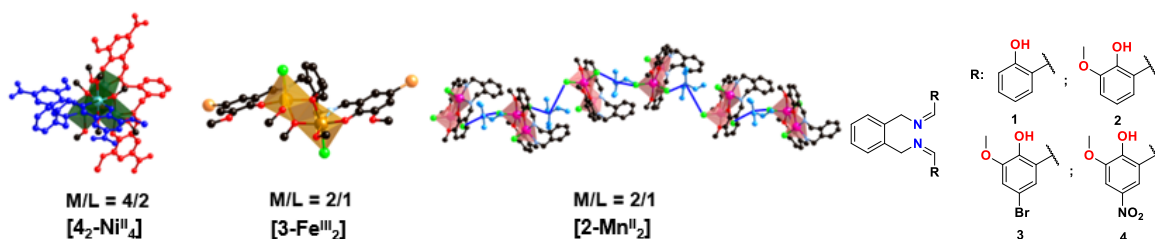


Рисунок 1. Структура оснований Шиффа 3-6 и комплексов на основе катионов Ni^{II}, Fe^{III} Mn^{II} и лигандов 2-4 с соотношениями M/L=4/2, 2/1, 2/1

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10139-П.

Литература

1. J. Tan, X. Sun, X. Qi, S. Zhan. *Inorg. Chem. Commun.* **2022**, 146, 110053.
2. Iliia D. Shutilov, Pavel A. Volodin, Alexander S. Ovsyannikov et al. *Dalton Trans.*, **2025**, 54, 10222-10226
3. Iliia D. Shutilov, Pavel A. Volodin, Alexander S. Ovsyannikov et al. *CrystEngComm.*, **2026**, 28, 3232-3240
4. Iliia D. Shutilov, Pavel A. Volodin, Alexander S. Ovsyannikov et al. *J. Struct. Chem.*, **2026**, 67, 1622-1633

COOPERATIVE H-BONDED CHAIN MOTIFS OF DICARBOXYLATE IONS AS BUILDING BLOCKS FOR CRYSTAL ENGINEERING OF ORGANIC SALTS

Voronin A.P.

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 153045, Russia, Ivanovo, Akademicheskaya st. 1, apv@isc-rac.ru

Dicarboxylic acids are among the most common cofomers/counterions in pharmaceutical crystal engineering due to their ditopic functionalization which enables them to participate in long-range hydrogen-bonded supramolecular synthons. From a fundamental perspective, the nearly symmetric hydrogen bonds formed between hydrogen carboxylate anions represent a promising type of partially covalent interactions that can be useful for design of ionic and composite materials with interesting electrical, optical and magnetic properties.¹

In this work, monobasic salts of dicarboxylic acids are viewed as a material for building blocks for the crystal engineering of functional materials with particular emphasis on pharmaceutical salts. The performed CSD survey of over 1000 entries containing oxalic, succinic, fumaric and adipic acid aided by topological and packing similarity analysis led to classification of the commonly occurring hydrogen bonded packing motifs basing on their symmetry. The effect of anion chain formation on observable physicochemical properties was investigated basing on the literature analysis and our own experimental data. Periodic DFT calculations on modeled isolated hydrogen-bonded chain motifs of hydrogen oxalate ions with model counterions with different anion conformation, topology and rod group symmetry as well as their associates with organic ammonium cations allowed us to examine the effects of hydrogen bond cooperativity and to rank the structural motifs found in the CSD by their stabilization energy. The resulting stability order matches well the distribution of the chain types across the CSD and the results of statistical topology analysis using the ToposPro software. The effect on bifurcation in the charge-assisted $N^+ \cdots H \cdots O^-$ hydrogen bonds in crystals is studied within the QTAIMC framework. The performed studies prove the robustness of the hydrogen-bonded chain motifs of dicarboxylate anions and their high potential as building blocks for crystal engineering purposes.

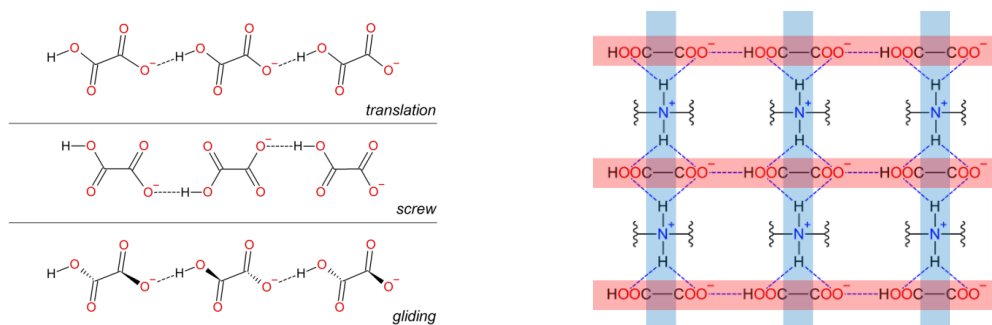


Figure 1. (left) Different topologies of hydrogen oxalate chains; (right) Schematic image of a 2D hydrogen-bonded layer formed by anion chain motifs linked by secondary ammonium cations

Acknowledgements

The research is supported by Russian Scientific Foundation (project no. 25-73-00334)

Literature

1. D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, F. Mota, C. Rovira, J.J. Novoa, *Chemistry – A European Journal* **2000**, *6*, 4536.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ

Воронина Ю.К.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, juliavoronina@mail.ru

Развитие современной фармацевтической промышленности требует постоянного совершенствования методик получения новых соединений с заданными свойствами, в том числе из-за активно растущей проблемы резистентности к широко используемым лекарственным препаратам и сложностей управления фармакокинетикой.

Одним из наиболее простых и удобных путей управления строением и, как следствие, свойствами нового материала являются нековалентные взаимодействия, определяющие как геометрические характеристики вещества, так и его свойства. Для управления системой нековалентных связей нами предложено использование многокомпонентных систем, представляющих собой сложную совокупность органических и/или неорганических блоков, для каждого из которых характерны те или иные типы взаимодействий, что открывает широкие перспективы для настройки состава и строения новых соединений.

Данная работа посвящена изучению взаимосвязи нековалентных взаимодействий в органических и родственных им координационных соединениях, а также их активности в отношении различных белков. В рамках исследования методами РСА, квантовой химии и молекулярного докинг-моделирования изучены различные производные пирролина как в виде индивидуальных соединений, так и в виде комплексов и многокомпонентных кристаллов различного состава. Показано, что более высокая биологическая активность характерна для координационных соединений по сравнению с индивидуальными органическими, что связано со значительным изменением в типах и количестве нековалентных взаимодействий. В частности, в большинстве случаев основное влияние на сродство лиганда к тому или иному белку оказывает комплекс слабых нековалентных взаимодействий, а не сильное водородное связывание.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №23-13-00374-П).

Литература

1. Zvereva, O.V., Shmelev, M.A., *et al. Russ J Coord Chem*, **2025**, 51, 1125.
2. Zvereva, O.V., Rizbaeva, T.S., *et al. J Struct Chem*, **2025**, 66, 2706.
3. Voronina J.K. *et al. J. of Molecular Structure*, **2026**, 1349, 143748

ФОТОТЕРМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА С БИОАКТИВНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Головешкин А.С.,^a Шевердина К.М.,^{a,b} Голубь А.С.^a

^a Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, golov-1@mail.ru

^b Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9.

Дисульфид молибдена является одним из наиболее известных слоистых соединений, композиционные материалы на его основе могут быть использованы для трансформации излучения ближнего ИК-диапазона в тепло, что представляет интерес для создания новых фототермических агентов.

В представленной работе были получены соединения MoS₂ с рядом биологически активных гостевых молекул (катионный антисептик мирамистин, противовирусное средство ламивудин и цитостатический препарат иматиниб, аминокислоты лизин и аргинин [1,2]). Водные суспензии ряда полученных соединений демонстрируют отличные фототермические характеристики в нескольких окнах биологической прозрачности: в малых концентрациях суспензии имеют высокую поглощающую способность и коэффициент трансформации излучения в тепло, при этом их фототермические свойства остаются стабильными в течении длительного времени.

Установлено, что связь гостевых молекул с сульфидными слоями осуществляется за счет водородных связей различной силы (Рис. 1), по-видимому, именно образование сетки невалентных взаимодействий заметно повышает термическую стабильность соединений.

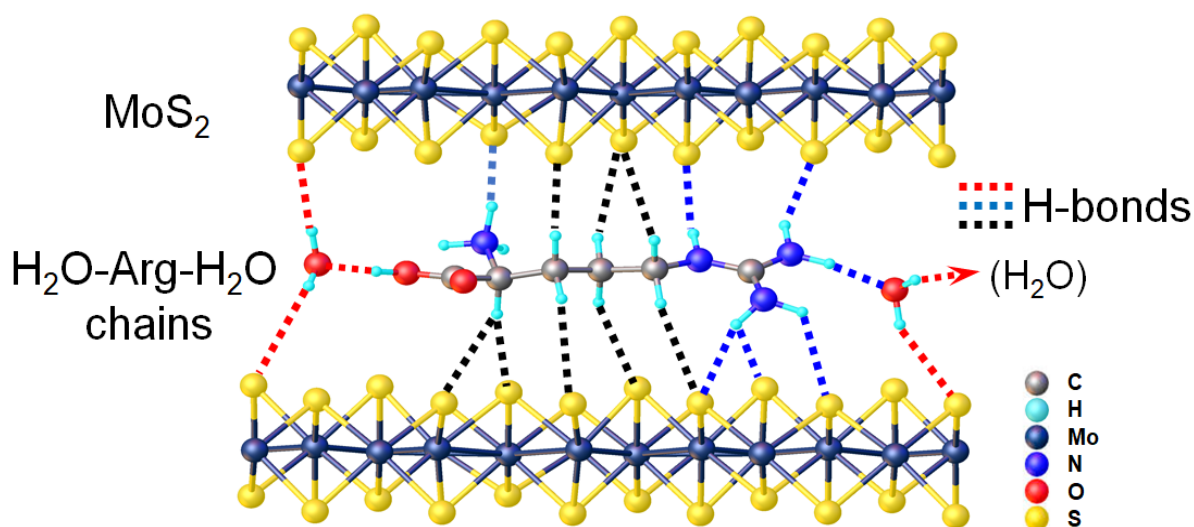


Рис. 1. Строение и водородные связи в соединении MoS₂ с L-аргинином

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-73 00292).

Литература

1. A.S. Goloveshkin et al., *JIOPM*, **2026**, 36, 4179-4190.
2. I. E. Ushakov et al., *Phys. B*, **2025**, 699, 416812.

КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II) С N,O- И N,N-ДОНОРНЫМИ РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Гукова А.К.,^{1,2} Комлягина В.И.,¹ Чехов Е.В.,^{1,2} Бакаев И.В.,¹
Ромашев Н.Ф.,¹ Гущин А.Л.¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 3, a.gukova1@g.nsu.ru

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

Одним из ключевых объектов современной координационной химии являются редокс-активные лиганды, демонстрирующие способность к обратимому присоединению электронов и стабилизации нетривиальных степеней окисления переходных металлов. В ряду таких соединений приоритетное внимание уделяется производным конденсированных ароматических систем, включая бис(арилимино)аценафтенy (bian, mian), их гидразиновые аналоги – аценафтенгидразоны (mhan), а также недавно синтезированные моно(арилимино)фенантрены (mirq). Наибольшей изученностью среди перечисленных лигандов характеризуются иминоаценафтенy, электронно-акцепторная емкость которых достигает четырех электронов¹. Их структурные аналоги – гидразиноаценафтеноны – сохраняют редокс-активность, однако обладают дополнительной координационной возможностью в анионной форме за счет присутствия NH-кислотного центра. Напротив, иминофенантрены на основе 9,10-фенантренхинона остаются малоисследованными. В рамках работы осуществлен синтез шести палладиевых координационных соединений. При соотношении $[Pd(PhCN)_2Cl_2]$: лиганд = 1 : 2 образовались бис-хелаты $[Pd(2-R-C_6H_4-mhan)_2]$ ($R = H, CH_3$). Для синтеза состава $[Pd(phen)(Ph-mhan)]SO_3CF_3$ сначала $[Pd(phen)Cl_2]$ обработали двумя эквивалентами $AgSO_3CF_3$, удалили $AgCl$, а затем добавили эквивалентное количество Ph-mhan. Дополнительно были получены комплексы палладия(II) с моно(арилимино)фенантренами (mirq): $[Pd(Ar-mirq)Cl_2]$ ($Ar = 2,4,6$ -триметилфенил или 2,6-диизопропилфенил) синтезированы взаимодействием $[Pd(PhCN)_2Cl_2]$ с эквимольным количеством соответствующего лиганда в хлористом метиле. Из комплекса $[Pd(dpp-mirq)Cl_2]$ последовательным добавлением двух эквивалентов $AgSO_3CF_3$, отделением $AgCl$ и добавлением ещё одного эквивалента dpp-mirq получен бис-комплекс $[Pd(dpp-mirq)_2]$. Структурная идентификация всех полученных соединений осуществлена методом РСА. Методом циклической вольтамперометрии зафиксированы серии как обратимых, так и необратимых редокс-переходов в катодной и анодной областях. В спектре состава $[Pd(phen)(Ph-mhan)]SO_3CF_3$ обнаружена низкоэнергетическая полоса в красной области (признак пуш-пульного строения); природа переходов объяснена расчётами sTD-DFT из оптимизированной геометрии катиона $[Pd(phen)(Ph-mhan)]^{+2}$.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 24-73-10014.

Литература

1. I.S. Fomenko, N.F. Romashev, A.L. Gushchin, Coordination Chemistry Reviews **2024**, 514, 215845.
2. A.K. Gukova, V.I. Komlyagina, E.V. Chekhov, I.V. Bakaev, I.S. Fomenko, N.F. Romashev, A.L. Gushchin, J. Struct. Chem. **2025**, 66, 868–876.

НУЛЕВОЕ И ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ В СУЛЬФАТАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Денисенко Ю.Г.^а, Молокеев М.С.^б, Орешонков А.С.^б, Атучин В.В.^в

^аШкола естественных наук, ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», Россия,
г. Тюмень, ул. Володарского, д. 6, yu.g.denisenko@gmail.com

^бИнститут Физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Россия,
г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38

^вИнститут физики полупроводников им. А.В. Ржанова, г. Новосибирск,
проспект Академика Лаврентьева, 13

Явление нулевого термического расширения по одному из кристаллографических направлений обнаружено для сульфатов $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ (Ln – La, Eu). Нулевой коэффициент термического расширения реализуется за счет растяжения зигзагообразных слоев, которое происходит без заметного изменения толщины слоя.

$\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3$ демонстрирует отрицательное термическое расширение во всех трех кристаллографических направлениях. Было установлено, что колебательные моды, ответственные за поведение отрицательного термического расширения, связаны с мостиковыми атомами кислорода между DyO_6 и SO_4 , при этом характер смещения определяется вращениями тетраэдров SO_4 .

Отрицательное термическое расширение в двойных сульфатах $\text{ALn}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A – Rb, Ag, Cs; Ln – La-Lu, Y; n = 0, 1, 4) вдоль одного из направлений реализуется за счет поляризующего действия однозарядного катиона, деформирующего полиэдры LnO_x .

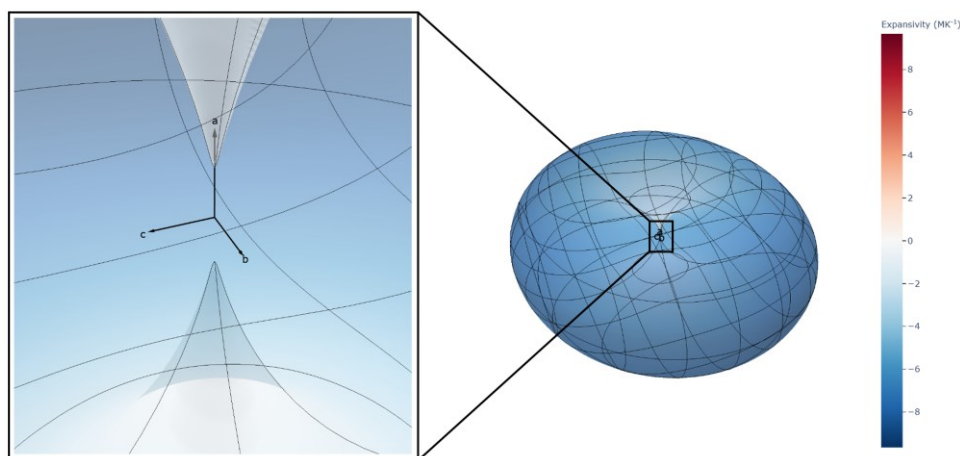


Рисунок 1. Трехмерное анизотропное отрицательное термического расширения в $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3$.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке программы развития ТюмГУ «Приоритет».

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭТИОПОРФИРИНАТА-I ДИФТОРИДА КРЕМНИЯ

Жабанов Ю.А., Кузьмин И.А., Погонин А.Е., Ерошин А.В., Гиричев Г.В.
*Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Россия,
г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, zhabanov@isuct.ru*

Этиопорфирины – простейший, но важный класс порфиринов, содержащих четыре этильных и четыре метильных заместителя в β -положениях макроцикла. Исследования электронных спектров поглощения, окислительно-восстановительных свойств и кристаллической упаковки этиопорфиринов показывают, что молекулярное расположение в элементарной ячейке зависит не только от природы центрального иона металла, но и от региоизомерной формы лиганда. В свою очередь, взаимная ориентация молекул в твердом теле влияет на свойства материала, такие как энергия кристаллической решетки, спектры и электропроводность. Для установления причин искажения макроцикла и взаимосвязи межмолекулярных взаимодействий внутри кристалла и оптических свойств определено строение, термодинамические и спектральные характеристики этиопорфирината-I дифторида кремния $\text{SiF}_2\text{EtioP-I}$ экспериментальными и теоретическими методами.

Проведен синхронный электронографический/масс-спектрометрический эксперимент для $\text{SiF}_2\text{EtioP-I}$ (при 623 K). Установлено, что в газовой фазе $\text{SiF}_2\text{EtioP-I}$ характеризуется ruffling-искажением макроцикла, тогда как в кристалле наблюдается более сложная деформация смешанного типа (ruffling + saddling), обусловленная межмолекулярными взаимодействиями. Квантово-химическими расчётами (серия DFT-функционалов с базисным набором def2-TZVP) подтверждена энергетическая выгодность ruffling-структуры.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава газовой фазы, определены энтальпия и энтропия сублимации $\text{SiF}_2\text{EtioP-I}$. Исследование проводилось с использованием магнитного масс-спектрометра МИ-1201, модифицированного для термодинамических исследований. Энтальпия и энтропия сублимации были рассчитаны на основании температурной зависимости интенсивности молекулярного иона с использованием уравнения Клапейрона-Клаузиуса и составили 235(5) кДж/моль и 296(3) Дж/(моль*K).

Межмолекулярные взаимодействия были проанализированы теоретически с использованием подхода QTAIM для молекулярных агрегатов, полученных из данных рентгеноструктурного анализа. Анализ критических точек связи показал, что более 80% общей энергии межмолекулярного взаимодействия приходится на водородсодержащие связи $\text{H}\dots\text{H}$, $\text{F}\dots\text{H}$.

Значительное уширение полосы Core, наблюдаемое в спектрах твердых пленок $\text{SiF}_2\text{EtioP-I}$, может быть смоделировано теоретически с учетом межмолекулярных взаимодействий разных типов в агрегатах, таких как тетрамер или гексамер.

Благодарности

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

ДИАЗАКРАУН-ЭФИРЫ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ХЕЛАТИРОВАНИЯ РАДИЯ: ДИЗАЙН, СТРУКТУРА И РАДИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Зубенко А.Д.,^a Пашанова А.В.,^a Замуруева Л.С.,^b Матазова Е.В.,^b
Карноухова В.А.,^a Федянин И.В.,^a Черникова Е.Ю.,^a Федоров Ю.В.,^a
Федорова О.А.^a

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

^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1.

Разработка хелатирующих агентов для радионуклида радия — актуальная задача таргетной альфа-терапии (ТАТ). Получение прочных комплексов осложнено из-за большого ионного радиуса Ra^{2+} , его низкой плотности заряда и слабой поляризующей способности. В работе исследована координационная химия катионов Ra^{2+} , Ba^{2+} и Ca^{2+} с диазакраун-эфирами, содержащими ацетатные (BADA-18/21) и пиколинатные (BADPA-18/21) хелатирующие группы.¹ Введение аннелированного бензольного кольца повышает жесткость макроцикла и способствует эффективной предорганизации донорных атомов.

По данным потенциометрического титрования, РСА и ЯМР-спектроскопии, 21-членный хелатор BADPA-21 проявляет выраженное сродство к тяжелым щелочноземельным металлам. Катион Ba^{2+} инкапсулируется внутри полости лиганда в *anti*-конформации с образованием 11-координированного комплекса, тогда как Ca^{2+} связывается экзоциклически.

В радиохимических экспериментах лиганд BADPA-21 обеспечил количественный радиохимический выход комплекса всего за 1 минуту при 25 °С. Полученный комплекс $[^{226}Ra]Ra(BADPA-21)$ проявил высокую стабильность *in vitro* в сыворотке крови ($85 \pm 8\%$ интактной формы через 11 суток) и в присутствии конкурирующих биогенных катионов. В опытах *in vivo* на мышах зафиксировано снижение накопления радия в бедренной кости и селезенке. Полученные результаты позволяют рассматривать BADPA-21 как перспективную структурную платформу для создания хелаторов следующего поколения для ТАТ.

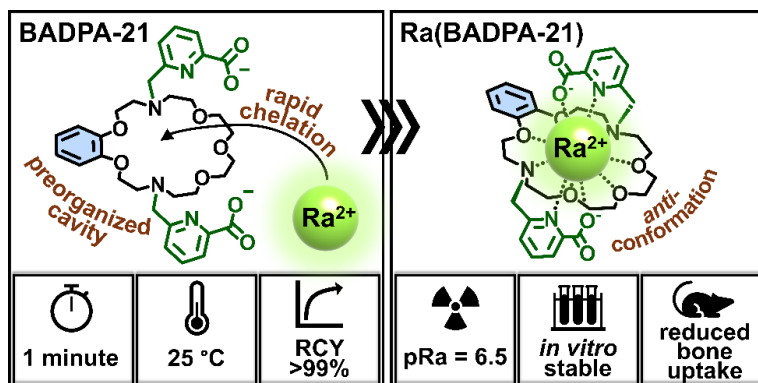


Рисунок 1. Схема хелатирования радия лигандом BADPA-21 и его ключевые свойства

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 25-73-00329).

Литература

A. D. Zubenko, A. V. Pashanova, L. S. Zamurueva, E. V. Matazova, B. V. Egorova, E. Y. Chernikova, V. A. Karnoukhova, I. V. Fedyanin, S. P. Mosaleva, Y. V. Fedorov, O. A. Fedorova, *Inorg. Chem. Front.*, **2026**, 13, 5406 – 5419.

ДИТИОКАРБАМАТЫ КОБАЛЬТА(III) И РОДИЯ(III) В СИГМА-И ПИ-ДЫРОЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ

Иванов Д.М., Алиева И.С., Костарева М.Б., Елисеева А.А.
Институт Химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7-9, 199034

Дитиокарбаматные гомолептические комплексы $[M(S_2CNR_2)_n]$ – активно исследуемые строительные блоки в кристаллохимическом дизайне, с помощью которых была изучена возможность образования новых σ - и π -дырочных взаимодействий с участием атомов серы и металлоцентров. Однако большая часть таких исследований была сосредоточена на соединениях двухвалентных металлов ($n = 2$): никеля, меди, палладия, платины и свинца [1–3].

В этой работе будут обсуждены результаты исследований дитиокарбаматов трёхвалентных металлов на примере комплексов $[Co(S_2CNMe_2)_3]$ и $[Rh(S_2CNMe_2)_3]$, которые оказались способны образовывать изоморфные пары сокристаллов с иодперфторбензолом и 1,2-диидотетрафторбензолом. Наряду с ожидаемыми галогенными связями $C-I\cdots S$ были зафиксированы с помощью PCA и подтверждены последующими квантово-химическими расчётами π -дырочные взаимодействия $C\cdots S$, в том числе новый их тип с вовлечением атомов иода $(C-I)\cdots S$ (Рисунок 1).

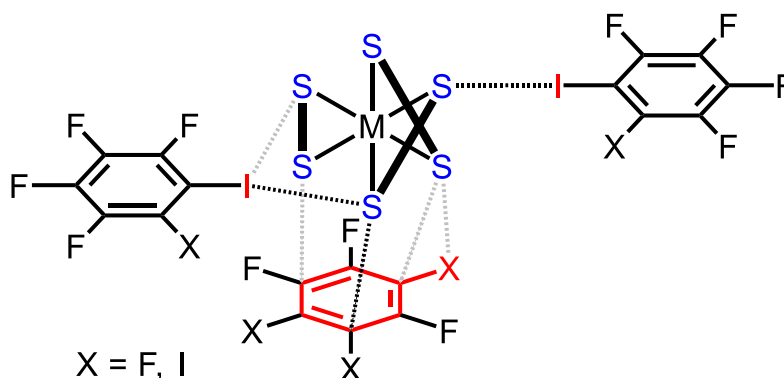


Рисунок 1. Окружение молекул комплексов $[M(S_2CNMe_2)_3]$ ($M = Co, Rh$) в полученных сокристаллах с иодфторбензолами. Лиганды для простоты восприятия обозначены как $S=S$

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 25-73-10092).

Литература

1. L.E. Zelenkov, A.A. Eliseeva, S.V. Baykov, V.V. Suslonov, B. Galmés, A. Frontera, V.Yu. Kukushkin, D.M. Ivanov, N.A. Bokach, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, 8, 2505.
2. L.E. Zelenkov, A.A. Eliseeva, S.V. Baykov, D.M. Ivanov, A.I. Sumina, R.M. Gomila, A. Frontera, V.Yu. Kukushkin, N.A. Bokach, *Inorg. Chem. Front.* **2022**, 9, 2869.
3. L.E. Zelenkov, D.M. Ivanov, I.A. Tyumentsev, Yu.A. Izotova, V.Yu. Kukushkin, N.A. Bokach, *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, 23, 19, 11870

НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ЦИАНОЗАМЕЩЕННЫХ БИПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ – НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

Иевлев М.Ю., Алексеева А.Ю.

Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова, 428015, Россия,
г. Чебоксары, Московский проспект, д. 15, hiliam@bk.ru

Производные 2,2'-бипиридин-6-карбоновой кислоты занимают особое место среди всего многообразия соединений 2,2'-бипиридинового ряда. Несмотря на относительную немногочисленность и, как следствие, малую изученность, они зарекомендовали себя в качестве перспективных объектов исследований в дизайне металлокомплексов с заданными фотофизическими свойствами, что обусловлено плоской сопряжённой системой и тридентантным характером данных структур.¹

Цианогруппа представляет собой компактный хромофорный фрагмент, способный эффективно участвовать в системе сопряжения молекулы. Известно, что присутствие цианогрупп может приводить к значительному улучшению фотофизических характеристик многих производных пиридинового ряда, в частности к батохромному сдвигу полос поглощения/испускания, появлению выраженных сольватохромных свойств и увеличению квантового выхода фотолюминесценции.

Несмотря на очевидные перспективы использования цианогруппы для регулировки оптических свойств органических лигандов, в современной научной литературе отсутствуют данные о её влиянии на свойства карбоксильных производных 2,2'-бипиридинового ряда, а также неизвестны примеры структур, содержащих одновременно обе функциональные группы.

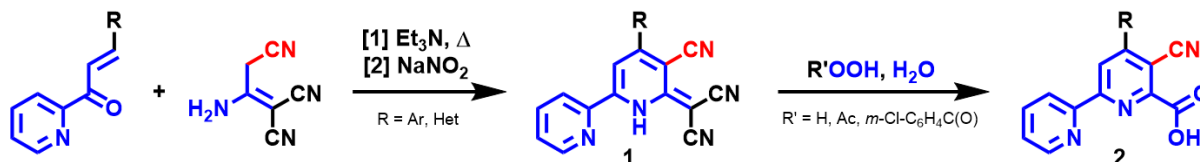


Рисунок 1. Схема синтеза цианозамещенных производных 2,2'-бипиридин-6-карбоновой кислоты

Нами был разработан простой и эффективный способ синтеза (рис. 1) ранее не описанных 4-арил-5-циано-2,2'-бипиридин-6-карбоновых кислот **2**, заключающийся в региоселективном окислительном гидролизе доступных трицианозамещенных 2,2'-бипиридинов² **1** различными пероксидными реагентами, а также исследованы свойства полученных продуктов. Соединения **2** обладают фотолюминесценцией с максимумом испускания в интервале от 450 до 580 нм в зависимости от заместителя R в четвертом положении, а также способны образовывать устойчивые комплексные соединения со многими ионами металлов, например, Zn(II), Pb(II), La(III), Eu(III) и другими.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 26-23-20181, <https://rscf.ru/project/26-23-20181/>

Литература

1. G.S. Kottas, M.M. Mehlstäubl, R. Fröhlich, L. De Cola, *Eur. J. Inorg. Chem* **2007**, 22, 3465.
2. М. Ю. Иевлев, Н. С. Майоров и др., *Журнал органической химии*, **2021**, 57, 1744.

РАЦИОНАЛЬНЫЙ ПОДХОД В ДИЗАЙНЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАГНЕТИКОВ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ТЕРМОМЕТРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ 1,3-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ С КАТИОНАМИ 3D-/4F-МЕТАЛЛОВ

Иова А.А.^{a,b}, Овсянников А.С.^a, Соловьева С.Е.^a, Антипин И.С.^{a,b}

^a Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088, Россия, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8., aa.iova@mail.ru

^b Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420111, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29.

В связи со стремительным развитием квантовых технологий в области обработки и хранения информации растёт необходимость в создании новых ячеек памяти (Qbits) квантового компьютера, роль которых способны выполнять магнитоактивные комплексы катионов 3d-, 4f-элементов, обладающие свойствами спин-кроссовера или молекулярных магнетиков (SMM)^{1,2}. Благодаря возможности f-f переходов, комплексы Ln(III)-ионов являются привлекательными объектами исследования для получения новых люминесцентных материалов, которые могут быть использованы в молекулярной термометрии, создании OLED, биовизуализации и прочее³.

(Тиа)каликс[4]арены являются привлекательными макроциклическими лигандами для получения новых комплексов с настраиваемыми магнитными и люминесцентными свойствами, благодаря возможности тонкой настройки конформационной гибкости, предорганизации расположения координирующих центров, природы заместителей верхнего/нижнего ободов, что позволяет получать функциональные комплексы, в том числе люминесцентные наномангниты⁴. В данной работе представлен синтез и структура новых комплексов Co^{II,III}, Fe^{III}, Ln^{III} (Ln = Dy, Tb, Er) на основе 1,3-дизамещённых производных (тия)каликс[4]аренов (CA, TCA), функционализированных салицилиденаминными координирующими центрами (Рис. 1). Показано влияние структуры лиганда на магнитные и люминесцентные свойства полученных комплексов.

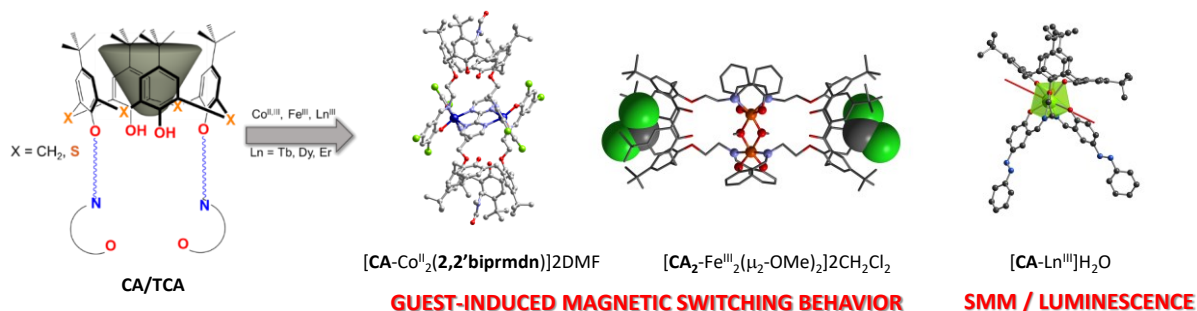


Рисунок 1. Рациональный подход в дизайне функциональных координационных соединений на основе 1,3-дизамещённых салицилиденпроизводных CA и TCA.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 22-73-10139-П.

Литература

1. M. Atzori, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 29.
2. M. Darawsheh, L.A. Barrios, O. Roubeau, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 41.
3. Y. Kitagawa, P.P. Ferreira da Rosa, Y. Hasegawa, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 42.
4. A.S. Ovsyannikov, I.V. Khariushin, S.E. Solovieva, I.S. Antipin, *RSC adv.* **2020**, *10*, 20.

ДНК-ОПОСРЕДОВАННАЯ САМОСБОРКА ГАЛЛУАЗИТА

Ишмухаметов И.Р., Фахруллин Р.Ф.

*Институт фундаментальной медицины и биологии Казанского (Приволжского) федерального университета, 420008, Россия, РТ, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18.,
irishmukhametov@gmail.com*

Галлуазит, природный алюмосиликат трубчатой морфологии, представляет собой удобную платформу для систем целевой доставки. Его внутренняя полость образована оксидом алюминия, а внешняя поверхность силоксановыми группами, что задает противоположные знаки заряда на двух поверхностях одной частицы и открывает возможности для селективной функционализации. Связывание отрицательно заряженных полинуклеотидов с такой анизотропной поверхностью лежит в основе создания наноконтейнеров для доставки генов в клетки. Однако вклад электростатических, водородных и координационных взаимодействий в этот процесс остается предметом дискуссии.^{1,2} Целью работы являлось установление характера и локализации связывания плазмидной ДНК на поверхности немодифицированного галлуазита.

В работе использовался галлуазит HalloPure (I-Minerals Inc., США) и рекомбинантная плазмидная ДНК pBud-VEGF165-FGF2 (пДНК). Морфология частиц и комплексов охарактеризована атомно-силовой микроскопией (АСМ), динамика взаимодействия в жидкой фазе высококонтрастной темнопольной микроскопией. Адсорбционная емкость определена спектрофотометрически ($\lambda=260$ нм) по несвязанной ДНК после 24 ч инкубации в деионизованной воде и центрифугирования. Характер связей в комплексах установлен ИК-Фурье спектроскопией в диапазоне 500–4000 см⁻¹. Устойчивость комплексов оценена электрофорезом в агарозном геле.

В результате адсорбционная емкость составила 8,2±2,6 мг пДНК на 1 г галлуазита, что соответствует покрытию ниже порога детекции ИК-Фурье спектроскопии и объясняет отсутствие характеристических полос пДНК в спектрах комплексов. Доля ДНК, удерживаемой в лунке при электрофорезе, возросла с 0,8±0,3% в контроле до 2,7±0,7% в присутствии галлуазита, свидетельствуя об образовании устойчивых комплексов. В жидкой фазе зарегистрированы сборки из двух и более нанотрубок, сохраняющие целостность при броуновском движении, подобно описанным ранее комплексам с экзополимерными частицами.³ Методом АСМ между трубками выявлены фибриллярные тяжи, по высоте не отличимые от пДНК, с закреплением на торцах и поверхности частиц. Таким образом, пДНК способна связываться с немодифицированным галлуазитом, образуя между частицами устойчивые мостики. При этом характер закрепления указывает на локализованное связывание с участием положительно заряженных алюмоиольных групп.

Благодарности

Работа выполнена за счет предоставленного в 2026 году Фондом науки и технологий Республики Татарстан гранта на осуществление фундаментальных и поисковых исследований в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан.

Литература

1. S.R.L. Malla, A. Gujjari, C.E. Corona, G.W. Beall, L.K. Lewis, *Heliyon* **2023**, 9, e13009.
2. F. Piccirilli, F. Tardani, A. D'Arco, G. Birarda, L. Vaccari, S. Sennato, S. Casciardi, S. Lupi *Nanomaterials* **2021**, 11, 1103.
3. I. Ishmukhametov, S. Batasheva, S. Konnova, Y. Lvov, R. Fakhrullin, *Appl. Clay Sci.* **2025**, 270, 107775.

ОСОБЕННОСТИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ 8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОВ В ОДНО- И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛАХ И ИХ ПОЛИМОРФАХ

Карноухова В.А., Федянин И.В.

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

Инженерия кристаллов¹ предполагает модификацию межмолекулярных взаимодействий за счёт изменения фрагментов молекулы, введения дополнительной молекулы (коформера или сольвата) или изменения условий кристаллизации с получением полиморфов. Важную роль при этом играет понятие супрамолекулярного синтона, причём чем чаще определённый синтон встречается, тем более устойчивым он считается.² Ранее было показано, что в полиморфах 8-гидроксихинолина (8HQ) супрамолекулярный синтон на основе межмолекулярной связи O—H $\cdots$ N может иметь разные конформации.³ Помимо геометрии, в этой молекуле в растворе, а следовательно, и в данном синтоне, может изменяться положение атома водорода. Так, хотя введение нитро-заместителя в положение 5 не оказывает влияния на таутомерную форму (CSD YOKQAQ), 7-нитро- и 5,7-динитро-8-гидроксихинолин кристаллизуются в виде цвиттерионов. При сокристаллизации 8HQ с нитропроизводными пиридин-2-она или изомерами нитроникотиновой кислоты наблюдается образование цепочечных мотивов с нетривиальными для некоторых структур геометриями и/или таутомерными формами. Для части структур были получены полиморфы со схожими супрамолекулярными синтонами.

Таким образом, в данной работе показано, как таутомерная форма, заместители, сокристаллизация, а также полиморфизм влияют на вариативность упаковки гидроксихинолинового фрагмента.

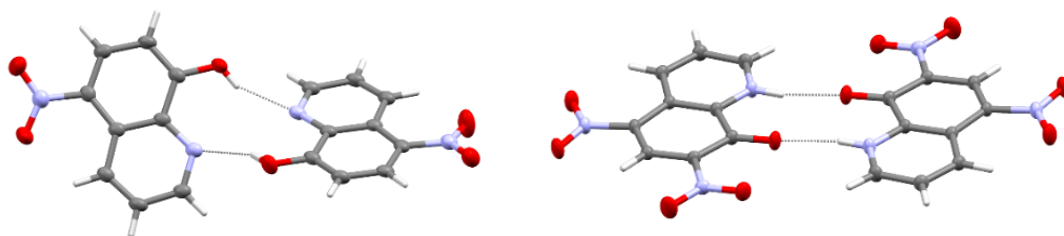


Рисунок 1. Димеры молекул 5-нитро-8-гидроксихинолина (слева) и 5,7-динитро-8-гидроксихинолина (справа).

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-73-20125).

Литература

1. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8342.
2. G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9952.
3. I. V. Fedyanin, V. A. Karnoukhova, K. A. Lyssenko, *CrystEngComm* **2018**, 20, 652.

АРИЛЕНБИС(АРИЛИОДОНИЕВЫЕ) СОЛИ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕКТНЫ ДЛЯ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО ДИЗАЙНА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АРХИТЕКТУР

Князева Е.В., Солдатова Н.С.

Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, д. 30

Современное материаловедение отходит от принципа «чем прочнее, тем лучше» в пользу «умных» материалов на слабых невалентных взаимодействиях, менее энергозатратных при синтезе и переработке, чем традиционные соединения (MOFs, COFs). Среди них наибольший интерес представляют соединения поливалентного иода, благодаря способности образовывать направленные галогенные связи (ГС), что делает их перспективными для кристаллохимического дизайна¹. Однако двузарядные иодониевые производные (ариленбис(арилиодониевые) соли) в этой области остаются малоизученными.

Нашей научной группой были разработаны стратегии получения арилленбис(арилиодониевых) солей, однако кристаллоструктурный анализ выявил лишь образование 1D-цепей из гетеротетрамерных мотивов², тогда как для высокоразмерных архитектур нужны иные подходы. В связи с этим была исследована концепция увеличения зарядности аниона: использование полизарядных анионов (нафталендисульфонов или карбоксилатов) уже позволило получить как 1D-цепи, так и 2D-слои^{3,4}.

Таким образом, накопленные данные позволяют рассматривать арилленбис(арилиодониевые) соли как перспективные тектоны для кристаллохимического дизайна супрамолекулярных архитектур, поэтому цель данной работы – разработка стратегий кристаллохимического дизайна различных структур на основе этих соединений как доноров ГС.

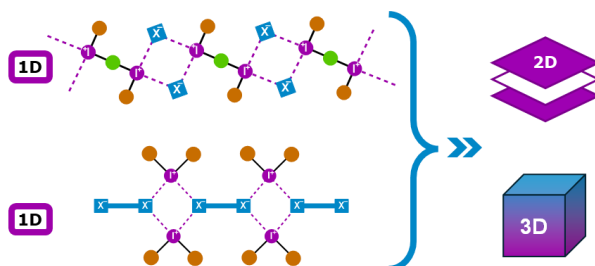


Рисунок 1. Усложнение супрамолекулярной архитектуры

В ходе исследования получены кристаллы на основе ГС между арилленбис(арилиодониевыми) солями и нафталендисульфонатами, подтверждающие рост супрамолекулярной организации по сравнению с монозарядными аналогами. Все полученные соединения будут выделены и охарактеризованы современными физико-химическими методами.

Благодарности

Данная работа была осуществлена благодаря финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (26-73-10145).

Литература

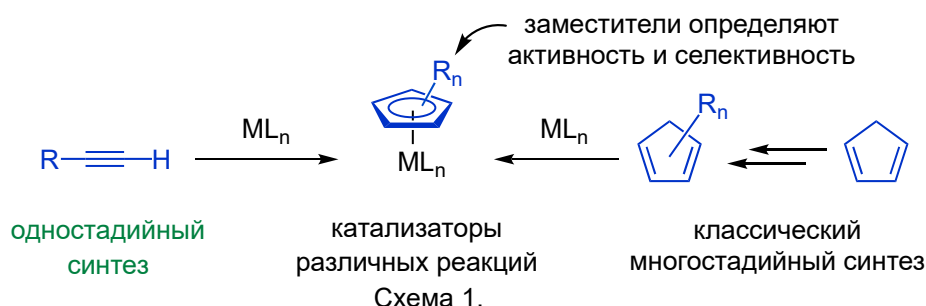
1. Soldatova N.S., Postnikov P.S. et.al. *Chem. Sci.* **2022**, 13(19), 5650–5658.
2. Knyazeva E.V., Soldatova N.S. et. al. *J. Org. Chem.* **2025**, 90(44), 15542–15554.
3. Soldatova N.S. et. al. *Cryst. Growth Des.* **2023**, 23(1), 413–423.
4. Radzhabov, A.D., Soldatova, N.S. et. al. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, 24(19), 14642.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ ИЗ АЛКИНОВ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

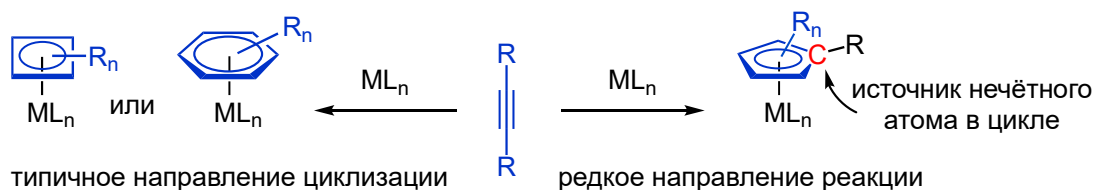
Колос А.В., Перекалин Д.С.

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

Важным направлением в разработке новых катализаторов является модификация циклопентадиенильного лиганда с целью изменения активности, селективности и устойчивости комплексов. Как правило, такие модифицированные Ср-лиганды получают методами органического синтеза после чего координируют к соответствующему металлу (схема 1). Однако существует альтернативный подход, основанный на сборке циклопентадиенильного лиганда *in situ* непосредственно в координационной сфере металла из алкинов. Этот метод является относительно редким, но обладает рядом привлекательных особенностей: он сокращает общее число стадий синтеза и одновременно позволяет вводить сразу несколько заместителей в Ср-кольцо в ходе одной трансформации.¹



Наиболее типичное направление реакции переходных металлов с алкинами – это тримеризация или полимеризация последних. Также возможно образование ареновых или циклобутадиеновых комплексов (схема 2).² Для образования циклопентадиенильных комплексов необходимо наличие в системе источника дополнительного («нечётного») атома углерода. В докладе будут рассмотрены закономерности образования циклопентадиенильных комплексов в зависимости от происхождения этого нечётного атома.



Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 23-13-00345-П).

Литература

1. A.V. Kolos, Y.V. Nelyubina, M.I. Godovikova, D.S. Perekalin, Chem. Eur. J. **2025**, 31, e202501793.
2. N.V. Shvydkiy, D.S. Perekalin Coord. Chem. Rev. **2017**, 349, 156.

НОРБОРНЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ В СОЗДАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ОТ СТРУКТУРЫ К СВОЙСТВАМ

Куприкова Е.М.,^a Трубачев А.Д.,^{a,b} Бермешев М.В.,^b Зайцев К.В.^{a,b}

^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1

^b Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Толчичева РАН, 119071, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т., 29 строение 2
elizaveta.kuprikova@chemistry.msu.ru

Одной из ключевых задач материаловедения является разработка новых функциональных материалов с заданными свойствами. Жидкокристаллические полимеры занимают особое место среди перспективных материалов благодаря набору уникальных свойств. Газоразделительные мембраны на основе жидкокристаллических полимеров с боковой цепью представляют собой стратегически важный материал для решения экологических проблем и модернизации традиционных промышленных процессов. Эффективность таких мембран определяется их селективной проницаемостью и механической прочностью, которые напрямую зависят от структуры мономерного звена.

В данной работе для изучения зависимости «структура мономерного звена – свойства жидкокристаллического материала» мы используем направленный синтез функционализированных производных норборнена. Для повышения газопроницаемости и улучшения механических свойств материалов в структуре целевых мономеров мы сочетаем несколько функциональных фрагментов: объемный фрагмент с алифатическими заместителями (I); полярная группа и ароматический фрагмент (II); гибкий алифатический спейсер (III); норборненовый фрагмент (IV) — широко используемый для полимеризации (метатезисной, радикальной и др.)^{1,2}. Для более детального изучения зависимости «структура мономера – свойства материала» мы проводили варьирование алифатического заместителя (Alk) и длины гибкого спейсера (m). Это позволило получить материал для высокоэффективных газоразделительных мембран.

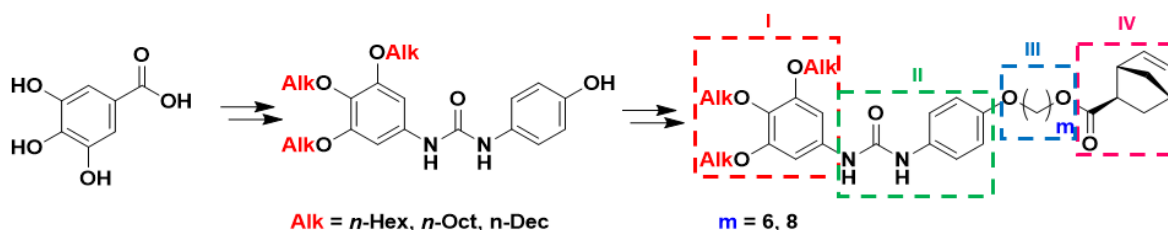


Рисунок 1. Синтез функционализированных производных норборнена

В результате исследования был получен ряд новых норборненовых мономеров. Целевые и промежуточные соединения были охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C, ИК; в ряде случаев - PCA.

Литература

1. Zotkin M.A., Zaitsev K.V., Alentiev D.A. *Polymers*, **2025**, 17, 1100-1130.
2. Guseva M.A., Lezhnin P.P., Alentiev D.A., Zaitsev K.V., Bermeshev M.V. *Polym. Sci.*, **2023**, 65, 196.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ЦИКЛОСЛОКСАНОВ

Кутумов С.П., Холодков Д.Н., Гончарова И.К., Арзуманян А.В.

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

МОФ-ы (от англ. metal-organic frameworks) представляют собой подкласс координационных полимеров (КП), которые строятся на основе полифункциональных органических лигандов (часто карбоксилатов и азолатов) и ионов/кластеров металлов. Как правило, это кристаллические соединения с различными “пустотами” в структуре. За счёт рационального выбора лиганда и типа металлического блока форму и объём этих пустот можно настраивать, что обуславливает возможность получения МОФ-материалов с различной пористой структурой и физико-химическими свойствами. Они находят применение в хранении и разделении газов, химической сенсорике, доставке лекарственных средств, катализе и т.д.

Для построения МОФ-ов используются лиганды самой разной геометрии. Тем не менее, получение лигандов сложного строения и/или необычной геометрии, имеющих уникальную геометрию или свойства, обычно является многостадийной и энергозатратной задачей. Одним из способов её упрощения является использование подходов элементоорганической химии. Так, органосилоксаны^{1,2} могут выступать в качестве основы для сложных полифункциональных лигандов нетипичной геометрии, которые обладают характерными гидрофобными свойствами и при этом обладают выраженной термической стабильностью.

Амфифильные стереорегулярные арилциклосилоксаны с различным положением карбоксильных заместителей были предложены в качестве строительных блоков для получения КП/МОФ-ов.³ Более 20 кристаллических координационных производных было получено в «мягких» (25-30 °С, 1 атм) и сольвотермических условиях. Методом РСА была установлена их структура – в большинстве случаев это КП, в т.ч. МОФ-ы, различной размерности (от 1D до 3D), построенные на основе моноядерных или кластерных М-блоков (М = Mn, Co, Cu, Zn, Cd и Hg). Структура ряда аморфных производных была изучена с помощью твердотельного ЯМР, рентгеновской абсорбционной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и сорбции N₂. На примере аморфного Си-содержащего металл-органического аэрогеля (МОА) показана возможность получения гидрофобных термостабильных пористых материалов низкой плотности ($S_{\text{ВЕТ}} = 340 \text{ м}^2/\text{г}$, $\rho_{\text{нас.}} = 0.01 \text{ г/см}^3$). Данный МОА проявляет каталитическую активность в реакциях Чана-Лама и аэробного окисления силанов, а также может быть использован в качестве регенерируемого индикатора влажности как в порошковой форме, так и в составе композита МОА-ПДМС.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 25-73-10034)

Литература

1. Goncharova I.K., Kutumov S.P. et al. J. Organomet. Chem., **2022**, 978, 122482.
2. Goncharova I.K., et al. J. Am. Chem. Soc., **2019**, 141, 2143-2151.
3. Kutumov S.P., et al. Inorg. Chem. Front., **2026**, 13, 2026-2044.

ФЕНАНТРОЛИНДИАМИДЫ: СТРУКТУРА И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Лемпорт П.С., Авакян Н.А., Зонов Р.В., Матвеев П.И., Ненайденко В.Г.
 Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
 119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1. стр. 3, lemport.pavel@yandex.ru

Диамиды 1,10-фенантролин-2,9-дикарбоновой кислоты (DAPhen) – перспективный класс экстрагентов для селективного разделения *f*-элементов методом жидкостной экстракции.^{1, 2} Вариация структуры DAPhen позволяет настраивать свойства таких лигандов под требования конкретных задач. Нами синтезировано более 100 примеров DAPhen, в том числе индивидуальные диастереомерные формы и лиганды макроциклического строения (рисунок 1).

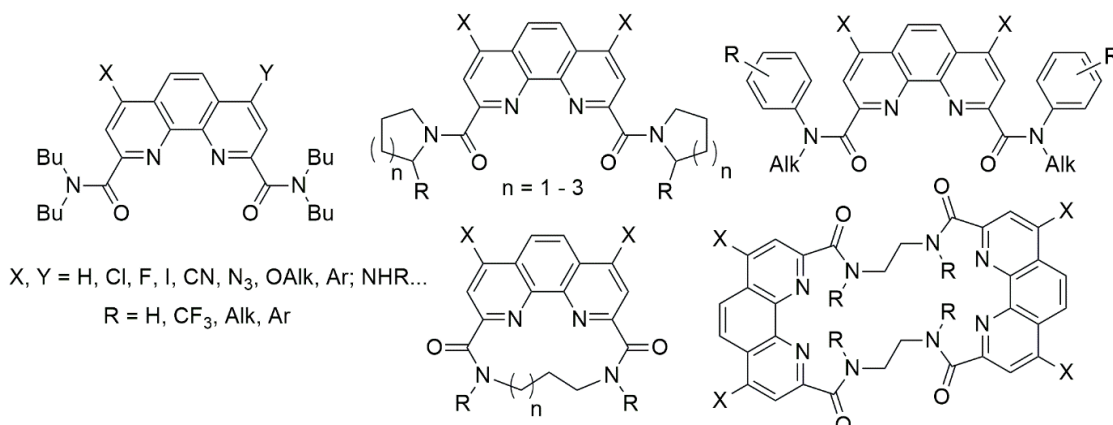


Рисунок 1. Примеры синтезированных лигандов класса DAPhen

Разработаны эффективные методы функционализации фенантролинового остова, в том числе использованы различные варианты кросс-сочетания и [3+2]-циклоприсоединения, позволяющие вводить практически любые заместители.

На рисунке 2 даны примеры трендов «структура-свойство», выявленных в ходе тестирования экстракционных свойства полученных лигандов.

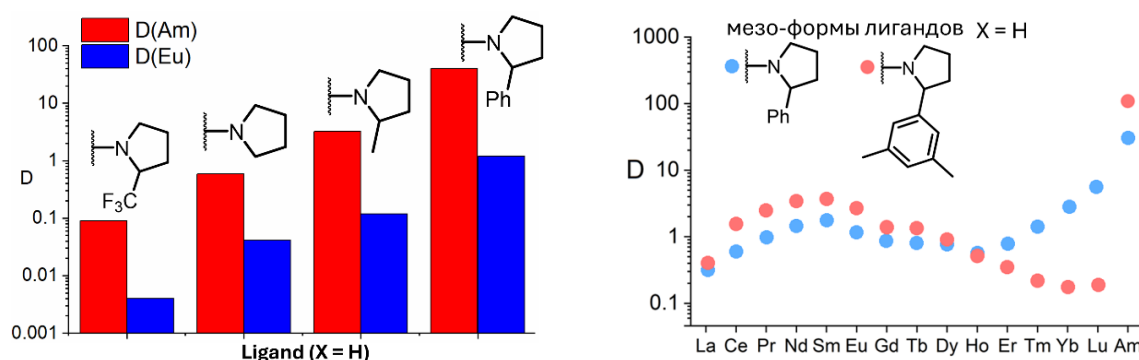


Рисунок 2. Примеры экстракционных трендов

Закономерности «структура-свойства» объясняются через исследование координационной химии в отношении *f*-элементов в твёрдом теле и в растворе.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 26-13-00118.

Литература

1. S. V. Gutorova, *et al.*, *Russ. J. Gen. Chem.* **2024**, 94, S243.
2. V. G. Petrov, *et al.*, *Inorg. Chem. Front.* **2026**, 13, 555.

ВАРИАТИВНОСТЬ СТРОЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ В СТРУКТУРЕ ФРАГМЕНТЫ ИЗ КУБООКТАЭДРОВ В СИСТЕМАХ T-T'-GA (T=Ti, Zr, Hf, T' = Ni, Co)

Лукачева С.М., Захарова Е.Ю., Полевик А.Ю., Казаков С.М.,
Нестеренко С.Н., Лысенко К.А., Кузнецов А.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва
ул. Ленинские Горы, д. 1.

Интерметаллические соединения (ИМС), богатые р-металлами 13-й группы (Al, Ga, In), представляют интерес как основа для новых катализаторов и функциональных материалов. Ключевой особенностью многих из них является наличие в структуре кубookтаэдрических блоков из *p*-элемента вокруг атомов *d*-металла. Несмотря на активное изучение алюминиевых систем, фазообразование в аналогичных галлиевых системах с двумя *d*-металлами остается исследованным фрагментарно. Цель данной работы — поиск, синтез и установление кристаллохимических закономерностей в богатых Ga областях систем T-T'-Ga (T = Ti, Zr, Hf; T' = Ni, Co).

Монокристаллы новых и ранее известных ИМС были получены методом высокотемпературного ампульного синтеза из расплава галлия, их структуры установлены методом PCA (Bruker D8 QUEST), а составы подтверждены методом ЛРСА (JSM JEOL 6490 LV). В ходе работы впервые синтезированы и охарактеризованы соединения собственного структурного типа $Ti_{2-x}Ni_3Ga_9$ ($x = 0-0.3$) и его изоструктурные аналоги $Hf_{2-x}Ni_3Ga_9$ и $Ti_{2-x}Co_3Ga_9$, в которых наблюдается частичное упорядоченное замещение атомов Ga на Ni(Co) в кубookтаэдре. Показано, что эти структуры являются искаженным ромбическим производным от типа $HoCoGa_5$ и образуются при температуре 800 °C.

В системах Zr(Hf)-Ni-Ga при 600 °C образуются фазы $Zr(Hf)Ni_{2-x}Ga_5$ (структурный тип $ZrNi_2Al_5$) с неполной заселенностью позиций Ni ($x \approx 1$). При использовании медленного охлаждения от 600 до 200 °C в системе Zr-Ni-Ga удалось выделить новый интерметаллид $ZrNi_2Ga_7$, кристаллизующийся в структурном типе $CePt_2In_7$.

Для Zr(Hf)-Co-Ga впервые методом PCA подтверждены соединения $ZrCo_{1.20(3)}Ga_{4.80(3)}$ и $Hf_{0.966(5)}Co_{1.26(6)}Ga_{4.74(6)}$ структурного типа $HoCoGa_5$. В отличие от никелевых ИМС, в этих структурах наблюдается совместная заселенность позиций атомов Ga и Co в кубookтаэдре (~20–26 % Co).

Проведенные квантово-химические расчеты (DFT) показали, что для всех полученных соединений характерен металлический тип проводимости с доминирующим вкладом 3*d*-состояний Ni(Co) вблизи уровня Ферми.

Таким образом, в системах T-T'-Ga (T = Ti, Zr, Hf; T' = Ni, Co) реализуется разнообразие структурных типов, основанных на упаковке кубookтаэдрических блоков {T₆Ga₁₂} и призм {T'₆Ga₈}. Основными факторами, определяющими стабильность той или иной структуры, являются температура синтеза, скорость охлаждения и природа *d*-металлов.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №25-13-00101).

Авторы благодарят программу развития МГУ имени М. В. Ломоносова за использование дифрактометров Bruker D8 Advance и Bruker D8 QUEST, а также исследовательского комплекса энергодисперсионного микроанализа веществ SM-40 Melytec.

АСПЕКТЫ СВЯЗЫВАНИЯ В $\text{Pd}(\text{acac})_2$ И $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{LuCl}_2(\text{THF})_3$ НА ОСНОВЕ ПРЕЦИЗИОННЫХ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Миняев М.Е.,^a Ройтерштейн Д.М.,^a Лысенко К.А.,^b Сташ А.И.^c

^a Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, стр. 1, mminyaev@ioc.ac.ru

^b Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1.

^c Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

Основываясь на прецизионных рентгенодифракционных данных, в рамках QTAIM проведен топологический анализ функции распределения электронной плотности в кристаллах $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{LuCl}_2(\text{THF})_3$ ¹ и $\text{Pd}(\kappa^2\text{O},\text{O}'\text{-acac})_2$ ², который позволил получить значения энергий связей, зарядов и объемов атомов, а также установить типы взаимодействия металл-лиганд.

В обоих комплексах наблюдается существенный перенос заряда с лигандов на металл, продемонстрирован существенно-ковалентный (для Cr-Lu в $\text{CrLuCl}_2(\text{THF})_3$) или преимущественно ковалентный (для acac-Pd в $\text{Pd}(\text{acac})_2$) характеры связи металл-лиганд. Продemonстрировано, что в $\text{Pd}(\text{acac})_2$ вклад доминирующего нековалентного межмолекулярного $\pi\text{-}\pi$ стекингowego взаимодействия в общую энергию кристаллической решетки составляет примерно 50%.

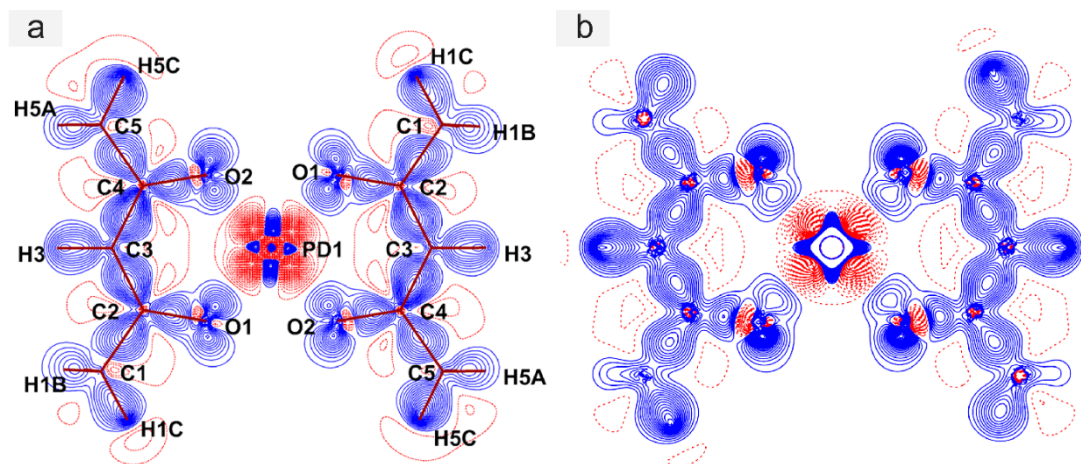


Рисунок 1. Экспериментальная (a) и рассчитанная (b) 2D карта деформационной электронной плотности для $\text{Pd}(\text{acac})_2$.

Литература

1. К. А. Лысенко, Д. М. Ройтерштейн, Д. А. Бардонов, М. Е. Миняев, *Доклады РАН. Химия, Науки о материалах* **2024**, 516, 52. DOI: 10.1002/10.31857/S2686953524030079
2. A. I. Stash, N. M. Ivanova, M. E. Minyaev, *J. Mol. Struct.* **2026**, submitted.

MULTIPLE NONCOVALENT BONDING AS A KEY PRINCIPLE IN CONSTRUCTING AND SYNTHESIS OF HALOGEN-RICH SUPERMOLECULES

Mikhailov V.A.

*L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry,
R. Luxemburg St., 70, 283048, Donetsk, Russia*

Halogen-rich compounds and halogens as additives are widely used components of photovoltaic, energy transforming and energy storing devices, and many other technological hotspots. Ion-ion interplay, hydrogen bonding (HB) and halogen bonding (XB) usually considered as core binding factors straining parts together in these systems. These fundamental non-covalent interactions (NI) were the subject of large number of experimental and theoretical (computational) studies, for at least century for HB and twenty years for XB. Intentionally and reasonably, the majority of investigation were concentrated on monoatomic, or “single atom - single atom” events. Specific for halogen-rich systems are 1) wide range of intermolecular distances at which NI were revealed (from close to covalent bond up to exceeding the sum of van der Waals radii), 2) high energy span of these interactions, and 3) the ubiquity of less usual and non-canonized NI, such as C-H...X (X – halogen) and C-H...H-C bonding. One of the shortest hydrogen quasi-symmetrical O...H...O bond was found in the crystals of bis(N,N-dimethylacetamide)hydrogen dibromobromate;¹ the shortest known to date iodine-oxygen distance was found in the crystals of trimethylamine-N-oxide – iodine chloride adduct.² Computations in a frame of topological approach and unfuzzy basins partitioning helps to rationalize the integrity of experimental binding contacts, often unexpected and rarely predictable. Some examples are represented on Figure 1.

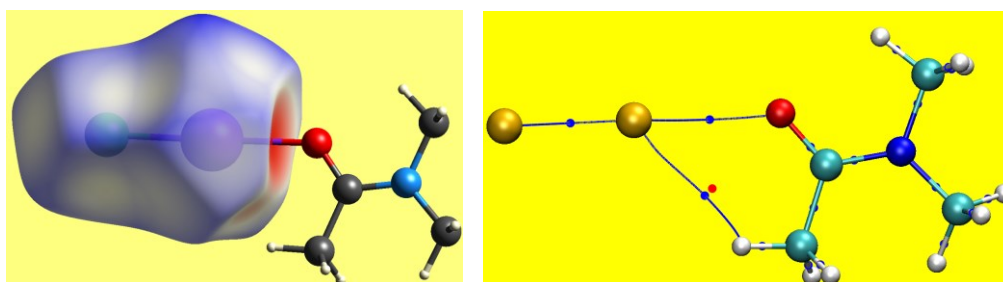


Figure 1. Hirshfeld surface for halogen fragment of N,N'-diacetylpiperazine-ICl adduct. Red areas indicate strong iodine-oxygen halogen bond, and weak C-H...I hydrogen bond (left).³

Bond paths and bond critical points in N,N-dimethylacetamide-dibromine complex computed at DFT/ ω B97X/dgdzvp level; BCPs (3,-1) in blue, RCP (3,+1) in red (right).

With low electron density in the critical points, individual pairs of atom-atom interactions may be of low intensity and inefficient binding ability; only the whole set of multiple bonding NI render supramolecular aggregate probable. Generalizations of results may be useful for crystal engineering, metal-free halogen bonded organic frameworks (XOFs) constructing, and synthesis of new active halogen sources.

Acknowledgement

The Author is indebted to Ministry of Science and Higher Education for financial support (FRES-2026-0009)

References

1. V.A. Mikhailov, D.S. Yufit, Yu.T. Struchkov, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) **1992**. 62, 322.
2. O.M. Zarechnaya, A.A. Anisimov, E.Yu. Belov, V.A. Mikhailov, RSC Adv. **2021**. 11, 6131.
3. K.Yu. Suponitsky, N.I. Burakov, A.L. Kanibolotsky, V.A. Mikhailov, J. Phys. Chem. A. **2016**. 120, 4179.

СФЕРИЧЕСКИЕ И ЦИЛИНДРИЧЕСКИЕ МИЦЕЛЛЫ ПАВ ВНУТРИ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОГЕЛЕЙ

Шишханова К.Б., Молчанов В.С., Кожунова Е.Ю., Филиппова О.Е.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва ул.
Ленинские Горы, д. 1, molchan@polly.phys.msu.ru

Мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) внутри микрогелей могут использоваться для контролируемой доставки вещества. Форма и размер мицелл определяют способность к солюбилизации. Кроме того, присутствие соли NaCl важно с точки зрения физиологических условий практического применения исследуемых систем. В литературе показано, что внутри полимерных микрогелей могут образоваться мицеллоподобные агрегаты ПАВ за счет баланса электростатических и гидрофобных взаимодействий, но их структура остается малоизученной. В этом исследовании была исследована агрегация катионного поверхностно-активного вещества, эруцил-бис-(гидроксиэтил)-метиламмонийхлорида (ЭГАХ), с относительно длинным гидрофобным хвостом внутри противоположно заряженных микрогелей сополимера N-изопропилакриламида и метакриловой кислоты. Чтобы вызвать превращение мицеллярных агрегатов из сферических в цилиндрические, была добавлена соль NaCl. Структура мицелл была изучена для насыщенных комплексов микрогель/ПАВ. Впервые с помощью криогенной электронной томографии были получены изображения мицелл внутри микрогелей¹. Были обнаружены мицеллы цилиндрической формы длиной до 36 нм с экспоненциальным распределением по длине. Более длинные мицеллы были в основном обнаружены в оболочке микрогеля, в то время как более короткие мицеллы располагались в центральной части. Снаружи микрогеля в растворе были обнаружены длинные червеобразные мицеллы микронного размера. С помощью МУРН сравнивали изменения формы мицелл ЭГАХ в микрогелях и в растворе, не содержащем микрогелей. Было обнаружено, что в микрогелях переход от сферы к стержню происходит при более высокой концентрации соли, а длина стержнеобразных мицелл на порядок меньше, чем в растворе без микрогелей. Эти результаты важны для создания комплексов микрогель/ПАВ для различных применений, начиная от контролируемой доставки лекарственных препаратов и заканчивая повышением нефтеотдачи пластов.

Благодарности

Исследование выполнено в рамках выполнения государственного задания МГУ имени М.В.Ломоносова.

Литература

1. W. Hao, Y. M. Chesnokov, V. S. Molchanov, P. R. Podlesniy, A. I. Kuklin, V. V. Skoi, and O. E. Philippova, *Journal of Colloid and Interface Science* **2024**, 672, 431.

СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{Ni-Co/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ МЕТАНИРОВАНИЯ CO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИЯМ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ И ПРОПИТКИ

Пахарукова В.П., Горлова А.М., Рогожников В.Н., Стонкус О.А.,
Захарова И.В., Потемкин Д.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева 5,
Новосибирск, Россия, 630090, verapakh@catalysis.ru*

Каталитический процесс метанирования CO_2 привлекает большой интерес как способ утилизации углекислого газа с получением метана¹ и как ключевое звено перспективной технологии “power-to-gas” для аккумуляции возобновляемой энергии.² Разработка активных катализаторов остаётся одной из ключевых задач. Никелевые катализаторы широко исследуются из-за низкой стоимости при хороших показателях по активности. Проводятся исследования для дальнейшего повышения их эффективности. При варьировании материалов носителей для частиц никеля, значительное улучшение активности достигнуто в случае использования легко восстанавливаемых оксидов $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$.³ Перспективно модифицирование активного компонента переходными металлами до биметаллических форм, в частности активным в гидрировании и менее токсичным кобальтом.⁴ В связи с этим, представляет интерес исследование биметаллических $\text{Ni-Co/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ катализаторов. Реакция является чувствительной к структурной организации катализаторов, установление корреляций «структура-каталитические свойства» является одной из приоритетных задач.

Данная работа направлена на установление взаимосвязей между структурной организацией и функциональными свойствами биметаллических $\text{Ni-Co/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ катализаторов метанирования CO_2 . Для синтеза катализаторов использован как простой в плане реализации, но не гарантирующий получения биметаллических $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$ частиц способ, основанный на методе пропитки носителя раствором Ni- и Co-содержащих солей, так и способ направленного модифицирования частиц металлического Co в катализаторе $\text{Co/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ атомами Ni методом гальванического замещения. Для диагностики структуры частиц активного компонента, не детектируемых методами порошковой дифракции, использованы рентгенографический метод анализа распределения атомных пар (atomic pair distribution analysis) и методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Диагностика на атомарном уровне структуры позволила зафиксировать образование биметаллических частиц $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$ в катализаторах. Данные о каталитической активности проанализированы в свете состава и структурной организации систем.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект № 21-73-20075 (соглашение № 21-73-20075-П)

Литература

1. W. K. Fan, M. Tahir., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, 9, 105460.
2. M. Götz, J. Lefebvre et al., *Renew. Energy* **2016**, 85, 1371.
3. V. P. Pakharukova, A. M. Gorlova, et al., *Chem Eng Sci.*, **2026**, 321, 122734.
4. L. Xu; M. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021** 60, 8056.

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР В ИССЛЕДОВАНИИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ДНК-ТАРГЕТНЫХ ЛИГАНДОВ

Перевозчикова П.С., Черникова Е.Ю., Годовиков И.А., Федоров Ю.В.,
Федорова О.А.

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

Нуклеиновые кислоты являются одними из основных терапевтических мишеней при разработке противоопухолевых препаратов. Однако традиционные оптические методы первичного скрининга потенциальных лекарственных средств позволяют лишь качественно оценить факт связывания лиганда с ДНК/РНК, но не дают исчерпывающей информации о его точной локализации в сайте связывания и о вовлечении конкретных функциональных групп в комплексообразование. Спектроскопия ЯМР остается ключевым аналитическим инструментом при разработке терапевтических агентов, так как обеспечивает высокую воспроизводимость результатов и сохранение образца после анализа. Главным преимуществом этого метода является возможность определения поатомных координат лиганда и сопутствующих конформационных перестроек биологической мишени непосредственно в растворе, т.е. в условиях, близких к физиологическим, что предоставляет критически важные данные для рациональной оптимизации структуры потенциальных препаратов.

В данной работе комплексообразование с ДНК было изучено на примере бифункционального конъюгата **Qn-St** (Рис. 1), структура которого разработана для одновременного выполнения терапевтической и диагностической функций одной молекулой.¹ Так, производное хинолизиния **Qn** эффективно интеркалирует между парами оснований ДНК и генерирует активные формы кислорода при облучении. В то же время, стирильный краситель **St** обеспечивает селективный оптический отклик благодаря многократному разгоранию флуоресценции при взаимодействии с биомолекулами. Применение методов двумерной спектроскопии ЯМР (^1H - ^1H TOCSY и ^1H - ^1H NOESY) позволило установить точную локализацию обоих фрагментов конъюгата в структуре ДНК. При этом было показано, что специфичность к определенным сайтам связывания сохраняется при переходе от исходных соединений **Qn** и **St** к конъюгату **Qn-St**.

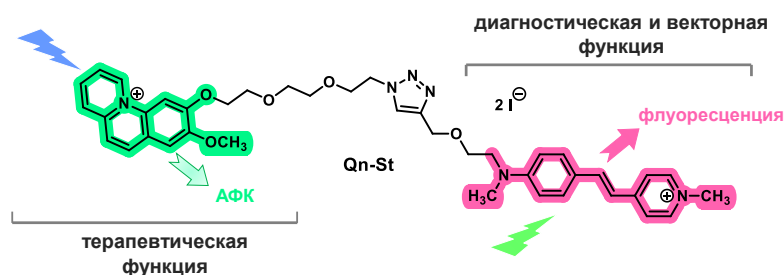


Рисунок 1. Бифункциональный конъюгат **Qn-St**.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №21-73-20158-П).

Литература

1. P.S. Perevozchikova, Y.V. Fedorov, E.Y. Chernikova, I.A. Godovikov, N.S. Chmelyuk, M.I. Shilyaeva, M.A. Abakumov, A.A. Pakhomov, O.A. Fedorova, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* **2027**, 482, 117539.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ МЕФЕНАМОВОЙ, ФЛУФЕНАМОВОЙ И НИФЛУМОВОЙ КИСЛОТ ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Погонин А.Е.,^a Лебедев И.С.,^a Гиричева Н.И.,^b Твердова Н.В.,^a Гиричев Г.В.^a

^a Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Россия, г. Иваново, Шереметевский пр., 7, e-mail: pogonin@isuct.ru

^b Ивановский государственный университет, 153025, Россия, г. Иваново, ул. Ермака, 39

С помощью синхронного электронографического/масс-спектрометрического (ЭГ/МС) эксперимента и квантово-химических расчетов изучено строение свободных молекул мефенамовой (МК), флуфенамовой (ФК) и нифлумовой (НК) кислот (Рисунок 1), являющихся нестероидными противовоспалительными препаратами и обладающих выраженным конформационным полиморфизмом.

Конформационное многообразие и полиморфизм представленных соединений обусловлены наличием нескольких торсионных степеней свободы: вращение диметифенильного/трифторметилфенильных фрагментов вокруг связи N3-C4 (энергетическая разница между конформерами составляет менее 0.5 ккал·моль⁻¹ согласно B3LYP-D3/def2-TZVP расчетам), вращение карбоксильной группы вокруг связи C1-C6 (~ 3 ккал·моль⁻¹), вращение гидроксильной группы вокруг связи C6-O7 (~ 5 ккал·моль⁻¹).

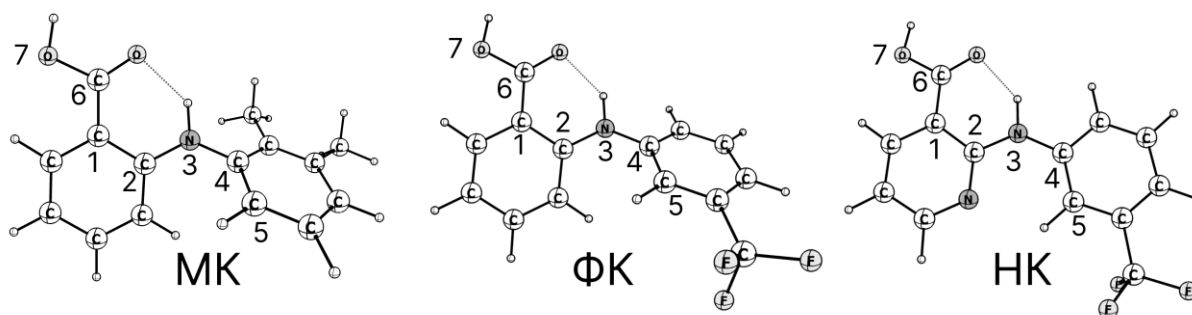


Рисунок 1. Структура мефенамовой, флуфенамовой и нифлумовой кислот.

Масс-спектрометрически и квантово-химически показано, что в условиях ЭГ/МС эксперимента ($T_{\text{эксп}} \sim 410$ K) насыщенные пары рассмотренных кислот содержат только мономерные формы, отличающиеся друг от друга расположением диметифенильного / трифторметилфенильного фрагментов, в то время как в кристаллическом состоянии данные соединения существуют в виде циклических водородно-связанных димеров, образованных карбоксильными группами. Установленные в ходе ЭГ исследований геометрические параметры свободных конформеров создают базу для объяснения тех конформационных состояний, которые реализуются в полиморфных модификациях кристаллов МК, FK и НК. Отмечены существенные отличия в значениях расстояний между O и C, а также торсионных углов C2-N3-C4-C5, определенных с помощью ЭГ и РСА, что объясняется коллективными взаимодействиями в кристаллической решетке.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 25-23-01281.

ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ КОБАЛЬТ-КАЛИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ЭКОНОМИЧЕСКИ ЭФФЕКТИВНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ CO₂ И ЦИКЛОГЕКСЕНОКСИДА

Поздняков Д.Е.,^{a,b} Лосев М.А.,^a Козлов А.С.,^a Бирюков К.О.,^a Афанасьев О.И.,^a Болдырев К.Л.,^a Чусов Д.А.^a

^a Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

^b Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, химический факультет, 119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1.

Поликарбонаты играют важную роль в текущем экологическом направлении развития современной науки о материалах. Классическими катализаторами для их синтеза являются комплексы 3d металлов с лигандами саленового типа. Для повышения каталитических характеристик таких комплексов существует несколько основных подходов,^{1,2} в ходе которых происходит усложнение структуры лиганда. Это сильно увеличивает активность комплекса, однако в некоторых случаях цена прекурсора самого металла в результате составляет меньше процента стоимости катализатора. В данной работе было решено исследовать экономическую целесообразность синтеза сложных лигандов и проверить существующие концепции активации катализаторов на более простой структуре.

В ходе данной работы был синтезирован ряд биметаллических комплексов кобальта калия с лигандом на основе коммерчески доступного *орто*-ванилина с различными анионами. Наибольшую каталитическую активность в совокупности с наименьшей стоимостью полимера показал комплекс на основе хлорида калия. Была проведена оптимизация условий реакции, а также масштабирование синтеза на 1 г.

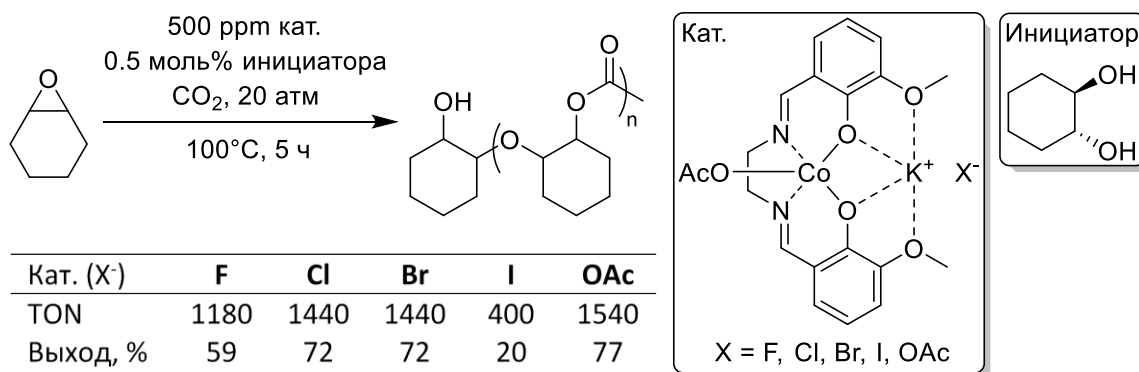


Рисунок 1. Активность синтезированных комплексов

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 24-43-00096.

Литература

1. M.R. Kember, P.D. Knight, P.T.R. Reung, C.K. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 931.
2. K. Nakano, T. Kamada, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7274.

КРИСТАЛЛЫ 4,7-ДИ-2-ТИЕНИЛ-2,1,3БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С КОНЦЕВЫМИ АЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ: ПОЛИМОРФИЗМ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Постников В.А.^{a,b}, Юрасик Г.А.^{a,b}, Кирилина У. С.^a, Кулишов А.А.^{a,b},
Сорокин Т.А.^{a,b}, Сорокина Н.И.^a, Стаканова Д. Е.^b, Попова В.В.^b,
Свидченко Е. А.^b, Сурин Н. М.^b, Борщев О.В.^b

^a Отделение "Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова" Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", 117342, Россия, г. Москва, ул. Бутлерова, д. 17а, *postva@yandex.ru;

^b Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393, Россия, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

Органические полупроводниковые материалы на основе 4,7-ди-2-тиенил-2,1,3-бензотиадиазола (Т-ВТД) и его производных представляют большой интерес для развития технологий света-сбора и оптоэлектроники. Простота их получения, четко определенная структура, экономичность и высокая степень регулируемости свойств способствуют их применению в органических солнечных элементах, органических полевых транзисторах и сенсibilизированных красителями солнечных элементах.¹ Способность кристаллизоваться с высокоупорядоченным кристаллическим строением² открывает путь для разработки новых поколений высокоэффективных органических сцинтилляторов.³

В данной работе мы представляем результаты по росту, структуре, растворимости, термическим и спектрально-флуоресцентным свойствам кристаллов Т-ВТД и его производных с концевыми алкильными заместителями (C_nH_{2n+1} -Т-ВТД), общая структурная формула которых представлена на рис. 1. Методом монокристаллической рентгеновской дифракции установлено кристаллическое строение исследуемых соединений. При кристаллизации из растворов для Т-ВТД, C_4H_9 -Т-ВТД и C_8H_{17} -Т-ВТД обнаружены полиморфные модификации, изучение которых в контексте рассматриваемой системы дает ценнейшие сведения для установления фундаментальных корреляций между химическим строением и физическими свойствами кристаллов.

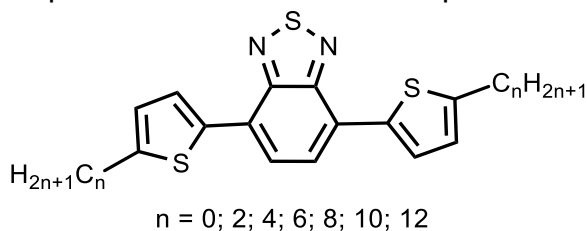


Рисунок 1. Структурная химическая формула исследуемых соединений

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-13-00255-П.

Литература

1. H. M. F. Elmagdy, *Dye. Pigment.* **2024**, 229, 112251.
2. V. A. Postnikov, G. A. Yurasik, A. A. Kulishov, T. A. Sorokin, M. S. Lyashnikova, N. I. Sorokina, M. S. Skorotetsky, V. V. Popova, L. L. Levkov, O. V. Borshchev, E. A. Svidchenko, N. M. Surin, S. A. Ponomarenko, *Crystals* **2023**, 13, 1697.
3. X. Li, X. Luo, C. Li, C. Zhang, X. Li, J. Wang, O. F. Mohammed, B. Xu, *Matter* **2026**, 9, 102715.

УСТОЙЧИВОСТЬ ТРЕХЯДЕРНЫХ АНИОННЫХ ФРАГМЕНТОВ {Cu-Ln-Cu} И ИХ АДАПТАЦИЯ К УСЛОВИЯМ СИНТЕЗА

Пушихина О.С., Карпова Е.В., Захаров М.А., Лысенко К.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва
ул. Ленинские Горы, д. 1.

Гетерометаллические *d-f* координационные полимеры рассматриваются как одни из наиболее перспективных кандидатов для создания молекулярных магнетиков (Single-Molecule Magnets, SMM) и люминесцентных материалов. Магнитные и оптические свойства таких систем критически зависят от геометрии металлического остова, в частности, от валентных углов и расстояний между магнитными центрами, которые определяют характер и силу обменного взаимодействия.

Согласно литературным данным (М.А. Кискин и соавторы, ИОНХ РАН), гетерометаллические соединения на основе *d*-металлов (Cu, Co, Ni, Mn) и РЗЭ способны формировать квазилинейные трехядерные металлические каркасы. Геометрия данного фрагмента зависит от числа мостиковых лигандов: например, в $[\text{Co}_2\text{Ln}(\text{Piv})_6(\text{NO}_3)]_n$ валентный угол Co–Ln–Co близок к 140°. Увеличение числа мостиковых групп способствует минимизации стерических искажений и расширению валентного угла, однако трехядерный фрагмент сохраняет геометрическую нелинейность. Это подтверждает выраженную гибкость координационного каркаса типа «двойной фонарик».

В данной работе сообщается о синтезе и свойствах 4 новых соединений на основе меди и РЗЭ со сходной геометрией анионного комплексного фрагмента: $[(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)_2\text{H}][\text{Cu}_2\text{Er}(\text{L})_8(\text{HL})_2]$ (I), $(\text{H}_3\text{O})[\text{Cu}_2\text{Gd}(\text{L})_8(\text{HL})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), $(\text{NH}_4)[\text{Cu}_2\text{Eu}(\text{L})_8(\text{HL})_2] \cdot \text{HL} \cdot \text{AcOH}$ (III) и $(\text{NH}_4)[\text{Cu}_2\text{Nd}(\text{L})_8(\text{AcOH})_2] \cdot \text{AcOH}$ (IV), где $\text{L} = \text{CCl}_3\text{COO}^-$. Анализ новых соединений проведен методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии, изучена их термическая стабильность. Для подтверждения образования предшественников молекулярной формы кристаллических соединений определены формы комплексов в растворе методом ESI-MS.

Формирование фаз в изучаемых системах определяется конкуренцией кинетических и термодинамических факторов. Длительная кристаллизация приводит систему к равновесному состоянию, при котором остов комплексного аниона сохраняется, а варьируется лишь сольватная составляющая. Дополнительную сложность вносит протекание параллельных реакций *in situ* (гидролиз растворителя, деструкция кислоты), генерирующих новые частицы. В связи с этим, для направленного синтеза и предотвращения самопроизвольной перекристаллизации необходим строгий контроль температуры, времени, стехиометрии и содержания воды в реакционной смеси.

Благодарности

Работы выполнены на приборах ЦКП МГУ имени М.В. Ломоносова. Автор выражает благодарность коллегам Шаталовой Т.Б., Колесник И.В., Цареву Д.А. за помощь и сотрудничество. Исследование поддержано Программой развития МГУ имени М.В. Ломоносова в рамках государственного контракта АААА-А21-121011590082-2.

ПРОГРАММА VnE: ВИЗУАЛИЗАЦИЯ И АНАЛИЗ МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Романенко А.Р., Корлюков А.А.

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

Модуль VnE (View and Explore) представляет собой графический интерфейс пользователя в составе открытого программного комплекса ASID¹. Программа реализована на языке Python с использованием фреймворка Qt и графической библиотеки OpenGL 4.6, что позволяет эффективно задействовать ресурсы современных видеокарт. Благодаря этому VnE демонстрирует высокую производительность при отрисовке массивных структур, превосходя по скорости многие существующие аналоги.

Функциональные возможности VnE в области визуализации и анализа охватывают широкий спектр задач — от базового просмотра структур и создания сопроводительных графических материалов до детального изучения их геометрических и энергетических свойств. Программа поддерживает работу с распространёнными форматами данных, такими как CIF, PDB и XYZ. Инструментарий «исследования» (Explore) позволяет проводить полноценный геометрический анализ: вычислять длины связей, валентные и торсионные углы. Особое внимание уделено анализу межмолекулярных контактов. Важными особенностями VnE являются возможность визуализации связевых путей и критических точек, полученных из специализированного ПО для анализа электронной плотности (WinXPRO, AIMALL, Multiwfn), а также построение и анализ поверхностей Вороного-Дирихле. Совокупность этих функций превращает программу в мощный инструмент для изучения природы химической связи. Результаты анализа могут быть экспортированы в удобные форматы для последующего использования в исследованиях. Так, в работе, посвящённой анализу энергии кристаллической решётки² молекулярных кристаллов оксимов, активно использовалась программа VnE для визуализации и анализа межмолекулярных контактов исследуемых объектов (рисунок 1).

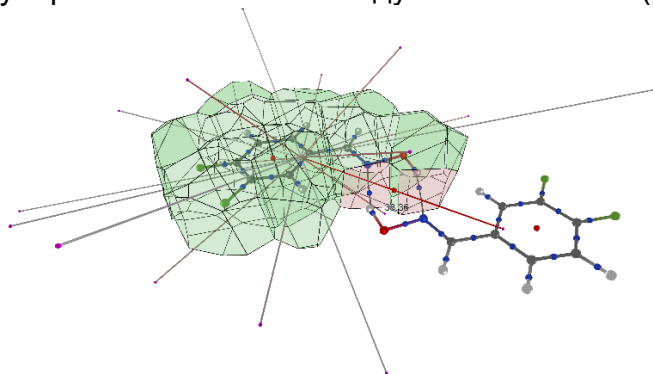


Рисунок 1. Визуализация межмолекулярных контактов и поверхности Вороного-Дирихле на примере молекулярного кристалла 3,4-дифторбензилоксида.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-73-20072

Литература

1. Romanenko A.R., Volodin A.D., Buikin P.A., Korlyukov A.A., Atomistic Simulation Instruments and Database, <https://github.com/ASID-Production/ASID>, **2024**.
2. Романенко А. Р., Корлюков А. А. // Журнал структурной химии. — **2025**. — Т. 66, № 11. — С. 155042–155042.

СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ МЕТАЛЛАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ С 0D-, 1D-, 2D- И 3D-КАРКАСАМИ

Румянцев Р.В., Каткова М.А., Фукин Г.К., Кетков С.Ю.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, 603137, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, romanrum@iomc.ras.ru

Пентамедные металломакроциклические комплексы на основе гидроксамовых кислот представляют значительный научный интерес ввиду их уникальной супрамолекулярной архитектуры и перспективной биологической активности.¹⁻³

Объектами нашего исследования являются полиядерные 12-МС-4 металлкрауны, состоящие из ионов меди(II) и β-аланингидроксиматных лигандов (β-alaha). Cu₅(β-alaha)₄ фрагмент выступает в роли дикатиона. В качестве противоионов были протестированы неорганические (Br, I, NO₃, SO₄, dca) и органические анионы (тарtrat, оксалат, цитрат), а также металлоорганические купрат-анионы. Варьирование анионов позволяет получить в кристаллическом состоянии 0D-, 1D-, 2D- и 3D-структуры. При этом использование неорганических анионов, как правило, приводит к формированию молекулярных комплексов (мономерных или димерных), тогда как использование металлоорганических купрат-анионов с дополнительными функциональными группами – к формированию 1D-, 2D- или 3D-структур. Органические анионы способствуют образованию димерных комплексов (тарtrat-анион) или одномерных структур (оксалат- и цитрат-ионы).

Результаты работы открывают возможности для дальнейшего изучения биологической активности полиядерных металломакроциклических комплексов, в которых Cu₅(β-alaha)₄ фрагмент (Рис. 1) служит платформой для конструирования супрамолекулярных комплексов различной размерности (0D, 1D, 2D и 3D).

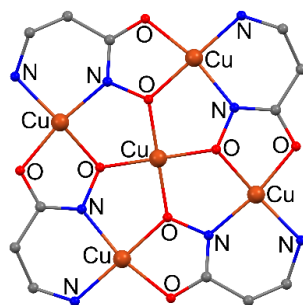


Рисунок 1. Пентамедный 12-МС-4 металломакроцикл на основе β-аланингидроксамовой кислоты

Благодарности

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00139-П, <https://rscf.ru/project/23-13-00139-П>.

Литература

1. M.A. Katkova, R.V. Rumyantsev, G.S. Zabrodina, I.G. Fomina, O.B. Bekker, S.Yu. Ketkov, G.K. Fukin & I.L. Eremenko, *Russ. J. Coord. Chem.* **2025**, 51, 438–446.
2. M.B. Fugu, R.J. Ellaby, H.M. O'Connor, M.B. Pitak, W. Klooster, P.N. Horton, S.J. Coles, M.H. Al-mashhadani, I.F. Perepichka, E.K. Brechin and L.F. Jones, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 10180–10190.
3. M.A. Katkova, R.V. Rumyantsev, G.S. Zabrodina, I.G. Fomina, O.B. Bekker, G.Yu. Zhigulin, S.Yu. Ketkov, I.L. Eremenko, *Mendeleev Comm.* **2026**, 36, 21–24.

СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЕ ЭФФЕКТЫ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ТИПА АРЕН-ПЕРФТОРАРЕН В КАРБОКСИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ

Сидоров А.А., Шмелев М.А., Еременко И.Л.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991,
Москва, Ленинский просп., 31 sidorov@igic.ras.ru*

Органические сокристаллы аренов с электронодонорными заместителями и аренов с электроноакцепторными заместителями наиболее известны благодаря системам арен-перфторарен. Их отличительной чертой является стопочная упаковка ароматических молекул. Они являются предметом фундаментальных исследований, поскольку в них реализуются наиболее сильные π - π взаимодействия ароматических фрагментов. Однако недавно появилась работа, в которой были получены экспериментальные данные об образовании алмазоподобных стержневых полимеров при действии высокого давления на сокристаллы арен-перфторарен [1]. Эти результаты возможно показывают перспективу практического использования таких систем.

Сокристаллы типа арен-перфторарен являются супрамолекулярными стехиометрическими соединениями, образование которых наблюдается достаточно редко из-за некомплементарности молекул ожидаемого сочетания или конкуренции других нековалентных взаимодействий. Возможности конструирования кристаллических структур с параллельной ориентацией ароматических фрагментов с электроноакцепторными и электронодонорными заместителями открывает использование сочетаний соответствующих лигандов. При исследовании пентафторбензоатов, динитробензоатов и ряда гетероанионных карбоксилатов нами были получены необычные изомеры для типичных составов карбоксилатных комплексов и соединения, не известного строения и состава. Наиболее интересными оказались координационные полимеры с различными внутримолекулярными стопками ароматических фрагментов. При исследовании гетероанионных систем было обнаружено образование твердых растворов и исследованы закономерности этих процессов.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-01045, <https://rscf.ru/project/25-23-01045/>

Литература

1. A. Friedrich, I. E. Collings, K. F. Dziubek at al, *J. Am. Soc.* **2020**, 142(44), 18907-18923

ПРИМЕНЕНИЕ КОНЦЕПЦИИ НЕСУЩЕЙ СЕТКИ ДЛЯ АНАЛИЗА БИНАРНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ И СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ V, Nb И Ta

Славнов Т.Д., Блатова О.А., Блатов В.А.

Самарский государственный технический университет 443100, Россия,
г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, t_slavnov@inbox.ru

Для описания структуры интерметаллидов используется ряд моделей, в которых в качестве структурных единиц рассматриваются координационные полиэдры, нанокластеры, атомные слои или сетки. Нами предложен новый подход к анализу кристаллического строения интерметаллидов, основанный на модели несущей сетки (supporting net)¹.

В основе этого подхода лежит представление кристаллической структуры в виде трёхпериодической сетки, узлы и рёбра которой представляют собой атомы и межатомные контакты соответственно. Межатомные контакты определяются в соответствии с моделью разбиения Вороного. В предложенной нами модели в структуре выделяется трёхпериодическая подсетка, которая в случае бинарного интерметаллида состоит из атомов одного сорта. Данная подсетка определяет всю трехмерную архитектуру и поэтому называется несущей. Структура всего интерметаллида рассматривается как заполнение пустот в несущей сетке атомами другого сорта. Модель несущей сетки реализована нами в программном комплексе ToposPro (<https://topospro.com>)².

С помощью описанной модели нами был проведен анализ строения 172 бинарных интерметаллидов, содержащих атомы V, Nb или Ta. Проведена полная топологическая классификация и выявлено 10 топологических типов несущих сеток. Показано, что во многих случаях топология несущей сетки, состоящей из атомов М, связана с топологией структуры чистого металла М, что позволяет рассматривать структуры соответствующих интерметаллидов как результат твердофазного замещения части атомов М на атомы другого металла. Кроме того, различные несущие сетки связаны между собой топологическими преобразованиями «подсетка - надсетка». Нами построен граф, отражающий взаимосвязь различных несущих сеток между собой, который был использован для нахождения взаимосвязи между различными структурными типами интерметаллидов. Обсуждены возможности применения данного подхода для моделирования новых интерметаллических структур. Приведены примеры реконструкции полной структуры на основе несущей сетки.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 26-13-20008).

Литература

1. Blatova O.A., Slavnov T.D. et al. Concept of the Supporting Substructure in Intermetallics: V, Nb, Ta Binary Compounds and Alloys. *Crys. Growth Des.* **2025**, 25, 7328–7335.
2. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. *Cryst. Growth Des.* **2014**, 7, 3576–3586.

О ТОЧНОСТИ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В РСА

Словохотов Ю.Л.*Институт проблем управления РАН, Москва, 117342, ул. Профсоюзная 65*

Метод рентгеноструктурного анализа (РСА) обеспечивает высокую номинальную точность определяемых геометрических параметров многоатомных фрагментов: стандартные отклонения (e.s.d's) 0.001–0.003 Å в длинах химических связей (C–C, C–N, N–O и т.д.) и 0.1 – 0.2° в валентных углах для фрагментов из легких атомов при низком коэффициенте рентгеновского поглощения, хорошем качестве кристаллов и корректном введении поправок. Однако распределения геометрических параметров в одинаковых многоатомных фрагментах по выборкам точных структур дают консервативную оценку фактической погрешности РСА монокристаллов в 0.02 – 0.03 Å по длинам связей и 1 – 2° по валентным углам, на порядок превышающую номинальные погрешности точного РСА. Средние «рентгеновские» длины связей между легкими неводородными атомами систематически укорочены на ~0.01–0.02 Å по сравнению со свободными молекулами в газовой фазе и дополнительно уменьшаются при повышении температуры исследования.¹

Структурные параметры малых молекул ацетонитрила CH₃CN и ацетона (CH₃)₂CO по точным структурам из Кембриджского банка структурных данных (CSD) показывают те же закономерности в сравнении с данными микроволновой спектроскопии и неэмпирических квантовохимических расчетов высокого уровня с оптимизацией геометрии молекул.² Существенно, что разброс длин связей в этих молекулах («слепая область») по данным РСА сольватов (~0.03 Å) наблюдается также для низкотемпературного РСА индивидуальных CH₃CN (7 структур в CSD) и (CH₃)₂CO (5 структур). При этом динамический расчет в приближении MP2/6-311++G(3df,3pd) предсказывает незначительное (~0.002 Å) виртуальное *удлинение* связей за счет вклада внутримолекулярных колебаний, а расчет оптимизированных конфигураций ван-дер-ваальсовых тетрамеров воспроизводит позиционное разупорядочение их молекул (сдвиги на 0.05–0.10 Å) в интервале энергии 0.3 ккал/моль.²

Полученные результаты лучше объясняются разупорядоченностью кристаллических структур с близкими частично заселенными позициями атомов, чем гипотезой либрации молекул как жестких тел (см.¹). Это согласуется с результатами прецизионных исследований РСА металлоценов³ и позволяет решить «проблему многих минимумов»: количество полиморфных модификаций с близкой энергией $U \approx U_0$, предсказываемых расчетами как для молекулярных, так и для ионных соединений, значительно больше числа реального существующих полиморфов. В согласии с предположением Китайгородского и Мирской,⁴ разупорядоченные кристаллические структуры могут быть стабилизированы за счет конфигурационной энтропии, понижающей потенциал Гиббса $G = H_0 - TS_{\text{конф}}$.

Литература

1. Y.L. Slovokhotov, Struct. Chem. 2016, **27**, 389.
2. Y.L. Slovokhotov, I.F. Shishkov, E.P. Altova, Y.V. Novakovskaya, Struct. Chem. 2026, <https://doi.org/10.1007/s11224-026-02820-7>.
3. M.Y. Antipin, et al., Struct. Chem, 1993, , 91
4. A.I. Kitaigorodsky, K.V. Mirskaya, Mat. Res. Bull., 1972, **7** (11), 1271.

МАШИННЫЙ АНАЛИЗ ДАННЫХ КАК ИНСТРУМЕНТ ПОИСКА ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ: НА ПРИМЕРЕ ФИКСАЦИИ CO₂ В ЦИКЛИЧЕСКИЕ КАРБОНАТЫ

Смирнов И.В.^{a,b}, Бирюков К.О.^a, Лосев М.А.^{a,b}, Афанасьев О.И.^a, Чусов Д.А.^{a,b}

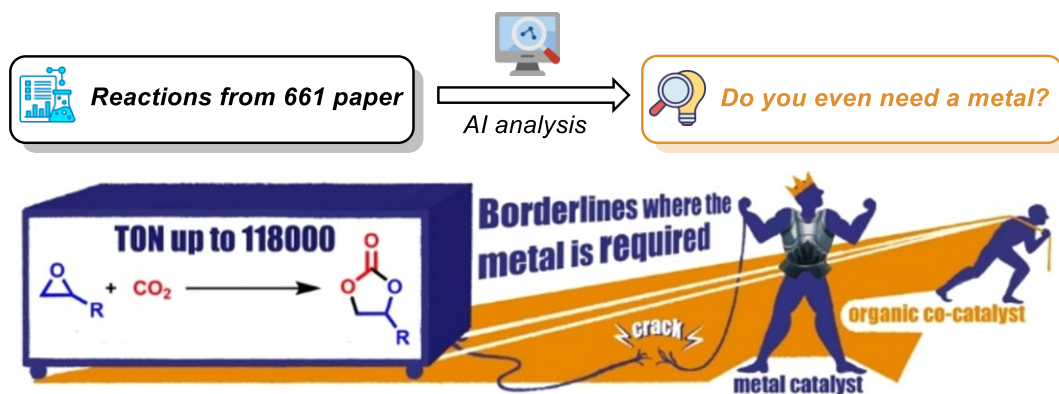
^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, ivan.smirnov03@gmail.com

^bНациональный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 10100, Россия г. Москва, ул. Мясницкая, д. 20

В данной работе выполнен вычислительный многофакторный анализ опубликованных данных для гомогенно катализируемых реакций фиксации CO₂ эпоксидами. Набор данных сформирован ручной обработкой 661 работы и содержит более 14000 экспериментальных записей, включающих описания каталитических систем и условия процесса. Полученные данные позволили создать предиктивные модели и предсказать наилучшие каталитические системы для ряда условий.

Экспериментальная проверка показала, что определяющим компонентом активности во многих случаях является не металл и не лиганд, а сокатализатор, применяемый как активирующая добавка. Анализ также позволил проследить, как медианные число оборотов катализатора (TON) и температура реакции (для протоколов с высоким выходом) зависят от загрузки металла и добавки, и установить, какие лиганды наиболее эффективны для конкретных металлов.

Оказалось, что широко используемые добавки сопоставимы с лучшими металлсодержащими системами по TON и частоте оборотов (TOF), а простой хлорид бис(трифенилфосфин)иминия (PPNCI) стал наиболее эффективным катализатором в целом: лучший TOF (17067 ч⁻¹) среди всех систем, включая металлсодержащие, и второе место по TON (до 118 000). На его основе разработана методика получения различных циклических карбонатов при крайне низких загрузках катализатора, позволившая в том числе масштабировать реакцию до 30 г.



Благодарности

Работа была выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 25-13-00085).

Литература

1. Biriukov, K., Smirnov, I., Liao, S., Podyacheva E., Losev M., Malikov D., Prokhorov A., Afanasyev O., Chusov D., *Coord. Chem. Rev.* **2026**, 563, 217962
2. Smirnov, I., Biriukov, K., Liao, S., Afanasyev O., Chusov D., *Sci. China Chem.* **2026**.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ОТ МЕТОДА СИНТЕЗА

Смирнова К.А., Васильева А.А., Колесников И.Е.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Оксидные материалы, легированные ионами редкоземельных металлов, широко востребованы в качестве высокоэффективных люминофоров видимого диапазона и находят применение в твердотельном освещении (белые светодиоды), системах отображения информации (дисплеи и плазменные панели), детекторах ионизирующих излучений (сцинтилляторы для медицинской томографии и досмотровых систем), оптических датчиках температуры, элементах фотоники и системах защиты от подделок¹. Ключевые оптические характеристики таких соединений – спектральный состав, интенсивность свечения и кинетика затухания – в значительной степени определяются морфологией, дефектностью и фазовой однородностью материала, которые, в свою очередь, задаются методом и условиями синтеза. Таким образом, установление корреляций «условия синтеза – структура – люминесцентные свойства» позволяет целенаправленно управлять функциональными параметрами люминофоров, оптимизируя их под конкретные практические приложения.

В данной работе были получены две серии образцов $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 2 ат.%, синтезированных гидротермальным методом и методом вспенивания. Каждый образец прокаливался в муфельной печи в течение часа при температурах 650, 800, 1000 °C (а также 500 °C в гидротермальном методе синтеза). Была исследована люминесценция образцов (при двух длинах волн накачки: 265 нм и 465 нм) и установлено, что форма спектров люминесценции не зависит от механизма возбуждения. Спектры люминесценции для всех синтезированных образцов состоят из характеристических узких пиков, соответствующих внутриконтинуальным переходам внутри 4f оболочки ионов европия: $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_J$ ($J=1-4$). Наиболее интенсивным переходом был вынужденный электрический дипольный переход $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$. Помимо стационарных люминесцентных свойств, была также изучена кинетика люминесценции полученных образцов. Было обнаружено, что максимальное время жизни метастабильного уровня $^5\text{D}_0$ иона европия для гидротермального метода синтеза достигается при температуре 650 °C и 800 °C (0.29 мс), а для метода вспенивания при 650 °C (0.33 мс). С помощью теории 4f-4f переходов были рассчитаны вероятности излучательных и безызлучательных переходов, квантовая эффективность излучательного перехода, коэффициенты асимметрии и параметры Джадда-Оффельта.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №25-79-10050. Авторы выражают благодарность РЦ «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», МРЦ по направлению «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ

Литература

1. V. B. Baranovskaya, Yu. A. Karpov, K. V. Petrova, and N. A. Korotkova. Current Trends in the Use of Rare-Earth Metals and Their Compounds in the Production of Magnetic and Luminescent Materials; <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-4-23>
2. Smagin V.P., Khudyakov A.P. Influence of synthesis conditions on the luminescence of europium-containing compositions based on yttrium oxide and oxyfluorides; <https://doi.org/10.1134/S0002337X19010147>

ОТКРЫТАЯ ТРЁХОСЕВАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ УЧЕБНЫХ ДИФРАКЦИОННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Смоляков А.Ф.

Лаборатория рентгеноструктурных исследований, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, smoljakovalexander@yandex.ru

Качественная механика старых гониометров нередко переживает штатную электронику, программные интерфейсы и сервис. Представлена открытая трёхосевая платформа, созданная для возвращения такой механики в учебный эксперимент. Её главная задача - не имитация современного коммерческого дифрактометра, а прозрачная и ремонтпригодная среда, в которой можно проследить весь путь измерения: от команды двигателя и физической координаты оси до изображения, интенсивности и обратного пространства.

Три оси OMEGA, THETA и PHI приводятся доступными серийными STEP/DIR-драйверами. Критичные по времени функции выполняет STM32F411: прошивка на C формирует импульсы движения, проводит HOME, хранит доверие к координатам, проверяет временное разрешение на движение и независимо выполняет аварийную остановку и обслуживает аппаратный сторожевой таймер. Raspberry Pi отвечает за камеру и исходные кадры, а Windows Control Center - за оператора, план эксперимента и обработку. Такое разделение не позволяет сбою Python или Linux превратиться в неконтролируемый поток импульсов. Для следующей аппаратной версии дополнительно разработаны две собственные платы управления на STM32G4.

Особое место занимает режим Doctor. Если автоматическая привязка координаты не подтверждена, система останавливает ось, предлагает оператору считать механический лимб и сохраняет источник координаты в журнале. В живом испытании Doctor восстановил оси из ненулевого положения и передал прибор обычным режимам сканирования без повторного HOME. На платформе также выполнены связанный θ - 2θ -эксперимент и полный 360° PHI-оборот с операторскими поправками для изношенной передачи; получение кадров, их проверка, объединение и последующая обработка выполнялись автоматически.

Обработка является частью учебного опыта, а не приложением к механике. OpenCV вычитает фон, локализует пятно и вычисляет интегральную интенсивность. В интерфейсе можно последовательно просматривать кадры, строить зависимость интенсивности от угла, наблюдать движение дифракционных максимумов и исследовать их положение на интерактивной сфере Эвальда. Лазер, решётка и CMOS-камера дают безопасную оптическую модель этапа регистрации: в косвенном рентгеновском детекторе сцинтиллятор также сначала переводит рентгеновское излучение в видимый свет, после чего возникают сходные задачи обработки изображения.

Пусконаладка показала, что основные трудности распределённого прибора возникают на границах между слоями: реальное время UART, владение каналом и различие физического и внутреннего угла не всегда воспроизводятся в автономных тестах. Отказы были превращены в явные контракты между STM32, Raspberry Pi, Windows и оператором. Отдельный прототип пошагового OMEGA-сканирования уже испытан на установке и автоматически обрабатывает результаты. Изолированный Crystal Lab анализирует полный CIF, симметрию, полиэдры Вороного-Дирихле, геометрию Вигнера-Зейтца и Бриллюэна и периодические графы; интеграция этих слоёв является следующим этапом. Платформа позволяет не только увидеть дифракцию, но и понять происхождение экспериментального числа.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

Сорокина И.В.

Тюменский государственный университет, 625003, Россия, г. Тюмень,
ул. Володарского, 6, ivanova.irina21@yandex.ru

Слоистые силикаты меди $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), известные как «египетский синий» и его аналоги, являются перспективными неорганическими пигментами для терморегулирующих покрытий благодаря сочетанию насыщенной синей окраски и высокого коэффициента отражения в ближнем ИК-диапазоне (700-2500 нм), на который приходится около 48% солнечной энергии. Целью работы является установление взаимосвязи между химическим составом, ме-ханохимической обработкой и оптическими свойствами пигментов $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$.

Установлено, что все полученные соединения после отжига при 970°C кристаллизуются в пространственной группе P4/nsc (рис. 1). Увеличение ионного радиуса M^{2+} в ряду $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ приводит к увеличению параметра с кристаллической структуры от 15.126 до 16.148 Å, объем элементарной ячейки - от 805.8 до 896.0 Å³. Цветовые координаты CIE Lab исходных образцов (до измельчения) закономерно смещаются в синюю область с ростом ионного радиуса M^{2+} . После ме-ханохимической обработки наблюдается резкое увеличение светлоты L^* (с ~50-70 до ~75-81) и сближение цветовых оттенков (a^* , b^*), что связано с доминированием рассеяния света после измельчения образцов. Интегральный коэффициент отражения в ближнем ИК-диапазоне ($R^*\%$) максимален для $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ (76%) и $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ (75%), тогда как для $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ составил 56%. Модельные покрытия на основе фотополимерной смолы с 5 мас.% пигментов подтвердили значительно более высокую отражательную способность соединений $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ и $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ в ближней ИК-области (рис. 2).

Таким образом, изовалентное замещение катиона M^{2+} в $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ позволяет целенаправленно изменять кристаллическую структуру и, как следствие, оптические свойства пигментов. Полученные результаты открывают пути создания эффективных «холодных» покрытий с заданным цветовым тоном.

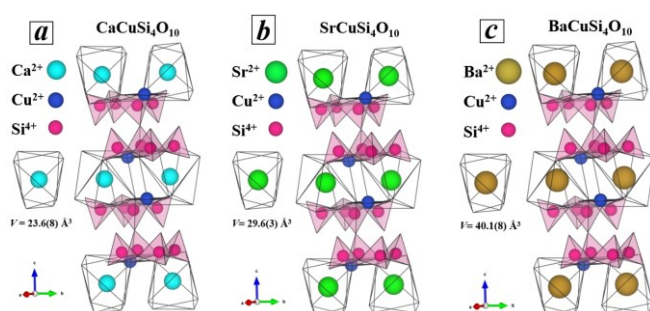


Рисунок 1. Кристаллическая структура $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

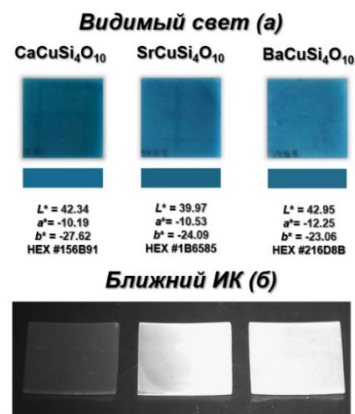


Рисунок 2. Покрытия $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (5 мас.%) в видимом свете (а) и ближнем инфракрасном излучении (б)

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке программы развития ТюмГУ «Приоритет-2030».

ПРЕДСКАЗАНИЕ ПРОФИЛЕЙ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОЧАСТИЦ С ПРИМЕНЕНИЕМ РЕГРЕССИИ ГАУССОВСКИХ ПРОЦЕССОВ

Степанов П.С.,^a Седуш Н.Г.^{a,b}

^a Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Россия, г. Москва, площадь Академика Курчатова, д. 1, stepanov.ps@phystech.edu

^b Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, 117393, Россия, г. Москва, улица Профсоюзная, д. 70.

Полимерные системы доставки лекарств (PDDS) – перспективный класс биоразлагаемых материалов для регенеративной медицины и контролируемой терапии. Разработка новых PDDS требует экспериментального изучения профилей высвобождения, что может занимать более полугода. Традиционные математические модели неэффективны при анализе трехфазных профилей, являющихся комбинацией быстрого поверхностного высвобождения, диффузии через полимерную матрицу и эрозии микрочастиц, что часто наблюдается в PLGA системах и не только. Недавние работы продемонстрировали потенциал методов машинного обучения (модели LGBM, MAE = 0.114).^{1,2} Данные методики могут быть улучшены применением регрессии гауссовских процессов (GPR), которые опираются на функцию правдоподобия при обучении и позволяют получить информацию о доверительных интервалах и гладкости функций.

В настоящей работе нами разработана и валидирована методика прогнозирования профилей высвобождения лекарств методом GPR с композитными ядрами в режиме zero-shot. Датасет включал 573 эксперимента из опубликованных исследований, охватывающих 131 уникальную комбинацию лекарство-полимер (9388 экспериментальных точек). Значения метрик нашей GPR модели на тестовой выборке составили: MAE = 0.054, R2 = 0.95, RMSE = 0.076, что соответствует улучшению на 52% по MAE относительно LGBM (MAE = 0.114) и на 70% относительно нейросетей (MAE = 0.184), а также указывает на объяснение моделью 95% вариации экспериментальных профилей. Полученная обученная модель может быть интегрирована и использована для оценки профилей высвобождения лекарственных агентов из биodeградируемых систем доставки, а также нахождения оптимальных характеристик системы лекарство-полимер под заданный профиль высвобождения.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

Литература

1. S. Aghajanzpour, et al., Utilizing machine learning for predicting drug release from polymeric drug delivery systems, *Computers in Biology and Medicine*, Volume 188, April 2025, 109756.
2. P. Bannigan, et al., Machine learning models to accelerate the design of polymeric long-acting injectables, *Nat. Commun.* 14 (1) (2023) 35.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНДИФТОРИДА НА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД

Султанов В.И., Дмитриев Д.В., Атражев В.В.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, 119334,
Россия, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, vadim-sultanov@deom.chph.ras.ru

Благодаря гибкости, технологичности и выраженным электроактивным свойствам — сегнетоэлектричеству, пьезоэффекту и электрокалорическому эффекту — сополимеры винилидендифторида (ВДФ) с другими фторсодержащими мономерами, прежде всего с трифторэтиленом (ТрФЭ), нашли широкое практическое применение. Они используются в таких устройствах, как элементы памяти, сенсоры, актуаторы и преобразователи энергии.

Сегнетоэлектрический переход — переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу — имеет для сегнетоэлектриков первостепенное значение. Как выше, так и ниже температуры перехода образцы поли(ВДФ-ТрФЭ) являются аморфно-кристаллическими, и в обоих случаях полной ясности относительно структуры кристаллической фазы не было. Из рентгеновских дифрактограмм известно, что при температурах выше перехода периодичность вдоль полимерных цепей отсутствует для всех соотношений ВДФ:ТрФЭ. Ниже температуры перехода при содержании ВДФ > 60% наряду с сегнетоэлектрической фазой, аналогичной β -фазе ПВДФ (орторомбическая решётка, близкая к гексагональной, с цепями в *транс*-планарной конформации), присутствует также «дефектная» фаза, не имеющая продольной периодичности. При содержании ВДФ < 60% также присутствуют две низкотемпературные кристаллические фазы, но уже обе лишены продольной периодичности.¹

Нами было ранее показано, что высокотемпературная фаза поли(ВДФ-ТрФЭ) является конформационно-разупорядоченным кристаллом.² Целью данной работы было средствами молекулярного моделирования идентифицировать низкотемпературные кристаллические фазы этих сополимеров при различных составах. Принципиально важно, чтобы применяемое силовое поле достоверно воспроизводило энергетические профили при вращении вокруг связей. Применимые к поли(ВДФ-ТрФЭ) литературные поля этому критерию не соответствуют, поэтому нами было разработано силовое поле по методологии Q-Force.³

Проведённое молекулярно-динамическое моделирование позволило сделать следующие выводы. «Дефектная» фаза при доле ВДФ > 60%, а также кристаллическая фаза при доле ВДФ < 60%, характеризующаяся большим поперечным параметром решётки, представляют из себя переохлаждённый конформационно-разупорядоченный кристалл с нулевой реманентной поляризацией. Вторая кристаллическая фаза при доле ВДФ < 60% представляет из себя также некоторую разновидность конформационно-разупорядоченного кристалла, в которой достаточно длинные *транс*-планарные отрезки цепей образуют «колонки», проникающие в поперечном направлении через весь кристалл. Реманентная поляризация этой фазы составляет около половины поляризации β -фазы, доля *gauche*-конформаций — около 30%. При изобарном нагревании имеет место фазовый переход второго рода в обычный конформационно-разупорядоченный кристалл с долей *gauche*-конформаций около 45%.

Литература

1. M. Girardot et al., *Polymer* **2025**, 325, 128317.
2. V. I. Sultanov et al., *Macromolecules* **2021**, 54, 3744.
3. S. Sami et al., *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, 17, 4946.

РЕШЕТКА E_8 , ЧЕТЫРЕХМЕРНЫЕ ПОЛИТОПЫ И ДРОБНЫЕ ВИНТОВЫЕ ОСИ: ОТ (БИО)ПОЛИМЕРОВ ДО НАНОПРОВОЛОК

Талис А.Л.

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

В спиральных (био)полимерах, плотноупакованных металлических кристаллов и нанопроволок экспериментально наблюдаются дробные винтовые оси порядка L/m , которые осуществляют поворот на $m \times 360^\circ/L$. Подобные оси существуют в n -мерной, $3 < n \leq 8$ кристаллографии¹, в которой универсальная оптимальность упаковки впервые достигается в решетке E_8 . Эта решетка обеспечивает максимально возможную плотность упаковки шаров в 8-мерном евклидовом пространстве E^8 , абсолютную заклиненность каждого шара и минимизацию энергии системы для широкого класса потенциалов отталкивания². В 3-мерной сфере S^3 (находящейся в E^4) всегда существует спираль, различия которой со спиралью в E^3 будут минимальны³, поэтому спираль $\{L/m\}$ с осью L/m можно рассматривать как результат отображения в E^3 “идеальной спирали” $\{L/m\}_s$ из высокосимметричной подструктуры S^3 . Такой подструктурой S^3 можно считать 240-вершинный политоп $\{240\}$, который возникает при отображении первой координационной сферы решетки E_8 в алмазоподобное объединение двух конгруэнтных 120-вершинных политопов $\{3,3,5\}$ (4-мерных аналогов икосаэдра):

$$E_8 \rightarrow \{3,3,5\} \cup \{3,3,5\} = \{240\} \rightarrow \{L/m\}_s \leftrightarrow \{L/m\}.$$

Связь $\{L/m\}$ с E_8 осуществляют конструкции алгебраической геометрии^{1,4}, что обеспечивает определенное наследование минимума энергии, связанного с E_8 .

Спираль $\{40/9\}$ из $\{240\}$ позволяет перейти к более плотноупакованной спирали $\{40/11\}_s$, не принадлежащей $\{240\}$. Отображение в E^3 спирали $\{40/11\}_s$ приводит к плотноупакованной спирали $\{40/11\}$ с углом вращения $11 \times 360^\circ/40 = 99^\circ$ (экспериментальный угол вращения α -спирали – 99.1°) и шаговым углом 21.168° – идеальному прототипу спирали атомов C_α в α -спирали⁴. Водородная связь $i \rightarrow i+4$ лишь фиксирует уже математически оптимальную форму α -спирали, т.к. автоматически определяется расстоянием между атомами C^1_α и $C^5_\alpha = (40/11)^4 C^1_\alpha = (10/1) C^1_\alpha$, расположенными в вершинах отображенной из политопа спирали $\{40/11\}$. Политоп $\{3,3,5\}$ и производные от него конструкции определяют априори выведенный класс¹ из 50 базисных дробных винтовых осей, реализующихся в полимерах, плотноупакованных металлических кристаллах и металлических нанопроволоках⁵. Например, кристалл β -Mn — это кубическая решетка стержней с (локально действующими) осями $8/3$, а нанопроволоки обладают осями $30/11$. Спираль, определяемые стремлением составляющих их кластеров к упаковке правильных тетраэдров, подчиняются единому аппарату алгебраической геометрии: различаются только масштабы и конкретные физические потенциалы.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-03-2026-024 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. A. L. Talis, Ya. V. Kucherinenko, *Acta Cryst. B.* **2023**, 79, 537.
2. M. S. Viazovska, *Annals of Mathematics*, **2017**, 185, 991
3. E. Cartan, *Geometry of Riemannian spaces*. Brookline: Math. Sci. Press, **1983**
4. A. L. Talis. *Acta Cryst. A.* **2025**, 81, 211.
5. A. L. Talis, V. S. Kraposhin, *Metal Science and Heat Treatment*. **2024**, 66, 312

КАРБОНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ MN(I) И RE(I), СОДЕРЖАЩИЕ 1,5-ДИАЗА-3,7-ДИФОСФАЦИКЛООКТАНОВЫЙ ЛИГАНД: СТРУКТУРА И ПРОТОНИРОВАНИЕ

Титова Е.М., Сабанин А.Р., Киреев Н.В., Филиппов О.А., Шубина Е.С.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, struchkov100@ineos.ac.ru

Карбонильные комплексы Mn(I) и Re(I), содержащие 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановый лиганд (P_2N_2) привлекают внимание благодаря наличию в лиганде двух атомов азота, которые способны обратимо координироваться к атому металла, ускоряя внутри- и межмолекулярный перенос протона и способствуя гетеролитическому расщеплению H_2 .¹ Наличие в данных комплексах оновного центра атома азота и кислотного центра атома металла позволяет использовать их в качестве бифункциональных катализаторов.

Монокарбонильный комплекс Mn(I), содержащий P_2N_2 лиганд, был изучен в качестве электрокатализатора окисления H_2 .² Несмотря на то, что трикарбонильные комплексы Mn(I) с данным лигандом известны,³ исследований их реакционной способности и каталитической активности не проводилось. Литературные данные по карбонильным комплексам Re(I), содержащим P_2N_2 лиганд, практически отсутствуют.

В нашей работе были получены новые нейтральные трикарбонильные комплексы Mn(I) и Re(I) общей формулой $M(P_2^{Ph}, N_2^R)(CO)_3Br$ ($M = Mn, Re$; $R = pTol, CH_2pTol, CH(Ph)_2$), содержащие различные P_2N_2 лиганды, а также катионные комплексы, полученные из соответствующих нейтральных комплексов. Строение соединений установлено на основании данных РСА, а также подтверждено методами ИК и ЯМР спектроскопии.

Изучена возможность протонирования комплексов Mn(I) и Re(I) кислотами Бренстеда (CF_3COOH, CF_3SO_3H), а также влияние на этот процесс природы P_2N_2 лиганда и атома металла.

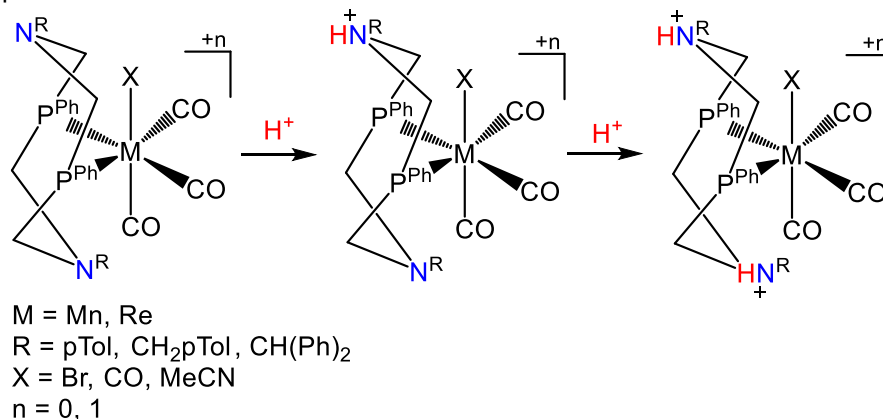


Рисунок 1. Протонирование комплексов Mn(I) и Re(I)

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 24-13-00283.

Литература

1. E. B. Hulley, M. L. Helm, R. M. Bullock, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 4729.
2. E. B. Hulley, N. Kumar, S. Rauegi, R. M. Bullock, *ACS Catalysis* **2015**, 5, 6838.
3. K. D. Welch, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, D. L. DuBois, R. M. Bullock, *Organometallics* **2010**, 29, 4532.

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГОМО- И ГЕТЕРОБИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ РУТЕНИЯ(II) С ИМИДАЗО[4,5-F][1,10]ФЕНАНТРОЛИНАМИ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ЦЕЛЕЙ

Токарев С., Ботезату А., Федоров Ю., Федорова О.

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

В данной работе была синтезирована и исследована серия новых монорутениевых(II) и гетеробиметаллических комплексов. Эти комплексы способны к фотоиндуцированному переносу электрона в зону проводимости некоторых полупроводниковых материалов (Рис. 1) и других акцепторов. В первом случае такой процесс фотосенсибилизации позволит снизить рабочую температуру полупроводниковых газовых сенсоров и, таким образом, уменьшить их энергопотребление.

Мы показали, что исследованные комплексы пригодны для переноса электрона из возбужденного состояния в зону проводимости SnO_2 и In_2O_3 . Модификация поверхности наночастиц SnO_2 и In_2O_3 комплексами Ru(II) привела к получению гибридных органо-неорганических материалов. Гибридные сенсоры продемонстрировали воспроизводимый сенсорный сигнал в присутствии газов-аналитов NH_3 , NO_2 и NO при комнатной температуре на воздухе в условиях периодического облучения видимым светом. Некоторые материалы оказались способными определять NO_2 и NO в диапазоне 0,25–2 ppm при комнатной температуре под облучением красным светодиодом. ПДК среднесуточной дозы NO составляет 2,6 ppm.

Введение второго катиона металла в комплекс позволяет настраивать свойства комплекса за счет изменения электронной плотности, при этом сам металл может функционировать как рецепторный центр, обеспечивая селективное взаимодействие сенсора с молекулами аналита.¹ Например, известно, что железосодержащие комплексы обладают высоким сродством к кислороду и оксиду углерода; металлоорганические комплексы меди склонны к адсорбции сероводорода, оксидов азота и серосодержащих органических молекул. Таким образом, мы ввели второй катион в комплексы рутения(II). Полученные гетеробиметаллические комплексы продемонстрировали различное фотофизическое поведение в зависимости от донорной или акцепторной природы второго координационного центра. Биметаллические комплексы также позволили контролировать сродство поверхности к тому или иному газу, что привело к улучшению селективности газового анализа при сохранении работы при комнатной температуре.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 25-73-20122).

Литература

1. D.M. Rudkevich, Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43, 558.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА ПО РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОМУ МЕХАНИЗМУ

Ушакова А.С.^a, Василевская В.В.^{a,b}

^a Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, paravoz-s@yandex.ru

^b Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1.

Окислительная деструкция полиэтилена – процесс, который лежит в основе переработки пластиковых отходов методом термоокислительного разложения¹⁻². Это наиболее экономически привлекательный метод утилизации полиэтилена при температуре ~150°C и давлении ~30 атм. Среди продуктов разложения (деполимеризации) полиэтилена кроме CO₂ и воды получается набор двух- и одноосновных кислот, чему посвящено большое количество экспериментальных работ^{1,3}. Для управления качеством и глубиной переработки полиэтилена необходимо понимать механизмы деполимеризации и получения конечных продуктов, на что направлена данная работа.

В работе теоретически описывается несколько ключевых стадий деполимеризации в рамках радикально-цепного механизма. Преобладающий механизм – случайный разрыв цепи, совмещен с рождением передач либо гибелью радикала на одном из «концов» вновь образовавшейся цепи (со скоростью k_p). Второй механизм – «дезиппинг» мономера, который практически мгновенно превращается в CO₂, муравьиную или уксусную кислоту (k_d). Этот механизм объясняет большое количество уксусной кислоты в жидких продуктах. Также возможен обратный захват водорода с гибелью радикала (k_t). Схематически процесс деструкции показан на рисунке 1.

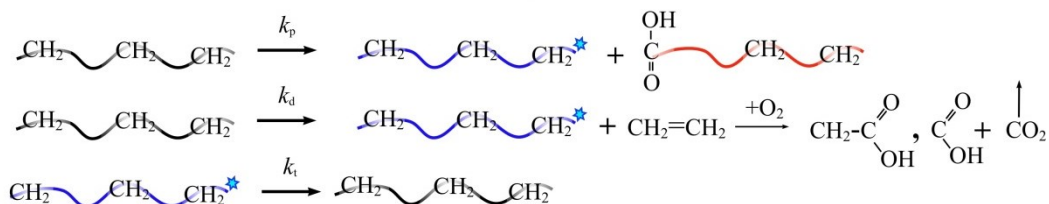


Рисунок 1. Схема процесса деструкции линейного полиэтилена

Для упрощения расчетной схемы мы пренебрегаем радикальными реакциями вплоть до распада физической полимерной цепочки с образованием кислотного остатка ~COOH и алкильного радикала ~CH₂*. Система уравнений для концентрации полиэтилена, одно- и двухосновных кислот, с преобладанием случайного распада, может быть решена аналитически, через систему обыкновенных дифференциальных уравнений, из которой получается, что конечными продуктами распада являются двухосновные кислоты. Одноосновные кислоты – муравьиная, уксусная, пропионовая, получаются в результате отрыва молекул этилена и их последующего окисления.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-03-2026-024 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Y. Zhang, J. N. Pedersen, B. E. Eser, Z. Guo., *Biotechnology Advances*. **2022**, 60, 107991.
2. V. V. Zefirov, P. S. Kazaryan et al., *Polymers* **2025**, 17, 2696.
3. E. Sève, G. Antonini. *Chemical Engineering Journal* **2000**, 76(3), 179-187.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ Г/Г' СУПЕРСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА

Федораев И.И.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ,
химический факультет, ioann.romei@yandex.ru*

Среди кандидатов на роль новых жаропрочных и жаростойких материалов для авиакосмической отрасли особое место занимают кобальтовые суперсплавы с γ/γ' микроструктурой. В настоящее время наблюдается тенденция ухода от вольфрам-содержащих кобальтовых суперсплавов, которые ранее считались перспективными, по причине ряда связанных с ними нерешенных проблем, в частности: высокая плотность, низкая температура сольвуса, а также узкие интервалы температурной и концентрационной стабильности упрочняющей фазы γ' -Co₃(Al, W) [1]. В качестве альтернативы рассматриваются сплавы на основе тройных систем с участием титана: Co-Ti-Cr [2], Co-Ti-Ta [3], Co-Ti-Re [3] и Co-Al-Ta [4]. Безусловно, введение в систему легирования алюминия или хрома необходимо для повышения устойчивости сплавов к высокотемпературному окислению. Хром и рений, в свою очередь, эффективно снижают мисфит γ/γ' [1,2], препятствуя коагуляции частиц γ' -фазы. В ходе данной работы предпринимаются попытки разработать многокомпонентные системы легирования кобальтовых сплавов с устойчивой γ/γ' микроструктурой, обязательными составляющими которой являются титан и рений. К настоящему времени можно сделать некоторые выводы относительно двух направлений исследования: суперсплавов на основе системы Co-Ti-Cr-Re, содержащих до 20 ат. % хрома, и суперсплавов на основе системы Co-Ti-Ta-Re, дополнительно легированных алюминием. Важным преимуществом состаренных сплавов исследованных систем являлась термодинамическая нестабильность топологически плотноупакованных фаз при температурах старения (760 – 900 °C). В частности, частицы фаз Лавеса, полученные при температурах первичной гомогенизации (1100 °C), постепенно растворялись с образованием оторочки, состоящей, по данным просвечивающей электронной микроскопии, из γ' -фазы. Также следует отметить, что около нулевой мисфит при 900 °C способствовал сохранению исходной когерентной γ/γ' микроструктуры в течение длительного времени при данной температуре. Общим недостатком и той, и другой линии модельных сплавов являлась склонность упрочняющей фазы к мартенситному переходу $\gamma' \rightarrow \epsilon'$ ($L1_2 \rightarrow D0_{19}$), который при длительных отжигах приводил к появлению нежелательных структур пластинчатой морфологии [3]. Последнее предполагается устранить добавлением никеля, понижающего температуру перехода кобальтовой матрицы в гексагональную модификацию. Для повышения объемной доли γ' -фазы предлагается использовать когерентное дробление [5] в процессе термической обработки сплавов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы «Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов» (ЦИТИС: AAAA-A21-121011590083-9).

Литература

1. L. Li et al., *Intermetallics* **2019**, 115, 106612
2. C. H. Zenk et al, *Acta Materialia* **2017**, 135, 244-251.
3. I. I. Fedorayev et al., *IJRMHM* **2024**, 121, 106630.
4. Y. Chen et al., *Acta Materialia* **2020**, 188, 652-664.
5. Khachaturyan A. G. Theory of structural transformations in solids. *Courier Corporation* **2013**.

ДИЗАЙН НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ АХИРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ: ПОДХОДЫ, ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ

Федянин И.В.

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

Нецентросимметричные кристаллические структуры представляют интерес как основа нелинейно-оптических, пиро- и пьезоэлектрических материалов. Их получение из ахиральных соединений позволяет обойти трудоёмкие этапы стереоселективного синтеза и разделения энантиомеров, однако остаётся сложной задачей, решаемой методами инженерии кристаллов.

При этом, в отличие от общепринятого определения инженерии кристаллов как способа направленного получения заданных упаковок, её предлагается рассматривать скорее как поиск закономерностей, повышающих вероятность реализации требуемых характеристик. В частности, для кристаллизации нецентросимметричных структур этот подход включает выявление переносимых между различными структурами супрамолекулярных синтонов (в том числе Н-связанных цепей или π -стекинга), препятствующих кристаллизации с центром инверсии, а также осознанное разрушение неблагоприятных мотивов, таких как центросимметричные димеры в сокристаллах.

На примере однокомпонентных кристаллов (производных пиридина и хинолина) и многокомпонентных систем (сокристаллов и солей) проанализирована возможность реализации супрамолекулярных синтонов в родственных соединениях. Рассмотрено влияние конформационной гибкости и таутомерии синтонов на вторичную упаковку, приводящую к полиморфизму, полной или частичной изоструктурности и, в конечном итоге, определяющую кристаллизацию в центрo- или нецентросимметричной форме. Показано, что хотя формирование одномерного ацентричного синтона повышает вероятность нецентросимметричной упаковки, она остаётся не очень высокой, тогда как наличие двух ацентричных синтонов в двух направлениях существенно увеличивает этот шанс. Часть выявленных закономерностей может быть перенесена между структурами, формируемыми за счёт схожих синтонов, несмотря на существенные различия в химической природе составляющих их молекул.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 25-73-20125.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОМО- И ГЕТЕРОХИРАЛЬНОГО ТИПОВ СВЯЗЫВАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ИЗБРАННЫХ ГРУПП ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Французова Л.В., Герасимова Д.П., Лодочникова О.А.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр Российской академии наук, 420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8.

Хиральность — фундаментальное свойство молекулярных систем, определяющее их биологическую активность, оптические и материальные характеристики. Различия в действии энантиомеров обусловлены гомотипом и гетерохиральными типами межмолекулярного связывания, наиболее надёжно исследуемыми в кристаллической фазе. В настоящей работе на основе серии органических соединений различных классов (изоборнилацетамид¹, тиомочевина^{2,3}, пиррол-2-оны^{4,5}, сульфинамиды⁶) проведён систематический анализ того, как молекулярная структура и условия кристаллизации управляют стереоизомерным распознаванием.

Установлено, что рацемические кристаллы закономерно реализуют классические гетерохиральные ассоциаты. Поведение гомотипных кристаллов оказывается более разнообразным: они могут точно воспроизводить рацемические мотивы², формировать принципиально новые структурные типы³ или демонстрировать локальное отсутствие хиральной дискриминации с образованием твёрдых растворов⁴. В ряде случаев выявлены нетривиальные сценарии: перенос устойчивых супрамолекулярных синтонов из рацемической среды в гомотипную, смена типа распознавания при изоструктурной замене атома галогена⁵, а также эволюция гомотипного распознавания с повышением размерности ассоциата⁶.

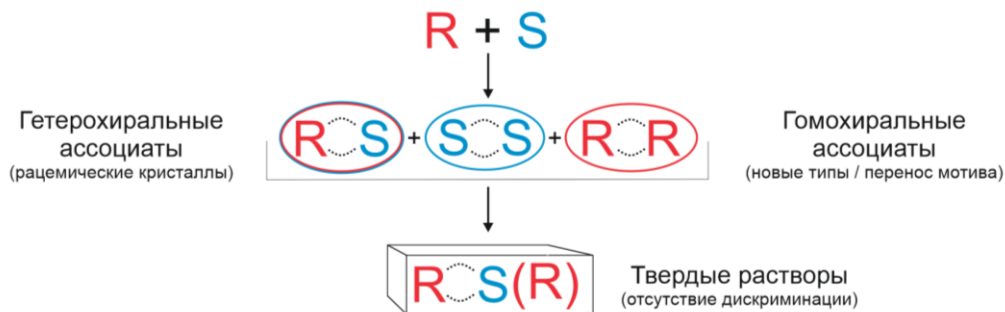


Рисунок 1. Пути кристаллизации рацемических соединений

Благодарности

Работа выполнена за счет средств гранта РНФ 22-13-00284-П.

Литература

1. L.V. Frantsuzova, D.P. Gerasimova, I.R. Gilfanov, L.E. Nikitina, D.V. Zakharychev, O.A. Lodochnikova, *J. Struct. Chem.* **2025**, 66, 1997–2006.
2. L.V. Frantsuzova, D.P. Gerasimova, K.E. Metlushka, E.K. Badeeva, K.A. Nikitina, R.G. Zinnatullin, K.A. Ivshin, O.N. Kataeva, O.A. Lodochnikova, *Struct. Chem.* **2024**, 35, 1963–1980.
3. L.V. Frantsuzova, D.P. Gerasimova, K.E. Metlushka, K.A. Nikitina, K.A. Ivshin, O.N. Kataeva, O.A. Lodochnikova, *J. Struct. Chem.* **2026**, 67, 948–957.
4. L.V. Frantsuzova, E.S. Sajitbatalova, D.P. Gerasimova, A.R. Kurbangalieva, O.A. Lodochnikova, *J. Struct. Chem.* **2025**, 66, 1317–1328.
5. L.V. Frantsuzova, D.P. Gerasimova, L.S. Kosolapova, N.S. Charushin, A.R. Kurbangalieva, O.A. Lodochnikova, *J. Struct. Chem.* **2026**, 67, 75–83.
6. D.P. Gerasimova, L.V. Frantsuzova, Ya.V. Veremeichik, O.A. Lodochnikova, *J. Struct. Chem.* **2023**, 64, 114892.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ Ni-Ru/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ В РЕАКЦИИ МЕТАНИРОВАНИЯ CO₂

Харченко Н.А., Пахарукова В.П., Стонкус О.А., Горлова А.М.,
Рогожников В.Н., Захарова И.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук,
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5, n.kharchenko@g.nsu.ru*

Процесс метанирования CO₂ рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных способов хранения и транспортировки возобновляемой энергии в химически связанном виде (технология «Power-to-Gas»). В промышленности наибольшее распространение получили никелевые системы, нанесенные на оксидные носители, благодаря хорошему соотношению «стоимость-эффективность в реакции». Однако склонность никелевых катализаторов к спеканию и зауглероживанию поверхности в ходе метанирования CO₂ делает необходимым дальнейшую разработку более устойчивых к реакционным условиям или работающих при более низких температурах катализаторов.

Для решения данных проблем проводят модифицирование с получением биметаллических систем. Рутений рассматривается в качестве промотора благодаря его более высокой активности в метанировании CO₂, предполагаемому синергетическому эффекту металлов, приводящему к работе катализаторов при меньших температурах, а также меньшему накоплению углеродных отложений и снижению спекания активных центров.¹ Ряд исследований показывают, что каталитическая активность нанесенных биметаллических Ni-Ru катализаторов определяется не только дисперсностью частиц металлов, но и характером взаимодействий металл-металл, металл-носитель.^{1,2} Установление взаимосвязей между структурными особенностями и функциональными характеристиками катализаторов является неотъемлемой частью их разработки.

Данная работа посвящена комплексной диагностике структуры биметаллических катализаторов Ni-Ru/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ с установлением корреляций «структура-каталитическая активность» в реакции метанирования CO₂. Синтез катализаторов проведен с предварительным получением никелевых катализаторов-прекурсоров Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ по технологии пропитки и последующим нанесением рутения методом гальванического замещения. Диагностика состава и структуры материалов проведена методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и порошковой рентгеновской дифракции, включая анализ структуры на атомном уровне рентгенографическим методом анализа распределения атомных пар.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 21-73-20075 (договор 21-73-20075-П).

Литература

1. X. Shang et al, *Int J Hydrog Energy* **2018**, 43, 7179-7189.
2. T. Zhang et al, *Chem. Eng. J.* **2024**, 481, 148548.

НАНОКОМПОЗИТЫ С ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ И ГРАФЕНА

Холхоев Б.Ч.,^a Бардакова К.Н.,^b Чучалов А.В.,^c Денисенко Г.М.,^b
Сапожников Д.А.,^c Федоров А.А.,^d Кузнецов В.А.,^d Тимашев П.С.,^b
Бурдуковский В.Ф.^a

^a Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, 670047, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6, holh_bat@mail.ru

^b Институт регенеративной медицины, Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, 119991, Россия, г. Москва, ул. Трубецкая, д. 8-2

^c Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1

^d Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

Для расширения возможностей практического применения полимеров с высокотемпературным эффектом памяти формы (ЭПФ), необходимо, чтобы они обладали не только высокими механическими и термическими характеристиками, но и способностью восстанавливать форму в результате различных внешних воздействий.

В настоящей работе разработаны нанокпозиционные материалы, на основе термопластичного полиимида (ПИ) и мультислойного графена (МСГ), стабилизированного поли-2,2'-(*п*-оксидифенилен)-5,5'-добензимидазолом (ОПБИ). Поверхностная модификация наночастиц МСГ макромолекулами ОПБИ позволила добиться сильного межфазного взаимодействия между наполнителем и полимерной матрицей. Благодаря этому нанокпозиенты имеют высокую температуру стеклования (более 200 °С), высокую механическую прочность (91-120 МПа) и превосходные характеристики ЭПФ (коэффициенты фиксации и восстановления формы > 98 %).

Благодаря эффективному фототермическому преобразованию МСГ исходная форма нанокпозиентов может быть восстановлена в результате воздействия излучения ближнего ИК-диапазона (808 нм) в течение 5 с (рис. 1). Более того, нанокпозиенты ПИ/ОПБИ/МСГ проявляют тензорезистивный эффект. Показано, что коэффициент тензочувствительности зависит от содержания наполнителя и может достигать 8.9 для нанокпозиента с 1 мас.% МСГ. Все это делает разработанные материалы перспективными для применения в жестких условиях эксплуатации, например, в аэрокосмической промышленности, а также в высокотемпературных датчиках и исполнительных механизмах.

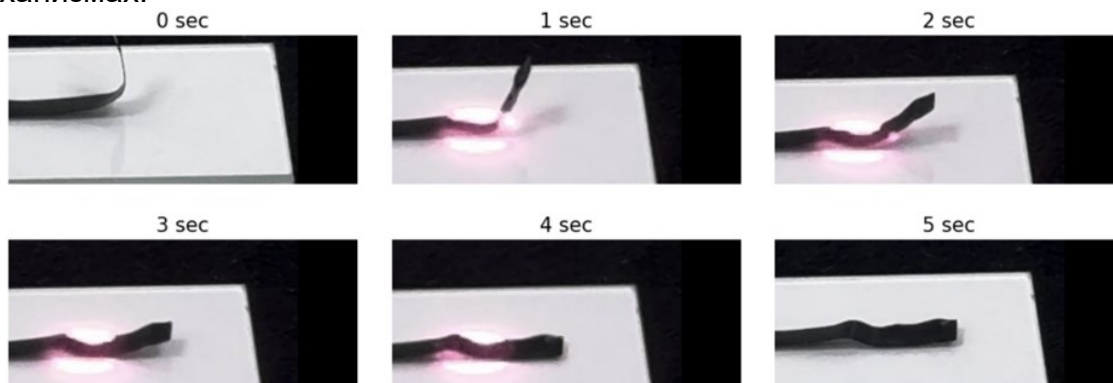


Рисунок 1. Демонстрация восстановления формы в результате воздействия излучения ближнего ИК-диапазона (808 нм).

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РНФ (№ проект 22-73-10011-П).

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ ФТОРОБЕРИЛЛАТОВ

Чаркин Д.О.,^a Иванов С.А.,^{a,b} Киреев В.Е.,^a Аксенов С.М.,^a Тананаев И.Г.^{c,d}

^a Лаборатория Арктической минералогии и материаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Россия, 184209 г. Апатиты, Мурманская обл., ул. Ферсмана, д. 14; d.o.charkin@gmail.com

^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1.

^c Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, ФИЦ КНЦ РАН, Россия, 184209 г. Апатиты, Мурманская обл. мкр. Академгородок, д. 26а

^d Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4

Несмотря на очевидные перспективы, химия фторобериллатов остается одной из немногих областей, изученных достаточно выборочно и поверхностно. Помимо высокой токсичности бериллия, исследования в этой области ограничены сравнительно невысокой устойчивостью фторобериллат-анионов к гидролизу и обменным процессам (особенно связыванию фторид-иона или катиона Be^{2+} в более прочные комплексы). Среди структур неорганических, органических и немногочисленных гибридных фторобериллатов наиболее распространен моноядерный анион $[\text{BeF}_4]^{2-}$, близкий по размеру к сульфату SO_4^{2-} . Существенно реже встречаются биядерные анионы $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$, сходные по размеру (но не по заряду) с пиросульфатом или пирофосфатом; исключительно редко встречается биядерный анион $[\text{Be}_2\text{F}_6]^{2-}$, построенный аналогично диборану. Описаны также «мета»-бериллаты, структура которых содержит полимерные цепи $[\text{BeF}_3]^-$, аналогичные метасиликатным.

В работе суммируются результаты наших последних достижений в области органических и гибридных органо-неорганических фторобериллатов. Сходства и различия между структурами фторобериллатов, сульфатом и селенатов рассматриваются на примерах родственных по составу соединений меди и кадмия.

Относительная структурная нежесткость фторобериллатов делает рассматриваемое семейство одним из оптимальных «полигонов» для исследования темплатного эффекта органических (аммонийных) катионов. Помимо расширения семейства структур, содержащих редкий анион $[\text{Be}_2\text{F}_7]^{3-}$, нами впервые получены уникальные гексабериллатные анионы $[\text{Be}_6\text{F}_{19}]^{7-}$ (структурные аналоги гексасульфата – $\text{S}_6\text{O}_{19}^{2-}$; Рис.). Также с помощью структурного анализа впервые удалось подтвердить образование одного из предполагаемых продуктов частичного гидролиза фторобериллатов – моноядерного аниона $[\text{BeF}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$. Обсуждаются дальнейшие перспективы этого необычного семейства.

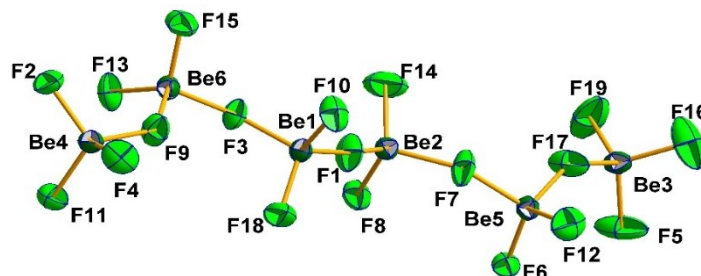


Рисунок 1. Структура линейного гексабериллатного аниона $[\text{Be}_6\text{F}_{19}]^{7-}$.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2024-534).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BISMUTH-DOPED $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{S}$ PHOTOCATALYST FOR THE REMOVAL OF ANTIBIOTIC CIPROFLOXACIN FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Chenari Z.^a, Zyryanov G.V.^{a,b}

^a Ural Federal University, 620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str. 19

^b Institute of Organic Synthesis, 620137, Russia, Ekaterinburg, S. Kovalenskoy str. 22 / 20

Persistent organic pollutants have emerged as one of the most critical challenges in recent decades. Ciprofloxacin (CIP), a fluoroquinolone antibiotic, in aquatic environments disrupts microbial community structure and function that give rise to antibiotic resistance gens with potential risks to human health.¹ Various nanocomposites and porous materials have been used for absorption of CIP from wastewater.²⁻³ Recently, the researchers have concentrated on developing visible-light-driven photocatalysts with a high quantum efficiency and stability. Bismuth-based compounds have attracted a wide attention due to their unique properties, e.g., narrow band gap, low toxicity, and versatile applications across environmental and industrial catalysis.⁴

This study presents synthesis of bismuth-doped $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{S}$ (Bi-ZCS) nanocomposite photocatalysts by a one-step hydrothermal method for the photocatalytic absorption/degradation of antibiotic ciprofloxacin.⁵ The obtained experimental results confirmed the successful incorporation of Bi into the ZCS lattice. Thus, according to the XRD studies, bismuth-doped $\text{Zn}_{0.25}\text{Cd}_{0.75}\text{S}$ crystalized in a cubic phase (space group P-143m) with a lattice parameter $a=5.713 \text{ \AA}$. The effects of the initial concentration of the CIP (30 ppm and 35 ppm), pH (3, 7 and 10), and temperature (20 °C and 60 °C) on the removal efficiency of CIP over Bi-ZCS was quantitatively analyzed by means of UV-vis spectrophotometry. The results showed that the removal efficiency of CIP was enhanced upon increasing the temperature, while it was decreased with the increase in the initial CIP concentration. The best operating conditions were obtained using an initial ciprofloxacin concentration of 30 ppm, pH of 7, and a temperature of 60 °C, and the removal efficiency of CIP from the solution has reached up to 90%.

Acknowledgments

This work was supported by Russian Science Foundation (grant # 25-73-30016).

References

1. Abdulrahman, S. A.; Shnain, Z. Y.; Ibrahim, S. S.; Majdi, H. S. *Catalysts* **2022**, 12 (12), 1663.
2. Tran, T. V.; Nguyen, D. T. C.; Le, H. T. N.; Tu, T. K. T.; Le, N. D.; Lim, K. T.; Bach, L. G.; Nguyen, T. D. J. *Environ. Chem. Eng.* **2019**, 7 (1), 102881.
3. Mekhamer, W.; Al-Tamimi, S. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, 26 (3), 2297–2304.
4. He, H.; Lv, Q.; Yu, B. *Catalysts* **2025**, 15 (2), 135.
5. Chen, Y.; Xiao, P.; Li, L.; Xu, Y.; Zhang, Y.; Liu, M.; Fu, X. *J. Alloys Compd.* **2025**, 1039, 183365.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИРИДИЕВЫХ И РОДИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ С МОНОИМИНОАЦЕНАФТЕНАМИ

Чехов Е.В.^{1,2}, Бакаев И.В.¹, Гукова А.К.^{1,2}, Комлягина В.И.¹,
Уланчиков А.А.¹, Ромашев Н.Ф.¹, Гуцин А.Л.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Моно- и бис(имино)аценафтенны (Ar-mian и Ar-bian), а также координационные соединения с данными лигандами являются значимыми объектами исследований в современной координационной химии. Интерес к этим системам обусловлен их выраженной редокс-активностью, которая делает их перспективными компонентами для создания катализаторов окислительно-восстановительных процессов, а также кандидатами на роль соединений с биологической активностью, включая противоопухолевые препараты. Несмотря на это, спектр изученных комплексов благородных металлов на основе Ar-mian остается ограниченным и представлен преимущественно соединениями рутения и палладия^{1,2}.

В данной работе синтезированы новые комплексы родия и иридия, содержащие tmp-mian в качестве лиганда. Для полученных соединений выполнено структурное исследование и проведен анализ их электрохимических свойств, позволяющий выявить ключевые особенности их редокс-поведения.

Комплекс $[\text{Ir}(\text{tmp-mian})(\text{coe}(\text{OH}))\text{Cl}]$ (1) был получен при реакции $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ с двумя эквивалентами 2-(2,4,6-триметилфенил)иминоаценафтен-1-она (tmp-mian)

Электрохимические свойства комплекса (1) были исследованы методом циклической вольтамперометрии. На цикловольтамперограмме выявлены два квазиобратимых редокс-перехода, соответствующие процессам окисления и восстановления.

Комплексы $[\text{M}(\text{tmp-mian})(\text{NH}_2\text{tmp})\text{Cl}_2]$ (M = Rh(2), Ir(3)) были получены из $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в реакции с tmp-mian и $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с tmp-mian и 2,4,6-триметиланилином в этиловом спирте при нагревании.

Для комплексов (2) и (3) в анодной области фиксируется необратимый пик окисления, тогда как в катодной области наблюдается квазиобратимая волна с последующим необратимым восстановлением.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-10014).

Литература

1. Singha Hazari, Inorg. Chem. **2016**, 55, 8160-8173
2. Lukoyanov A. N., Russ. J. Coord. Chem. **2023**, 49, 800-806

СИНТЕЗ НОВЫХ ФЛУОРОФОРОВ НА ОСНОВЕ 7-(ТРИАЗИНИЛ)ИНДОЛОВ

Шарапов А.Д.,^{a,b} Гурина Е.М.,^a Сайфутдинова Ю.М.^a

^a Уральский федеральный университет, 620002, Россия, г. Екатеринбург,
ул. Мира, д. 28, a.d.sharapov@urfu.ru

^b Уральский государственный медицинский университет, г. Екатеринбург, ул. Репина, д.3

Разработка эффективных органических флуорофоров с перестраиваемыми фотофизическими свойствами остаётся одной из ключевых задач современной химии материалов. Среди различных подходов особое внимание привлекает конструирование систем с внутримолекулярным переносом заряда (ICT), где донорный и акцепторный фрагменты соединяются через сопряжённый мостик. Ранее показано, что производные триазины являются сильными акцепторами электронов, а индольный цикл может выступать в качестве эффективного донора.¹ В настоящей работе предложен новый синтетический подход к получению флуорофоров на основе 7-(триазинил)индолов, содержащих различные донорные заместители во втором положении триазинового кольца, что позволяет направленно регулировать энергии возбуждённых состояний и эмиссионные характеристики.²

Синтез целевых соединений **3** проводили в две стадии. На первом этапе осуществляли кросс-дегидрогенирование сочетание 2,3-замещённых индолов **1** с 3,5-замещёнными-1,2,4-триазинами **2** в среде толуола при 80 °C в присутствии 10 мол.% метансульфоновой кислоты. В ходе реакции происходит нуклеофильное присоединение в положении 7 индольного цикла с образованием дигидроаддуктов, стабилизированных за счёт водородных связей между NH-группой индола и атомами азота триазинового ядра. Выходы дигидроаддуктов составили 72–89%. На втором этапе полученные дигидропроизводные окисляли 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохиноном (DDQ) в дихлорэтаноле при кипячении в течение 4–6 ч. Окисление протекает региоселективно с отщеплением двух атомов водорода от триазинового фрагмента и приводит к образованию ароматизированных 7-(триазинил)индолов **3** с выходами 68–81%. Все полученные соединения охарактеризованы методами ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии (Рисунок 1).

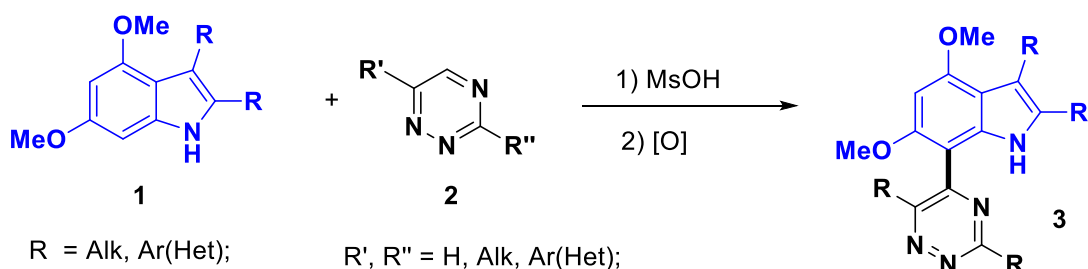


Рисунок 1. Синтез флуорофоров на основе 7-(триазинил)индолов

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 26-73-00222

Литература

1. Araneda, J.F., Piers, W.E., Heyne, B., Parvez, M. and McDonald, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 12214–12217.
2. Más-Montoya, M., Usea, L., Espinosa Ferao, A., Montenegro, M.F., Ramírez de Arellano, C., Tárraga, A., Rodríguez-López, J.N., Curiel, D. *J. Org. Chem.*, **2016**, 81(8), 3296–3302.

ТИТАНАТЫ НАТРИЯ-ЛАНТАНА И НАТРИЯ-ИТТРИЯ КАК НОВЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ МОНОИОННЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ ДИСПРОЗИЯ

Шарифуллин Т.З., Хуан Ш., Васильев А.В., Казин П.Е.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, 119991, Россия,
г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1, стр. 3.

Моноионные магниты (МИМ) – объекты атомарного масштаба, демонстрирующие свойства постоянных магнитов при низкой температуре и медленную релаксацию намагниченности при ее повышении вследствие особенностей электронного строения индивидуальных магнитных центров на основе магнитных ионов. Такие соединения представляются перспективными материалами для создания кубитов и устройств спинтроники на их основе. Для обеспечения их высоких функциональных характеристик необходимы высокая анизотропия окружения магнитного иона, большое значение спина и выраженное спин-орбитальное взаимодействие. В частности, встраивание ионов Dy^{3+} , для которых характерны высокое значение полного углового момента и выраженное спин-орбитальное взаимодействие, в структуру соединений, относящихся к структурному типу K_2NiF_4 , позволяет обеспечить достаточную для возникновения медленной релаксации намагниченности анизотропию кристаллического поля^{1,2}.

В рамках представленной работы методом твердофазного синтеза получены титанаты состава $NaLn_{1-x}Dy_xTiO_4$ ($Ln = La, Y$; $x = 0, 0,05, 0,1$) со структурой, производной от K_2NiF_4 . В данных соединениях наблюдается упорядочение ионов Na^+ и Ln^{3+} , при этом в случае $Ln = Y$ структура претерпевает ромбическое искажение вследствие большой разницы ионных радиусов Na^+ и Y^{3+} . Локальное окружение иона Ln^{3+} при этом сохраняется аналогичным таковому в лантанид-содержащих галлатах и алюминатах со структурой K_2NiF_4 ^{1,2}. Методом Ритвельда удастся уточнить содержание Dy , оказывающееся близким к номинальному. При этом закономерное уменьшение параметров элементарной ячейки в соответствии с правилом Вегарда наблюдается только в случае $NaLa_{1-x}Dy_xTiO_4$. В случае $NaY_{1-x}Dy_xTiO_4$ ионные радиусы Dy^{3+} и Y^{3+} оказываются слишком близки для регистрации закономерного увеличения параметров.

Согласно данным магнитометрии в переменном поле, все Dy -содержащие титанаты демонстрируют медленную релаксацию намагниченности в нулевом постоянном поле. При этом в случае $Ln = La$ релаксация наблюдается в широком интервале температур, верхняя граница которого достигает 40 К, в то время как для $Ln = Y$ эта граница составляет лишь около 14 К. Оценка величины барьера перемагничивания $NaLa_{1-x}Dy_xTiO_4$ составила 114 см⁻¹, что сопоставимо с изученными ранее алюминатами и галлатами^{1,2}. Для иттриевых аналогов надежное определение барьеров оказалось затруднено. Согласно данным СКВИД-магнитометрии, $NaLa_{1-x}Dy_xTiO_4$ в отличие от $NaY_{1-x}Dy_xTiO_4$ демонстрируют наличие магнитного гистерезиса при 2 К, однако в обоих случаях намагниченность насыщения достигает половины от теоретического значения для иона Dy^{3+} , что указывает на наличие выраженной магнитной анизотропии.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 26-13-00027.

Литература

1. P. E. Kazin, M. A. Zykin et.al., *Chem.Comm.* **2022**,58(90), 12572.
2. A. V. Vasiliev, T. Z. Sharifullin et.al., *Dalt. Trans.* **2023**,52(47), 17747.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ СОСТАВА И ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

Шефер К.И.^{a, b}

^a Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов», 630559, Россия, Новосибирская область, р.п. Кольцово, пр. Никольский, 1, k.i.shefer@srf-skif.ru

^b Институт катализа СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5.

Традиционные рентгеновские дифракционные методы, основанные на анализе положений и интенсивностей пиков на дифракционной картине, дают информацию о фазовом составе исследуемого образца и об усредненной реальной структуре входящих в него кристаллических фаз. Однако, при изучении наноразмерных, дисперсных систем приходится сталкиваться с тем, что структура значительно меняется, появляется большое количество дефектов, уменьшается размер и количество областей с кристаллической структурой. Не всегда высокодисперсные фазы можно идентифицировать на дифракционной картине. В аморфных системах кристаллическая структура совсем отсутствует, при этом даже для них можно определить локальную структуру. Исследование всех этих систем возможно, при этом применение традиционных дифракционных методов не всегда дает нужный результат. Требуются специальные дифракционные методы и анализ профиля всей дифракционной картины, включая возможное диффузное рассеяние. Большие преимущества при исследовании таких систем дает использование синхротронного излучения, поскольку позволяет получить дифракционную картину в большом интервале углов с высокой интенсивностью.

В работе показаны возможности применения дифракционных методов для исследования наноразмерных объектов на примере оксидных систем, часто используемых в качестве компонентов катализаторов. Это прежде всего метод радиального распределения электронной плотности или pair distribution function analysis в англоязычной аббревиатуре, требующий проведения эксперимента с использованием синхротронного излучения и позволяющий получать информацию о локальной структуре вещества. Также методы моделирования дифракционных картин, позволяющие показать влияние дефектов в структуре на дифракционную картину. В докладе представлен потенциал станций создаваемого в Новосибирской области нового источника синхротронного излучения, Сибирского кольцевого источника фотонов, для проведения исследований с использованием дифракционных методов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ЦКП «СКИФ» Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0042).

СОЧЕТАНИЕ АНИОНОВ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СТРУКТУРЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ КАК МЕТОД ЭФФЕКТИВНОГО УПРАВЛЕНИЯ СТРОЕНИЕМ И ФОТОАКТИВНОСТЬЮ

Шмелев М.А.^a, Чистяков А.С.^a, Воронина Ю.К.,^a Вараксина Е.А.,^{a,b}

Тайдаков И.В.,^b Сидоров А.А.,^a Еременко И.Л.^a

^a Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991, Москва, Ленинский просп., 31 shmelevma@yandex.ru

^b Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 53

Поиск методов направленного синтеза координационных соединений лантанидов с наилучшими фотолюминесцентными характеристиками является одной из актуальных задач современной координационной химии. Один из перспективных способов управления лигандным окружением ионов металлов является получение смешанноанионных соединений, в составе которых сочетаются несколько анионов различной природы.

В рамках нашей работы впервые проведены систематические исследования смешанноанионных соединений лантанидов. Разработаны эффективные и универсальные подходы к синтезу данного класса соединений, которые позволили выделить систематические серии комплексов с сочетанием анионов различной природы. Выявлены основные структурообразующие нековалентные взаимодействия. Особое внимание уделялось взаимодействиям арен-перфторарен, однако исследована роль и других нековалентных взаимодействий.

Для бензоатно(bz)-пентафторбензоатных(pfb) соединений с молекулами 1,10-фенантролина (phen) $[\text{Ln}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_{4-2x}(\text{bz})_{2+2x}]$ (Ln(III)=Eu, Tb, Er, Ho, Sm, Gd; $x = 0.2-0.75$) показано, что они представляют собой смеси с разным соотношением двух типов молекул $[\text{Ln}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_4(\text{bz})_2]$ и $[\text{Ln}_2(\text{phen})_2(\text{pfb})_2(\text{bz})_4]$ и могут быть описаны как твердые растворы. Это выражается в одновременной локализации bz и pfb анионов в одной из независимых позиций. Для данных соединений европия и тербия абсолютные квантовые выходы люминесценции составляют 67-74%, что значительно превышает значения для гомоанионных бензоатных и пентафторбензоатных аналогов (40-55%). На их основе изготовлены OLED-устройства. Максимальная яркость устройств достигает 2400 (при 10.2 В) и 2900 (при 10.3 В) Кд/м² для комплексов тербия и европия и является рекордной для аналогичных устройств на основе карбоксильных комплексов европия.

Сочетание pfb с различными галогензамещенными производными бензойной кислоты также приводит к формированию сокристаллов с перестроением металлоостова, полиэдра РЗЭ, системы нековалентных взаимодействий и изменению фотолюминесцентных характеристик.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-73-10110, <https://rscf.ru/project/25-73-10110/>

OPTIMIZING ANNEALING TEMPERATURE AND MILLING SPEED FOR LOW-CONTAMINATION MgAl_2O_4 SPINEL REFERENCE MATERIALS

Shynybek B.A.^a, Klimov A.O.^b, Bakhadur A.M.^a, Kokh K.A.^b

^a *al-Farabi Kazakh National university, 050040, Kazakhstan, Almaty, al-Farabi av. 71, shynybek.balnur9227@gmail.com*

^b *Sobolev Institute of geology and mineralogy Siberian branch of the Russian academy of sciences, 630090, Russia, Novosibirsk, 3 Academica Koptyuga St.*

Spinel ($\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}_4$, where A = Mg, Fe; B = Cr, Al, Fe) are important geoindicators of kimberlite pipe diamond potential, making accurate trace-element analysis of these minerals critical for geological exploration. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) is widely applied for this purpose due to its high sensitivity and spatial resolution, essential for determining microimpurity concentrations in spinels¹. However, accurate quantification requires calibration standards matrix-matched to the analyzed sample, since compositional mismatches (the matrix effect) reduce measurement accuracy. Commercially available glass-based standards (e.g., NIST 610, 612) do not always adequately match mineral matrices, resulting in elevated errors for trace-element determination — underscoring the need for synthetic, matrix-matched spinel-based reference materials².

In this work, MgAl_2O_4 spinel was synthesized via solution combustion synthesis and rare-earth elements (REE) were chosen as impurities. Stoichiometric amounts of magnesium and aluminum nitrates were combined with citric acid, urea, and ammonium nitrate as fuel and oxidizer, respectively; upon heating, the solution underwent spontaneous combustion. The resulting powder was annealed at 1300 °C and 800 °C for 12 hours, then each sample was homogenized with REE microimpurities (100 ppm) by planetary ball milling using zirconia jars and balls in solvent (400 rpm, 30 min). The homogenized powders were subsequently pressed into pellets for analysis.

XRD analysis after annealing confirmed that both samples were single-phase spinel; however, the sample annealed at 1300 °C exhibited high crystallinity, while the sample annealed at 800 °C was fine-grained with broadened peaks. XRD analysis after ball milling showed no amorphization of the highly crystalline sample. LA-ICP-MS revealed substantially greater zirconium contamination from the milling media in the 1300 °C sample — approximately 25,000 ppm, roughly 20 times higher than in the sample annealed at 800 °C (about 1,300 ppm) under identical milling conditions. Notably, both samples exhibited excellent homogeneity of REE distribution (RSD below 5%), indicating that the lower annealing temperature does not compromise material homogeneity. Nevertheless, the zirconium content of approximately 1,300 ppm in the 800 °C sample remained elevated and could potentially introduce systematic error into quantitative analysis.

References

1. I. Belousov et al. *Geostandards and Geoanalytical Research* **2023**, 47(3), 493-508.
2. T. Yamasaki et al. *Bull. Geol. Surv. Japan* **2015**, 66 (9/10), 179–197.

The background is a gradient of blue and green. It features several hexagonal patterns: a cluster of glowing hexagons on the left, a faint hexagonal grid at the bottom, and a molecular structure in the top right. The text is centered in the middle of the image.

ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ

МИКРОСТРУКТУРА ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОДГРУППЫ КАОЛИНИТА С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ЧАСТИЦ

Алексеев А.А., Голубева О.Ю.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС), 199034, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. Адм. Макарова, д. 2, Andre_alekseev_2017@mail.ru

Геополимеры – алюмосиликатные полимерные материалы, основной фазой которых является гель $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (N-A-S-H)¹. Данные материалы характеризуются высокой механической прочностью, термостабильностью, химической стойкостью по отношению к агрессивным средам. Микроструктура и физико-химические свойства геля N-A-S-H существенно зависят от природы алюмосиликатного прекурсора, выбранного для синтеза геополимера². Целью данной работы являлось изучение микроструктуры геополимерных материалов, полученных из алюмосиликатов подгруппы каолинита с различной морфологией частиц.

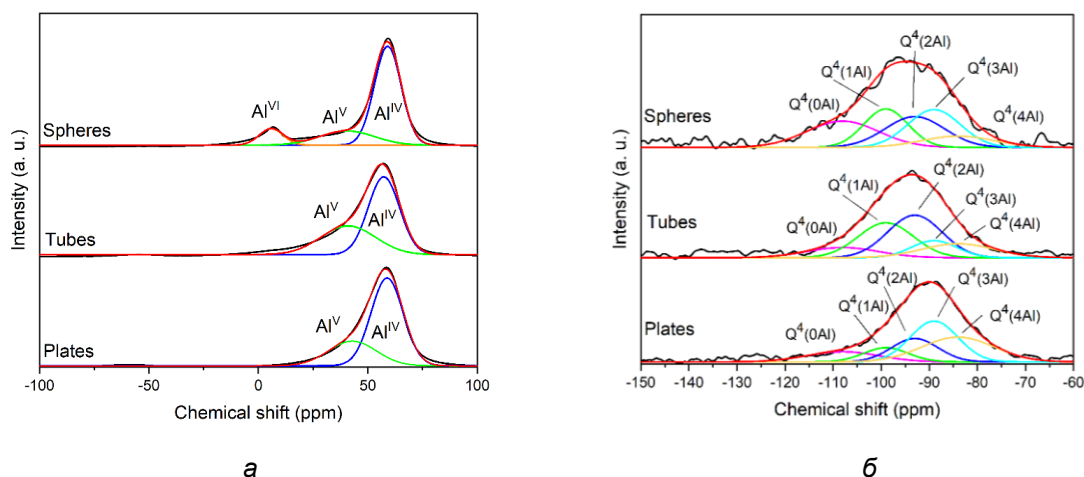


Рисунок 1. ^{27}Al и ^{29}Si ЯМР-спектры геополимеров на основе алюмосиликатов подгруппы каолинита с различной морфологией частиц: (пластины ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.8$); трубки ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.8=3.2$); сферы ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.8$))

Исследования методом ЯМР-спектроскопии ^{27}Al и ^{29}Si (рисунок 1) показали, что морфология и природа сырья оказывают значительное влияние на микроструктуру геополимерных материалов. После геополимеризации в геополимерах преобладают $\text{Q}^4(2\text{Al})$, $\text{Q}^4(3\text{Al})$ и $\text{Q}^4(4\text{Al})$ формы Si. Основными формами Al в полученных материалах являются Al^{IV} и Al^{V} , что говорит о наличии в их структуре цеолито-подобных областей с преобладанием тетраэдрического Al^{IV} , связанных неупорядоченными областями Al^{V} . Механическая прочность геополимеров коррелирует с содержанием Al^{V} в геле: трубки (85 МПа, $\text{Al}^{\text{V}} = 39.1\%$) > пластины (56 МПа, $\text{Al}^{\text{V}} = 29.4\%$) > сферы (47 МПа, $\text{Al}^{\text{V}} = 20.3\%$).

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-19-00076, <https://rscf.ru/project/25-19-00076/>

Литература

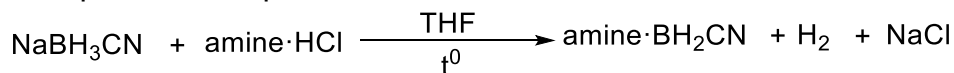
1. P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, F. Separovic, J.S.J. van Deventer, *Langmuir*. **2005**, 21, 3028.
2. N. Werling, R. Schwaiger, F. Dathe, F. Dehn, K. Emmerich, *Appl. Clay Sci.* **2024**, 250, 107259.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АММОНИОЦИАНОБОРГИДРИДОВ

Алексеев Н.В.^{1,2}, Колбунова А.В.¹, Клюкин И.Н.¹
¹Лаборатория химии бора и гидридов, ИОНХ РАН, Москва
²Факультет химии, НИУ ВШЭ, Москва
 alexeevnik71@gmail.com

Цианоборгидриды являются перспективными объектами химии бора благодаря своим уникальным структурным свойствам. Ключевая роль в их функционализации отводится цианогруппе, активация которой открывает пути к созданию новых производных. В данной работе нами были разработаны новые пути к получению аминозамещенных цианоборгидридов состава ABH_2CN , где $A = ((C_2H_5)_3N, C_3H_7NH_2, C_6H_{11}NH_2, (C_6H_5CH_2)_2NH, OC_4H_8NH)$.

В настоящее время основным способом получения данного класса соединений является взаимодействие гидрохлорида соответствующего амина с цианоборгидридом. Но данный подход неудобен из-за продолжительного времени синтеза (50–100 ч.). В нашей лаборатории был предложен альтернативный подход с использованием автоклавов, что позволяет достичь более высоких температур реакционных растворов (Схема 1). Благодаря этому изменению нам удалось не только существенно сократить время проведения реакции, но и расширить ряд аминопроизводных цианоборгидридов с первичными, вторичными и третичными заместителями.



amine = Me_3N , C_5H_5N , $C_6H_{11}NH_2$, $(C_6H_5CH_2)_2NH$ etc.

Схема 1. Получение аминозамещенных цианоборгидридов через диоксан солянокислый.

Полученные продукты были охарактеризованы методами мультитядерной ЯМР-спектроскопии (^1H , ^{11}B и ^{13}C) и ИК-спектроскопии, а также два целевых соединения были дополнительно охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа (Рис. 1). В кристаллической структуре аминозамещенных цианоборгидридов наблюдалось отсутствие нековалентных контактов с группой BH_2 . Тогда как между атомом водорода аммонийной группы и нитрилевой группой наблюдается образование водородных связей.

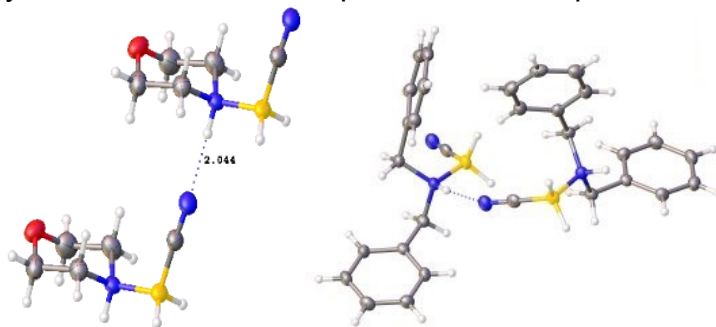


Рисунок 1. Кристаллические структуры морфолинцианоборгидрида и дибензилцианоборгидрида.

Благодарности

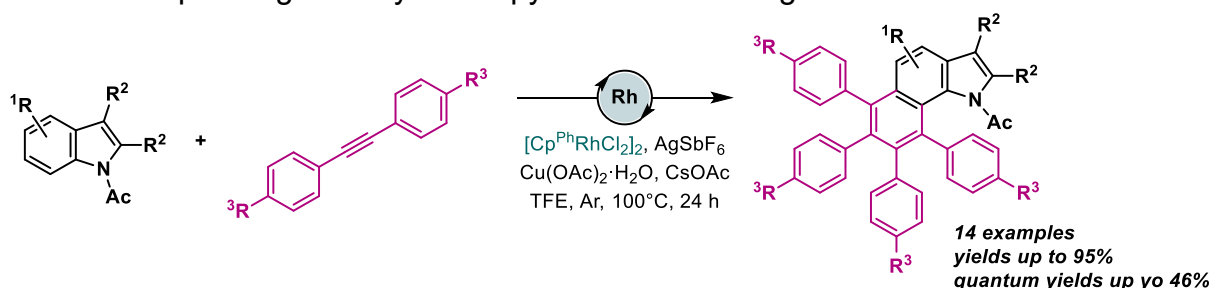
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

RHODIUM-CATALYZED C6/C7 ANNULATION OF INDOLES WITH INTERNAL ALKYNES: SYNTHESIS AND FLUORESCENCE OF BENZO[G]INDOLES

Antonova A.S., Kharitonov V.B., Loginov D.A.

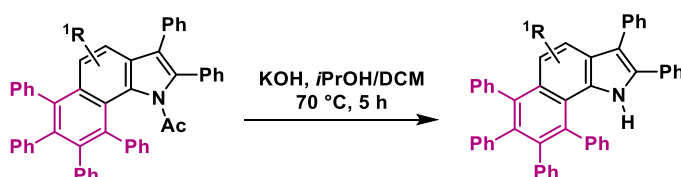
A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Vavilov Str. 28, bld. 1, 119334 Moscow, Russian Federation

The use of C–H bond activation processes in organic synthesis is rapidly advancing and offers promising strategies for constructing and functionalization of complex molecules with improved selectivity and efficiency in comparison with classical methods of organic chemistry.¹ In this work, a convenient procedure for the synthesis of benzo[g]indole derivatives via chelation-controlled rhodium(III)-catalyzed C6/C7 annulation of *N*-acetyl-indoles² with internal alkynes was developed. Catalyst screening revealed the outstanding performance of the monophenylcyclopentadienyl rhodium complex [Cp^{Ph}RhCl₂]₂, which surpassed the commercially available complex [Cp^{*}RhCl₂]₂ and other phenyl-substituted Cp-containing derivatives in catalytic efficiency. The reaction showed broad compatibility with various functional groups, including fluoro, chloro, methyl, and methoxy, in both indole and diarylacetylene scaffolds. A *one-pot* synthesis of benzo[g]indoles starting from commercially available acetanilides was also achieved. The obtained *N*-acetyl-benzo[g]indoles adopt a twisted non-planar geometry with a pyramidalized nitrogen atom.



Scheme 1. Synthesis of *N*-acetyl-benzo[g]indoles via Rh(III)-catalyzed C–H activation

It was found that deacetylation results in a planar structure of the benzo[g]indole framework and causes a significant increase in fluorescence emission, making *N*-H-benzo[g]indoles promising candidates for application as fluorescent dyes.



Scheme 2. Deacetylation of (*N*-Acetyl)-benzo[g]indoles under basic hydrolysis conditions

Acknowledgments

This research was supported by the Russian Science Foundation (grant No 25-23-00932).

Литература

1. Kharitonov, V.B.; Muratov, D.V.; Loginov, D.A. Cyclopentadienyl Complexes of Group 9 Metals in the Total Synthesis of Natural Products. *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, *471*, 214744
2. Kharitonov, V.B.; Muratov, D.V.; Rodionov, A.N.; Nelyubina, Y.V.; Navasardyan, M.A.; Nechaev, M.S.; Loginov, D.A. Rhodium Catalysts Based on Phenyl Substituted Cp Ligands for Indole Synthesis via Oxidative Coupling of Acetanilides and Alkynes. *Adv Synth Catal* **2024**, *366*, 4729–4736.

РЕАКЦИЯ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ФЕНАНТРОИМИДАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ АЦЕТИЛЕНОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ АРИЛАЗИДАМИ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ D-A МОЛЕКУЛ

Грибанов П.С., Арсенов М.А., Осипов С.Н., Логинов Д.А.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук,
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, arsmikhail33@gmail.com

Стремительное развитие органической оптоэлектроники поддерживает значительный интерес к созданию новых высокоэффективных материалов для органических светоизлучающих диодов (OLED). Для создания энергоэффективных и ярких дисплеев, соответствующих современным стандартам, особую сложность представляют глубокие оттенки синего цвета, требующие идеального баланса между высокой интенсивностью электролюминесценции и эффективностью использования экситонов.^{1,2,3}

Особый интерес представляет использование фенантроимидазола, способного выполнять роль умеренного донора или акцептора, который обеспечивает высокую стабильность и яркую синюю эмиссию.¹

В рамках данной работы нами был предложен подход к синтезу новых донорно-акцепторных люминофоров, содержащих фенантроарилимидазольный (PAI) фрагмент (Рисунок 1). Сборка таких молекул осуществлялась с помощью «click» реакции, что позволяет относительно легко формировать акцепторный триазольный фрагмент из доступных структурных блоков различной природы.

Полученные соединения демонстрируют крайне высокую степень фотолюминесценции в растворе, а введение дополнительных блоков, таких как бензотиадиазол (BTD), позволяет сместить максимум испускания в желто-оранжевую область.

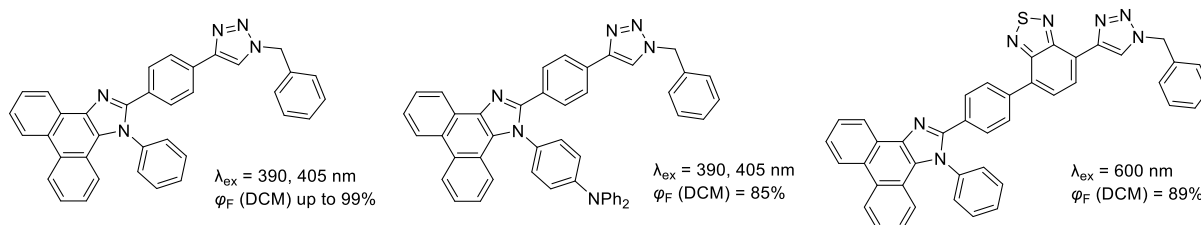


Рисунок 1. Донорно-акцепторные люминофоры с фенантроимидазольным фрагментом в качестве донора и триазольным в качестве акцептора

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Грант № 26-13-00330)

Литература

1. J. Tagare, S. Vaidyanathan, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6(38), 10138-10173.
2. D. Zhang, H. Dai, H. Zhang, L. Duan, *Nature Photonics*, **2026**, 20(2), 136-150.
3. I. Siddiqui, S. Kumar, Y. F. Tsai, P. Gautam, P., Shahnawaz, K. Kesavan, K., J. T. Lin, L. Khai, K. H. Chou, A. Choudhury, S. Grigalevicius, J. H. Jou, *Nanomaterials*, **2023**, 13(18), 2521.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФИНОВ ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

Ахунова А.Х., Баимова Ю.А.

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, 450001, Россия, г. Уфа, ул. Степана
Халтурина, д. 39, akhunova.a.a@gmail.com

Интерес к двумерным углеродным материалам обусловлен их уникальными характеристиками: высокой прочностью и широкими функциональными возможностями. Среди них графены занимают особое место как материалы, сочетающие sp - и sp^2 -гибридизованные связи, что обеспечивает разнообразие их электронных и механических свойств. Механическое поведение графенов существенно зависит от строения решётки, ориентации связей и плотности, поэтому изучение их деформационного поведения при одноосном растяжении необходимо для понимания фундаментальных механизмов деформации и разрушения, а также для прогнозирования эксплуатационных характеристик устройств на их основе.

В настоящей работе методами молекулярно-динамического моделирования с помощью программы LAMMPS проведено исследование механических свойств графенов при одноосном растяжении с учётом возможности образования складок [1,2]. Изучались особенности деформационного поведения β_1 -, β_3 -, γ_1 - и γ_2 - графенов в зависимости от направления приложения нагрузки.

Установлено, что деформационное поведение определяется двумя конкурирующими механизмами: удлинением и поворотом межатомных связей, а также формированием и изменением складок. При нагружении вдоль направления кресло β_1 -, γ_1 - и γ_2 -графены разглаживаются перед разрушением, что сопровождается выходом кривой напряжение–деформация на плато. Для β_3 -графина складки сохраняются вплоть до разрушения, и плато не наблюдается. В случае растяжения вдоль направления зигзаг складки не исчезают до момента разрушения ни для одной из исследованных структур. Наблюдается анизотропия механических свойств.

Выявлен комплекс взаимосвязанных факторов, определяющих деформационное поведение: тип гибридизации связей, топология графина, плотностью структуры и способностью к образованию складок. Это необходимо учитывать при прогнозировании их механического поведения и при практическом использовании в наноэлектронике и наномеханических устройствах.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке государственного задания ИПСМ РАН

Литература

1. A.Kh. Akhunova, J.A.Baimova. *Surfaces and Interfaces* **2026**, 80, 108307.
2. A.Kh. Akhunova, L.Kh. Galiakhmetova, J. A. Baimova. *Mechanics of Solids* **2024**, 59(1), 401.

НЕВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ЗОЛОТА(III) С N',N'-ДИМЕТИЛБИГУАНИДОМ

Байдина И.А., Сухих Т.С., Первухина Н.В., Крючкова Н.А.,
Макотченко Е.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Россия, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 3

Интерес к соединениям Au, содержащим N',N'-диметилбигуанид, обусловлен поиском новых соединений, которые могут быть использованы в качестве терапевтических средств. Особенность ионов золота(III) состоит в склонности к образованию дополнительных межмолекулярных невалентных контактов, которые приводят к объединению комплексов золота в структурах в ассоциаты с расстоянием Au...Au меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов.

Данная работа является продолжением проводимого нами исследования комплексов Au(III) с N',N'-диметилбигуанидом¹. Ранее были синтезированы и изучены соединения, где основной структурной единицей был комплексный катион золота $[Au(C_4H_{11}N_5)Cl_2]^+$. В настоящей работе изучены новые фазы комплексов, где Au(III) бидентатно координирован двумя молекулами N',N'-диметилбигуанидина: $[Au(C_4H_{10}N_5)(C_4H_{11}N_5)][Au(C_4H_{10}N_5)_2]Cl_3 \cdot 6H_2O$ (1) и $[Au(C_4H_{10}N_5)_2]Cl \cdot H_2O$ (2). В соединении 1 комплексы Au имеют плоское строение и являются *цис*-изомерами. Комплекс Au в соединении 2 не плоский с тетраэдрическим искажением и является *транс*-изомером. Ионы золота координированы четырьмя атомами азота двух молекул N',N'-диметилбигуанида, образующих в 1 слабо искаженный квадрат (AuN_4), с валентными углами $\sim 90^\circ$, в 2 координация искаженная, *транс* углы N-Au-N на атоме золота 170° . Длины ковалентных связей Au-N в комплексах лежат в интервале 1.959 – 2.004 Å. В структурах молекулы упакованы в стопки: в соединении 1 расстоянием Au...Au в стопке равны 3.433 и 3.604 Å, угол Au-Au-Au 158° ; в соединении 2 комплексы золота также объединены в стопочные ассоциаты с расстоянием Au...Au 3.905 Å, при этом координация золота в стопке дополняется до пирамидальной атомами N соседнего комплекса на расстоянии 3.48 Å. Найденные значения значительно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов золота (~ 4.64 Å согласно Альваресу). В состав обоих соединений входят внешнесферные хлорид-анионы и молекулы кристаллизационной воды, которые связывают комплексные катионы золота межмолекулярными взаимодействиями $O_w \cdots H-N$ и $O_w-H \cdots Cl$. В изученных кристаллах найдены ауорофильные и другие невалентные взаимодействия с участием атомов золота, для которых проведены квантово-химические расчеты.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 125021302132-4.

Литература

1. N. A. Kryuchkova, I. A. Baidina, E. V. Makotchenko, N. V. Pervukhina, *Journal of Molecular Structure*. **2026**, 1366, 146062.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ-90 ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Балыбина В.А., Куулар Ж.С., Савельева Н.Ю.,

Рогачев К.А., Папынов Е.К.

Дальневосточный федеральный университет, 690922, Россия, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10, balybina.va@dvfu.ru

В данной работе получена и исследована серия сорбционных материалов на основе оксида вольфрама в полиэтиленовой матрице, отличающихся температурой термической обработки (100, 300, 600 и 900 °С). Показано, что фазовый состав композитов определяет их сорбционную эффективность по отношению к Sr^{2+} . Методом РФА установлено, что активной фазой, ответственной за извлечение Sr^{2+} , является кубическая модификация гидрированного оксида вольфрама H_xWO_3 , характеризующаяся открытой туннельной структурой с подвижными катионами (H^+ , Na^+), способными к ионному обмену¹. С повышением температуры термообработки происходит последовательное уменьшение содержания кубической фазы с 60 до 51 мас.% (при 600 °С) и её полное исчезновение с переходом в моноклинную WO_3 (при 900 °С), что сопровождается ростом кристаллитов до 70 нм.

Сорбционные исследования показали, что образцы, содержащие H_xWO_3 (WO_3 -100-ПЭ и WO_3 -300-ПЭ), демонстрируют максимальные показатели: степень очистки достигает 90%, а сорбционная ёмкость — 87,5 и 87,2 мг/г соответственно. Исчезновение кубической фазы приводит к резкому снижению сорбционной активности более чем на порядок (K_d снижается с $9 \cdot 10^3$ до $1,6 \cdot 10^2$ мл/г). Изотермы сорбции наилучшим образом описываются моделью Ленгмюра ($R^2=0,99$), что указывает на мономолекулярный характер связывания Sr^{2+} на энергетически однородных центрах кубической фазы. Исследование влияния конкурирующих катионов показало, что наиболее сильное ингибирующее действие оказывает Ca^{2+} , что обусловлено близостью ионных радиусов. Гидромеханические испытания подтвердили, что введение полиэтиленовой матрицы повышает механическую прочность сорбентов (ГМП до 90%), обеспечивая их пригодность для использования в динамических условиях.

Таким образом, установлена прямая корреляция между содержанием кубической фазы H_xWO_3 и эффективностью сорбции Sr^{2+} , а образцы, содержащие эту фазу, являются перспективными материалами для селективного извлечения ^{90}Sr из водных сред.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (программа стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», проект ДВФУ № АСП-25-01-1.04-0021), а также в рамках государственного задания министерства науки и высшего образования РФ тема FZNS-2026-0018.

Литература

1. V.A. Balybina et al., *Russ. J. Inorg. Chem.* **2026**, 71, 324.

РЕШЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПО ДАННЫМ ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ: ВОЗМОЖНОСТИ И ОГРАНИЧЕНИЯ

Буйкин П.А.,^a Вологжанина А.В.,^a Куликова Е.С.^b

^a *Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, peterzzz@mail.ru*

^b *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Россия, г. Москва, площадь Академика Курчатова, дом 1*

Одной из ключевых задач при создании современных функциональных материалов является определение взаимосвязи между строением вещества и его физико-химическими свойствами. Однако для многих перспективных соединений определение структуры методом монокристаллического рентгеноструктурного анализа затруднено или невозможно вследствие особенностей синтеза или кристаллизации. В этих случаях порошковая рентгеновская дифракция остается одним из немногих методов, позволяющих установить кристаллическую структуру вещества.

В ходе исследования разработаны методические подходы для определения строения сложных органических, неорганических и гибридных соединений. Определение структур проводили как по данным Курчатовского источника синхротронного излучения, так и по данным лабораторных дифрактометров, что демонстрирует возможность применения разработанных подходов на широко доступном оборудовании. На примере ряда активных фармацевтических субстанций были подобраны оптимальные условия проведения рентгенодифракционных экспериментов для получения наиболее точных структурных данных. С использованием методов твердотельной ИК- и ЯМР-спектроскопии подтверждена возможность корректного определения конформации и упаковки молекул по данным порошковой рентгеновской дифракции.

Вместе с тем определение структуры гибридных и координационных соединений существенно осложняется доминирующим вкладом тяжелых атомов в дифракционную картину, вследствие чего вклад легких элементов органики становится крайне малым. Для решения этой проблемы предложен комбинированный подход с последовательным использованием метода обращения заряда, квантово-химических методов и методов Монте-Карло. В результате были впервые установлены структуры гибридных галометаллатов по данным порошковой дифракции. Предложенный подход позволяет надежно определять положения тяжелых атомов и тип галовисмутат-аниона. В то же время информация об органических катионах ограничивается их конформацией и общей упаковкой.

Таким образом, показаны возможности порошковой рентгеновской дифракции для решения кристаллических структур широкого круга соединений. Развитие современных порошковых дифрактометров и соответствующего программного обеспечения открывает новые перспективы применения порошковой рентгеновской дифракции в задачах структурного дизайна функциональных материалов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-00027).

ВЛИЯНИЕ СТЕРЕОЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ ЛИГАНДАХ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ

Васильев К.А., Харитонов В.Б., Логинов Д.А.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, kivi404@ya.ru

В последние годы металлкатализируемая активация С-Н-связей зарекомендовала себя как один из наиболее мощных инструментов синтетической органической химии, поскольку позволяет осуществлять прямое превращение химически инертных С-Н-фрагментов в функциональные группы без необходимости их предварительной активации. Такой подход обеспечивает высокую атомную экономичность процессов, сокращает количество синтетических стадий и открывает широкие возможности для получения сложных органических соединений.¹ Ранее нашей научной группой были получены ахиральные фенил-замещенные циклопентадиенильные комплексы родия, которые превосходили по каталитической активности коммерчески доступный аналог $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$, показав, что введение фенильных заместителей положительно сказывается на активности катализаторов.²

В рамках данной работы были разработаны простые подходы к созданию новых ди- и тризамещенных циклопентадиенов с донорными и акцепторными арильными заместителями. Из полученных циклопентадиенов был осуществлен синтез соответствующих комплексов родия. Полученные комплексы были протестированы в модельных каталитических процессах для выявления влияния стереоэлектронных эффектов заместителей на каталитическую активность комплексов.

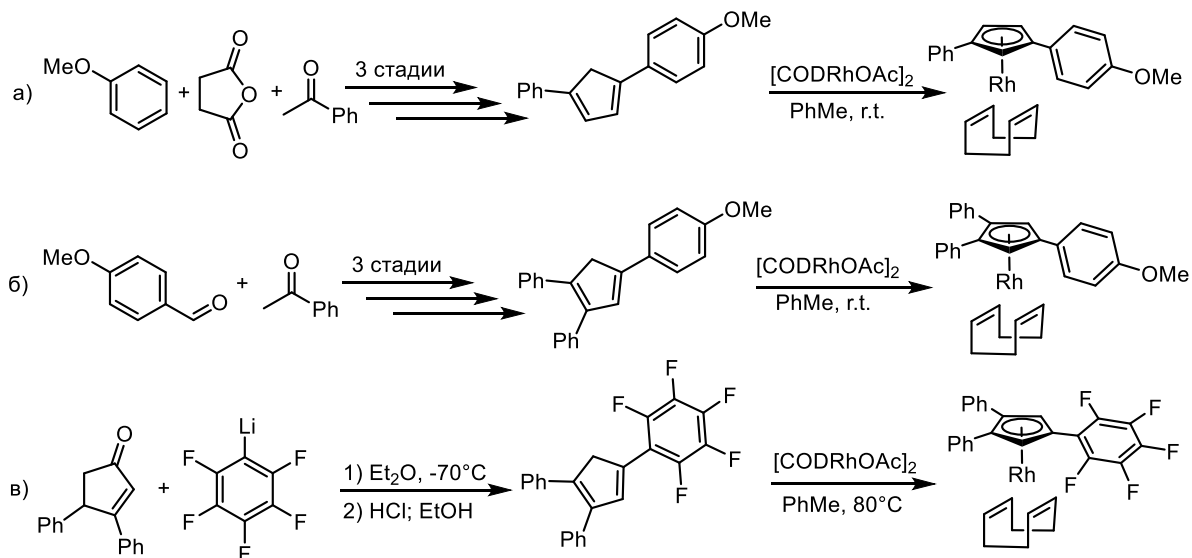


Схема 1. Синтез арилзамещённых циклопентадиенильных комплексов родия.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (№ 26-73-00249)

Литература

1. V. B. Kharitonov, A. S. Antonova, E. S. Podyacheva, E. S. Podyacheva, I. A. Godovikov, D. V. Muratov, Yulia V. Nelyubina, D. A. Loginov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2026**, e5880430.
2. V. B. Kharitonov, D. V. Muratov, A. N. Rodionov, Y. V. Nelyubina, M. A. Navasardyan, M. S. Nechaev, D. A. Loginov, *Adv. Synth. Catal.*, **2024**, 366, 4729–4736.

КАК ИЗБЕЖАТЬ СТОЛКНОВЕНИЙ АТОМОВ ПРИ ПОИСКЕ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССА В ПЛОТНЫХ СРЕДАХ

Володин А.Д., Романенко А.Р.

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

Расчет механизмов реакций и фазовых переходов в твердом теле всегда представлял комплексную задачу квантовой химии. Наиболее популярным методом поиска минимального энергетического пути в твердом теле является метод упругой ленты (nudged elastic band, NEB). Для построения первичного пути в рамках данного метода используется линейная интерполяция координат атомов начальной и конечной структур. Для расчетов изолированных молекул, в котором молекулы просто постепенно сближаются в «пустом» пространстве этот подход обычно работает замечательно. В то же время в плотных средах, таких как твердое тело с периодическими граничными условиями, кластер молекул или даже просто реакционный центр, окруженный явно заданным растворителем, возникает серьезная проблема столкновения атомов при генерации первичного пути. Существующие альтернативы, такие как популярный конфигурационно-зависимый парный потенциал (метод IDPP), не исправляют проблему.

Мы предлагаем принципиально другой подход для генерации путей процессов, предназначенный для использования в плотных средах. Данный подход основан на управляемой молекулярной динамике. На примере расчета пути реакции [2+2]-циклоприсоединения в твердом теле^{1,2} мы показали, что наш подход не только почти полностью исключает химически-некорректные деформации молекул, но и проявляет значительно большую устойчивость при работе в периодических граничных условиях. Предложенный подход является эффективной заменой методов интерполяции для NEB и особенно полезен в системах с жесткими стерическими ограничениями, таких как кристаллы.

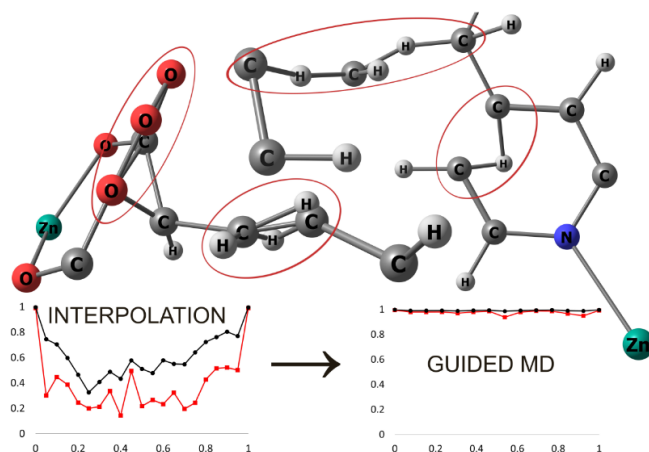


Рисунок 1. Заголовок

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 25-73-00188.

Литература

1. A. D. Volodin, A. A. Korlyukov, E. N. Zorina-Tikhonova, A. S. Chistyakov, A. A. Sidorov, I. L. Eremenko, A. V. Vologzhanina, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 13861–13864.
2. А. Д. Володин, А. Р. Романенко, *Журнал Структурной Химии* **2026**, 67, 175332.

СТРОЕНИЕ, СПЕКТРЫ И ЭНЕРГЕТИКА ОКТАПРОПИЛПОРФИРАЗИНАТА ДИФТОРКРЕМНИЯ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ И ТЕОРЕТИЧЕСКИМ ДАННЫМ

Вьялкин Д.А., Ерошин А.В., Жабанов Ю.А., Гиричев Г.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, vyalkin_da@isuct.ru

Порфиразины относятся к широкому классу π -сопряженных тетрапиррольных макроциклов, которые обладают уникальными оптическими свойствами, химической и термической стабильностью. Кроме того, синтетическая химия описываемых соединений позволяет получать макроциклы порфиразина с функциональными заместителями в периферических и непериферических положениях, что открывает практически неисчерпаемые возможности применения этих веществ. Помимо синтетических возможностей данного класса соединений важно учитывать их термодинамические характеристики, а так же структурные параметры свободной молекулы. В данной работе объектом исследования являлся октапропилпорфиразинат дифторкремния(IV) ($F_2SiPzPr_8$). Молекулярная структура установлена рентгеноструктурным анализом. Синхронный электронографический/масс-спектрометрический эксперимент был выполнен на приборе ЭМР100/АПДМ-1. Проведены квантово-химические расчёты (DFT PBE0/def2-TZVP), моделирование электронных спектров поглощения (TDDFT (CAM-B3LYP/def2-TZVP) с учётом растворителя CPCM) и анализ распределения потенциальной энергии нормальных колебаний по естественным координатам. Термодинамические свойства исследованы эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара на масс-спектрометре МИ-1201, модифицированном для высокотемпературных экспериментов. Результаты квантово-химических расчётов находятся в согласии с экспериментальными значениями длин связей и валентных углов. Смоделированные электронные спектры поглощения воспроизводят профиль экспериментальных спектров и основные высокоинтенсивные полосы. Основной вклад в Q-полосу вносит переход ВЗМО $\rightarrow$ НСМО, в В-полосу — ВЗМО-1 $\rightarrow$ НСМО. Проведено детальное описание колебательных мод на основе результатов квантово-химических расчетов силового поля. Из температурной зависимости давления пара получены энтальпия и энтропия сублимации — 191(4) кДж/моль и 293(2) Дж/(моль·К) соответственно. Полученные данные могут быть использованы для разработки газофазных технологических процессов с участием данного класса соединений.

Благодарности

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

ДИАСТЕРЕОМЕРНЫЕ ДИМЕРЫ 16-S-ДИГИДРОСТЕВИОЛА: СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ СИНТЕЗ, КОНТРОЛИРУЕМЫЙ РАСТВОРИТЕЛЕМ

Герасимова Д.П., Захарычев Д.В., Файзуллин Р.Р., Лодочникова О.А.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН, 420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8, darya.p_gerasimova@mail.ru

В рамках развития супрамолекулярной стереохимии впервые продемонстрирован пример асимметризации неподелённых электронных пар (НЭП) атома кислорода гидроксильной группы при формировании гомохиральных димеров производного стевиола – 16-S-дигидростевиола.¹ С использованием рентгеноструктурного анализа, ДСК, порошковой дифрактометрии и квантово-химического моделирования с топологическим анализом электронной плотности установлено, что кристаллизация из разных растворителей приводит к двум типам димеров. В клатратах с CHCl_3 , CCl_4 и этилацетатом образуется несимметричный (*R,S*)-димер, в котором независимые молекулы А и В различаются ориентацией ОН-группы, а внутридимерные водородные связи реализуются через *pro-R* и *pro-S* НЭП, формируя трёхмерную сетку. В сольвате с трет-бутанолом формируется псевдосимметричный (*S,S*)-димер с одинаковой конформацией молекул и связями только через *pro-S* НЭП, что приводит к изолированным ассоциатам и одномерной системе водородных связей.

Термическая десольватация клатрата даёт безсольватную форму, сохраняющую несимметричный димер, а нагревание сольвата с трет-бутанолом – полиморф с псевдосимметричным димером, но с конформационной перестройкой. Работа демонстрирует сольват-контролируемую стереоселективную супрамолекулярную сборку, где выбор растворителя определяет, какая из диастереотопных НЭП участвует в водородной связи, что ведёт к различной кристаллической упаковке.

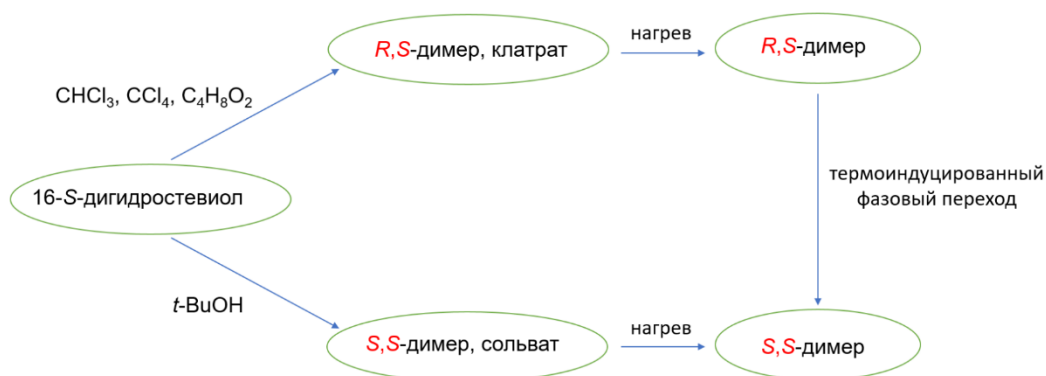


Рисунок 1. Стереоселективный супрамолекулярный синтез диастереомерных димеров 16-S-дигидростевиола

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 22-13-00284-П)

Литература

1. D. P. Gerasimova, D. V. Zakharychev, A. F. Saifina, R. R. Fayzullin, O. A. Lodochnikova, *CrystEngComm* **2026**, 28, 2995.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФТОРФУЛЛЕРЕНОВ МЕТОДОМ REAXFF

Глаголева А.А., Василевская В.В.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук,
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, starostina@polly.phys.msu.ru

Фторированные производные фуллеренов обладают высокой окислительной способностью, термостойкостью и перспективны для различных практических приложений, включая оптоэлектронику, органическую фотовольтаику, системы доставки лекарств. Компьютерное моделирование является важным вспомогательным инструментом для исследования таких объектов, так как позволяет детально анализировать их траектории и геометрию.

В работе методом молекулярно-динамического моделирования получены уравновешенные конформации молекул фторфуллеренов $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{36}$ и $C_{60}F_{48}$. Моделирование проведено в рамках подхода ReaxFF¹ с использованием силового поля², разработанного для исследования термомеханических свойств фторированного графена. Проведено сравнение длин связей C–C, C–F и валентных углов, полученных в ходе моделирования, с результатами из экспериментальных и теоретических работ^{3–5}. Показано хорошее совпадение в пределах ~5%. Распределения частичных зарядов атомов, полученные в компьютерном моделировании, находятся качественно в хорошем соответствии с рассчитанными методом DFT (рис. 1) для конформаций из литературных источников^{3–5}. Такое точное воспроизведение геометрии и распределения зарядов позволяет использовать ReaxFF с данным полем² для дальнейшего исследования поведения различных систем, содержащих фторфуллерены.

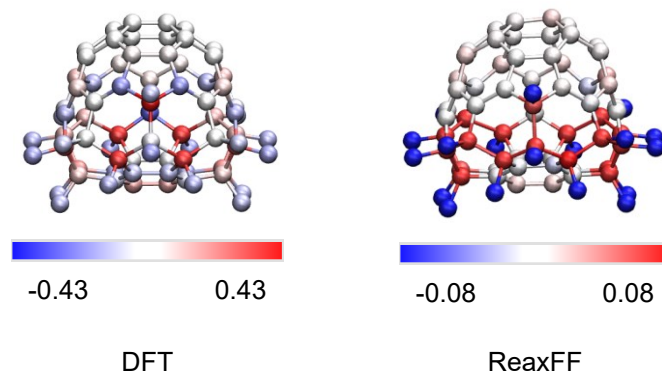


Рисунок 1. Мгновенные снимки и распределение зарядов фторфуллерена $C_{60}F_{18}$, полученные методом DFT на основе геометрии из работы³ и методом ReaxFF

Благодарности

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-03-2026-024 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Литература

1. A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9396.
2. S. K. Singh, S. G. Srinivasan, M. Neek-Amal, S. Costamagna, A. C. T. Van Duin, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 104114.
3. 4. G. Van Lier, M. Cases, C. P. Ewels, R. Taylor, P. Geerlings, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1565.
4. A. V. Belyakov, R. Yu. Kulishenko, R. D. Johnson, I. F. Shishkov, A. N. Rykov, V. Yu. Markov, V. E. Khinevich, A. A. Goryunkov, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 10216.
5. L. Hedberg, K. Hedberg, O. V. Boltalina, N. A. Galeva, A. S. Zapolskii, V. F. Bagryantsev, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4731.

ПЕРРЕНАТЫ БИС-(18-КРАУН-6)-ЭТИЛЕНДИАММОНИЯ

Горянский А.М.^a, Чаркин Д.О.^a, Чернявский Д.Р.^{a,b}, Якушев И.А.^b

^a Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, 119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, aleksandr.gorianskii@chemistry.msu.ru

^b Институт общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, ул. Ленинский проспект, 31

Перренаты органических аммонийных катионов представляют интерес как соединения с потенциальными применением в двух ключевых направлениях. В первую очередь, соединения рения можно рассматривать как модельные объекты для исследования поведения аналогичных технецийсодержащих веществ, что связано со схожестью размеров и основных химических свойств данных элементов. В частности, с химической и кристаллографической точек зрения перренаты и пертехнетаты эквивалентны, что в значительной степени облегчает поиск потенциально полезных свойств за счёт использования не требующих особых мер осторожности соединений. В свою очередь, использование именно органических аммонийных катионов, например, этилендиаммония, повышает вероятность нахождения нелинейно-оптических свойств за счёт свободного вращения вдоль связей в молекулах¹. При этом информация о комплексах таких катионов с краун эфирами, в частности, 18-краун-6 эфиром в литературе носит фрагментированный характер², хотя они также способны к проявлению ряда свойств^{3,4}.

Методом изотермического упаривания с перекристаллизацией получены два новых малорастворимых комплексных перрената составов $[\text{enH}_2(18\text{C}6)_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $[\text{enH}_2(18\text{C}6)_2](\text{ReO}_4)_2 \cdot 18\text{C}6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), кристаллизующихся в пространственной группе $P\bar{1}$. Для структур обоих соединений характерна укладка катионов в «столбцеобразный» мотив, более ярко выраженный в соединении **2**, характеризующегося также включением фрагментов $[18\text{C}6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (Рис.1(б)).

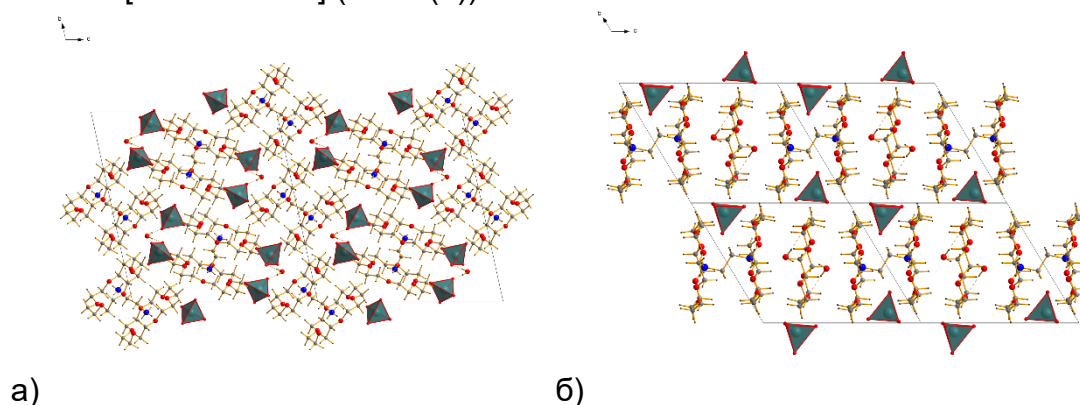


Рисунок 1. Проекция вдоль кристаллографической оси а соединений 1 (а) и 2 (б)

Литература

1. A. Brozdowska, J. Chojnacki, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **2017**, 73, 507.
2. M.-M. Zhao, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2012**, 68, o327.
3. M.-M. Lun, T. Zhang, C.-Y. Su, J. Li, Z.-X. Zhang, D.-W. Fu, H.-F. Lu, *Mater. Chem. Front.*, **2022**, 6, 1929.
4. X. Han, P. Cheng, S. Han, Z. Wang, J. Guan, W. Han, R. Shi, S. Chen, Y. Zheng, J. Xu, X.-H. Bu, *Chem. Sci.* **2024**, 15, 3530.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ СОЛЕЙ ГОМОПИПЕРАЗИНИЯ И 2,2'-(ЭТИЛЕНДИОКСИ)ДИ(ЭТИЛАММОНИЯ).

Гришаев В.Ю.,^a Киреев В.Е.,^a Чаркин Д.О.,^{a,б} Аксенов С.М.^a

^a Лаборатория арктической минералогии и материаловедения Кольского научного центра
Российской академии наук, Апатиты, Россия

^б Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

Органические темплаты широко применяются для конструирования гибридных материалов благодаря способности соединять неорганические каркасы через систему водородных связей [1]. В системах переходный металл–галогенид–диамин–селенистая кислота этилендиаммоний (enH_2^{2+}) и пиперазиний (pipH_2^{2+}) образуют слоистые гидроселениты $(\text{enH}_2)[\text{M}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$ ($\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$) и микропористые каркасы $(\text{pipH}_2)[\text{M}(\text{HSeO}_3)(\text{Se}_2\text{O}_5)]_2$ [2], однако влияние более объёмных и гибких диаминов изучено мало.

Методом изотермического испарения получены и структурно охарактеризованы (РСА, MoK_α) новые селенсодержащие соли катионов 2,2'-(этилендиокси)ди(этиламмония) (edbeH_2^{2+}) и гомопиперазиния (hppzH_2^{2+}). Для edbeH_2^{2+} выделена серия изоструктурных слоистых гидроселенитов $(\text{edbeH}_2)[\text{M}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$ ($\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Cu}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$), аналогичных еп-производным: октаэдры MO_4X_2 и HSeO_3^- -димеры формируют анионные слои $[\text{M}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$, между которыми располагаются гибкие катионы. Для hppzH_2^{2+} слоистые структуры в наших экспериментах получены только с Mn^{2+} и Co^{2+} ($\text{X} = \text{Cl, Br}$). Данная работа расширяет систематику темплатных гидроселенитов [2]. Гибкость органического катиона выступает важным фактором стабилизации слоистой архитектуры: edbeH_2^{2+} , подобно enH_2^{2+} , эффективно заполняет межслоевое пространство, а более жёсткий hppzH_2^{2+} , как и pipH_2^{2+} , менее эффективно встраивается в систему.

Состав	R_{int}	Пр.гр.	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{\AA}^3$	R_1	R_w
$(\text{edbeH}_2)[\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$	7.62	$P2_1/c$	12.1202(6)	7.4874(3)	9.7138(3)	109.372(4)	831.61(6)	2.85	4.69
$(\text{edbeH}_2)[\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Br}_2]$	6.55	$P2_1/c$	12.4689(4)	7.4158(2)	9.8717(3)	109.611(3)	859.86(5)	2.77	4.51
$(\text{edbeH}_2)[\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Br}_2]$	4.93	$P2_1/c$	12.5287(8)	7.2961(4)	9.6297(6)	109.245(6)	831.07(9)	2.55	4.24
$(\text{edbeH}_2)[\text{Ni}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$	3.16	$P2_1/c$	12.2765(4)	7.3261(4)	9.4374(3)	109.346(3)	800.86(6)	1.93	2.68
$(\text{edbeH}_2)[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2\text{Br}_2]$	10.21	$P2_1/c$	12.9693(7)	7.1620(3)	9.3317(6)	108.220(5)	823.33(8)	3.62	6.70
$(\text{hppzH}_2)[\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$	3.92	$P2_1/n$	7.4597(4)	10.0449(5)	18.6149(10)	91.023(4)	1394.64(12)	3.34	6.38
$(\text{hppzH}_2)[\text{Mn}(\text{HSeO}_3)_2\text{Br}_2]$	4.37	$P2_1/n$	7.4795(4)	10.1961(4)	18.8295(8)	91.059(4)	1435.72(11)	4.77	12.42
$(\text{hppzH}_2)[\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Br}_2]$	4.62	$P2_1/n$	7.3541(3)	9.9315(3)	18.9400(6)	91.179(3)	1383.03(8)	4.57	8.46

Таблица 1. Кристаллографические параметры соединений

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 26-73-00130

Литература

1. K. M. Ok, Acc. Chem. Res. 2016, 49, 2774.
2. D. O. Charkin, E. V. Nazarchuk, D. N. Dmitriev, V. Y. Grishaev, T. A. Omelchenko, D. V. Spiridonova, O. I. Siidra, Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 14202.

ПОЛНОАТОМНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРПИРИДИНФЕНИЛЕНОВОГО ДЕНДРИМЕРА

Гусева Д.В., Лазутин А.А., Зарькова Е.М., Василевская В.В.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, Guseva@poly.phys.msu.ru

В работе методами компьютерного моделирования изучены структурные и конформационные свойства шеститопного терпиридинфениленового дендримера с подвижными фрагментами «терпиридин — фениленовое ядро», разработанного химиками-синтетиками (Лаборатория макромолекулярной химии ИНЭОС РАН, зав. лаб. д.х.н. Шифрина З. Б.) для формирования металлосупрамолекулярных полимеров (МСП).¹ МСП на основе лиганда 2,2':6',2"-терпиридина с обратимыми координационными связями могут применяться для создания материалов с уникальным сочетанием свойств, например, электрохромности, механической прочности и способности к самовосстановлению, что делает их перспективными кандидатами для широкого спектра применений. В связи с необходимостью более полного понимания взаимосвязи «структура-свойства» в МСП, исследование таких систем и их составных частей с помощью компьютерного моделирования на молекулярном уровне является актуальной задачей.

Была построена атомистическая модель, и проведено молекулярно-динамическое моделирование данного дендримера в хорошем растворителе с использованием силового поля AMBER14SB и полуэмпирически рассчитанных частичных зарядов. Посчитаны факторы формы и радиусы инерции всего дендримера и его ядра. Показано, что ядро имеет форму, близкую к форме шайбы, с практически неизменным размером. Отклонение радиуса инерции всего дендримера от своего среднего значения существенно, что обусловлено конформационной подвижностью концевых терпиридин-содержащих фрагментов, связанных с жестким ядром гибкими метиленовыми звеньями. Локальная структура и подвижность дендримера характеризовались относительным положением набора точек, определяющих ряд величин: расстояний, угловых координат, валентных и двугранных углов. Показано, что изменение конформации дендримера в основном связано с колебаниями соответствующих двугранных углов, в то время как длина связей и валентные углы остаются практически постоянными.

Полученные результаты являются основой для последующего построения огрубленной модели дендримера и модели реакции с образованием координационной связи «металл–терпиридин» и исследования МСП, что может быть полезно для дизайна материалов с программируемыми характеристиками.

Благодарности

Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и межлабораторного вычислительного центра ИНЭОС РАН.

Литература

1. E. S. Chamkina, A. A. Chamkin, D. V. Guseva, A. A. Lazutin, E. M. Zarkova, E. P. Antoshkina, V. V. Vasilevskaya, Z. B. Shifrina. *Polymer*. **2026**, 349, 129726.

ГАЛОГЕН-СУЛЬФАМАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАДМИЯ

Дегтерев Д.С.,^a Чаркин Д.О.,^{a,b} Гришаев В.Ю.,^b Аксенов С.М.^b^a Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1.^b Федеральный Исследовательский Центр Кольский Научный Центр Российской академии наук, 184209, Россия, Мурманская область, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д 14

Сульфаматные комплексы, в частности галоген-сульфаматные, выборочно изучены в литературе: $M_2[Cu(NH_2SO_3)X_2]$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $X = Cl, Br$)^{1,2}, $cis-K_2[Pt(NH_2SO_3)Cl_2] \cdot xH_2O$ ($x = 0,2$), $trans-(NH_4)_2[Pt(NH_2SO_3)Cl_2]$ ³.

В настоящей работе методом изотермического упаривания водных растворов, содержащих стехиометрические количества $Cd(NH_2SO_3)_2$ и NaX ($X = Cl, Br$) удалось получить кристаллы пригодные для структурного анализа. Полученные соединения $Na_2[Cd(NH_2SO_3)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$ (**1**) и $Na_2[Cd(NH_2SO_3)_2Br_2] \cdot 2H_2O$ (**2**) являются изоструктурными, катионы кадмия занимают октаэдрические позиции в окружении четырех галогенидов и двух сульфамат-анионов, занимающих аксиальные позиции и координирующихся через атом азота. Натрий находится в искаженно-октаэдрическом окружении атомов кислорода двух молекул воды и четырех сульфамат-анионов. Галогенид-анионы выступают в роли мостиковых лигандов, что приводит к образованию кадмиевых цепочек, сочлененных со слоями из натриевых полиэдров через сульфамат-анионы.

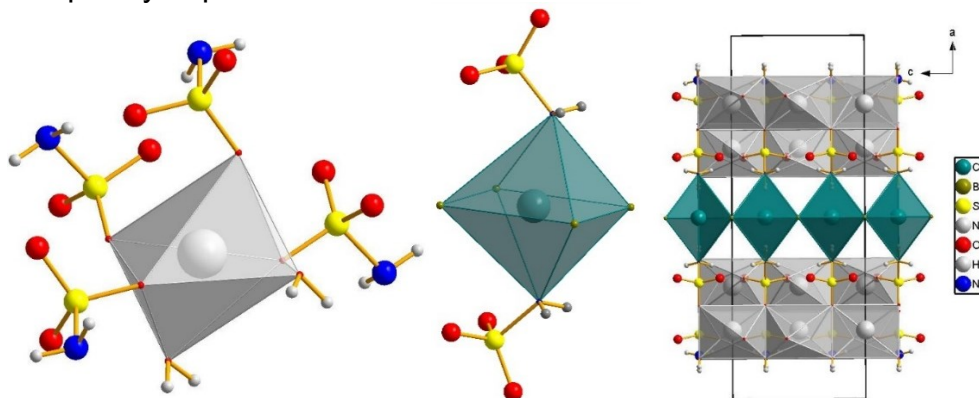


Рисунок 1. Координационные полиэдры натрия (слева), кадмия (посередине), устройство псевдослоистой структуры

Таблица 1. Кристаллографические параметры $Na_2[Cd(NH_2SO_3)_2X_2] \cdot 2H_2O$ ($X = Cl, Br$)

Соединение	Пр. группа	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	R ₁	wR ₂
1	Cmcm	20.135(0)	7.915(5)	7.424(9)	1183.3(5)	0,025	0,073
2	Cmcm	20.679(3)	7.912(8)	7.569(2)	1238.5(2)	0,026	0,071

Литература

1. Lautié A., Lecuir L. *Spectrochim. Acta* 1976, A32, 1323-1326.
2. Charkin D.O., Degterev D.S., Kireev V.E., et al. *J. Solid State Chem.* 2026, 353, 125692.
3. Wickleder M.S., Mietrach A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008, 2089, 639

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТОГО БИОАКТИВНОГО СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И КАЛЬЦИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО СТРОНЦИЕМ, ЦИНКОМ И МЕДЬЮ

Домрачев И.В., Михайличенко А.А., Лыткина Д.Н.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634045, Россия,
г. Томск, пр. Ленина, д. 36, larsen42@yandex.ru

Ежегодно возрастает число пациентов с дефектами костной ткани, вызванными травмами, опухолями и остеопорозом, что требует создания биоматериалов, способных не только заполнять дефект, но и активно стимулировать его регенерацию.¹ Среди таких материалов особое место занимают мезопористые биоактивные стёкла, получаемые золь-гель методом, поскольку они обладают высокой удельной поверхностью, упорядоченной пористостью и способностью к образованию апатитового слоя.^{2,4} Допирование ионами Sr^{2+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} позволяет придать материалу остеогенные, антибактериальные и ангиогенные свойства, однако влияние длительности золь-гель синтеза на структуру и текстурные характеристики таких стёкол остаётся недостаточно изученным.³

Мезопористые биоактивные стёкла (МБС) состава $60\text{SiO}_2\text{--}40\text{CaO}$ и $60\text{SiO}_2\text{--}25\text{CaO--}5\text{ZnO--}5\text{CuO--}5\text{SrO}$ получены золь-гель методом с использованием ЦТАБ в качестве структурообразующего темплата. Варьировали продолжительность перемешивания – 2, 3 и 4 ч.^{1,2} По данным РФА, все образцы рентгеноаморфны: наблюдается широкое гало в области $2\theta \approx 23^\circ$, характерное для аморфных силикатных структур.^{1,4} Методом СЭМ установлено, что материалы состоят из сферических частиц; средний диаметр растёт с увеличением времени синтеза: со 110 до 223 нм для состава $60\text{SiO}_2\text{--}40\text{CaO}$ и с 64 до 156 нм для легированного состава.³ Допирование ионами Sr^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} уменьшает средний размер частиц на 30–40 % по сравнению с нелегированным стеклом. ИК-спектроскопия показала, что 4 ч перемешивания оптимальны для формирования стабильной кремний-кислородной сети Si--O--Si ; в легированных образцах появляются немостиковые атомы кислорода, что может замедлять высвобождение ионов. Низкотемпературная адсорбция азота: изотермы относятся к IV типу, что подтверждает мезопористую структуру. Для $60\text{SiO}_2\text{--}40\text{CaO}$ с ростом времени синтеза удельная поверхность увеличивается ($348 \rightarrow 395 \text{ м}^2/\text{г}$), а диаметр мезопор снижается ($4,49 \rightarrow 4,02 \text{ нм}$). Для легированного стекла растут и удельная поверхность ($169 \rightarrow 251 \text{ м}^2/\text{г}$), и диаметр мезопор ($3,59 \rightarrow 5,01 \text{ нм}$). Петля гистерезиса меняется с H1 на H3, что указывает на трансформацию цилиндрических пор в щелевидные. Полученные материалы перспективны для регенерации костной ткани.

Литература

1. Hench L.L., Wilson J. An Introduction to Bioceramics. Singapore: World Scientific, **1993**. 359 p.
2. Owens G.J. et al. *Progress in Materials Science*. **2016**, 77, 1–79.
3. Fandzloch M. et al. *Particle & Particle Systems Characterization*, **2023**, 40, 2300007.
4. Yang Y. Understanding Composition-Structure-Bioactivity Correlations in Bioactive Glasses. **2018**.

МОДИФИКАЦИЯ МЕЗОПОРИСТОГО БИОАКТИВНОГО СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ОКСИДА КАЛЬЦИЯ КУКУРБИТ[6–8]УРИЛАМИ

Домрачева Л.В., Михайличенко А.А., Лыткина Д.Н.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634045, Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 36, lvdornacheva42@gmail.com

Разработка биоматериалов для регенерации костной ткани, способных одновременно выполнять функцию матрицы для роста клеток и носителя терапевтических агентов, является одной из приоритетных задач современной медицинской химии и материаловедения.³ Перспективными кандидатами для направленной доставки лекарств являются кукурбит[*n*]урилы – с молекулами-гостями.^{1,2} Однако данные о модификации поверхности мезопористого биоактивного стекла кукурбит[6–8]урилами и о влиянии такой модификации на пористые характеристики композита ограничены.^{1,4}

Исследовано нанесение кукурбит[6]урилы (CB[6]), кукурбит[7]урилы (CB[7]) и кукурбит[8]урилы (CB[8]) на поверхность мезопористого биоактивного стекла $60\text{SiO}_2\text{--}40\text{CaO}$. Модификацию проводили в водных растворах; для CB[6] использовали 3 М HCl, затем суспензию высушивали под вакуумом при 60 °C до постоянной массы.^{1,2} РФА и СЭМ подтвердили сохранение аморфной мезопористой матрицы после нанесения макроциклов.² РСМА зафиксировал углерод и азот, которые входят исключительно в состав кукурбитурилов и служат маркерами эффективности осаждения. Содержание С и N закономерно растёт в ряду CB[6] < CB[7] < CB[8]: 18,08 и 6,64 ат. %; 19,25 и 9,85 ат. %; 43,61 и 17,78 ат. % соответственно. По данным низкотемпературной адсорбции азота, все композиты сохраняют мезопористость (изотермы IV типа), при этом петля гистерезиса меняется с H1 на H3. Удельная поверхность составляет 369,99; 403,47; 292,97 м²/г для CB[6], CB[7], CB[8]. Объём мезопор V_{mes} увеличивается от 0,90 до 2,12 см³/г, что более чем в 5 раз превышает V_{mes} исходного стекла (0,39 см³/г). Диаметр мезопор снижается до 2,64–3,73 нм, а объём микропор возрастает до 0,27–0,36 см³/г за счёт собственных полостей кукурбитурилов. CB[8] обеспечивает максимальную загрузку органической фазы, но частично блокирует доступ к микропорам; CB[7] даёт наибольшую удельную поверхность. Композиты перспективны как носители лекарственных веществ для костной регенерации.³

Благодарности

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РФФ № 24-43-20044.

Литература

1. G. Zhumabayeva, A. Ukhov, S. Mashayekhan, et al., *Journal of Composites Science* **2026**, 10, 255.
2. T. Burkhanbayeva, et al., *Materials* **2024**, 17, 2041.
3. V. Colaco, et al., *International Journal of Pharmaceutics* **2025**, 681, 125801.
4. G. C. Carvalho, et al., *Advances in Colloid and Interface Science* **2022**, 307, 102746.

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $R[UO_2(CH_2IOO)_3]_2 \cdot 6H_2O$ ($R=Co^{2+}$, Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+})

Евсеева А.В.^a, Сережкина Л.Б.^a, Григорьев М.С.^b, Сережкин В.Н.^a

^aСамарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, 443011, Россия, г. Самара, ул. Академика Павлова, д.1, evs.arisha@yandex.ru

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 117342, Россия, г. Москва, ул. Обручева, д.40, стр.4

Соединения $R[UO_2(CH_2IOO)_3]_2 \cdot 6H_2O$ ($R=Co^{2+}$ (I), Mg^{2+} (II), Mn^{2+} (III), Ni^{2+} (IV)) были изучены методом ИК спектроскопии. ИК спектры изоструктурных соединений I–IV схожи по числу и форме полос поглощения, а также их положению на шкале волновых чисел. Различия в положении максимумов полос не превышают нескольких обратных сантиметров при переходе от одного соединения к другому. В спектрах изученных соединений можно выделить группы полос, связанных с колебаниями различных функциональных групп: иодацетат-ионов, включая колебания фрагментов $-COO$, $-CH_2$, $-Cl$ и $-CC$, иона уранила и молекул воды. Во всех спектрах в интервале $687-704\text{ см}^{-1}$ проявляется валентное колебание $\nu(C-I)$ иодацетат-иона¹. Координация иодацетат-иона атомом урана(VI) сопровождается исчезновением полосы, соответствующей неионизированной иодуксусной кислоте (1680 см^{-1} для свободной кислоты¹) и появлением полос валентных колебаний аниона. Интенсивные полосы во всех ИК спектрах, находящиеся в диапазоне $916-935\text{ см}^{-1}$, отвечают антисимметричному валентному колебанию катиона уранила². Согласно полученным данным, сильная полоса поглощения в спектрах с пиком $1538-1546\text{ см}^{-1}$ относится к антисимметричному валентному колебанию $-COO$ карбоксильной группы. Две полосы средней интенсивности с частотами $1170-1174\text{ см}^{-1}$ и $1093-1133\text{ см}^{-1}$ спектров соответствуют деформационному крутильному колебанию с участием группировки CH_2 . Наблюдается полное согласие спектров для комплекса кобальта с комплексами магния и никеля, что обусловлено сходством их ионных радиусов: для магния и никеля он составил $0.74\text{ \AA}$, для кобальта $0.78\text{ \AA}$. В спектре III имеется одна очень широкая полоса высокой интенсивности для $\nu(H_2O)$ с максимумом при 3405 см^{-1} , а в спектрах I, II и IV в этой области наблюдаются три хорошо разрешаемые интенсивные полосы. Эти три полосы появляются вследствие разделения валентных колебаний на антисимметричные и симметричные, а также в результате расщепления $\nu_{as}(H_2O)$ из-за резонансного взаимодействия колебаний молекул воды (эффект Давыдова), находящихся на более коротких расстояниях от катионов кобальта, магния и никеля. В октаэдрах $R(H_2O)_6$ расстояния $R-O$ для $R=Co$, Mg и Ni (2.06 , 2.04 и $2.03\text{ \AA}$) практически одинаковы, но расстояние $Mn-O$ ($2.14\text{ \AA}$) существенно отличается. Этим обусловлено отличие спектра III от спектров I, II и IV в области валентных колебаний молекул воды. Особенности колебаний молекул воды определяют также проявление либрационных колебаний воды при $611-621\text{ см}^{-1}$ в спектрах I, II и IV и их отсутствие в спектре марганцевого комплекса³.

Литература

1. Katon J.E., Carll T.P., The vibrational spectra of iodoacetic acid and sodium iodoacetate. // J. Mol. Struct. 1971. V. 7. P. 391–405.
2. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.
3. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. Наука. М.: 1973.

КОМПЛЕКСЫ КАРБОКСИЛАТОТРИС(ТРИФЕНИЛ-СТИБИН)СЕРЕБРА: СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

Ефремов А.Н., Шарутина О.К.

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), 454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76, efremovan@susu.ru

Интерес к исследованию биметаллических комплексов, содержащих связи Ag–Sb, обусловлен как их структурным разнообразием, так и установленной биологической активностью широкого спектра действия. Кроме того, подобные комплексы могут использоваться в качестве катализаторов и прекурсоров для получения наноматериалов.^{1–3}

Взаимодействием эквимольных количеств нитрато-трис(трифенил-стибин)серебра с 2,5-дифторбензойной, 3,4-дифторбензойной и 2-хлорбензойной кислотами в присутствии Et₃N в смеси метанол-ацетонитрил (1:1 объемн.) синтезированы комплексы (Ph₃Sb)₃AgOC(O)C₆H₃F₂-2,5 (**1**), (Ph₃Sb)₃AgOC(O)C₆H₃F₂-3,4 (**2**) и (Ph₃Sb)₃AgOC(O)C₆H₄Cl-2 (**3**). Комплексы **1–3** идентифицированы методами ИК-спектроскопии и РСА.

Из данных РСА следует, что в **1–3** атомы Ag и Sb имеют искаженную тетраэдрическую координацию (рис. 1). В окружение атома Ag входят три атома Sb и атом О карбоксилатного лиганда. Углы OAgSb [78,9(9)°–121,5(7)° (**1**), 90,5(3)°–128,7(3)° (**2**), 89,6(8)°–121,6(8)° (**3**)] изменяются в более широком диапазоне, чем углы SbAgSb [107,80(11)°–113,10(8)° (**1**), 109,33(5)°–113,49(3)° (**2**), 110,52(8)°–115,22(9)° (**3**)]. Расстояния Ag–O(1) в **1–3** превышают сумму ковалентных радиусов серебра и кислорода (2,00 Å) и составляют 2,30(3), 2,291(10) и 2,43(3) Å соответственно. При этом расстояния между атомом Ag и карбонильным атомом кислорода Ag⋯O(2) составляют 3,06(3) (**1**), 3,03(1) (**2**), 3,04(3) (**3**) Å, что свидетельствует об анизобидентатном типе связывания лиганда. Длины связей Ag–Sb в **1–3** имеют значения 2,693(4), 2,728(4), 2,796(4) Å; 2,7242(17), 2,686(2), 2,7770(17) Å; 2,753(3), 2,701(3), 2,721(3) Å соответственно, характерные для координационных взаимодействий.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединений **1–3** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2340012 (**1**), 2340008 (**2**) и 2340026 (**3**)).

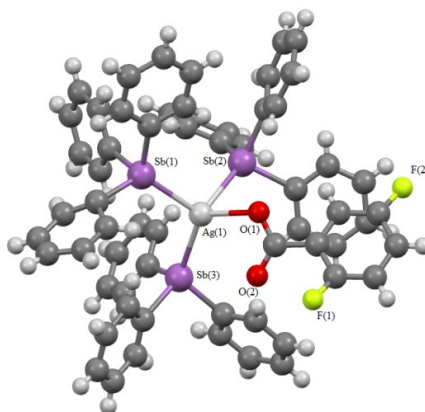


Рисунок 1. Общий вид комплекса (Ph₃Sb)₃AgOC(O)C₆H₃F₂-2,5 (**1**)

Литература

1. C.N. Banti, C. Papatriantafyllopoulou, M. Manoli et al., *J. Inorg. Chem.* **2016**, 55, 8681.
2. E.I. Gkaniatsou, C.N. Banti, N. Kourkoumelis et al. *J. Inorg. Biochem.* **2015**, 150, 108.
3. C.N. Banti, C. Papatriantafyllopoulou, C. Papachristodoulou et al. *J. Med. Chem.* **2023**, 66, 4131.

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДИСПРОЗИЙСОДЕРЖАЩИХ ГЕРМАНАТОВ ЛАНТАНА И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА

Зайцев З.А., Шарифуллин Т.З., Васильев А.В., Казин П.Е.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва ул.
Ленинские Горы, д. 1, zajcevzahar800@gmail.com*

Моноионные магниты (МИМ) – перспективные материалы, характеризующиеся медленной релаксацией намагниченности, обусловленной одноосной анизотропией отдельных магнитных ионов. В структуре апатита возможно образование линейных фрагментов типа $[Ln-O]^+$, где Ln^{3+} – ион 4f-элемента, обеспечивающих сильное аксиальное кристаллическое поле. Устойчивые неорганические матрицы типа апатита рассматриваются как перспективная платформа для создания и контроля характеристик стабильных МИМ¹.

Методом высокотемпературного твердофазного синтеза получены германаты лантана–щелочземельного металла, составов $La_{8-x}Dy_xM_2(GeO_4)_6O_2$, где $M = Ca, Sr, Ba$ и $x = 0, 0,1, 0,5, 1$. По данным порошковой рентгеновской дифракции все образцы являются апатитами. Уменьшение параметров ячейки с ростом содержания Dy подтверждает встраивание диспрозия в кристаллическую решётку. Диспрозий, вероятно, распределяется по обеим кристаллографическим позициям M2 и M1, как и в изученном ранее силикате $Dy_8Mg_2(SiO_4)_6O_2$ ¹, в то время как атом щелочноземельного металла преимущественно встраивается в позицию M2.

Измерения динамической магнитной восприимчивости выявили пик на ее мнимой составляющей частотной зависимости при температуре ниже 14 К в нулевом постоянном поле, что говорит о медленной релаксации намагниченности. Барьеры перемагничивания для полученных соединений надежно определить не удалось. Для Sr-содержащего германата показано наличие узкой петли гистерезиса с характерным смыканием в нулевом поле, что отличает данный образец от ранее изученных силикатных апатитов. Намагниченность насыщения при этом составляет примерно $\frac{1}{2}$ от теоретической для иона Dy^{3+} , что указывает на высокую магнитную анизотропию. Таким образом, апатитоподобные германаты демонстрируют свойства МИМ в нулевом постоянном магнитном поле.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ №26-13-00027

Литература

1. Kazin P.E. et al. RSC Advances. 2020. 10. 37588–37595.

ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ХРОМОМ И РЕНИЕМ НА УСТОЙЧИВОСТЬ Г/Г' МИКРОСТРУКТУРЫ В КОБАЛЬТ-ТИТАНОВЫХ СУПЕРСПЛАВАХ

Заславский Л.Ю., Федораев И.И.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, 119991, Россия,
г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1.*

Разработка новых жаропрочных материалов на основе кобальта является актуальной задачей¹, поскольку температура плавления кобальта на 40 °С выше, чем у никеля, а легирующие компоненты в γ_{Co} -матрице обладают более низкой диффузионной подвижностью. Наиболее перспективная в качестве упрочняющей фаза γ' -Co₃Ti имеет сильное несоответствие параметров элементарной ячейки с ГЦК-кобальтом². Эту проблему возможно решить введением в систему легирования кобальтовых сплавов хрома и рения. Однако следует учитывать, что избыток данных компонентов может спровоцировать мартенситный переход $L_{12} \rightarrow D_{019}$ в частицах упрочняющей фазы³. Поэтому целью данной работы является исследование эволюции микроструктуры γ/γ' в модельных сплавах системы Co-Ti-Cr-Re и оценка совместного влияния хрома и рения на стабильность фаз и твёрдость сплавов.

Синтез сплавов осуществляли в электродуговой печи в атмосфере аргона. Термообработка включала в себя гомогенизирующий отжиг при 1100 °С, старение при 900 °С, отпуск при 760 °С, а также длительные отжики при 900 °С и при 1050 °С. Образцы были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА), рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для ПЭМ-исследования с использованием системы сфокусированного ионного пучка (ФИП) FEI Helios NanoLab 600i и предварительным нанесением защитного слоя платины была приготовлена ламеллярная структура.

Установлено, что получение устойчивой когерентной микроструктуры γ/γ' возможно благодаря высокой растворимости титана в γ_{Co} -фазе при 1100 °С в сплавах, содержащих ~4 ат. % рения и 5–15 ат. % хрома. Химически метастабильное двухфазное равновесие γ/γ' исключает риск формирования стабильных фаз Лавеса благодаря экстремально высокой энергии активации их образования и высокой температуре сольвуса фазы γ' -Co₃Ti. Титан преимущественно содержится в упрочняющей фазе γ' -Co₃Ti, тогда как хром и рений – в матрице γ_{Co} , благодаря чему рений препятствует огрубению частиц γ' -Co₃Ti. После двухстадийного старения при 900 °С и 760 °С твёрдость γ/γ' кобальт-титан-хром-рениевых сплавов значительно выше, чем в аналогичных сплавах без рения, за счёт рениевого эффекта. Мартенситный переход $L_{12} \rightarrow D_{019}$, несвойственный сплавам без рения, в γ/γ' кобальт-титан-хром-рениевых сплавах наблюдается только при длительных отжигах (порядка 500 ч при 900 °С). Установлено, что при содержании хрома ~ 15 ат. % и рения ~ 4 ат. % при переходе от комнатной температуры к 900 °С происходит инверсия мисфита, что способствует сохранению устойчивой микроструктуры γ/γ' при длительном воздействии высоких температур.

Литература

- 1 Zenk C. H. et al. A novel type of Co–Ti–Cr-base γ/γ' superalloys with low mass density // *Acta Materialia*. – 2017. – Т. 135. – С. 244-251.
- 2 Li L. и др. Effect of Re on microstructure and mechanical properties of γ/γ' Co-Ti-based superalloys // *Intermetallics* (Barking). 2019. Т. 115. С. 106612.
- 3 Fedorayev I. I. и др. Evolution of Co₃(Ti, Ta) nanoprecipitates obtained by decomposition of a supersaturated fcc-cobalt solid solution in the presence of rhenium // *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 2025. Т. 132. С. 107241.

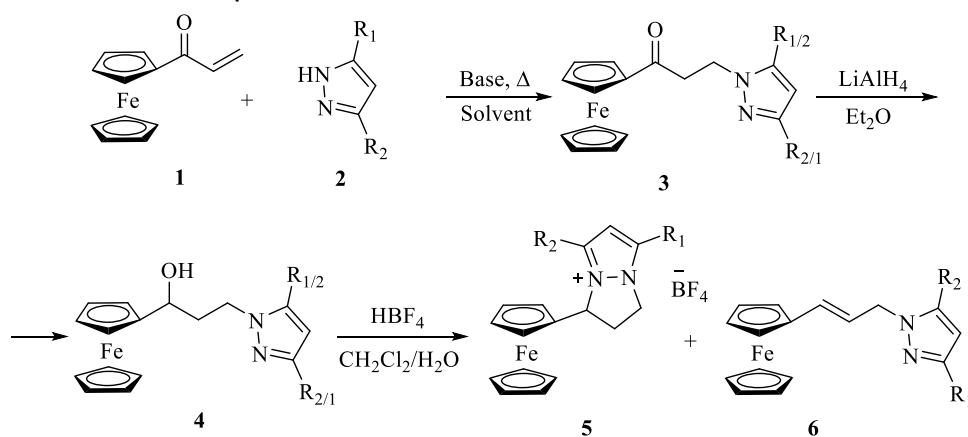
РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПИРАЗОЛОВ К ФЕРРОЦЕНИЛВИНИЛКЕТОНУ И СТРАТЕГИЯ МОДИФИКАЦИИ ПРОДУКТОВ

Иванова Ю.М., Духова А.Р., Родионов А.Н.

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

Введение металлорганических фрагментов в структуру биологически активных соединений (БАС) представляет собой перспективную стратегию направленного модифицирования их фармакологических свойств. В частности, модификация ферроценом повышает активность БАС благодаря его стабильности, способности к обратимому одноэлектронному окислению, низкой токсичности и хорошей проницаемости через клеточные мембраны и растворимости.¹ Гетероциклические системы, в частности производные пиразола, широко применяются в фармакологии благодаря их разнообразной биологической активности.² Синтез гибридных молекул, содержащих как ферроценовый, так и гетероциклический фрагменты, приводит к новым соединениям с выраженной антимикробной, противовоспалительной и противоопухолевой активностью.³

В данной работе была изучена региоселективность присоединения несимметричных пиразолов **2** к ферроценилвинилкетону **1**. В случае, когда электронные свойства заместителей R₁ и R₂ пиразольного фрагмента сильно отличаются подобраны оптимальные условия для синтеза каждого из изомеров. После восстановления кетонов до соответствующих спиртов **4** была изучена их реакционная способность в условиях реакции ферроценилалкилирования в двухфазной водно-органической системе. В зависимости от электронных свойств заместителей R₁ и R₂ протекает реакция внутримолекулярного замещения с образованием пиразолопиразолинеевых производных **5** или дегидратация что приводит к ранее недоступным ферроценилалкенилпиразолам **6**.



Благодарности

Данная работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 075-03-2026-024).

Литература

1. M. Patra, G. Gasse. *Nat. Rev. Chem.*, **2017**, 1 (9), 0066.
2. K. Karrouchi, S. Radi, Y. Ramli, J. Taoufik, Y.N. Mabkhot, F.A. Al-aizari, M. Ansar. *Molecules*, **2018**, 23 (1), 134–220.
3. Alexey N. Rodionov, Alexander A. Korlyukov, Alexander A. Simenel. *J. Molec. Struct.*, **2022**, 1251 (1), 132070

УПРОЧНЕНИЕ ТАННИН-СОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ ПЕН СУЛЬФАТОМ МЕДИ

Ионин В.А.^{a,b}, Казик М.М.^{a,b}

^a Институт Химии и Химической Технологии Сибирского отделения Российской Академии Наук, 660036, Россия, г. Красноярск, ул. Академгородок, д. 50, стр. 24, ionin.va@icct.krasn.ru

^b Сибирский федеральный университет, 660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 82А.

Современные тенденции модификации таннин-содержащих твердых пен, перспективных для применения в качестве «зеленых» изолирующих материалов^[1], направлены на совершенствование прочностных характеристик. Одним из традиционных подходов к армированию трехмерных полимерных композиций является внедрение в реакционную смесь солей металлов в ходе синтеза.

В ходе данной работы предложено разработать составы твердых пен на основе таннинов с применением сульфата меди. В ходе работы, твердые пены были получены путем конденсации при перемешивании 10 г таннинов, выделенных из коры ели, 10 мл фурфуролового спирта, 5 мл воды, 2 мл полисорбата Твин 80, 4 г п-толуолсульфокислоты, растворенных в 2 мл воды и 0,56 г Cu^{2+} . Полученную реакционную смесь заливали в форму 25x25x25 мм и выдерживали в течение 12 ч для завершения отверждения.

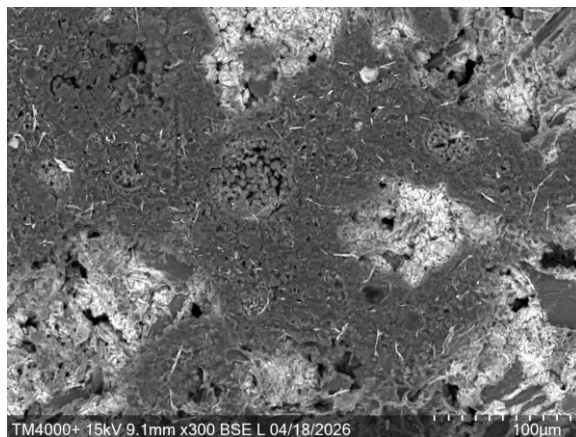


Рисунок 1. Фотографии СЭМ поверхности образца.

Выявлено, что полученные таннин-содержащие твердые пены значительно превосходят по удельной прочности образцы, синтезируемые по традиционным методикам. Также, с помощью СЭМ продемонстрировано, что сульфат меди не вступает в непосредственную реакцию с исходными компонентами, а лишь участвует в образовании покрытия на поверхности итогового материала. Кроме того, в «теле» материала обнаружено присутствие солей кальция, очевидно, присутствующего в сырье (таннинах), используемых для синтеза.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 26-23-20145, <https://rscf.ru/project/26-23-20145/>, за счет целевого финансирования гранта Красноярского краевого фонда науки № 153 от 07.05.2026.

Литература

1. В. А. Ионин, В.В. Сычев, В.С. Боровкова, А.М. Жижаев, О.Ю. Фетисова, О.П. Таран, Б.Н. Кузнецов, *Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия: Химия* **2024**, Т. 17, №3, 362-375.

СТРОЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ТИОФЕН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Истратий А.Д.,^{1,2} Воронина Ю.К.²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» (НИУ ВШЭ), 101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д. 20

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук» (ИОНХ РАН), 119071, г. Москва, Ленинский проспект, дом 31.

Одним из наиболее удобных способов получения кристаллических материалов с заданными свойствами является использование многокомпонентных кристаллов. Это обусловлено возможностью несложного направленного изменения физико-химических свойств без изменения структуры действующего вещества за счет совместной кристаллизации и образования разнообразных нековалентных взаимодействий.¹

В зависимости от природы и строения коформера в полученном веществе можно изменять растворимость, скорость растворения, а также биодоступность действующего биологически активного вещества. Это особенно важно для веществ, потенциально проявляющих биологическую активность, практическое применение которых может иметь ограничения вследствие низкой растворимости и биодоступности².

В ходе представленной работы были исследованы сокристаллы тиофен-3-карбоновой кислоты с различными органическими соединениями в сравнении с кристаллами индивидуальных соединений (рис.1), а также проведен анализ их биологической активности.

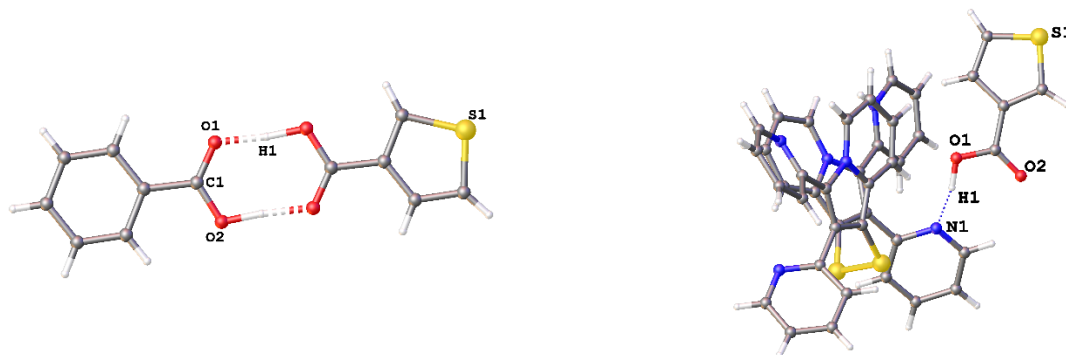


Рисунок 1. Строение сокристаллов тиофен-3-карбоновой кислоты

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №23-13-00374-П).

Литература

1. Buddhadev S. S., Pharmaceutical Cocrystals—A Review // *Proceedings*. – 2021. – Vol. 62, No. 1. – Art. 14.
2. Sowa M..Cocrystals of fisetin, luteolin and genistein with pyridinecarboxamide coformers: crystal structures, analysis of intermolecular interactions, spectral and thermal characterization // *CrystEngComm*. – 2013. – Vol. 15. – P. 7696–7708.

СОКРИСТАЛЛЫ СТИЛЬБЕНА И ТОЛАНА: РОСТ ИЗ РАСТВОРОВ, СТРУКТУРА, ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ И СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Казакова А.Е.^{a*}, Лясникова М.С.^b, Кулишов А.А.^b, Юрасик Г.А.^b,
Сорокина Н.И.^b, Лесников А.С.^b, Каракаш А.И.^c, Постников В.А.^{a,b}

^a Университет науки и технологий «МИСИС», 119049, Россия, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1, *kazakova_ae@icloud.com

^b Отделение «Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия, 117342, Россия, г. Москва, ул. Бутлерова, д. 17а

^c НПП «Доза», Зеленоград, Российская Федерация, 124460, Россия, г. Москва, г. Зеленоград, ул. Академика Валиева, д. 4

Среди органических сцинтилляторов кристаллы стильбена (рис. 1а) и дифенилацетилена (толана) (рис. 1б) известны как наиболее эффективные для нейтронно-гамма-дискриминации и спектроскопии быстрых нейтронов.¹ Несмотря на близкое химическое и кристаллическое строение этих соединений, рост и сцинтилляционные свойства стильбена изучены лучше, чем для толана². Смешанные кристаллы на их основе проявляют более высокий световыход сцинтилляции в сравнении с кристаллами чистых соединений.³ Однако сведения о росте, структуре и свойствах смешанных кристаллов в системе стильбен-толан в литературе не многочисленны и зачастую противоречивы.

В работе представлены результаты исследования роста кристаллов чистого толана из растворов, а также ряда смешанных составов со стильбеном. Методом монокристалльного РСА исследована структура кристаллов чистых толана и стильбена, а также ряда образцов смешанного состава. Для выявления корреляций между структурой и термодинамическими свойствами кристаллов чистых соединений проанализированы нековалентные взаимодействия методом анализа поверхности Хиршфельда, а также вычислены энергии кристаллических решеток. Получены спектрально-флуоресцентные характеристики растворов и кристаллов в системе толан - стильбен. Для чистых кристаллов толана и стильбена (рис. 1) исследованы сцинтилляционные свойства.

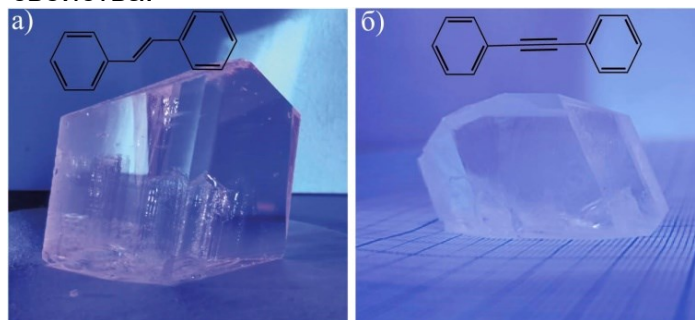


Рисунок 1. Кристаллы стильбена (а) и толана (б) и их структурные формулы.

Благодарности

Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт»

Литература

1. D. Arun Kumar, E. Parthiban, *Nucl. Anal.* **2025**, 4, 100171.
2. М. С. Лясникова, А. А. Кулишов, Г. А. Юрасик, В. А. Постников, А. И. Каракаш, А. Э. Волошин, *Кристаллография* **2023**, 68, 628.
3. N. Zaitseva, A. Glenn, L. Carman, R. Hatarik, S. Hamel, M. Faust, B. Schabes, N. Cherepy, S. Payne, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **2011**, 58, 3411.

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО СМЕШАННОГО ТЕЛЛУРИТ БРОМИДА СВИНЦА ВИСМУТА $\text{PbBi}_3(\text{Te}_2\text{O}_7)\text{Br}_5$

Киреев В.Е.,^a Горянский А.М.,^b Чаркин Д.О.,^{a,b} Аксенов С.М.^a

^a Федеральный исследовательский центр Кольский Научный Центр Российской академии наук, 119334, Россия, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14, kvad2000@yandex.ru

^b Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1.

Одновременное присутствие в соединениях катионов с неподеленными электронными парами (Pb^{2+} , Bi^{3+} , Te^{4+}) создает благоприятные условия для возникновения нецентросимметричных структур, которые могут проявлять перспективные функциональные свойства, такие как нелинейно-оптическая активность и фотокаталитическая активность [1,2]. В качестве наиболее характерных примеров можно привести соединения типа $\text{Pb}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [3], а также более сложные оксогоалогениды, содержащие одновременно Pb и Bi, например, PbBiO_2X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), проявляющие активность в реакциях фотокатализа [1,4]. Однако систематические исследования в области четверных и пятерных систем Pb-Bi-Te-O-Hal остаются фрагментарными, а данные о смешанных теллуриг-галогенидах с высоким содержанием висмута практически отсутствуют.

В данной работе мы сообщаем о получении, кристаллической структуре и спектроскопических исследованиях нового смешанного теллуриг бромид свинца висмута $\text{PbBi}_3\text{Te}_2\text{O}_7\text{Br}_5$. Новое соединение кристаллизуется в ромбической симметрии в центросимметричной пространственной группе Smct со следующими параметрами элементарной ячейки $a = 4.1432(3) \text{ \AA}$, $b = 15.9327(10) \text{ \AA}$, $c = 24.0519(15) \text{ \AA}$. Соединение является слоистым. Слои образованы за счет сшивании цепочек $[\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{O}_7]^{2+}$ (рис. 1), которые объединяются с разупорядоченными цепочками BiBr_3 за счет общих бромидных вершин. В межслоевом пространстве располагаются анионы атомов галогена. Стоит отметить, что в цепочках $[\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{O}_7]^{2+}$ присутствует анион TeO_4^{4-} , который за счет наличия общих кислородных вершин образует длинные цепи $\text{Te}_n\text{O}_{3n+1}$. Попытки получения аналогичного йодида и хлорида пока не увенчались успехом.

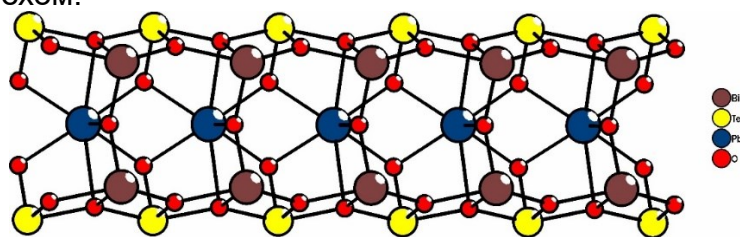


Рисунок 1. Фрагмент цепочки $[\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{O}_7]^{2+}$

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер AAAA-A21-121011590082-2.

Литература

1. H. Suzuki, H.Kunioku, M. Higashi, O. Tomota, D. Kato, H. Kageyama, R. Abe, *Chem. Mater.* **2018**,30, 5862.
2. A. Pfizner, P. Pohla, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1157
3. Y. Porter, P.S.Halasyamani, *Inorg. Chem.* **2003**,42, 205.
4. Y.-J. Wey, F.-Y. Liu, C.-C. Chen, I-C. Chen. *Mater. Chem. Phys.* **2025**,342, 130992.

ПОЛИМОРФИЗМ КРИСТАЛЛОВ 4,7-ДИ-2-ТИЕНИЛ-2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С КОНЦЕВЫМИ *n*-БУТИЛЬНЫМИ И *n*-ОКТИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Кирилина У.С.,^{a*} Постников В.А.,^{a,b} Юрасик Г.А.,^{a,b} Кулишов А.А.,^{a,b}
Сорокина Н.И.^a

^a Отделение "Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова" Курчатковского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", 117342, Россия, г. Москва, ул. Бутлерова, д. 17а, *kirilinaulyana1602@gmail.com

^b Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, 117393, Россия, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 70

4,7-Ди-2-тиенил-2,1,3-бензотиадиазол (Т-BTD) и его производные с алкильными заместителями — короткие π-сопряжённые донорно-акцепторные молекулы. Соединения на основе Т-BTD характеризуются способностью образовывать упорядоченные кристаллы с высоким квантовым выходом фотолюминесценции¹, что открывает возможности их применения в светоизлучающих устройствах и фотоэлектрических преобразователях.^{2,3} Предпосылкой к проявлению полиморфизма в кристаллах донорно-акцепторных молекул является низкий энергетический барьер вращения сопряженных групп вокруг одинарных С-С-связей. Однако проявление полиморфизма при кристаллизации новых соединений зачастую остается вне поля зрения исследователей по причине не систематического подхода к проблеме роста кристаллов. Работа посвящена исследованию полиморфизма незамещённого Т-BTD (рис.1а) и его производных бис(5-(*n*-бутил)тиофен-2-ил)-2,1,3-бензотиадиазола (But-T-BTD) (рис.1б) и бис(5-(*n*-октил)тиофен-2-ил)-2,1,3-бензотиадиазола (Oct-T-BTD) (рис.1в) при кристаллизации из растворов.

Рост кристаллов производился при слабо неравновесных условиях методом изотермического испарения растворителя и при сильно неравновесных условиях методом высыхания капли на статичных и вращающихся подложках. Данные рентгеноструктурного анализа в совокупности со спектрально-флуоресцентными исследованиями и микроскопией с нагревательным столиком подтвердили наличие полиморфизма кристаллов рассматриваемых соединений.

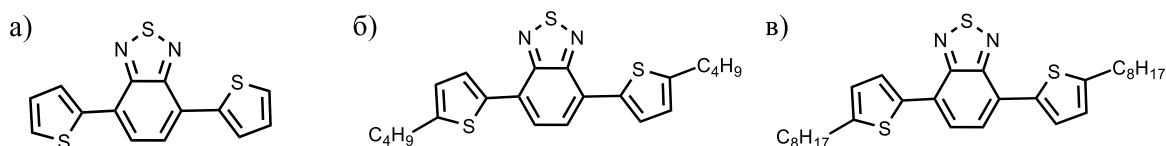


Рисунок 1. Химические формулы и кристаллы соединений, полученные при центрифугировании подложек: Т-BTD (а), But-T-BTD (б), Oct-T-BTD (в)

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-13-00255-П.

Литература

1. V. A. Postnikov, G. A. Yurasik, A. A. Kulishov et al., *Crystals* **2023**, 12, 1697.
2. A. Thangthong, N. Prachumrak, T. Sudyoosuk et al., *Org. Electron.* **2015**, 3, 1.
3. Z. Fei, M. Shahid, N. Yaacobi-Gross et al., *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11130.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТРИС(МАЛОНАТО)ХРОМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ $M_3[Cr(C_3H_2O_4)_3]$ (M – K, Rb и Cs)

Кирьяк Д.В.,^a Чаркин Д.О.,^{a, b} Киреев В.Е.,^b Гостева А.Н.,^b Аксенов С.М.^b

^a Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва
ул. Ленинские Горы, д. 1., kiryakdv@my.msu.ru

^b Лаборатория арктической минералогии и новых материалов, ФИЦ КНЦ РАН, 184209,
Россия, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14.

Малонат-ион – гибкий О,О'-бидентатный лиганд, образующий с катионом Cr^{3+} прочный хелатный комплексный анион $[Cr(C_3H_2O_4)_3]^{3-}$. Хотя трис(малонато)хроматы упоминаются в литературе, их структурные характеристики описаны лишь единственный раз¹. В то же время, природа (особенно размер) катиона щелочного металла, очевидно, существенно влияет как на гидратный состав, так и на симметрию упаковки кристалла. В настоящей работе получены трис(малонато)хроматы калия, рубидия и цезия и охарактеризованы их кристаллические структуры и термическое поведение.

Синтез проводили взаимодействием свежееосажденного гидроксида хрома(III) и малоновой кислоты в водных растворах с последующим добавлением соответствующего карбоната металла. Изотермическим упариванием получали прозрачные кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Фазовую чистоту подтверждали методом порошковой дифракции, состав и координацию – ИК-спектроскопией, термическую устойчивость – методами ТГА/ДСК. Строение установлено по монокристалльным данным (Mo K α , 298 K).

Структуры всех трёх соединений содержат октаэдрический анион $[Cr(C_3H_2O_4)_3]^{3-}$ (Cr–O 1.95–1.96 Å), построенный из трёх хелатных малонатных циклов; в centrosymmetric пространственных группах реализуются оба энантиомера (Δ/Λ). В то время как $K_3[Cr(C_3H_2O_4)_3]$ является безводным (пр. гр. *Pbcn*), его Rb- и Cs-аналоги изоструктурны и кристаллизуются с одной молекулой воды (пр. гр. *Pbcm*). Удалось вырастить кристаллы только с достаточно крупными катионами: при попытке получить соответствующие соединения Li^+ и Na^+ образуются стеклообразные продукты.

Во всех трёх структурах наблюдается конформационное разупорядочение одного из трёх малонатных циклов по центральной метиленовой группе. В структуре $K_3[Cr(C_3H_2O_4)_3]$ его удается описать двухпозиционной моделью (заселённости 0.74/0.26); у $Rb_3[Cr(C_3H_2O_4)_3]$ оно проявляется аномально большими параметрами атомных смещений, чему способствует псевдотетрагональная метрика ячейки ($a \approx c$), создающая псевдо-ось 2-го порядка и близкое вырождение двух ориентаций лиганда; в структуре $Cs_3[Cr(C_3H_2O_4)_3]$ разупорядочение выражено слабо.

Таким образом, в ряду $M_3[Cr(C_3H_2O_4)_3]$ (M – K, Rb, Cs) размер щелочного катиона выступает структурообразующим фактором, определяющим возможность кристаллизации, гидратацию, пространственную группу и характер разупорядочения аниона при сохранении геометрии комплекса $[Cr(C_3H_2O_4)_3]^{3-}$.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ КЛАСТЕРИЗАЦИИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МОДЕЛЕЙ РАСТВОРИМОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ФЛЮИДЕ

Комарова Д.С., Залезская А.А., Демкин К.М., Меньшутина Н.В.
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, стр. 1, darya.komarova2000@yandex.ru

Одним из ключевых параметров для сверхкритических процессов является растворимость органических веществ в флюиде. Поскольку получение экспериментальных данных о растворимости ресурсо- и времязатратно, перспективным направлением является применение математического моделирования для прогнозирования растворимости веществ¹.

В работе исследовано применение предварительной кластеризации соединений при разработке моделей количественного соотношения «структура – свойство» для прогнозирования растворимости органических веществ в сверхкритическом флюиде². Разделение соединений на кластеры осуществлялось с учетом значений молекулярных дескрипторов веществ, характеризующих особенности строения и физико-химические свойства. Были рассмотрены плотностные методы кластеризации: «основанная на плотности пространственная кластеризация для приложений с шумами», «упорядочение точек для обнаружения кластерной структуры», «иерархическая основанная на плотности пространственная кластеризация для приложений с шумами».

Для определения влияния объема исходных данных на результаты кластеризации и прогностическую способность моделей была проведена кластеризация выборок, включающих 50, 100, 150, 200 и 250 органических веществ. Для каждой выборки получен список кластеров и их состав. Для каждого сформированного кластера разрабатывалась отдельная модель растворимости. В качестве общего вида математической модели использовалось модифицированное уравнение Крастила, дополненное молекулярными дескрипторами, отражающими структурные особенности рассматриваемых веществ. Прогностическую способность разработанных моделей оценивали на основе значений коэффициента детерминации и средней абсолютной ошибки.

На основе полученных результатов исследования был сделан вывод, применение алгоритма «иерархическая основанная на плотности пространственная кластеризация для приложений с шумами» обеспечивает построение моделей растворимости количественного соотношения «структура – свойство» с более высокой прогностической способностью в сравнении с применением алгоритмов «основанная на плотности пространственная кластеризация для приложений с шумами», «упорядочение точек для обнаружения кластерной структуры».

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-79-00088.

Литература

1. D.M. Makarov , N.N. Kalikin , Y.A. Budkov , P. Gurikov , S.E. Kruchinin , A. Jouyban , M.G. Kiselev, *J. Chem. Inf. Model. American Chemical Society*, **2025**, 65, 4043.
2. P. De , S. Kar, P. Ambure, K. Roy, *Arch Toxicol.*, **2022**, 96, 1279.

КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА 3,5-ДИНИТРОБЕНЗОАТОВ РЗЭ С 1,4-ДИАМИНОБЕНЗОЛАМИ – НОВЫЕ ГИБРИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Коротеев П.С., Ефимов Н.Н., Илюхин А.Б.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Россия, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, pskoroteev@list.ru

Сочетание парамагнитных центров различной природы в одной молекуле или цепи координационного полимера является одним из наиболее перспективных направлений в разработке новых магнитных материалов. Давно известен, однако практически не исследован в данном направлении, такой класс органических соединений, способных проявлять парамагнитные свойства, как молекулярные комплексы с переносом заряда (КПЗ).¹

Получены две новые серии КПЗ: $[\text{Ln}_2(\text{DNBZ})_6(\text{DMSO})_3] \cdot \text{TMPD} \cdot 2\text{MeCN}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}(\mathbf{1})$, $\text{Dy}(\mathbf{2})$, $\text{Y}(\mathbf{3})$), $[\text{Ln}_2(\text{DNBZ})_6(\text{DMSO})_4] \cdot 3\text{TMPD}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}(\mathbf{4})$, $\text{Er}(\mathbf{5})$; $\text{DNBZ} = 3,5\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2^-$; $\text{TMPD} = 1,4\text{-(Me}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{H}_4$, N,N,N',N' -тетраметил-1,4-фенилендиамин) и $[\text{Ln}_2(\text{DNBZ})_6(\text{DMSO})_4] \cdot 4\text{DAD}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}(\mathbf{6})$, $\text{Gd}(\mathbf{7})$, $\text{Tb}(\mathbf{8})$, $\text{Dy}(\mathbf{9})$, $\text{Ho}(\mathbf{10})$, $\text{Er}(\mathbf{11})$, $\text{Y}(\mathbf{12})$; $\text{DAD} = 1,4\text{-(H}_2\text{N)}_2\text{-2,3,5,6-Me}_4\text{C}_6$, 2,3,5,6-тетраметил-1,4-фенилендиамин, диаминодурол), в которых молекулы ароматических диаминов являются донорами электронной плотности, остатки 3,5-динитробензойной кислоты — акцепторами, а основой структуры являются молекулы биядерных карбоксилатов РЗЭ. В кристаллах этих гибридных комплексов супрамолекулярные структуры формируются за счет стекинг-взаимодействий между донорными и акцепторными ароматическими кольцами (рис. 1, слева). Парамагнетизм производных иттрия **3** и **12**, обусловленный ПЗ, охарактеризован ЭПР. Магнетизм этих комплексов определяется вкладом триплетной ион-радикальной структуры в фрагментах с ПЗ; этот вклад при 300 К оценивается в $\approx 14\%$ в случае соединения **3** и $\approx 30\%$ в случае **12**. Для соединений **3** и **12** наблюдается уменьшение магнитного момента с понижением температуры вследствие депопуляции триплетного состояния (рис. 1, справа).

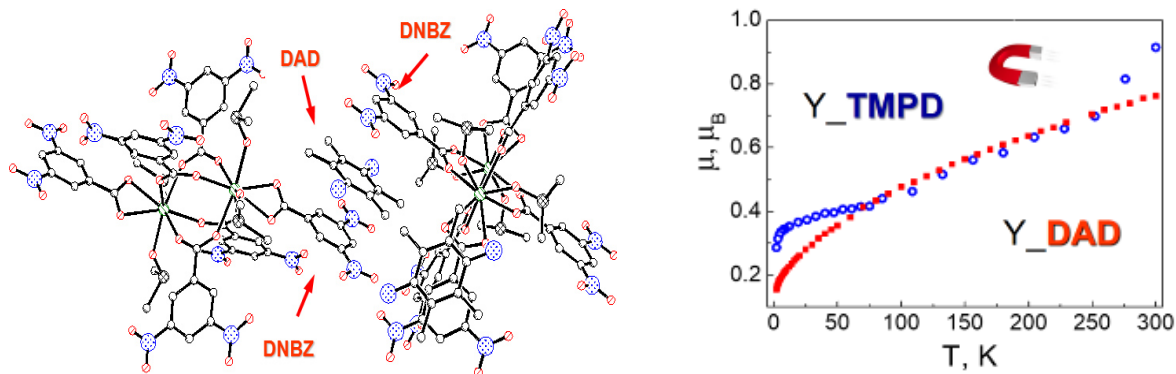


Рисунок 1. Фрагмент структуры **12** (слева) и температурная зависимость магнитных моментов комплексов **3** (Y_TMPD) и **12** (Y_DAD, справа).

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Литература

1. В. П. Парини, *Усп. Хим.* **1962**, 7, 822.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛ/ГРАФЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНОВОЙ СЕТКИ

Крылова К.А., Баимова Ю.А., Сафина Л.Р.

*Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук, 450001,
Россия, г. Уфа, ул. Степана Халтурина, д. 39, bukreevakarina@gmail.com*

Композиты на основе графена с металлическими наполнителями являются очень перспективными инновационными материалами благодаря улучшенным механическим и физическим свойствам. Их свойства можно оптимизировать, изменяя размер, форму и количество структурных элементов. В результате такие композиты могут обладать высокой прочностью и малым весом, а также хорошей проводимостью, что представляет большой интерес для различных отраслей промышленности.

В данном исследовании с помощью моделирования методом молекулярной динамики показана возможность изготовления композита из графеновой сетки, наполненной наночастицами металла (Ni, Cu и Al)¹. Такие композиты получены методом гидростатического сжатия при температуре 0,7 от температуры плавления наночастиц металла². Установлено, что тип наночастиц металла оказывает значительное влияние на механические свойства композита.

Композит графен/Ni обладает лучшей прочностью на растяжение, чем композиты графен/Cu и графен/Al. Наночастицы Ni равномерно распределены по всей графеновой сетке, обеспечивая большое количество ковалентных связей между графеновыми чешуйками. Однако такая графеновая сетка является хрупкой. Результаты моделирования методом наноиндентирования подтверждают эту тенденцию: композит графен/Ni демонстрирует твердость в 1,7 раза выше, чем у чистого скомканного графена, в то время как графен/Al показывает значение в 2,2 раза ниже, что напрямую коррелирует с прочностью на растяжение и с силой взаимодействия металл-графен.

Композит графен/Cu обладает лучшей пластичностью благодаря более легкому скольжению наночастиц Cu по графеновой сетке во время растяжения. Композит графен/Al имеет низкую прочность и пластичность, поскольку наночастицы Al имеют тенденцию коагулировать внутри графеновой сетки и практически не взаимодействуют с графеном. В композитах графен/Cu и графен/Al разрушение происходит на границе раздела графен/металл.

Полученные результаты показывают, что с помощью высокой температуры и деформации можно создавать композиты графен/Me, которые намного прочнее чистого металла. Кроме того, механические свойства можно модифицировать, изменяя тип металла. Это позволяет адаптировать композиты на основе графена с частицами металла к конкретным потребностям аэрокосмической и других отраслей промышленности.

Благодарности

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание ИМСП РАН).

Литература

1. L.R. Safina, K.A. Krylova, R.T. Murzaev, S.A. Shcherbinin, J.A. Baimova, Sci **2026**, 8(8), 180.
2. L.R. Safina, K.A. Krylova, J.A. Baimova, Mater. Today Phys, **2022**, 28, 100851.

АМОРФНЫЙ МАРТЕНСИТ КАК СТАДИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УПРОЧНЯЮЩЕЙ ФАЗЫ В КОБАЛЬТОВЫХ СУПЕРСПЛАВАХ

Куракин Д.П., Максимов С.В., Федораев И.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. 119991, Москва,
Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет.
son1na.sonja@yandex.ru

Разработка новых жаропрочных материалов на кобальтовой основе требует поиска способов получения частиц, которые были пригодны для проведения дисперсионного упрочнения матрицы. Зоны Гинье-Престона (ГП), обнаруженные на ранних этапах распада γ_{Co} -твердого раствора в тройных сплавах Co-Nb-Re и Co-Ta-Re [1], как оказалось, распределены неравномерно и сконцентрированы вокруг участком аморфизованной матрицы (Рисунок 1). По всей видимости, сама стадия зон ГП обусловлена таким явлением, как аморфный мартенсит [2], то есть явлением, когда за счет сдвигового бездиффузионного механизма происходит формирование выделений аморфной фазы. Поскольку растворимость ниобия и тантала в аморфной фазе достигает почти 30 ат. % против 5-6 ат. % в ГЦК-кобальте, такие участки насыщаются этими компонентами, формируя некий аналог атмосфер Сузуки. Дальнейшая кристаллизация в аморфных участках приводит к одновременному выделению наноразмерных пластинок ниобия и тантала с ГЦК-структурой. Управление данным процессом способно помочь получить материалы с высоким пределом текучести [2] при экстремально высоких температурах.

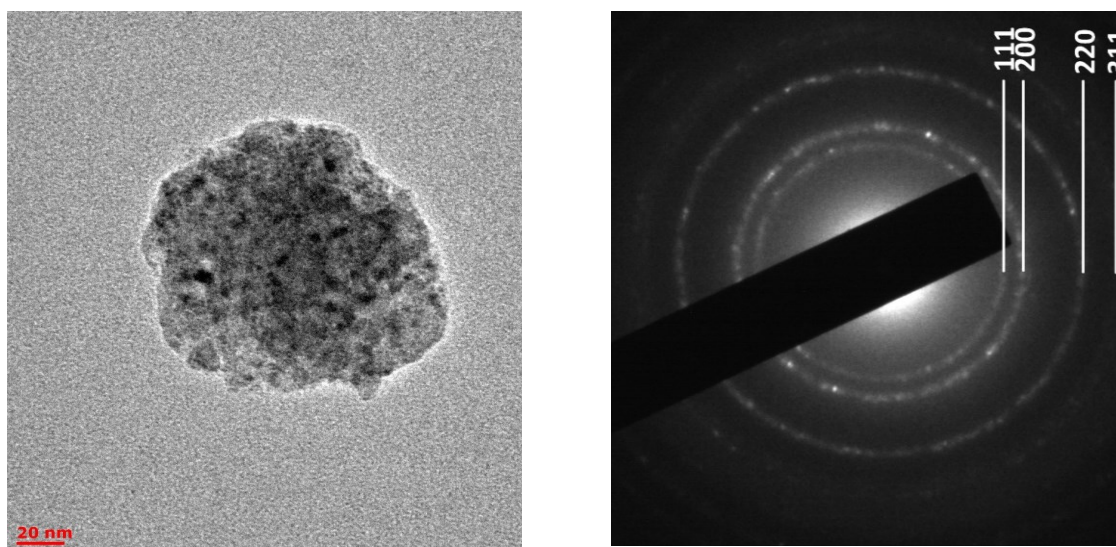


Рисунок 1. Четырехфазное равновесие ($\gamma_{\text{Co}} + \gamma' + \lambda + \mu$)

Благодарности

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы «Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов» (ЦИТИС: AAAA-A21-121011590083-9).

Литература

1. Fedorayev I. I. et al. // IJRMHM. – 2024. – Т. 121. – С. 106630.
2. Zhang L. et al. // Nature Communications. – 2018. – Т. 9. – №. 1. – С. 506.

СИНТЕЗ ДЕКАЗАМЕЩЕННЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАЗОЛЬНЫЕ ГРУППЫ, И ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ С ФЕНОТИАЗИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ И ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Махмутова Л.И., Шурпик Д.Н., Стойков И.И.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Россия, г. Казань ул. Кремлевская, д. 18.

Развитие современных сенсорных технологий неразрывно связано с поиском новых функциональных материалов, способных обеспечивать высокую чувствительность, селективность и стабильность преобразования аналитического сигнала. Особый интерес в данном направлении представляет супрамолекулярная химия. Фенотиазин и его производные выступают перспективной платформой для супрамолекулярного дизайна благодаря сочетанию регулируемых электрохимических и оптических свойств, а также способности участвовать в процессах переноса электронов. Ярким примером служит метиленовый синий — производное фенотиазинового ряда, которое активно применяется как в мономерной форме, так и в составе функциональных нанокомпозитов. Его востребованность обусловлена возможностью интеграции в супрамолекулярные ансамбли, где он выполняет роль электрохимически активной метки либо ключевого элемента сигнального преобразователя при сборке рецепторных систем. Однако ограничение ёмкости рецепторных систем в материалах на основе метиленового синего существенно сужает возможности детектирования — в частности, снижает предельные концентрации определяемых веществ и сокращает спектр распознаваемых аналитов. Преодолеть эти ограничения позволяет конструирование электрохимически активных супрамолекулярных ансамблей: в них метиленовый синий интегрируется в состав комплексов с полифункциональными макроциклическими платформами. За счёт супрамолекулярных взаимодействий достигается эффективная аккумуляция красителя, при этом редокс-активный фрагмент остаётся доступным для электронного переноса.

В результате проведенной работы был разработан оригинальный синтетический подход, позволяющий ввести десять тетразольных фрагментов в структуру пиллар[5]арена. Впервые из полученных макроциклов был собран супрамолекулярный электрохимический зонд, содержащий метиленовый синий. Способность пиллар[5]арена, содержащего тетразольные фрагменты, селективно связывать метиленовый синий была подтверждена УФ-видимой и 2D ^1H – ^1H NOESY спектроскопией. Стехиометрия полученного комплекса пиллар[5]арен/метиленовый синий = 1:2. Полученный супрамолекулярный зонд пиллар[5]арен/метиленовый синий позволил обнаружить изменения электрохимических сигналов красителя, внедренного в супрамолекулярный комплекс, в зависимости от присутствия или отсутствия некоторых ионов металлов (Zn^{2+} и Co^{2+}), которые не проявляют собственной электрохимической активности. Это найдет дальнейшее применение для расширения диапазона детектируемых аналитов благодаря их влиянию на комплексообразование типа «хозяин-гость», а также для разработки биосенсоров, основанных на специфических взаимодействиях.

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке фонда РФФИ, грант №25-73-10176.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ 3-(4-БРОМБЕНЗИЛИДЕН)-1-ПИРРОЛИНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Меньшикова А.В.^{a, b}, Воронина Ю.К.^a

^a Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, info@igic.ras.ru

^b Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 117312, г. Москва, ул. Вавилова, д. 7

К настоящему времени известно, что использование многокомпонентных кристаллов является удобным путем создания новых материалов с конкретными заданными практическими свойствами. В частности, очень широко сокристаллы используются в медицинской химии: они позволяют модифицировать свойства активных веществ без изменения их химической структуры. Благодаря сокристаллизации можно повысить растворимость труднорастворимых соединений, повысить их биодоступность, улучшить сыпучесть и прессуемость порошков, а также добиться пролонгированного высвобождения лекарственных средств. Перспективным является создание многокомпонентных систем, объединяющих два препарата в одной кристаллической решетке для усиления их терапевтического действия.¹ Помимо фармацевтики, сокристаллизация открывает новые горизонты в создании функциональных материалов. Наличие сопряженных π-систем и механизмов переноса заряда позволяет эффективно использовать такие кристаллы в нелинейной оптике, сенсорных технологиях и при разработке органических полупроводников.²

Такое разнообразие свойств обусловлено природой нековалентных взаимодействий, которые не только объединяют отдельные молекулы в единый ансамбль, но и определяют стабильность упаковки, морфологию частиц и конечные параметры материала. Понимание того, как эти слабые силы конкурируют и дополняют друг друга, имеет важное значение для перехода от случайного выбора компонентов к осмысленному конструированию структур с нужными качествами. В рамках данной работы были получены и проанализированы многокомпонентные кристаллы биологически активного пара-бромзамещенного 3-арилиденпирролина с различными органическими кислотами.

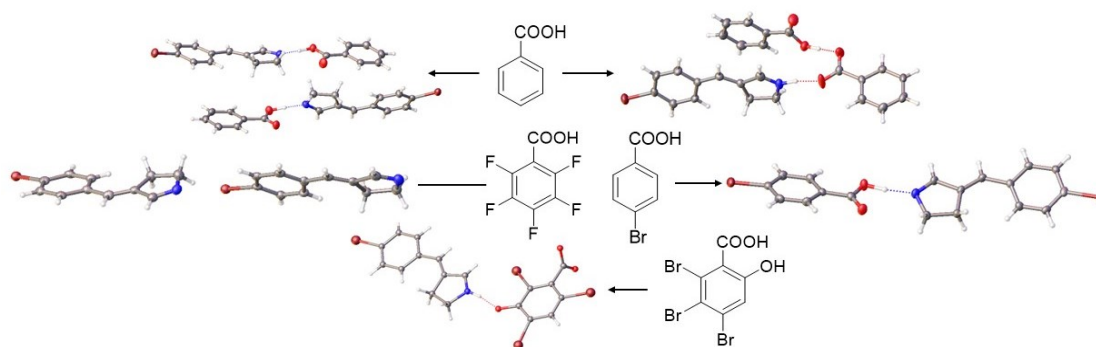


Рисунок 1. Фрагменты исследованных кристаллических структур

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №23-13-00374-П).

Литература

- 1 P. Panzade, A. Wagh, J. Drug Target. **2024**, 32, 115–127.
- 2 X. Chen, L. Zhu, Adv. Sci. **2025**, 12, e15054.

ПЕРВЫЕ КЛАТРОХЕЛАТЫ ЖЕЛЕЗА(II) С ХЕЛАТИРУЮЩИМ α -ДИОКСИМАТНЫМ ХИНОКСАЛИНОВЫМ ФРАГМЕНТОМ: НОВАЯ СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА, ПОЛУЧЕНИЕ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПО ДАННЫМ РСА

Мосов Д.О.,^a Чуприн А.С.,^a Вологжанина А.В.,^a Волошин Я.З.^{a,b}

^a Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Россия, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, mosovD@yandex.ru

^b Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31

Новый (дигидро)хиноксалиновый тетрахлоромакробициклический металлокомплекс с инкапсулированным ионом железа(II) (клатрохелат¹) был селективно и с высоким выходом получен по схеме 1 нуклеофильным замещением его гексахлороклатрохелатного предшественника под действием *орто*-фенилендиаминатного дианиона как N₂-динуклеофила, генерированного *in situ* под действием органического основания. Этот редокс-активный тетрахлороклатрохелат железа(II) с одним неинноцентным хелатирующим фрагментом подвергался окислению под действием диоксида свинца(IV), приводящему к соответствующему более реакционноспособному монореберно-замещенному хиноксалинсодержащему макробициклическому предшественнику. Последний претерпел дальнейшие реакции нуклеофильного замещения под действием S- и N-нуклеофилов с образованием его трехреберно-функционализированных сульфидных и/или аминных клатрохелатных производных, которые были охарактеризованы данными элементного анализа, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ЭСП, ¹H и ¹³C{¹H} ЯМР-спектроскопии, а также монокристалльного РСА.

Ранее было установлено², что макробициклические комплексы железа(II) этого типа проявляют цитотоксическую активность по отношению к опухолевым клеточным линиям HeLa, MCF-7, Сасо-2, А549, Нер-2 и РС-3, в то время таковая в случае нормальных клеток MRC-5 существенно ниже, что свидетельствует о высоком терапевтическом потенциале этих комплексов.

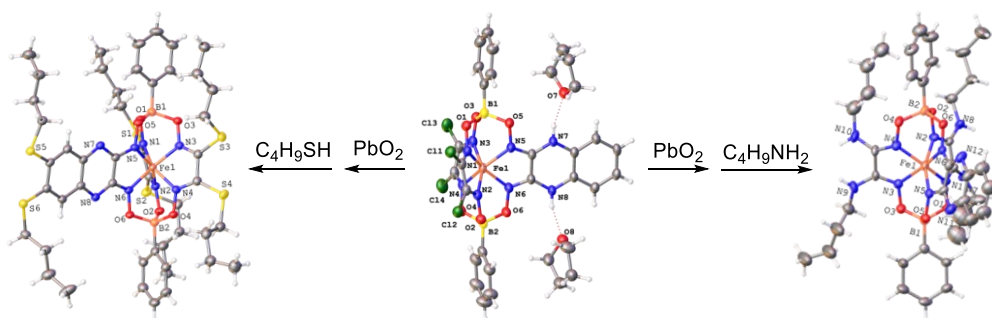


Схема 1

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 24-13-00230).

Литература

1. Y.Z. Voloshin, I.G. Belaya, R. Krämer, Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited, Springer Nature, **2017**, 467 pp. [Я.З. Волошин, И.Г. Белая, Р. Кремер, Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются, Springer-Граница, **2018**, 544 с.]
2. I.P. Limarev, M.A. Shestopalov, Y.Z. Voloshin et al. *Metallomics*, **2026**, 18, 1, mfag012

НОВЫЙ СУЛЬФАНИЛАТ НАТРИЯ-СТРОНЦИЯ $\text{Na}_2\text{Sr}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Назарова Е.К.,^a Чаркин Д.О.,^{a,b} Тафеенко В.А.,^a Стефанович С.Ю.^a

^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1.

^b Лаборатория арктической минералогии и новых материалов ФИЦ КНЦ РАН, 184209, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок, д. 10А.
elisavetaa.nazarova@gmail.com

Сульфанилаты щелочных металлов, в частности, дигидрат сульфанилата натрия, представляют интерес для нелинейно-оптических (NLO) применений¹. Известны и некоторые более сложные представители на основе соединений двухвалентных металлов², но систематически они не исследованы.

Новый двойной сульфанилат натрия-стронция получен при взаимодействии избытка карбоната стронция с горячим раствором сульфаниловой кислоты в присутствии ее натриевой соли. Медленным испарением маточного раствора, отделенного от осадка, были получены кристаллы, пригодные для структурного анализа. Новый сульфанилат кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе $Pba2$ ($a = 14.3142(7)$ Å, $b = 19.7389(7)$ Å, $c = 5.8127(2)$ Å). Полиэдры стронция и натрия обобщают ребра, образуя «тримеры» (Рис. 1). В кристаллической структуре также присутствуют π -взаимодействия между ароматическими кольцами, а координация катионов включает кислородные атомы сульфогрупп. Данные термогравиметрического анализа (ТГА) показывают, что разложение соединения происходит ступенчато.

Новый сульфанилат $\text{Na}_2\text{Sr}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ обладает умеренной нелинейно-оптической активностью ($I2\omega = 3-4$ ед. SiO_2), что подтверждает нецентросимметричный характер его структуры.

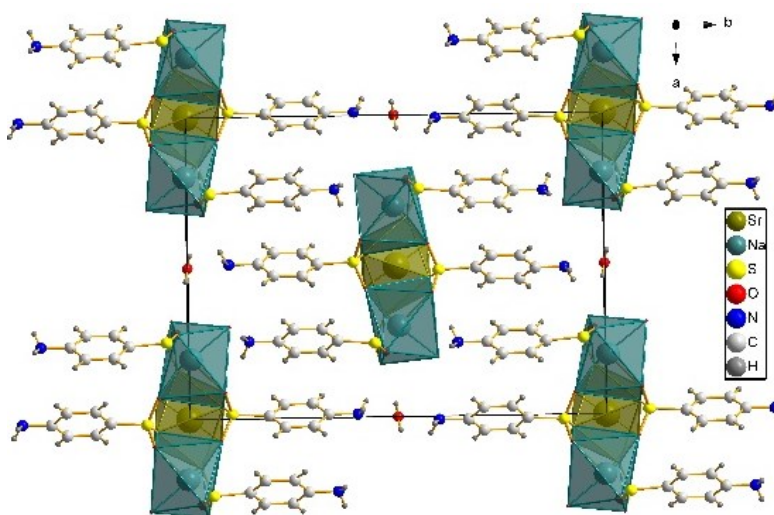


Рисунок 1. Структура $\text{Na}_2\text{Sr}(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Литература

1. Mythili P., Kanagasekaran T., Sharma Shailesh N., et al., *Journal of Crystal Growth* **2007**, 306, 344–350.
2. Vinoth E., Vetrivel S., Gopinath S., et al., *Journal of Taibah University for Science* **2019**, 13, 979–992.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ СЛОЖНЫХ ТЕЛЛУРИДОВ $\text{EuRE}^{3+}\text{AgTe}_3$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Tb, Dy, Ho, Y}$)

Накастоев А.Х.^a, Русейкин Д.С.^{a,b}, Вайтиева Ю.А.^c, Аксёнов С.М.^c,
Русейкина А.В.^a

^a Тюменский государственный университет, 625003, Россия, г. Тюмень,
ул. Володарского, 6, a.v.rusejkina@utmn.ru

^b Тюменский индустриальный университет, 625000, Россия, г. Тюмень, ул. Володарского, 38

^c ФИЦ Кольский научный центр РАН, 184209, Россия, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14

Методом галогенидного флюса впервые получены ромбические монокристаллы четырех новых теллуридов с общей формулой $\text{EuRE}^{3+}\text{AgTe}_3$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Tb, Dy, Ho, Y}$). Синтез из элементов (Eu, RE, Ag, Te) с избытком флюса CsI проводили в кварцевых ампулах, покрытых пиролитическим углеродом, в муфельной печи, нагревая до 1120 К за 30 ч с выдержкой в течение 96 ч, охлаждая до 570 К за 140 ч.

Кристаллическая структура полученных соединений изучена методом рентгеноструктурного анализа с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S (MoK α -излучение; HyPix-детектор). Кристаллическая структура представлена чередованием двумерных гетерополиэдрических анионных слоев, параллельных (100), с общей формулой $\infty\{[\text{REAgTe}_3]\}^{2-}$. Данные слои образованы двумя типами двухрядных цепочек (из реберносвязанных тетраэдров $[\text{AgTe}_4]^{7-}$ и октаэдров $[\text{RETe}_6]^{9-}$), которые объединяются через общие ребра. Соседние слои объединяются в каркас с помощью однорядных дискретных цепочек (идущих вдоль [010]) из связанных через общие базальные треугольные грани $[\text{Eu}^{2+}\text{Te}_6]^{9-}$ тригональных призм, обеспечивающие электронейтральность структуры.

Сопоставление кристаллических структур в ряду EuREAgTe_3 позволяет наглядно зафиксировать эффект лантаноидного сжатия: уменьшение ионного радиуса RE^{3+} проявляется в анизотропном сокращении параметров элементарных ячеек и уменьшении длин связей RE–Te. Соединение EuYAgTe_3 демонстрирует аномальное поведение относительно общей зависимости, установленной для остальных членов ряда, что обусловлено электронной конфигурацией иттрия, относящегося к d-элементам. Установлено изменение степени искажения тетраэдров и октаэдров путем оценки дисперсии валентных углов. Соединения EuREAgTe_3 прозрачны в ИК-диапазоне 4000-400 см⁻¹, являются узкозонными полупроводниками.

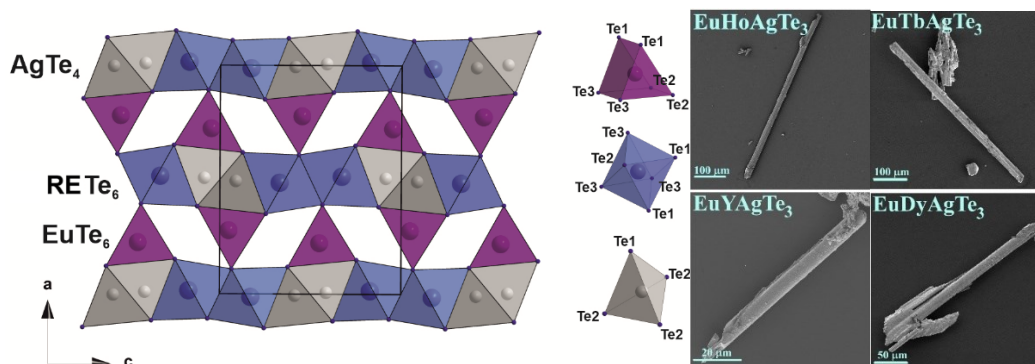


Рисунок 1. Кристаллическая структура и РЭМ изображение соединений EuREAgTe_3

Благодарности

Рентгеноструктурные исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РНФ 26-17-00278.

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ САМОСБОРКИ КАРКАСНЫХ МЕДЬМЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ С БЕНЗОАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ: ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И СТЕХИОМЕТРИИ

Панфилова Е.А.,^{a, b} Артеев И.С.,^{b, c} Биляченко А.Н.^{b, c}

^a МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия.

^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

^c Российский университет дружбы народов (РУДН), г. Москва, Россия.

Каркасные металлоорганосилсескквиоксаны (КМОС) представляют собой класс координационных соединений с силсескквиоксанными лигандами вида $(\text{RSiO}_2)_n$. Медь-содержащие КМОС привлекательны благодаря своим каталитическим свойствам.¹ Интересным методом синтеза данных соединений является реакция самосборки, которая позволяет получать каркасные соединения различного молекулярного строения и нуклеарности из простых исходных соединений.

В рамках данной работы была изучена реакция самосборки каркасных медьметилсилсескквиоксанов в присутствии различных бензойных кислот. Во всех синтезированных соединениях сохраняется фрагмент Cu_6L_4 (L — анионы различных бензойных кислот), в то же время тип силсескквиоксанового лиганда изменяется в зависимости от используемого растворителя. Так, при проведении синтеза с бензойной кислотой в ацетонитриле образуется соединение **1**, содержащее два четырёхзвенных циклических силсескквиоксанных лиганда (Рис. 1, слева). В то же время при проведении аналогичной реакции в смеси этанола и ДМФА происходит образование соединения **2** с комбинацией циклического и конденсированного силсескквиоксанных лигандов (Рис. 1, справа).

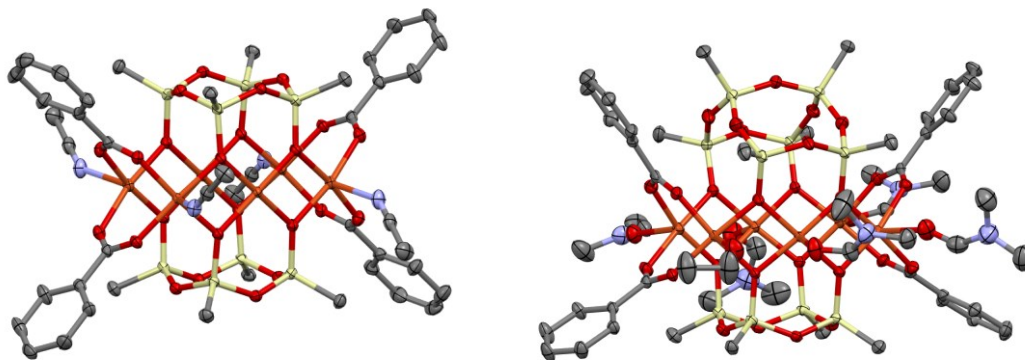


Рисунок 1. Молекулярная структура КМОС с бензоатными лигандами.

Полученные соединения были протестированы как прекатализаторы реакции окислительного амидирования спиртов.

Благодарности

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-13-00250).

Литература

1. M.M. Levitsky, A.N. Bilyachenko, G.B. Shul'pin. *J. Organomet. Chem.*, **2017**, 849–850, 201–218.

СТРУКТУРА И ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ 5-АЗАЦИТИДИНА. ОБЗОР ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Посыпайко Е.Е., Романенко А.Р., Корлюков А.А.

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

Тезисы В работе впервые методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа установлена структура безводной триклинной формы I 5-азацитидина, кристаллизующейся в пространственной группе P1. Для получения фазово-чистых монокристаллов предложены способы кристаллизации из водно-этанольных растворов в присутствии сорбитола или L-пролина, выступающих в роли высаливающих агентов. Кристаллическая упаковка соединения формируется развитой системой водородных связей, включающей димерные гомосинтоны $R^2_2(8)$, образованные двумя взаимодействиями N–H $\cdots$ N, и цепочечные мотивы $C^1_1(9)$, связывающие молекулярные слои.

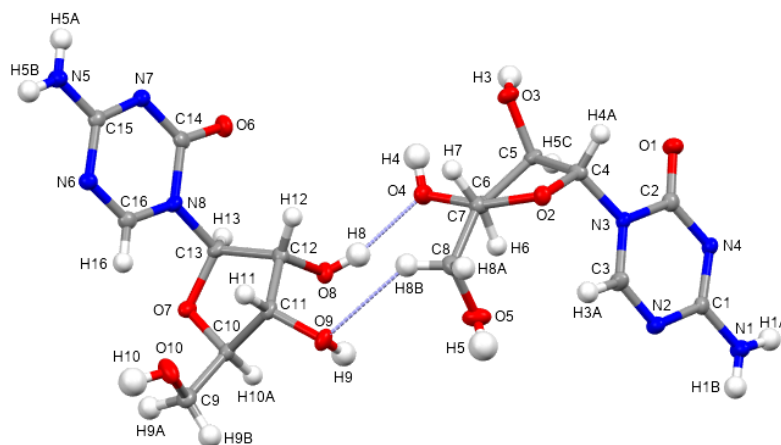


Рисунок 1. Независимая часть ячейки 5-азацитидина.

Энергия наиболее устойчивого димера составляет –59,07 кДж/моль, а рассчитанная энергия кристаллической решётки находится в диапазоне 170–201 кДж/моль в зависимости от применённого метода. Порошковая рентгенография подтвердила однофазность образца и его соответствие форме I. По данным DOSY ЯМР в растворе 5-азацитидин обратимо образует динамические димеры и олигомеры, тогда как при разбавлении преобладает мономерная форма. Термический анализ показал, что плавление вещества сопровождается разложением при 229–232 °С. Рассчитанные при 298 К энтальпия и энергия Гиббса сублимации^{1,2} составляют около 122 и 66,4 кДж/моль соответственно. Полученные результаты позволяют связать особенности кристаллического строения, межмолекулярных взаимодействий и термодинамической устойчивости 5-азацитидина.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 25-73-20072.

Литература

1. R.R. Fayzullin, D.V. Zakharychev, A.T. Gubaidullin, et al, *Cryst Growth Des* **2016**, 17.
2. G.L. Perlovich, *CrystEngComm* **2025**, 27, 4488-4497.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДИСПРОЗИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ЦИРКОНАТОВ И ГАФНАТОВ ЛАНТАНА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

Северина М.А., Шарифуллин Т.З., Васильев А.В., Казин П.Е.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, 119991, Россия,
г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1.

Моноионные магниты (МИМ) – класс соединений, магнитные свойства которых обусловлены электронным строением отдельных магнитных центров, находящихся в анизотропном окружении, а не их кооперативными взаимодействиями. МИМ способны сохранять остаточную намагниченность после выключения внешнего поля при низких температурах, а при более высоких демонстрируют медленную релаксацию намагниченности. Такие материалы могут найти применение в спинтронике, а также могут быть использованы в качестве кубитов в квантовых компьютерах. МИМ в неорганических матрицах представляют особый интерес ввиду их механической, термической и химической стойкости, а также технологического удобства. Для получения моноионных магнитов с хорошими функциональными характеристиками требуется высокая анизотропия окружения магнитного иона¹. Например, в соединениях со структурой пироклора общей формулой $A_2^{III}B_2^{IV}O_7$ окружение трехзарядного иона в позиции А близко к гексагонально-бипирамидальному, что обеспечивает его высокую аксиальную анизотропию. В частности, встраивание ионов Dy^{3+} в эту позицию обеспечивает высокую одноосную магнитную анизотропию, вследствие чего данные соединения проявляют медленную релаксацию намагниченности^{2,3}.

В данной работе методом твердофазного синтеза были получены допированные диспрозием гафнаты лантана со структурой пироклора с общей формулой $La_{2-x}Dy_xHf_2O_7$ и цирконаты лантана $La_{2-x}Dy_xZr_2O_7$, $x = 0, 0.002, 0.02, 0.1$. При помощи порошковой рентгеновской дифракции было установлено, что основной фазой во всех образцах являются соединения со структурой пироклора. Была выявлена тенденция к уменьшению параметров элементарной ячейки с ростом содержания диспрозия, что свидетельствует о встраивании ионов Dy^{3+} в структуру. Методом SQUID-магнитометрии для Dy -содержащих гафнатов и цирконатов лантана впервые показано наличие узкой петли магнитного гистерезиса с характерным для МИМ смыканием в нулевом поле. Намагниченность насыщения в данных образцах достигает примерно половины от теоретического значения для иона Dy^{3+} , что указывает на высокую магнитную анизотропию. Температура блокировки T_B данных образцов составила 3-3.5 К. Методом магнитометрии в переменном поле было выявлено наличие медленной релаксации намагниченности в нулевом магнитном поле, наблюдаемой в широком температурном диапазоне, достигающем 60 К. Времена релаксации цирконатов и гафнатов сопоставимы друг с другом, а барьер перемагничивания для МИМ в обеих матрицах достигает 470-500 см⁻¹, что является рекордом для неорганическим МИМ в неапатитных матрицах.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 25-23-00892.

Литература

1. Zykin M.A., Kazin P.E., Jansen M., *Chem. - A Eur. J.* **2020**, 26, 8834-8844.
2. John E. Greedan, *J. Alloys Compd.* **2006**, 408-412, 444-455.
2. Snyder J. et al., *Phys. Rev. B.* **2004**, 70, 184431.

INTERPLAY OF SEMICOORDINATION AND π -HOLE BONDING: THE CASE OF GROUP 10 DITHIOCARBONATE COCRYSTALS WITH 1,4-DIIODOTETRAFLUOROBENZENE

Stozharova M.A., Eliseeva A.A.

Institute of Chemistry, St Petersburg State University, Universitetskaya Nab. 7/9, St Petersburg, 190034, Russian Federation

Noncovalent interactions such as halogen, chalcogen, and pnictogen bonds are central tools of modern crystal engineering for controlling molecular assembly. Square-planar d^8 metal complexes add a further dimension to this toolbox: their metal centers can act as both electrophiles and nucleophiles, engaging in $M\cdots X$ semicoordination or in σ/π -hole-driven contacts. However, the interplay between these two competing modes across a full triad of related metals had not previously been systematically addressed, despite its relevance for tuning supramolecular architectures through metal selection.

This work investigates cocrystals of the xanthate complexes $[M(S_2COiPr)_2]$ ($M = Ni$ **1**, Pd **2**, Pt **3**) with the ditopic σ/π -hole donor 1,4-diiodotetrafluorobenzene. Single-crystal X-ray diffraction revealed a consistent $I\cdots S$ halogen bond in all three cocrystals alongside a metal-dependent diversity of metal-centered contacts: $Ni(II)$ shows dominant electrophilic $Ni\cdots S$ semicoordination, $Pd(II)$ displays balanced ambiphilic behavior and $Pt(II)$ engages exclusively in nucleophilic π -hole $\cdots\{PtS_4\}$ bonding. This trend was rationalized by a comprehensive density functional theory study, combining molecular electrostatic potential mapping (MEP), QTAIM/NCIplot analyses, energy decomposition analysis (EDA) and natural bond orbital analysis (NBO), which linked the increasing nucleophilicity of the metal d_{z^2} orbital across the Ni – Pd – Pt triad to the systematic shift from electrophilic semicoordination to nucleophilic π -hole bonding, providing a predictive basis for metal-selective supramolecular design.¹

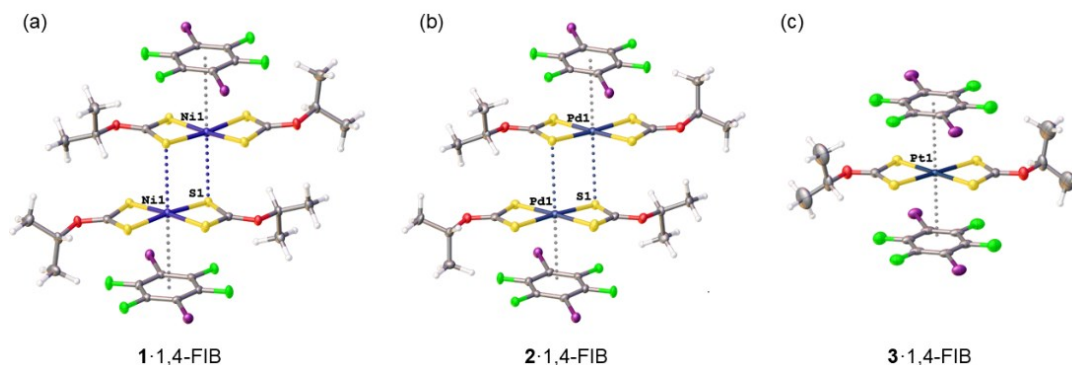


Рисунок 1. Metal-involving NCIs observed in the cocrystals with 1,4-diiodotetrafluorobenzene (1,4-FIB): $Ni\cdots S$ semicoordination and π -hole $\cdots\{NiS_4\}$ contacts in **1**·1,4-FIB (a), $Pd\cdots S$ semicoordination and π -hole $\cdots\{PdS_4\}$ interactions in **2**·1,4-FIB (b), and π -hole $\cdots\{PtS_4\}$ contacts in **3**·1,4-FIB (c).

Благодарности

The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (project No. 24-73-00055).

Литература

1. Stozharova, M.A.; Suslonov, V.V.; Gomila, R.M.; Frontera, A.; Eliseeva, A.A. *Int. J. Mol. Sci.* **2026**, *27*, 3668.

МОНО- И БИЯДЕРНЫЕ ФОСФИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ Ag(I) С ТИОУРАЦИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ IN VITRO

Тонкова С.С.,^a Снастина О.В.,^{a,b} Ерзунов Д.А.,^a Вашурин А.С.,^a Смолянинов И.В.^a

^a Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, tonkova@igic.ras.ru

^b Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65, к. 1.

Координационные соединения Ag(I) в настоящее время привлекают значительное внимание благодаря выявленной противоопухолевой активности, а также хорошо известным антибактериальным свойствам. Смешанно-лигандные фосфин/тиоамидные комплексы серебра(I) представляют собой перспективный класс соединений для изучения их антибактериальной активности. В работе была получена серия новых гетеролептических моно- или биядерных комплексов серебра(I) на основе 6-замещенных 2-тиоурацилов (Ph, Pr, CF₃) и трифенилфосфиновых лигандов (Рисунок 1).

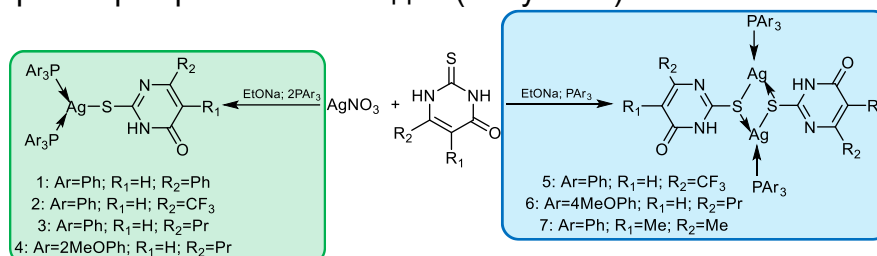


Рисунок 1. Схема синтеза моно- или биядерных комплексов серебра(I)

На образование моно- или биядерных соединений оказывает влияние количество вносимого в реакционную смесь фосфинового лиганда: при соотношении 1:1:1 происходит формирование биядерных комплексов, а при двухкратном кратном избытке Ar₃P – моноядерных. Синтезированные комплексы были охарактеризованы с привлечением PCA, ¹H-ЯМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа. По данным PCA в синтезированных комплексах лиганд находится в моноанионной тиолатной форме, что согласуется с результатами ¹H-ЯМР и ИК-спектроскопии.

Изучена антибактериальная активность комплексов по отношению к *S. aureus*, *E. faecium*, *E. coli*, клиническим изолятам *E. faecium*, *S. aureus* R1, O1. Определены показатели минимальной бактерицидной концентрации (МБК) и минимальной подавляющей концентрации (МПК). В ряду моноядерных комплексов наибольшую активность проявляют соединения с 6-CF₃ и 6-Pr тиюрацильными лигандами по сравнению с известными антибиотиками Левофлоксацином и Меропенемом, превосходя их по активности в 2-5 раз. В серии биядерных комплексов минимальными значения показателей МПК и МБК (3.9 – 15.6 мкг/мл) обладает соединение с 6-трифторметилтиоурацильным лигандом. Для биядерных комплексов, содержащих электронодонорную пропильную или метильные группы в тиюрацильном лиганде, также отмечался бактерицидный эффект, но в меньшей степени.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 25-23-00905.

НОВЫЕ КОБАЛЬТ-ТИТАН-ТАНТАЛ-РЕНИЕВЫЕ СУПЕРСПЛАВЫ С МИКРОСТРУКТУРОЙ γ/γ' : СИНТЕЗ, ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И ВОЗМОЖНЫЕ ТРУДНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ.

Хоничева С.Д., Федораев И.И.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ,
химический факультет, son1na.sonja@yandex.ru

Развитие авиакосмической промышленности приводит к необходимости создания жаропрочных материалов с рабочими температурами выше 1100 °С. Перспективной альтернативой никелевым суперсплавам являются кобальтовые сплавы, дисперсно-упрочненные фазой γ' -Co₃Ti (L_{12}), когерентной γ -Co-матрице. Введение рения предотвращает огрубение частиц γ' , однако может приводить к формированию хрупких топологически плотноупакованных фаз. Поэтому целью работы являлось установление фазовых равновесий в системе Co-Ti-Ta-Re при 1375 К для определения концентрационных границ двухфазной области ($\gamma_{Co} + \gamma'$), и как следствие, стабильной когерентной γ/γ' -микроструктуры. Для изучения фазовых равновесий сплавы синтезировали в электродуговой печи в атмосфере аргона и отжигали при 1375 К (1000 ч) с последующей закалкой в воде. Модельные сплавы для получения микроструктуры γ/γ' гомогенизировали при 1375 К (48 ч) и подвергали старению при 1200 К (24 ч). Образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА), рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифференциального термического анализа (ДТА). Экспериментально установлено, что описанная ранее¹ новая тройная фаза τ представляет собой μ -фазу ($R\bar{3}m$, ст. тип W_6Fe_7). Экспериментально установлены: четырехфазное равновесие ($\gamma_{Co} + \gamma' + \lambda + \mu$) и не проецируемое равновесие ($\gamma' + \lambda + \mu$). При старении модельных сплавов был сделан вывод, что сохранение когерентной γ/γ' -микроструктуры и предотвращение мартенситного перехода² $L_{12} \rightarrow D0_{19}$ возможно при концентрации рения не более ~5,0 ат. %.

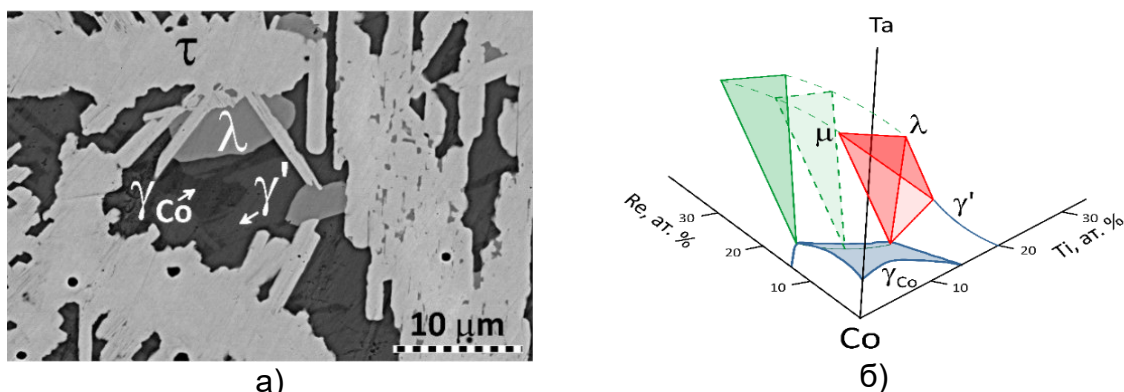


Рисунок 1. Четырехфазное равновесие ($\gamma_{Co} + \gamma' + \lambda + \mu$) на изображении СЭМ (а) и на диаграмме фазовых равновесий при 1375 К (б).

Благодарности

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы «Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов» (ЦИТИС: AAAA-A21-121011590083-9).

Литература

1. Li L. et al. // Rare Metals. – 2023. – Т. 42. – С. 2736–2746.
2. Fedorayev I. I. et al. // IJRMHM. – 2025. – С. 107241.

НЕВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СТРУКТУРЕ БЕЗВОДНОГО 3-БРОМПРОПИОНАТА УРАНИЛА

Хохлов Н.В.,^a Абдульмянов А.Р.,^a Вологжанина А.В.^b

^a Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, 443086, Россия, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34.

^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1
nikitakhokhlov03@yandex.ru

Невалентные взаимодействия в структуре безводного 3-бромпропионата уранила были исследованы методами молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле (ММВД)¹, методами теории функционала плотности (DFT) и QTAIM.

Анализ ММВД позволяет заключить, что доминирующим типом контактов в структуре являются водородные связи C–H...O и C–H...Br, в то время как вклад контактов Br...Br составляет лишь 7,2% от общей площади поверхности ММВД.

Анализ энергетических характеристик в критических точках связи позволил выделить несколько наиболее энергетически выгодных типов контактов: короткую галогенную связь Br(1)···Br(1) ($E = -6,26$ кДж·моль⁻¹), а также водородные связи с участием атомов брома C–H···Br–C ($E = -5,61$ кДж·моль⁻¹) и аксиальных атомов кислорода катиона уранила C–H···O=U ($E = -6,27$ кДж·моль⁻¹).

Построение изоповерхности функции восстановленного градиента плотности (RDG)² наглядно демонстрируют различие в природе латеральных и межплоскостных взаимодействий между полимерными цепями комплекса. В случае латерального взаимодействия единственная область соответствует энергетически выгодному пространственно локализованному притяжению Br(1)···Br(1). В межплоскостном связывании цепей участвуют водородные связи (C–H···Br и C–H···O).

В структуре безводного 3-бромпропионата уранила также обнаружено отрицательное тепловое расширение (ОТР)³, проявляющееся в сжатии кристалла вдоль слоя галогенных связей и обусловленное угловыми колебаниями полиэдров UO₇ вокруг общего ребра O3···O3 и анизотропией межмолекулярных связей. Несмотря на то, что кристалл в целом сжимается вдоль направления галогенных связей, межатомные расстояния внутри этого слоя (как длины связей Br···Br так и расстояния между атомами урана) при нагревании увеличиваются.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, код проекта FSSS-2026-0007.

Литература

1. V.N. Serezhkin, L.B.Serezhkina, A.V. Vologzhanina, Acta Crystallogr, 2012, 68, 305–311.
2. W.Humphrey, A.Dalke, K.Schulten, J. Molec. Graphics 1996, 14, 33–38.
3. C.Lind, Materials 2012, 5, 1125–1154.

СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ БИОМЕТАЛЛОВ С ПАЗУФЛОКСАЦИНОМ

Целуковская Е.Д.,^{a,b} Дороватовский П.В.,^c Вологжанина А.В.^a^a Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1^b Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 101000, Россия, г. Москва, Покровский бульвар, д. 11/10^c Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Россия, г. Москва, пл. ак. Курчатова, д. 1

Перспективным подходом к модификации свойств фторхинолонов является комплексообразование с ионами биометаллов, которое может как повысить, так и понизить их терапевтическую эффективность, например, в отношении скорости растворения, антибактериальной и противоопухолевой активности и биодоступности.¹ Кроме того, такие металлы как медь(II) и магний(II) участвуют в образовании ассоциатов фторхинолонов с ДНК гиразой и ДНК топоизомеразой IV. Таким образом, информация об особенностях взаимодействия биометаллов с фторхинолонами представляет интерес. Нами были впервые синтезированы и охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа комплексы d-металлов и пазуфлоксацина (Pzfx) – фторхинолона широкого спектра действия, который характеризуется высокой эффективностью против ряда инфекций, но ограниченной растворимостью.

При кристаллизации пазуфлоксацина из смеси MeOH : H₂O с добавлением нитратов d-металлов были выделены три координационных полимера составов [Ni(H₂O)₃Pzfx](NO₃)₂·2H₂O, [Cu(H₂O)Pzfx(NO₃)](NO₃)·3H₂O и [Cd(H₂O)₂Pzfx(NO₃)](NO₃)·H₂O. В отличие от ранее полученных нами структур солей пазуфлоксацина – мезилатов² и хлоридов³ – где пазуфлоксацин находится в виде катиона с протонированной аминогруппой NH₃⁺ и характеризуется внутримолекулярной связью O–H...O, в полученных комплексах пазуфлоксацин присутствует в виде цвиттер-иона. Поскольку карбоксильная группа депротонирована и не участвует в образовании внутримолекулярной связи, она способна вращаться относительно системы конденсированных циклов.

Каждая молекула пазуфлоксацина является мостиковой между двумя катионами металлов: в качестве бидентатного хелатного лиганда через атомы кислорода карбонильной и карбоксильной групп, формируя шестичленный цикл, и в качестве монодентатного лиганда – координируясь только через один атом кислорода карбоксильной группы. Нитрат-ион выступает в качестве внешнесферного аниона либо монодентатного или бидентатного лиганда. Координационную сферу металлов дополняют молекулы воды и нитрат-анионы, что приводит к формированию координационных полиэдров различной геометрии и варьированию координационных чисел от 5 до 7.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 23-73-00027) с использованием научного оборудования ЦКП ИНЭОС РАН. Массив данных для медного комплекса получен на станции PCA/Белок НИЦ «Курчатовский институт».

Литература

1. I. Turel, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 232, 27–48.
2. E.D. Tselukovskaya, P.A. Buikin, A.S. Goloveshkin, P.V. Dorovatovskii, A.V. Vologzhanina, *Crystals* **2025**, 15(9), 812.
3. E.D. Tselukovskaya, P.V. Dorovatovskii, A.V. Vologzhanina, *Acta Cryst* **2025**, C81, 728–735.

СОЛЬВАТОМОРФЫ ДИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА ИРИДИЯ(III) С 1,2,4,5-ТЕТРАЗИНОМ: КОРРЕЛЯЦИИ «СТРУКТУРА-СВОЙСТВА» ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ФОТОТЕРМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Чернявский Д.Р.,^{a,b} Татарин С.В.,^a Беззубов С.И.^a

^a Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119071, Россия, г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 31, danila.cherniavskii@chemistry.msu.ru

^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Россия, г. Москва ул. Ленинские Горы, д. 1-3.

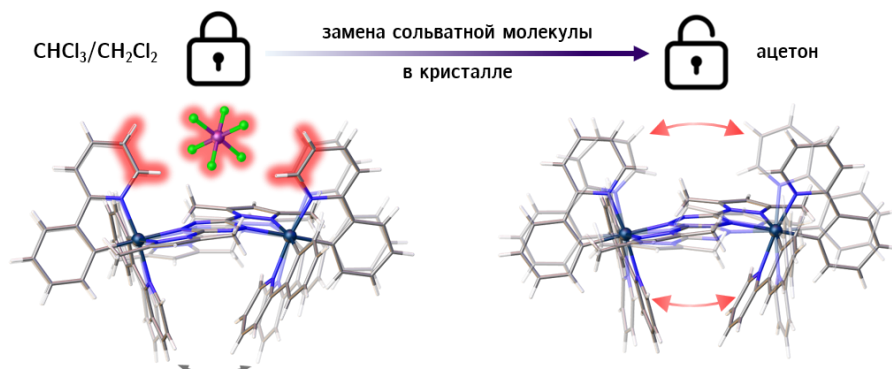


Рисунок 1. Замена сольватных молекул в кристалле позволяет «разблокировать» конформационную гибкость биядерного комплекса иридия(III) с 1,2,4,5-тетразином.

Разработка эффективных фототермических материалов, поглощающих в ближней ИК-области, является актуальной задачей для солнечной энергетики и тераностики. Особенный интерес представляет разработка малых координационных соединений под эти цели. Взаимодействие тетразинового лиганда dmptz с $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (ppy – 2-фенилпиридин) в смеси $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ стереоселективно приводит к образованию исключительно *рац*-изомера биядерного комплекса $[\{\text{Ir}(\text{ppy})_2\}_2(\text{dmptz})](\text{PF}_6)_2$, что обусловлено стерическими требованиями диметилпиразольных заместителей, блокирующих формирование мезо-диастереомера. Методами РСА и многотемпературного ЯМР на ядрах ^1H установлена выраженная конформационная лабильность в виде «бабочкообразных» колебаний фрагментов $\{\text{Ir}(\text{ppy})_2\}$ относительно тетразинового ядра. В сольватоморфе с $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1) один из PF_6^- -анионов внедряется в полость над тетразиновым кольцом и за счет анион...π-взаимодействий блокирует колебания «крыльев», тем самым подавляя безызлучательную релаксацию. В ацетоновом же сольвате, напротив, молекулы растворителя вытесняют PF_6^- , и конформационная динамика становится свободной. Найденное структурное различие напрямую согласуется с фототермическими свойствами: при облучении лазером 808 нм (0.5 Вт/см²) сольватоморф с $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (порошок) демонстрирует PCE = 88.7% и высокую стабильность при многоцикловом облучении ($T \sim 180^\circ\text{C}$). В то же время, ацетоновый сольватоморф достигает рекордного значения PCE = 94.9% ($T \sim 227^\circ\text{C}$) в первом цикле, однако его стабильность ограничена из-за термической деструкции при столь высоких температурах.

Благодарности

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (№ 24-73-1023).

Литература

1. D.R. Chernyavskiy, P. Kalle, N.A. Selivanov, A.V. Churakov, S.V. Tatarin, S.I. Bezzubov, *ChemRxiv* **2026**. DOI: 10.26434/chemrxiv.15006719/v1

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЭТИНИЛПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ [2.2]ПАРАЦИКЛОФАНОВ

Антонов Д.Ю.,^a Шаповалов А.В.,^a Долгушин Ф.М.,^b
Краснова И.Ю.,^a Шифрина З.Б.^a

^a Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, struchkov100@ineos.ac.ru

^b Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

Сопряженные системы, содержащие диарилацетиленовый фрагмент, привлекают внимание исследователей благодаря своим люминесцентным свойствам, обуславливающим их практическое применение^{1,2}. Одним из основных препятствий при получении материала, эффективно люминесцирующего в твердом состоянии, является так называемое «стэкинг»-взаимодействие, приводящее к тушению люминесценции. Для решения этой проблемы ранее нами были получены арил-этиленовые макроциклы, содержащие [2.2]парациклофановый фрагмент^{3,4}.

Для изучения влияния пиридинового фрагмента на структуру и оптические свойства диарилацетиленового хромофора в данной работе были получены 4,16-ди-[2-пиридилэтинил(1,4-фенилен)этинил][2.2]парациклофан 1 и 4,7,12,16-тетра-(2-пиридилэтинил)[2.2]парациклофан 2, а также моделирующие их хромофорные фрагменты 2-(2-[4-(2-фенилэтинил)фенил]этинил)пиридин и 2,2'-(1,4-фениленди-2,1-этилендиил)биспиридин. Наличие «стэкинг»-взаимодействия в модельных соединениях проявляется в батохромном смещении их полос флуоресценции в твердом состоянии относительно раствора в ТГФ на 74 нм и 120 нм соответственно, а также и уменьшении их квантового выхода флуоресценции. Для дизамещенного макроцикла 1 указанное батохромное смещение составило 48 нм, а для тетразамещенного макроцикла 2 – 15 нм. Результаты исследования монокристаллов соединений 1 и 2 позволили установить наличие между арилацетиленовыми фрагментами соединения 1 «стэкинг»-взаимодействия (рис. 1), которое является причиной наблюдаемого батохромного сдвига. В случае тетразамещенного макроцикла 2 указанное взаимодействие отсутствует.

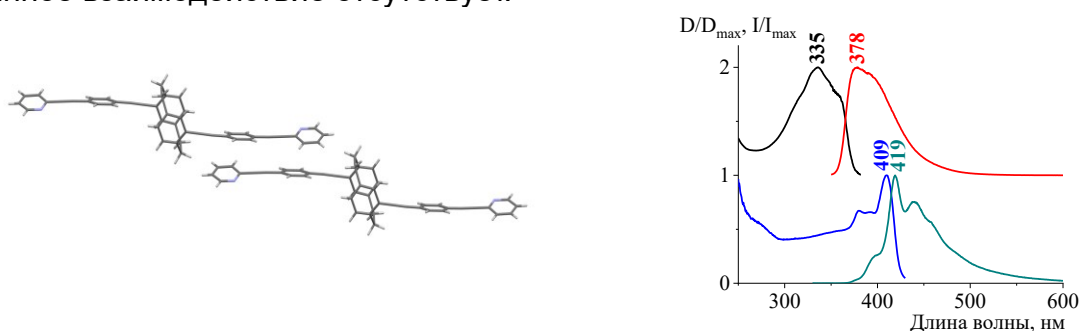


Рисунок 1. Молекулярная структура, спектры поглощения, возбуждения и испускания люминесценции соединения 1 в растворе ТГФ и в твердом состоянии.

Литература

1. A. R. Melnikov *et al.* J. Phys. Chem. A. **2018**, 122, 1235.
2. K. Kobayashi *et al.* Beilstein J. Org. Chem. **2024**, 20, 2682.
3. I. Yu. Krasnova *et al.* Polymer **2021**, 234, 124227.
4. A. V. Shapovalov *et al.* J. Mol. Struct. **2025**, 1321 (3), 140074.

ГЕТЕРОСЛОИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА С ФОТОТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Шевердина К.М.,^{a,b} Головешкин А.С.,^a Наумкин А.В.,^a Голубь А.С.^a

^a *Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, sheverdinak@list.ru*

^b *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9.*

Дисульфид молибдена – один из наиболее известных 2D материалов. В нем ковалентные связи внутри слоев сочетаются со слабыми ван-дер-ваальсовыми силами между слоями. Данная особенность строения дисульфида молибдена позволяет конструировать на его основе разнообразные композиционные материалы с различными гостевыми молекулами, как органической, так и неорганической природы.

Композиционные материалы на основе дисульфида молибдена рассматриваются как перспективные фототермические (ФТ) агенты для применения в медицине за счет способности эффективно переводить поглощаемое лазерное излучение ближнего ИК-диапазона в тепло. Причем ранее было показано, что проводящая малостабильная модификация MoS₂ с октаэдрическим полиэдром (1T), встречающаяся в упомянутых композитах, обладает большей эффективностью ФТ конверсии, чем термодинамически устойчивая природная модификация с тригонально-призматическим полиэдром (2H).

В представленной работе обсуждается получение слоистых композиционных материалов на основе отрицательно заряженных монослоев 1T-MoS₂ с различными катионными гостями методом монослоевого диспергирования и дальнейшей самосборки в водной среде. Кроме того, на примере неорганических кобальт-содержащих композитов представлена методика получения материалов, содержащих обе структурные модификации MoS₂. На основании моделирования дифракционных данных и квантовохимических расчетов показано образование водородных связей металл-содержащих оксо-гидроксидных кластеров с сульфидными слоями.

Обсуждаются фототермические характеристики водных суспензий полученных материалов. Их изучение показало, что облучение лазером с длиной волны 808 нм, которая соответствует первому окну биологической прозрачности, вызывает высокий температурный отклик: в небольших концентрациях материала в суспензии (40 ppm) происходит заметный нагрев до 57°C. Определенная по методу Ропера эффективность ФТ конверсии в суспензиях составила >50%^{1,2}, что сравнимо с эффективностью квантовых точек 1T-MoS₂, тогда как эффективность полупроводниковой модификации значительно ниже и составляет 24%³.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-73 00292).

Литература

1. A. S. Goloveshkin et al., J. Struct. Chem. **2025**, 66(7), 1412-1422.
2. A. S. Goloveshkin et al., J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. **2026**, 36, 4179-4190.
3. I. E. Ushakov et al., Phys. B **2025**, 699, 416812.

КАРКАСНЫЕ МЕДЬМЕТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНЫ ОБРАМЛЁННЫЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ширнина Е.Ю.^{a, b} Артеев И.С.^{a, b} Биляченко А.Н.^{a, b}

^a РУДН, г. Москва, Россия.

^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.

Полиядерные координационные соединения на основе кремнийорганических лигандов являются одним из популярных объектов изучения в современной химической науке. Данные системы проявляют высокую каталитическую активность в ряде органических реакций.^{1, 2}

В рамках данной работы нами было получено семейство каркасных медьметилсилсесквиоксанов с ацетилацетонатными лигандами. Были получены соединения **1—4** различной (от 6 до 13) нуклеарности (Рис. 1). Все полученные соединения были протестированы в качестве прекатализаторов реакции окислительного амидирования спиртов. Наибольшую активность показало соединение **4**, с которым был получен ряд амидов бензойных кислот с выходами до 94%.

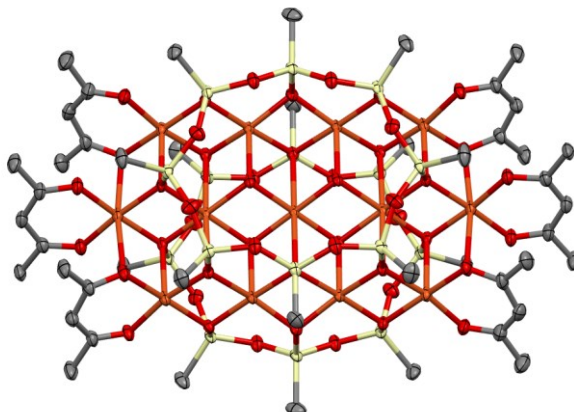


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **4**.

Благодарности

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-13-00250).

Литература

1. A.N. Bilyachenko, V.N. Khrustalev, P.V. Dorovatovskii et al. *Inorg. Chem.*, **2024**, 63(4), 1909–1918.
2. G.S. Astakhov, Z. Huang, V.N. Khrustalev et al. *Inorg. Chem.*, **2026**, 65 (16), 9085–9090.

СТРОЕНИЕ α -ХЛОРЗАМЕЩЕННОГО АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНОГО КОМПЛЕКСА ДИФТОРИДА БОРА ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

Шлыков С.А., Ерошин А.В., Белова Н.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Россия,
г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7, sergey_shlykov@mail.ru

β -Дикетонаты металлов и их борные производные (в частности, комплексы с BF_2) являются важным классом координационных соединений, и нашли применение в качестве красителей, флуоресцентных меток и хемосенсоров¹. Глубокое понимание взаимосвязи структуры и свойств этого класса соединений требует точного знания их геометрической и электронной структуры. В данной работе исследовано строение свободной молекулы α -хлорзамещенного ацетилацетонатного комплекса дифторида бора BF_2acacCl экспериментально, с помощью метода газовой электронографии, а также с помощью квантово-химических расчетов. В литературе присутствуют данные о структуре BF_2acacCl в кристалле², на которую, однако, влияют межмолекулярные взаимодействия (например, водородные связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$) которые могут привести к значительным искажениям хелатного кольца и общей структуры молекулы. Важным вопросом при этом является степень планарности хелатного цикла.

Электронографический эксперимент был проведен при температуре 328(4) К с одновременным масс-спектрометрическим контролем состава пара. Оптимизация геометрических параметров с последующим расчетом частот колебаний были проведены в рамках теории функционала плотности (функционалы B3LYP, M06-2X, PBE0 с базисными наборами cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ и aug-cc-pseg-2). Установлено, что свободная молекула BF_2acacCl обладает симметрией C_s , в то время как C_{2v} -структура является переходным состоянием, но разница энергий этих форм не превышает 0.1 ккал/моль. Стоит также отметить, что геометрические параметры, предсказываемые различными квантово-химическими приближениями, слабо зависят от выбранного базисного набора, но существенно зависят от выбора функционала.

Экспериментально установлен выход атома бора из плоскости $\text{OC}_\beta\cdots\text{C}_\beta\text{O}$, что подтверждено сканированием величины R_f от соответствующего угла $\theta(\text{BO}\cdots\text{OC}_\beta)$. По сравнению с кристаллической структурой², в свободной молекуле происходит незначительное укорачивание связей B-F, в то время как остальные межъядерные расстояния удлиняются на величины до 0.04 Å.

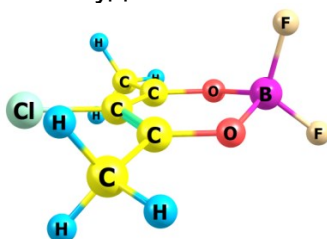


Рисунок 1. Молекулярная модель BF_2acacCl

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 25-23-01393

Литература

1. M. V. Ravikumar, V. Lakshmi, *Chem. Asian J.* **2026**, 21, e70751.
2. I. V. Svistunova, A. V. Gerasimenko, V. V. Korochentsev, N. P. Shapkin, V. I. Vovna, *Journal of Structural Chemistry.* **2012**, 53, 1105-1110.

АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР БУТИРАТО- И ИЗОБУТИРАТОУРАНИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ IA И IIA ГРУПП

Юсупова М.В., Пирожков П.А., Савченков А.В.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
443011, Россия, г. Самара ул. Академика Павлова, д. 1, maria.yusupova03@mail.ru

Систематическое изучение взаимосвязи между составом, структурой и свойствами кристаллов требует наличия представительной выборки родственных соединений. К настоящему моменту известно относительно большое количество координационных соединений иона уранила с монокарбоксилатными лигандами, что позволяет провести сравнение опубликованных структур бутиратоуранилатов щелочных и щелочноземельных металлов, а также изобутиратных производных. На рис. 1 представлены графики зависимости объема полиэдра Вороного-Дирихле атома U в урановой подрешетке (V_{UU}) от радиуса сферического домена (R_{sd}^1) катионов щелочных и щелочноземельных металлов для производных двух кислот.

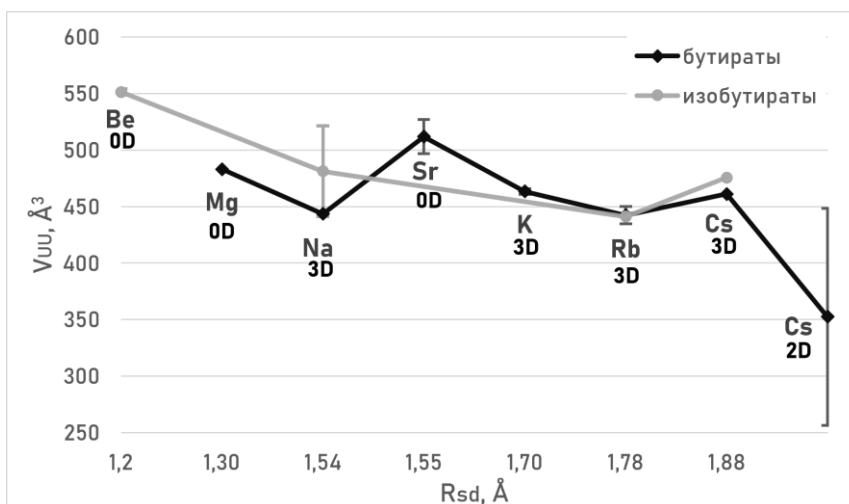


Рисунок 1. Зависимость V_{UU} от R_{sd} катионов щелочных и щелочноземельных металлов

Отсутствие монотонности на графике связано с тем, что изменение размера катиона приводит к более сложным перестройкам структуры, чем простое сближение/удаление атомов урана друг от друга. Так, несмотря на то что в ряду бутиратоуранилатов натрия, калия, рубидия и цезия наблюдается закономерное увеличение R_{sd} атомов ЩМ, а размерность структур не меняется (3D), монотонности в изменении V_{UU} нет. Выборка соединений ЩЗМ не является репрезентативной, однако важно заметить, сколь велики значения V_{UU} для бериллиевого и магниевого производных, хотя катионы данных ЩЗМ обладают наименьшим R_{sd} . Это обусловлено тем, что Be^{2+} и Mg^{2+} обладают высоким сродством к кислороду, а потому координируют вокруг себя молекулы воды (как в случае магния) или гидроксид-ионы и образуют более сложные структурные группировки (в случае бериллия), что значительно отдаляет атомы U друг от друга.

Благодарности

Исследование выполнено за счет средств государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, шифр проекта FSSS-2026-0007.

Литература

1. V. N. Serezhkin et al., *Applied Solid State Chemistry* **2018**, 2, 2-16.

РОЛЬ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В НАСТРОЙКЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) И СЕРЕБРА(I) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИДИН-ПИРАЗОЛА

Яковлев Г.Б., Смольяков А.Ф., Филиппов О.А., Титов А.А., Шубина Е.С.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук,
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, gleb240602@mail.ru

Моноядерные комплексы металлов 11 группы с производными 2,2'-бипиридина (NN) и вспомогательными бисфосфиновыми (PP) лигандами (Рис. 1) интересны из-за высокого потенциала практического применения их в качестве материалов и объектов фотоники. Ранее было показано, что заместители в 2,2'-бипиридиновом лиганде значительно влияют на фотофизические свойства комплексов.¹ Использование в качестве NN лигандов производных 2-(пиразол-5-ил)-пиридина позволяет существенно расширить перечень вводимых заместителей в лиганд, благодаря простому синтезу, а также открывает возможность получения несимметричных NN производных.^{2,3}

В данной работе получены моноядерные комплексы Cu(I) и впервые Ag(I) состава $[M(NN)(PP)]BF_4$ с производными 2-(пиразол-5-ил)-пиридина и хелатирующим бисфосфином DPEPhos. Оптимизирована методика их синтеза, выделения и очистки. Показано, что использование ионов Ag(I) позволяет активировать фосфоресценцию лигандцентрированного характера (^3LC) в синей области спектра (430-490 нм). Установлено, что на наблюдаемые эмиссионные свойства существенное влияние оказывает не только природа NN лиганда и иона металла, но и нековалентные взаимодействия в кристаллической упаковке. Комплекс Ag(I) на основе фенил-содержащего NN лиганда способен образовывать прочные межмолекулярные π -стекинговые взаимодействия, что приводит к смене типа эмиссии: с ^3LC в синей области спектра на эксиплексу в жёлтой области спектра (540 нм.). Показано, что образованием π -стекинговых взаимодействий возможно управлять варьируя условия кристаллизации (растворитель, скорость) или изменяя стерические особенности лигандов.⁴

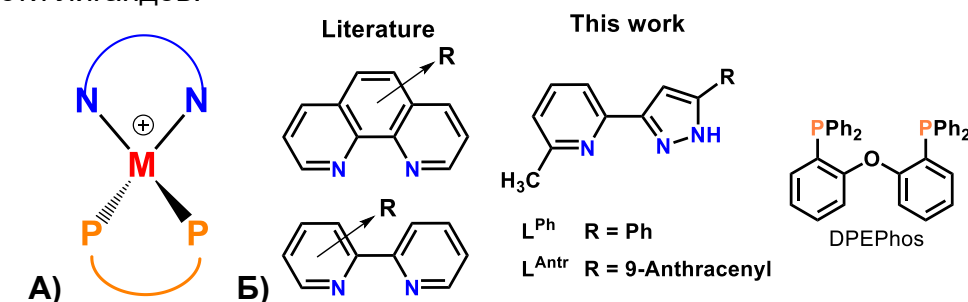


Рисунок 1. (А) Общая структура комплексов, (Б) объекты исследования.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 25-43-02243)

Литература

1. C.E. Housecroft, E.C. Constable, *J. Mater. Chem. C.*, **2022**, *10*, 4456-4482.
2. C.H. Huang, M. Yang, X.L. Chen, C.Z. Lu, *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 5171-5176.
3. K.F. Baranova, A.A. Titov, A.F. Smol'yakov, A.Y. Chernyadyev, O.A. Filippov, E.S. Shubina, *Molecules*, **2021**, *26*, 6869-6885.
4. G.B. Yakovlev, A.F. Smol'yakov, O.A. Filippov, A.A. Titov, E.S. Shubina, *Mendeleev Commun.*, **2025**, *35*, 661-663.

- Antonova A.S., 97
 Аyyappaпpillai Ajayaghosh, 17
 Chenari Z., 87
 Mikhailov V.A., 58
 Shynybek B.A., 93
 Stozharova M.A., 137
 Voronin A.P., 39
 Абдульмянов А.Р., 28
 Абрамов П.А., 29
 Авакян Н.А., 30
 Александров Е.В., 31
 Алексеев А.А., 32, 95
 Алексеев Н.В., 96
 Анаников В.П., 6
 Ананьев И.В., 33
 Аниськин И.С., 34
 Антипов Е.В., 7
 Арсенов М.А., 98
 Артеев И.С., 35
 Афанасьев О.И., 18
 Ахунова А.Х., 99
 Баимова Ю.А., 36
 Байдина И.А., 100
 Балыбина В.А., 101
 Бойцов Д.Е., 37
 Буйкин П.А., 102
 Василевская В.В., 8
 Васильев К.А., 103
 Вировец А.В., 19
 Володин А.Д., 104
 Володин П.А., 38
 Волошин Я.З., 20
 Воронина Ю.К., 40
 Въялкин Д.А., 105
 Герасимова Д.П., 106
 Глаголева А.А., 107
 Головешкин А.С., 41
 Горбунова Ю.Г., 9
 Горянский А.М., 108
 Гришаев В.Ю., 109
 Гукова А.К., 42
 Гусева Д.В., 110
 Дегтерев Д.С., 111
 Денисенко Ю.Г., 43
 Домрачев И.В., 112
 Домрачева Л.В., 113
 Евсеева А.В., 114
 Ефремов А.Н., 115
 Жабанов Ю.А., 44
 Жижин К.Ю., 10
 Зайцев З.А., 116
 Заславский Л.Ю., 117
 Зубенко А.Д., 45
 Иванов Д.М., 46
 Иванова Ю.М., 118
 Иевлев М.Ю., 47
 Иова А.А., 48
 Ионин В.А., 119
 Истратий А.Д., 120
 Ишмухаметов И.Р., 49
 Казакова А.Е., 121
 Карноухова В.А., 50
 Киреев В.Е., 122
 Кирилина У.С., 123
 Кирьяк Д.В., 124
 Кискин М.А., 21
 Князева Е.В., 51
 Колос А.В., 52
 Комарова Д.С., 125
 Корлюков А.А., 22
 Коротеев П.С., 126
 Кривовичев С.В., 11
 Крылова К.А., 127
 Куприкова Е.М., 53
 Куракин Д.П., 128
 Кутумов С.П., 54
 Лазаренко В.А., 23
 Лемпорт П.С., 55

- Литвинов И.А., 12
Лукачева С.М., 56
Махмутова Л.И., 129
Меньшикова А.В., 130
Миняев М.Е., 57
Молчанов В.С., 59
Мосов Д.О., 131
Назарова Е.К., 132
Накастоев А.Х., 133
Панфилова Е.А., 134
Пахарукова В.П., 60
Перевозчикова П.С., 61
Погонин А.Е., 62
Поздняков Д.Е., 63
Постников В.А., 64
Посыпайко Е.Е., 135
Пушихина О.С., 65
Романенко А.Р., 66
Румянцев Р.В., 67
Северина М.А., 136
Сидоров А.А., 68
Славнов Т.Д., 69
Словохотов Ю.Л., 70
Смирнов И.В., 71
Смирнова К.А., 72
Смоляков А.Ф., 73
Соколов М.Н., 24
Сорокина И.В., 74
Степанов П.С., 75
Султанов В.И., 76
Талис А.Л., 77
Титов А.А., 25
Титова Е.М., 78
Токарев С., 79
Тонкова С.С., 138
Ушакова А.С., 80
Федин В.П., 13
Федин М.В., 14
Федораев И.И., 81
Федянин И.В., 82
Французова Л.В., 83
Харченко Н.А., 84
Холхоев Б.Ч., 85
Хоничева С.Д., 139
Хохлов Н.В., 140
Целуковская Е.Д., 141
Чаркин Д.О., 86
Чвалун С.Н., 15
Чернявский Д.Р., 142
Чехов Е.В., 88
Шаповалов А.В., 143
Шарапов А.Д., 89
Шарифуллин Т.З., 90
Шевельков А.В., 26
Шевердина К.М., 144
Шефер К.И., 91
Ширнина Е.Ю., 145
Шлыков С.А., 146
Шмелев М.А., 92
Юсупова М.В., 147
Яковлев Г.Б., 148